



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795280 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201580053929.3

(22)申请日 2015.10.01

(30)优先权数据

14187580.7 2014.10.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/072686 2015.10.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/050910 EN 2016.04.07

(71)申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 鲁迪·鲁肯斯 马丁·沃尔夫

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51)Int.Cl.

C08G 69/30(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

具有交替重复单元的共聚酰胺

(57)摘要

本发明涉及制备PA XY/XZ聚酰胺、更具体地具有交替的XY单元和XZ单元的共聚酰胺的方法及其制造方法。此外,本发明涉及包含所述共聚酰胺的组合物和制品。此外,本发明涉及二胺和盐,它们是制造所述共聚酰胺的方法的中间产物。

1. 制造具有第一聚酰胺PA XY和第二聚酰胺PA XZ的交替单元XY和XZ的PA XY/XZ共聚酰胺的方法,所述方法包括:

a) 使二胺X与二羧酸或二羧酸衍生物Y反应,从而产生XYX二胺;

b) 使所述XYX二胺与二羧酸或二羧酸衍生物Z反应,从而产生其盐XYX,Z;

c) 在低于步骤b)之后获得的所述XYX,Z盐的熔点至少5°C的温度下,固态聚合在b)中获得的所述盐XYX,Z,所述熔点是通过DSC以10°C/min的加热速率根据标准ISO 11357-3(2009)测量的,

其中

• PA XY是由C2-C36二羧酸和C2-C36二胺获得的半结晶半芳族聚酰胺或脂族聚酰胺;

• PA XZ是由C2-C36二羧酸和C2-C36二胺获得的半结晶半芳族聚酰胺或脂族聚酰胺,且Y和Z是不同的二羧酸或二羧酸衍生物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中Y是芳族二羧酸或环状脂族二羧酸。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中Y是对苯二甲酸、4,4'-联苯二羧酸、2,6-萘二羧酸或1,4-环己烷二羧酸或其衍生物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中Z是包含至少6个碳原子的脂族二羧酸或其衍生物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中X是选自由C2-C18二胺组成的组中的线性脂族二胺。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中X是包含偶数个碳原子的线性脂族二胺。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其中X选自由1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷和1,18-二氨基十八烷组成的组。

8. 通过权利要求1-7中任一项所限定的方法能够获得的具有交替的XY和YZ单元的PA XY/XZ共聚酰胺,其中所述共聚酰胺具有至少1.5的随机度R,所述R是通过二胺¹³C-NMR中中间C原子的积分比确定的,所述积分比是根据Devaux等人,J.Pol.Sci.:Pol.Phys.20,1875-1880(1982)由概率分布计算的。

9. 通过权利要求1-7中任一项所限定的方法能够获得的具有交替的XY和YZ单元的PA XY/XZ共聚酰胺,其中所述共聚酰胺的熔融温度在比统计共聚物的熔点高至少5°C的范围内。

10. 聚酰胺组合物,其包含:

-通过根据权利要求1-7中任一项所述的方法能够获得的或者如权利要求8或9所限定的具有交替单元XY和XZ的PA XY/XZ共聚酰胺;和

-至少一种另外的组分。

11. 根据权利要求10所述的聚酰胺组合物,其中所述至少一种另外的组分之一是另外的聚酰胺,并且其中所述组合物是具有交替单元XY和XZ的PA XY/XZ共聚酰胺与所述另外的聚酰胺的共混物。

12. 根据权利要求10或11所述的聚酰胺组合物,其中通过选自由熔融加工、溶液加工和固态加工组成的组中的方法将所述PA XY/XZ共聚酰胺与另外的聚酰胺一起加工。

13. 制品,其包含根据权利要求1-7中任一项所述的或者如权利要求8或9所限定的PA XY/XZ共聚酰胺,或者根据权利要求10-12中任一项所述的聚酰胺组合物。

具有交替重复单元的共聚酰胺

[0001] 本发明涉及制备PA XY/XZ聚酰胺、更具体地具有交替的XY单元和XZ单元的共聚酰胺的方法及其制造方法。此外，本发明涉及包含所述共聚酰胺的组合物和制品。此外，本发明涉及二胺和盐，它们是制造所述共聚酰胺的方法的中间产物。

[0002] 半结晶聚酰胺通常通过液相聚合，任选地在水的存在下，例如熔融聚合或溶液聚合来制备。无定形聚酰胺通常通过熔融聚合来制备。在液相聚合之后，将所得聚合物或其预聚物从溶液中分离或使熔体冷却凝固。这种液相聚合可任选地接着进行固态后缩合步骤，以获得具有较高分子量的聚酰胺聚合物。此外，文献中还描述了涉及尼龙盐的直接固态聚合的固态聚合方法。在本文中，进行聚合，使得在从盐到聚合物的整个聚合过程中，起始盐、中间产物和最终产物保持固态或实质上保持固态，因此从未完全液化。

[0003] 许多应用对具有熔融温度(T_m)，例如具有高于 280°C （其在本发明的上下文中被视为高值）、更特别地高于 300°C 的 T_m 的半结晶半芳族聚酰胺共聚物（本文中缩写为Co-PA）感兴趣，这是因为它们具有高熔融温度特性。这种聚酰胺通常是由二胺和二羧酸获得的共聚酰胺。在本文中，二羧酸可以是芳族二羧酸，例如对苯二甲酸，其与不同脂族二胺的混合物组合。更普遍地，二羧酸包括不同二羧酸（例如，对苯二甲酸和间苯二甲酸，或对苯二甲酸和己二酸，或对苯二甲酸、己二酸和间苯二甲酸）的组合。二胺也可包括不同二胺的混合物。对于这种聚酰胺，应用多步法，例如溶液聚合、熔融聚合、或溶液聚合并接着进行熔融聚合，各自任选地与固态后缩合组合。已知芳族二羧酸（例如，对苯二甲酸和间苯二甲酸）的反应性显著低于脂族二羧酸（例如，己二酸）的反应性。由于基于对苯二甲酸的半结晶半芳族聚酰胺的较高熔点和芳族二羧酸的较低反应性，可能需要较高的反应温度，这可导致不期望的副反应。例如，一种类型的副反应可以是二胺的分子间缩合反应，产生具有较高官能度的组分，这导致聚酰胺支化，并且可引起胶凝。防止由所述类型的副反应引起的胶凝的一种方法是添加单官能羧酸或胺，其充当链终止剂。另一方面，短二胺（如1,4-二氨基丁烷和1,5-二氨基戊烷）通过内部胺缩合进行环化，从而导致单官能胺，因此限制了较高摩尔质量聚酰胺的建立。因此，相较于较低熔点的半芳族或无定形半芳族聚酰胺，高熔点半结晶聚酰胺的制备更加复杂或有问题。此外，与脂族聚酰胺相比，较长的反应时间导致工厂产能利用率降低。

[0004] 如文献中所定义，存在不同类型的共聚酰胺。典型的类别是嵌段共聚物、统计无规共聚物和交替共聚物。在理想情况下，这些聚合物具有以下随机因子 R ：对于嵌段共聚物而言， $R=0$ ；对于统计无规共聚物而言， $R=1$ ；对于完全交替共聚物而言， $R=2$ 。

[0005] 在嵌段共聚物中，聚合物链包含各自由不同单体或单体组合物组成的不同嵌段。不同嵌段往往彼此不相容。嵌段共聚物通常展示出组成其的单独聚合物嵌段的特征性质。取决于聚合物，一些性质也可能是不可预测的。例如，这些聚合物具有多个熔融温度，每个熔融温度对应于单独的嵌段。在嵌段共聚物或聚酰胺共混物中，材料的刚度在经过最低熔融聚酰胺嵌段的熔点之后大大降低，如果两种嵌段或两种聚酰胺在熔体中可混溶(miscible)，那么也会出现这种效果。特别地，当最低熔融材料占材料的大部分时，其损害嵌段共聚酰胺或共混物的使用，例如在一些塑料工程应用中。

[0006] 当共聚单体随机聚合在一起时,形成了统计共聚物。单体的分布遵循已知的统计学规律。除了从单独的单体开始之外,还可以通过均聚物的转酰胺作用来产生统计共聚酰胺。如果将单体同时混合在一起,则产生统计共聚物。统计共聚物倾向于具有比其它类型共聚物更低的熔点,这是因为它们的共聚单体共混在一起形成了共聚物。其共混导致聚合物结构的规则性损失,导致熔融温度降低,从而导致结晶度和结晶速率降低,这是由于可结晶的可用链段较少,结果是吸湿性比基于均聚物的吸湿性所预期的高。统计共聚物的较低规则性的另一种影响是:一些区域在比其它区域低的温度下熔化,从而导致整个聚合物的熔点较不确定且更宽。

[0007] 具有(完美)交替重复单元的共聚物由沿聚合物链交替排列的不同重复单元组成。为了实现所述共聚物单元的完美交替,共聚物链需要由两种不同的重复单元组成。当共聚物是聚酰胺时,共聚物可分别由AA型单体和BB型单体(例如,二胺和二羧酸)或其衍生物组成。另一种可能性可以是由AB型单体(氨基酸或内酰胺)组成的共聚物。对于共聚物重复单元AA和BB的完美交替而言,两种重复单元AA和BB相对于彼此的摩尔比为1:1。表示具有交替重复单元-AA-BB-的共聚物的一种方式:

[0008] AA-BB1-AA-BB2-AA-BB1-AA-BB2-AA-BB1,其中AA是二胺基结构单元,BB1和BB2是来自两种不同二羧酸的结构单元。共聚物中单体的摩尔比为AA/BB1/BB2=0.5/0.25/0.25。

[0009] 交替共聚物的熔点往往在它们各自的均聚物的熔点的平均值附近,并且与具有相同单体组成的相应统计共聚物相比,它们通常具有改善的(即,更高的)结晶度和更高的熔点。特别地,当不同共聚单体不是同晶时(同晶共聚酰胺的实例可以是PA 6T/66和PA6CHDA/66,其中CHDA是1,4-反式环己烷二羧酸)。

[0010] 制造交替共聚物的方法中相当大的缺点是:在正常合成程序中,通常不能排除转酰胺基反应(酰胺基从一种化合物转移到另一种化合物),因此有利于单体的无规分布。另一个缺点是:避免转酰胺基作用的典型方法使用溶剂并使用活化单体,例如二羧酸的确基苯基酯。缺点可以是:

[0011] -二羧酸的衍生化步骤昂贵,其还可能是复杂的(回收或废弃所涉及的活化分子和/或溶剂);

[0012] -例如难以控制散热和/或低缩聚温度的限制,以避免酰胺交换反应;

[0013] -额外的反应步骤,例如干燥或萃取残余溶剂;和/或

[0014] -由于方法中最大允许粘度的有限聚合物浓度而限制了反应器的使用。

[0015] 因此,通常使用冗长的程序来获得交替共聚酰胺,且产率可能不总是令人满意。迄今为止,在文献中不能找到适当制备重复单元完美交替且涉及半芳族聚酰胺嵌段的共聚酰胺的方法。类似地,在文献中不能找到适当制备重复单元完美交替且涉及脂族聚酰胺嵌段的共聚酰胺的方法,所述脂族聚酰胺嵌段包含长于6个碳、或长于8个碳、或长于9个碳、或长于10个碳、或长于12个碳的脂族二胺和/或长于6个碳、或长于8个碳、或长于9个碳、或长于10个碳、或长于12个碳的脂族二羧酸。另外,没有文献报道半芳族交替AABB型共聚酰胺的生产。

[0016] 因此,需要提供具有共聚酰胺的每种组分的交替单元的共聚酰胺,以及制造所述共聚酰胺的方法。本发明提供避免了上述缺点的这种共聚酰胺及其制造方法。本发明提供了制造具有第一聚酰胺XY(PA XY)和第二聚酰胺XZ(PA XZ)的交替单元的PA XY/XZ共聚酰胺

胺的方法,所述方法包括:

[0017] a) 使二胺X与二羧酸Y或二羧酸Y的衍生物反应,从而产生XYX二胺;

[0018] b) 使所述XYX二胺与二羧酸Z或二羧酸Z的衍生物反应,从而产生其盐XYX,Z(其中所述盐包含在a)中获得的XYX二胺的阳离子和二羧酸Z的阴离子或者甚至由在a)中获得的XYX二胺的阳离子和二羧酸Z的阴离子组成);

[0019] c) 在低于步骤b)之后获得的盐的熔点至少5°C的温度下,固态聚合在b)中获得的盐XYX,Z,所述熔点是通过DSC以10°C/min的加热速率根据标准ISO 11357-3(2009)测量的,

[0020] 其中PA XY是由C2-C36二羧酸和C2-C36二胺获得的半结晶半芳族聚酰胺或脂族聚酰胺,PA XZ是由C2-C36二羧酸和C2-C36二胺获得的半结晶半芳族聚酰胺或脂族聚酰胺,且其中Y和Z是不同的二羧酸或其衍生物。在本发明的上下文中,步骤c)是固态聚合。固态聚合也可被称为“直接”固态聚合。术语“固态聚合”在此可被理解为直接固态聚合方法。在这种方法中,所用的盐通常是粒状材料,例如粉末,且目的是获得粒状材料形式的所得聚合物。本文所用的盐材料可以是例如通过喷雾干燥、从溶液中沉淀或涉及液体二胺与固体二羧酸的反应的干燥途径方法获得的盐粉末或粒状材料。盐可以具有特定形状的压实粉末颗粒。固态聚合方法可以是任何已知的固态聚合方法,例如包括通过熔融聚合获得的聚酰胺预聚物的固态后缩合的方法,和直接固态聚合方法。任选地,盐可以呈通过熔融或固态加工获得的加工形式。

[0021] 在本发明的上下文中,术语“具有第一聚酰胺XY和第二聚酰胺XZ的交替单元的PA XY/XZ共聚酰胺”或“具有交替的XY单元和XZ单元的共聚酰胺”也可以表示为“PA XY/XZ交替共聚酰胺”、“交替共聚酰胺”或“交替共聚物”。

[0022] 在本发明的上下文中,“二羧酸或其衍生物”(即,Y和/或Z)应理解为二羧酸或其衍生物,例如二羧酸的酯(优选的是甲基羧酸酯或乙基羧酸酯、亚乙基羧酸酯、硝基苯基羧酸酯或五氟苯基羧酸酯)、酰基卤(优选的是酰基氯)、酸酐、腈。优选地,Z是二羧酸的酯(优选的是甲基羧酸酯或乙基羧酸酯、亚乙基羧酸酯、硝基苯基羧酸酯或五氟苯基羧酸酯)、酰基卤(优选的是酰基氯)。Z也可以是二羧酸的盐(优选的是铵盐)。

[0023] 在本发明的上下文中,步骤a)是这样的步骤,其中使二胺X与二羧酸或其衍生物Y以至少2:1、优选地2:1-100:1、更优选地2.1:1-10:1、甚至更优选地2.5:1-10:1的比例X:Y接触并反应。在本发明的上下文中,步骤b)可有利地在溶液中进行,即在合适的溶剂(例如水性溶剂或有机溶剂)中进行。在本发明的上下文中,在步骤c)中进行在步骤b)中获得的盐的聚合。可以使用相同的二胺X作为溶剂或通过添加另外的溶剂来进行步骤a)。有利地,可以在该方法中重复使用(回收)二胺X。有利地,从溶剂中沉淀XYX二胺。在另一种实施方式中,可以在制备XYX期间逐渐加入Y。任选地,通过例如重结晶来纯化XYX。在低于步骤b)后获得的盐的熔点至少5°C、优选地至少10°C的温度下进行步骤c)。本文中,通过DSC以10°C/min的加热速率根据标准ISO 11357-3(2009)来测量熔点。

[0024] 在本发明的上下文中,范围(表示为“在从...至...的范围内”或“从...至...”)包括范围的下限和上限。

[0025] 为了解释在本发明的上下文中应该理解的严格交替或完美交替,下面对此进行说明。在共聚酰胺中,重复单元的组合通常具有以下限制:所有概率的总和为1(100%),并且单体AA(在本发明上下文中被称为二胺X)的摩尔含量与单体BB(在本发明的上下文中被称

为二羧酸Y和Z,因此BB是Y和Z的总和)的摩尔含量相等。换句话说,可以认为 $[AA] = [BB]$ 。

[0026] 以下名称可以代表交替共聚物:

[0027] -AA(在本发明的上下文中,其是二胺组分“X”),

[0028] -BB是二羧酸,BB1是Y且BB2是Z。

[0029] 所有单体的摩尔总数=1。

[0030] 因此,对于本发明的聚酰胺种类:完美交替的AA-BB1-AA-BB2共聚酰胺(在本发明的上下文中也称为X-Y-X-Z),可以由概率分布根据Devaux等,J.Pol.Sci.:Pol.Phys.20,1875-1880(1982)利用式(I)计算随机度R:

$$[0031] \quad R = \frac{f(BB^1 A A B B^2)}{F_{BB} 1} + \frac{f(BB^2 A A B B^1)}{F_{BB} 2} \quad (I)$$

[0032] 其中 $F_{BB} 1$ 是单体 BB^1 (在本发明中也称为Y)在所有BB单体中的摩尔分数,其是通过式(II)计算的:

$$[0033] \quad F_{BB} 1 = \frac{[BB^1]}{[BB^1] + [BB^2]} \quad (II)$$

[0034] $F_{BB} 2$ 是单体 BB^2 (在本发明中也称为Z)在共聚物中的所有BB单体中的摩尔分数:

$$[0035] \quad F_{BB} 2 = \frac{[BB^2]}{[BB^1] + [BB^2]} \quad (III)。$$

[0036] 换句话说,在本发明的上下文中, $F_{BB} 1$ 是Y(F_Y)在和Y和Z二羧酸的总和中的摩尔分数; $F_{BB} 2$ 是Z(F_Z)在和Y和Z二羧酸的总和中的摩尔分数(总和在本发明中也表示为 $[Y] + [Z]$)。

[0037] 术语“ $f(BB^1 A A B B^2)$ ”是三元组选择(如Devaux等人中所述的显示所述三元组形式的单元)的分数,其是通过 ^{13}C -NMR测定的)的分布函数(在本发明中表示为 $f(YXZ)$)。

[0038] 在数学上,对于完美交替的共聚酰胺,R始终为2($F_{BB} 1 = 0.5$ 且 $F_{BB} 2 = 0.5$, $f(BB^1-AA-BB^2) = 0.5$ 且 $f(BB^2-AA-BB^1) = 0.5$),因此 $R = 2$ 。在统计共聚酰胺中, $R = 1$;在嵌段共聚酰胺中, $R = 0$ 。

[0039] 因此,在本发明的上下文中,当R为至少1.5、有利地至少1.6、更有利地至少1.7、最有利地至少1.8、仍然最有利地至少1.9时,认为PA XY/XZ共聚酰胺具有XY和XZ的(完美)交替重复单元。

[0040] 有利地,PA XY是半结晶半芳族聚酰胺,或者PA XY是由C2-C36二羧酸、优选地由C6-C36二羧酸、更优选地C10-C36二羧酸和/或由C2-C36二胺、优选地由C4-C36二胺、更优选地由C12-C36二胺或C4-C10二胺获得的(环状或线性)脂族聚酰胺。PA XY还可以是由C2-C36二羧酸和/或C2-C36二胺获得的脂族聚酰胺,例如聚酰胺有利地选自由PA 410、PA412、PA418、PA 436、PA 610、PA 612、PA618、PA636、PA812、PA818、PA836、PA1012、PA1018、PA1036、PA1212、PA1218、PA1236、PA1812、PA1818、PA1836组成的组。在本发明的实施方式中,Y是芳族二羧酸或环状脂族二羧酸,优选地对苯二甲酸、4,4'-联苯二羧酸(BB)和2,6-萘二羧酸(N)、1,4-反式-环己烷二羧酸(CHDA)或其衍生物。在优选的实施方式中,PA XY是半结晶半芳族聚酰胺,Y可以有利地选自由苯二甲酸(例如对苯二甲酸,或间苯二甲酸),或另外的芳族二羧酸(例如4,4'-联苯二羧酸或2,6-萘二羧酸)组成的组。当PA XY单元是半结晶半芳族聚酰胺单元时,交替共聚物由其产生的盐具有较高的熔点,从而可以提供处于可接受反应速度的固态聚合,和/或较低的粘附和较高的交替特征。更优选的实施方式有利的是

PA4T、PA4I、PA4N、PA4BB、PA4CHDA、PA5T、PA5N、PA5BB、PA5CHDA、PA6T、PA6N、PA6BB、PA6CHDA、PA6I、PA7T、PA8T、PA8I、PA9T、PA9I、PA,0T、PA10N、PA10BB、PA10CHDA、PA10I、PA11T、PA11I、PA12T、PA12I、PA14T、PA14I、PA16T、PA16I、PA18T、PA18I、PA24T、PA24I、PA36T、PA36I。

[0041] 有利地,Z是总共包含至少6个碳原子的脂族二羧酸,例如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸,和二聚脂肪酸(如例如Pripol 1009)。与芳族二羧酸相比,脂族二羧酸可展示出反应性更高的优点,从而提供更高的反应速度和/或更低的粘附和更高的交替特征。二羧酸也可以具有不饱和基团,例如富马酸。Z可有利地具有6个或更多个碳原子、7个或更多个碳原子、8个或更多个碳原子、9个或更多个碳原子、10个或更多个碳原子、11个或更多个碳原子、12个或更多个碳原子、14个或更多个碳原子、16个或更多个碳原子、18个或更多个碳原子、36个或更多个碳原子。PA XZ是如上文所限定的由Z和X获得的脂族聚酰胺,其中Z是线性C6-C36二羧酸或二聚脂肪酸或这些二羧酸的混合物,X是线性C2-C36二胺或二聚二胺或这些二胺的混合物。聚酰胺PAXZ有利地选自PA2,6、PA2,8、PA2,9、PA2,10、PA2,12、PA2,14、PA2,16、PA2,18、PA2,T、PA4,19、PA2,20、PA2,36、PA4,6、PA4,8、PA4,9、PA4,10,4,12、PA4,14、PA4,16、PA4,18、PA4,19、PA 4,36、PA4,T、PA 6,12、PA6,18、PA6,36、PA6,T、PA8,12、PA8,18、PA8,36、PA9,T、PA10,12、PA10,18、PA10,36、PA10,T、PA12,12、PA12,18、PA12,36、PA12,T、PA 18,12、PA18,18、PA18,36、PA18,T。在本发明的上下文中,二聚脂肪酸是基于24至44个碳原子的脂肪酸的二羧酸。这种二羧酸可通过单体不饱和脂肪酸的二聚化获得,并且通常被称为二聚脂肪酸。二聚化反应之后,例如通过蒸馏,进一步加工如此获得的低聚物混合物,以得到具有高含量二聚脂肪酸的混合物。还可以通过公知的反应用胺基团代替一个或两个酸基团来产生二聚脂肪酸的衍生物。

[0042] 二聚脂肪酸和/或由其衍生的二胺更优选地含有32至44个碳原子。在所述范围内,所获得的聚酰胺具有较低吸湿性水平和较高熔融温度。最优选地,二聚脂肪酸和/或由其衍生的二胺含有36个碳原子。C原子的量通常为平均值,这是因为二聚脂肪酸和/或由其衍生的二胺通常以混合物的形式市售。关于二聚脂肪酸的结构和性质的其它细节可以在Croda公司(以前的UNICHEMA,Emmerich,德国)的相应小册子“Pripol C36-Dimer acid”中或在COGNIS公司(Düsseldorf,德国)的册子“Empol Dimer and Poly-basic Acids”;Technical Bulletin 114C(1997)中找到。二胺通常由二羧酸生产,例如由Croda以商品名PriamineTM生产和销售。可通过催化氢化使二聚脂肪酸和/或由其衍生的二胺中的双键饱和。优选地,二聚脂肪酸和/或由其衍生的二胺是饱和的。

[0043] 有利地,X可以是选自由C2-C18二胺组成的组中的二胺。当X为C2-C12二胺(例如C2二胺、C3二胺、C4二胺、C5二胺、C6二胺、C7二胺、C8二胺、C9二胺、C10二胺、C11二胺、C12二胺)或C18二胺时,可以获得较高的随机度R。当提及C#二胺(其中#是二胺中碳原子的量)时,在本发明的上下文中应当理解:二胺包含#个碳原子。例如,C2二胺是乙二胺,C4二胺是丁二胺。优选地,X二胺是 α , ω -线性脂族二胺。有利地,X可以是包含偶数个碳原子的线性脂族二胺,例如线性脂族C2二胺、线性脂族C4二胺、线性脂族C6二胺、线性脂族C8二胺、线性脂族C10二胺、线性脂族C12二胺、线性脂族C14二胺、线性脂族C16二胺、线性脂族C18二胺。更有利地,X可以选自1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,10-癸二胺、1,12-二氨基十二烷和1,18-二氨基十八烷。

[0044] 有利地,在本发明的上下文中,当Y是如上文所提到的芳族二羧酸时,会获得较高的R,并且Z是C10-C36二羧酸,优选地C12二羧酸、C18二羧酸或C36二羧酸。

[0045] 在根据本发明的特别优选的实施方式中,PA XY/XZ共聚酰胺具有以下交替单元:

[0046] -第一聚酰胺XY,其中Y选自由苯二甲酸(例如对苯二甲酸或间苯二甲酸)以及另外的芳族二羧酸(例如4,4'-联苯二羧酸或2,6-萘二羧酸)组成的组;或其中Y是环状脂族二羧酸,和

[0047] -第二聚酰胺XZ,其中Z选自总共包含至少6个碳原子的脂族二羧酸,例如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸,和二聚脂肪脂族二羧酸,如例如Pripol 1009。

[0048] 在这种特别优选的实施方式中,X可以是任何二胺,优选如下文所述的线性C2-C12二胺。

[0049] 已经表明:相较于如果Z是芳族二羧酸或脂环族二羧酸且Y是总共具有至少6个碳原子的脂族二羧酸,当Y是芳族二羧酸或脂环族二羧酸且Z是总共具有至少6个碳原子、有利地总共具有至少8个碳原子的脂族二羧酸时,随机度R更高;此外,用于制备具有交替重复单元的这些共聚酰胺的方法由于所需的高反应温度和盐的低熔融温度而更难以准备。实例可以是由二胺4-18-4与作为二酸的对苯二甲酸制备的PA 4T/418,或由二胺6-18-6与对苯二甲酸制备的PA 6T/618。

[0050] 在根据本发明的方法中,可以在根据本发明的方法的步骤a)、b)和c)中的一个、两个或所有中加入一定量的诸如单官能单体和/或三官能(三胺或三羧酸)和/或氨基酸的组分。例如,可以添加高达5重量%的这种组分,重量%是相对于根据本发明的方法中二胺X以及二羧酸Y和Z的总重量。

[0051] 令人惊讶的是,相较于常规方法(即,相较于可试图形成具有每个聚合物嵌段的完美交替单元的共聚酰胺并且不包括步骤a)至c)以产生具有相同单体组成的共聚酰胺的方法),当根据本发明的方法制造具有交替单元的PA XY/XZ交替共聚酰胺时,可以获得具有更高熔点和更高结晶度的共聚酰胺。

[0052] 本发明的共聚酰胺可以在溶液中或在熔体中、或在溶液中、或以固态被加工。优选在溶液中或以固态加工材料,这是因为它通过避免高加工温度而限制了加工后的熔点降低。因此,可以通过选自由熔融加工、溶液加工和固态加工组成的组中的方法将包含根据本发明的PA XY/XZ交替共聚酰胺的聚酰胺组合物与其它聚酰胺一起加工。根据本发明,另一方面涉及包含根据本发明的PA XY/XZ交替共聚酰胺和至少一种其它组分例如其它聚酰胺(例如,任何聚酰胺或共聚酰胺)或添加剂的聚酰胺组合物。在本发明的上下文中,包含通过根据本发明的的方法能够获得的或如本文所限定的PA XY/XZ共聚酰胺的聚酰胺组合物可以通过添加至少一种其它组分来制造。聚酰胺组合物制造方法可导致初始PA XY/XZ交替共聚酰胺的R值降低(例如,降低至R=1.5)。当在熔体中进行加工时,条件有利地防止材料大量转酰胺成为无规共聚物,这有利于具有低熔点和低反应性端基[NH₂]和[CO₂H]含量(这可以通过增加摩尔质量或通过引入单官能单体来实现)的PA XY/XZ聚酰胺。用于实现的共聚酰胺的熔点有利地低于300°C、更有利地低于290°C、最有利地低于280°C,且优选地,[NH₂]和[CO₂H]端基含量的乘积可有利地低于10000meq²/kg²、更有利地低于5000meq²/kg²,这可以通过提供较高摩尔质量的材料或通过例如在方法步骤3中添加单官能单体(优选单胺)或

通过添加用单官能单体封端的短链低聚物来实现。端基含量可以通过滴定或通过NMR技术来测定,并且通常以meq./kg给出,因此为每kg聚合物的端基mmol数。为了避免熔体加工步骤中的随机化,有利地是保持在较高温度熔体中的停留时间尽可能短,优选低于10分钟,更优选低于5分钟,并且有利地保持温度尽可能低,优选低于370°C,更优选低于330°C,最优选低于300°C。

[0053] 根据本发明的方法还提供减少或防止水分吸收的优点。换句话说,根据本发明的方法,所得到的具有交替重复单元的共聚酰胺相较于具有相同单体组成的统计共聚酰胺具有较低的吸湿性。

[0054] 可以通过PA XY/XZ的二酰胺信号的中间CH₂基团(例如,X(=AA)具有4或6个碳原子,Y(=BB¹)为对苯二甲酸)的积分来量化F_{BB1}、F_{BB2}、f(BB¹-AA-BB²)和f(BB²-AA-BB¹),所述二酰胺信号是通过据NMR领域中已知专家所说¹³C-NMR光谱法获得的,并且可以基于得到的数值计算R。

[0055] 根据本发明的另一方面,通过本文所限定的方法能够获得的交替PA XY/XZ共聚酰胺具有至少1.5的R,所述R是通过二胺¹³C-NMR中中间2个C原子的积分比确定的,所述积分比是根据Devaux等人,J.Pol.Sci.:Pol.Phys.20,1875-1880(1982)(Devaux等人)由概率分布计算的。R有利地为至少1.5,有利地在1.7-2的范围内,更有利地在1.9-2的范围内,最有利地R为2。通过本文所限定的方法能够获得的PA XY/XZ共聚酰胺的熔融温度有利地类似于基于共聚酰胺中存在的单元中的单体的两种均聚物PA XY和PA XZ的平均熔融温度,其中通过DSC以10°C/min的加热速率根据标准ISO11357-3(2009)测定熔融温度值。

[0056] 根据本发明的交替共聚酰胺的随机性参数可被测定为其熔点与通过闪发聚合或熔融聚合产生的相同单体组合物(单体X、Y和Z)的熔点之差。根据本发明的交替共聚酰胺(也表示为具有交替的XY和YZ单元的PA XY/XZ共聚酰胺)有利地具有比统计共聚物的熔点高至少5°C、有利地高至少10°C、更有利地高至少15°C的熔点和高至少10J/g的熔融焓,例外情况是当Y=对苯二甲酸且Z=己二酸时,T_m为至少5°C,并且熔融焓比统计共聚物的熔融焓值(通过DSC以10°C/min的加热速率根据标准ISO 11357-3(2009)测定的值)高至少5J/g。因此,通过根据本发明的方法能够获得的具有交替的XY和YZ单元的PA XY/XZ共聚酰胺的熔融温度可有利地比统计共聚物的熔点高至少5°C、有利地高至少10°C、更有利地高至少15°C。当Y=对苯二甲酸且Z=己二酸时,T_m为至少5°C。通过根据本发明的方法能够获得的具有交替的XY和YZ单元的PA XY/XZ共聚酰胺的熔体焓可有利地比统计共聚物的熔融焓值(通过DSC以10°C/min的加热速率根据标准ISO 11357-3(2009)测定的值)高至少10J/g,例外情况是当Y=对苯二甲酸且Z=己二酸时,熔融焓比统计共聚物的熔融焓值高至少5J/g。

[0057] 根据本发明的交替共聚酰胺的熔点有利地比基于共聚酰胺中存在的单元中的单体的两种均聚物PA XY和PA XZ的熔融温度的线性平均值低1°C至30°C,有利地1°C至25°C,更有利地1°C至20°C或15°C至20°C。根据另一方面,本发明涉及熔融加工聚酰胺组合物,其包含通过根据本发明的方法能够获得的交替PA XY/XZ共聚酰胺,所述交替PA XY/XZ共聚酰胺有利地具有如本文所述的至少1.5的R。

[0058] 根据本发明的聚酰胺组合物中可有利地存在额外的聚合物(例如聚酰亚胺(PI)、聚醚砜(PES)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚砜(PSU)、聚芳酯(PAR)、无定形聚酰胺、半结晶聚酰胺、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)、聚酯及其共混物),优选地另外的聚酰胺。所述组合物可

以是PA XY/XZ和额外聚酰胺的共混物。所述聚酰胺共混物的优点是：与使用交替共聚酰胺相比，根据本发明的交替共聚酰胺 (PA XY/XZ) 的存在具有较低的吸湿性和在高温下较高的刚度。所述共混物可包含添加剂。添加剂可以是例如填料如玻璃纤维，矿物纤维或碳纤维，塑化剂，颜料，导热添加剂 (产生包含本发明中所限定的共聚酰胺的导热组合物)，用于改善共聚物耐热老化性的添加剂，例如选自元素金属 (elementary metal)、金属盐、金属氧化物及其混合物的颗粒形式的添加剂，阻燃添加剂。

[0059] 根据本发明，可以生产大范围制品，所述制品包含根据本发明的具有交替单元的PA XY/XZ共聚酰胺。可以通过熔融加工、溶液加工或固态加工制造利用包含根据本发明的具有交替单元的PA XY/XZ共聚酰胺或由所述PA XY/XZ共聚酰胺组成的聚酰胺组合物制造的制品。也可以通过粉末涂布或3D印刷技术加工根据本发明的具有交替单元的PA XY/XZ共聚酰胺或其盐。这些技术具有以下优点：在熔体中的停留时间短，从而避免或限制了转酰胺基作用。因此，工业加工是有利的，因为聚合物可以以颗粒形式被提供。如本文所述加工的PA XY/XZ共聚酰胺可有利地与额外的/另外的组分一起加工，所述组分例如其它聚合物 (例如聚酰亚胺 (PI)、聚醚砜 (PES)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚砜 (PSU)、聚芳酯 (PAR)、无定形聚酰胺、半结晶聚酰胺、聚醚醚酮 (PEEK)、聚苯硫醚 (PPS)、聚酯及其共混物)，有机颜料或无机颜料，或粉末涂布树脂或3D印刷技术中使用的其它添加剂。根据本发明的交替共聚酰胺可以与添加剂混合并通过挤出或注射模塑熔融加工，或从溶液加工，例如溶液浇铸、凝胶纺丝和电纺丝。其还可以通过固态加工进行加工以形成例如片材、膜或常备形状 (stock shape) 如棒或板材。在本发明的一个实施方式中，可通过固态加工在比共聚酰胺的熔点低至多50°C、优选地至多20°C的温度下加工根据本发明的交替共聚酰胺，从而提供以下优点：避免或大大减少 (溶液加工中使用的) 溶剂或避免 (熔融加工中的) 转酰胺基作用。在根据本发明的方法中，可通过添加塑化剂例如挥发性塑化剂 (例如二醇或水) 来降低PA XY/XZ的熔点，从而提供以下优点：在固态加工后除去塑化剂之后，再次升高熔点。在本发明的一个优选实施方式中，可以通过在固态加工时施加剪切力的固态加工来使PA XY/XZ交替共聚酰胺链取向。在根据本发明的上下文中，交替共聚酰胺XY/XZ的盐、前体被表示为“XYX,Z”，其中逗号“,”表示：已经根据本发明的方法经由盐形成步骤b) 制备了共聚酰胺。固态加工步骤具有熔体中的流动高于均聚酰胺的优点。固态加工之后可以是成型制品的直接固态缩聚，这提供了以下优点：获得了具有高刚度和低吸湿性的高结晶度制品。对于在熔点以下 (此处发生质量损失) 显示第二吸热 (endotherm) 的盐，固态加工效果特别好。在本发明所述盐的固态加工的变体中，可以通过在固态加工时施加剪切力来进行加工例如以制造片材或膜，从而提供以下优点：使盐结构朝向特定方向取向，并且在成型制品的直接固态缩聚之后，可以获得具有高度取向的聚酰胺链的聚酰胺制品，从而导致具有改善的机械强度的制品。添加剂可以是例如导热添加剂 (导致包含本发明所限定的共聚酰胺的导热组合物)，用于改善共聚物耐热老化性的添加剂，例如选自元素金属、金属盐、金属氧化物及其混合物的颗粒形式的添加剂，阻燃添加剂。

[0060] 根据另一方面，本发明涉及具有所限定的式XYX并/或根据本发明方法的步骤a) 获得的二胺。因此，具有式XYX的二胺在此是制造根据本发明的共聚酰胺的方法的中间产物。根据一种实施方式，由具有至少9个碳原子的线性二胺X和对苯二甲酸或其衍生物制造二胺XYX，所述衍生物例如谓对苯二甲酸二甲酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，由于对苯二甲

酸的低碳足迹和PET废物的再利用,其可以被标示为具有低碳足迹的生物基含量。此外,其优点是:可以制备具有较低熔点的聚酰胺,所述聚酰胺可以更容易地在熔体中加工。

[0061] 根据另一方面,本发明涉及如本发明方法的步骤b)中所限定的具有式(XYX)Z的盐:因此所述盐包含阳离子XYX和阴离子Z(或甚至由阳离子XYX和阴离子Z组成)。因此,具有式(XYX)Z的盐在此是制造根据本发明的共聚酰胺的方法的中间产物。

[0062] 可有利地如下制造或生产二胺XYX。可(在根据本发明方法的步骤a)中)通过在至少2摩尔二胺X和任选的不同于所用二胺X的溶剂的存在下,加热1摩尔二羧酸或其衍生物Y来制造XYX二胺。在制造二胺XYX的根据本发明的方法步骤中,可以在该方法步骤期间升高温度以实现X和Y反应成XYX和共缩合物。如果X是二胺且Y是二羧酸,则共缩合物是水;例如如果X是二胺且Y是聚乙二醇,则共缩合物是乙二醇。优选地,在制备XYX期间通过蒸馏除去共缩合物。XYX二胺优选地从其中二胺和二羧酸或二羧酸衍生物具有一定溶解度的溶剂的反应混合物中沉淀,这提供以下优点:实现了较高的对XYX二胺的选择性并且可以通过过滤收集XYX二胺。任选地,在反应(半间歇程序)期间,向反应混合物中逐渐加入二羧酸或二羧酸衍生物。此处所述的半间歇程序具有以下优点:实现了较高的对XYX二胺的选择性或可以使用较少的二胺X。XYX二胺的生产可以是间歇式、半间歇式或连续式。连续方法的优点是:不必回收或丢弃过量的二胺。通过过滤进行纯化。任选地,重结晶经过滤的产物,这提供以下优点:获得了更纯的产物。此外,为了制造盐(根据本发明方法的步骤b)),使XYX二胺与二羧酸或二羧酸衍生物Z反应,优选地通过预先溶解XYX二胺和二羧酸或二羧酸衍生物Z合并两种混合物来完成。所形成的盐在混合期间沉淀或在混合后立即沉淀,或在冷却后沉淀。任选地,加入非溶剂。

[0063] 通过以下实施例来阐释本发明。

实施例

[0064] 材料

[0065] 材料1,4-二氨基丁烷(DAB)、六亚甲基二胺(HMDA)、对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、己二酸、癸二酸和三氟乙酸钾得自Acros。氢化二聚脂肪酸作为来自Croda的Pripol 1009获得。1,18-十八烷二酸得自Emerox(Emerox 118)。DMSO、DMF、乙醇钠、丙酮、六氟丙醇和乙醇(96%)得自Acros。所有化学品均按原样使用。

[0066] 分析技术

[0067] 利用装配有在313K下操作的5mm低温冷却探针的Bruker 500MHz光谱仪获得¹H-NMR和¹³C NMR谱。对于¹³C NMR,使用额外插入的含有CDCl₃的5mm管将样品溶解在H₂SO₄中。将CHCl₃信号作为在7.24ppm处的参考。

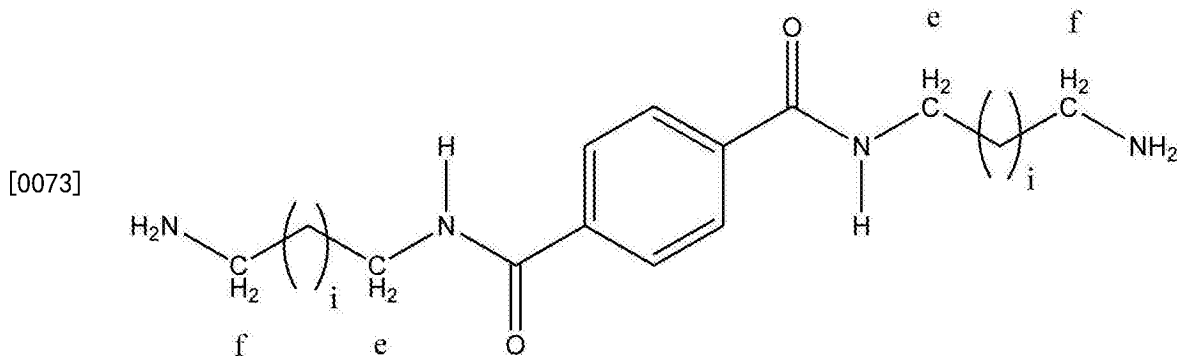
[0068] 如文献(D. Husken, R. J. Gaymans, Polymer 44 (2003) 7043-7053, eq.

[0069] 1)中所述,由¹H-NMR光谱测定实施例1a、1b和2的XTX二胺纯度:

[0070] e表示对应于紧邻酰胺键的CH₂基团的峰的积分。

[0071] f表示对应于与NH₂端基偶联的CH₂基团的峰的积分。

[0072] 例如,实施例1a、1b和2的相关NMR数据展示如下。



[0074] XTX二胺纯度被定义为 $(2-e/f) 100\%$ 。

[0075] 对于 ^{13}C NMR,将样品溶解在六氟异丙醇(HFIP)中。将HFIP共振作为在77ppm处的参考。将HFIP作为参考峰(68.07ppm)时,必须从表2的位移值中减去1.01ppm。对于确定随机性R。

[0076] 由来自 ^{13}C -NMR的积分确定:

[0077] 由以下等式确定共聚酰胺中的随机性R:

$$[0078] \quad R = \frac{f(BB^1 A A B B^2)}{F_{BB1}} + \frac{f(BB^2 A A B B^1)}{F_{BB2}} \quad (\text{引言中所提到的等式})$$

[0079] 其中

[0080] F_{BB1} 是单体 BB^1 (或Y) 在共聚物中的所有BB单体(Y+Z)中的摩尔分数。

$$F_{BB1} = \frac{[BB^1]}{[BB^1] + [BB^2]}$$

[0081] F_{BB2} 是单体 BB^2 (或Z) 在共聚物中的所有BB单体中的摩尔分数。

$$[0082] \quad F_{BB2} = \frac{[BB^2]}{[BB^1] + [BB^2]}$$

[0083] BB^1 和 BB^2 的相对摩尔含量 $[BB^1]$ 和 $[BB^2]$ 用代表性单体单元的碳原子的峰积分来表示。

[0084] 对于具有偶数线性二胺X的二胺中的中间2个C原子,共聚酰胺PA XY/XZ可在 ^{13}C -NMR谱中产生4个峰。

[0085] $f(BB^1 A A B B^1)$: 是共聚物中偶数线性二胺X的2个中间C原子的积分除以对应于偶数线性二胺X的中间C原子的所有峰的积分。

[0086] $f(BB^1 A A B B^1)$: 是共聚物中偶数线性二胺X的2个中间C原子的积分除以对应于偶数线性二胺X的中间C原子的所有峰的积分。

[0087] $f(BB^1 A A B B^2)$ 是对应于共聚物中偶数线性二胺X的2个中间C原子的聚酰胺BB1 (或Y) 中最接近二酸或二酸衍生物单元的C原子的峰的积分除以对应于偶数线性二胺X ($(BB^1 A A B B^1) + (BB^1 A A B B^2) + (BB^2 A A B B^1) + (BB^2 A A B B^2)$) 的中间C原子的所有4个峰的积分。

[0088] $f(BB^2 A A B B^1)$ 是对应于共聚物中偶数线性二胺X的2个中间C原子的聚酰胺BB2 (或Z) 中最接近二酸或二酸衍生物单元的中间C原子的峰的积分除以对应于偶数线性二胺X的中间C原子的所有四个峰的积分。

[0089] 对于奇数线性二胺X,存在3个峰,这是因为对应于 $(BB^1 A A B B^2)$ 的峰也对应于 $(BB^2 A A B B^1)$ 并对应于奇数线性二胺X中的中间C原子。在这种情况下, $f(BB^1 A A B B^2) = f$

(BB²AABB¹), 为共聚物中奇数线性二胺X的中间C原子的积分的0.5倍除以对应于奇数线性二胺X ((BB¹AABB¹) + (BB¹AABB²) + (BB²AABB¹) + (BB²AABB²)) 的中间C原子的所有3个峰的积分。

[0090] 尺寸排阻色谱测量在配备有TDA302三重检测器阵列的Viscotek GPCMax VE2001溶剂/样品模块系统上进行。对于色谱分离, 使用来自PSS的3个PFG线性XL柱。检测器和柱在35°C下运行。将先前的尺寸排阻色谱聚合物溶解在六氟异丙醇/0.1%三氟乙酸钾中, 六氟异丙醇/0.1%三氟乙酸钾也被用作SEC中的洗脱剂, 流速为0.8ml/min。利用三重检测方法, 使用折射率、微分粘度和光散射信号确定摩尔质量。为了计算, 使用0.30ml/g的dn/dc。

[0091] 根据标准ISO 11357-3 (2009) 以10°C/min的加热速率测量DSC。通过在距离基线的峰高的一半高度处测量峰的宽度(以°C为单位) 来确定聚合物熔点的半峰宽。

[0092] 制备二胺XYX

[0093] 实施例1a (EX 1a): 制备二-(,4-氨基丁基) 对苯二甲酰胺 (4T4二胺)

[0094] 向烧瓶中加入30g对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯和80g 1,4-二氨基丁烷, 并加热至50°C, 然后加入乙醇钠(4g)。17小时后, 将反应混合物冷却至室温, 然后加入0.7mL脱矿水以淬灭催化剂。将产生的混合物在丙酮(1L)中沉淀, 过滤, 并用丙酮洗涤固体。从N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 600mL)中重结晶粗物质(14.6g), 然后将固体用DMF(2×50mL)洗涤两次并用丙酮(2×100mL)洗涤两次, 接着在50mbar真空中在50°C下用小氮气流干燥, 得到了纯的白色固体4T4。根据¹H-NMR, 对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯转化率为95%。二胺在203°C下具有DSC熔融峰, 以20K/min记录。

[0095] 实施例1b (EX 1b): 制备二-(4-氨基丁基) 对苯二甲酰胺 (4T4二胺)

[0096] 在具有氮气入口和回流冷凝器的3升带搅拌圆底烧瓶中, 将对苯二甲酸二甲酯(DMT) (195g, 1.0mol) 和DAB (880g, 10mol) 的混合物加热至95°C。通过蒸馏除去形成的甲醇。在95°C下8小时后, 过滤粘稠的悬浮物。然后在85°C下将滤饼与500ml甲苯一起搅拌。通过过滤收集产物, 并每次用60ml热甲苯(85°C)洗涤三次。最后, 每次用150ml乙醇(96%)洗涤产物两次, 并在50mbar真空中在50°C下用小氮气流干燥。将产物分3份重结晶: 每次向100g产物中加入5升乙酸正丁酯并在大气压下回流10分钟, 然后缓慢冷却至室温并过滤。在50mbar真空中在50°C下用小氮气流干燥收集的产物。4T4二胺的总产量为228g。

[0097] 实施例2 (EX 2): 制备二-(6-氨基己基) 对苯二甲酰胺 (6T6二胺)

[0098] 将379g1,6-六亚甲基二胺和78.1g对苯二甲酸二甲酯在氮气氛下加热至80°C并在80°C下搅拌6小时。将悬浮物冷却至室温并加入1L THF。将混合物搅拌30分钟并过滤。从1,4-二恶烷中重结晶产物, 产生了白色结晶粉末形式的6T6二胺(41%产率)。

[0099] 制备XYX, Z的盐

[0100] 实施例3 (EX3): 制备4T4, 6盐

[0101] 将20ml乙醇(96%) 和5ml DMSO加入装有0.218g实施例1a的4T4二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下搅拌并加热混合物直至固体溶解。在室温下, 将0.103g己二酸溶解在10ml乙醇(96%)中。合并溶液, 并在混合之后使其冷却至室温。过滤乳白色沉淀物并用乙醇洗涤, 然后在50mbar真空中在50°C下用小氮气流干燥。

[0102] 实施例4 (EX 4): 制备4T4, 10盐

[0103] 将20ml乙醇(96%) 和5ml DMSO加入装有0.218g实施例1a的4T4二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下搅拌并加热混合物直至固体溶解。在室温下, 将0.144g癸二酸溶解在

10ml乙醇(96%)中。合并溶液,并在混合之后使其冷却至室温。过滤乳白色沉淀物并用乙醇洗涤,然后在50mbar真空中在50℃下用小氮气流干燥。

[0104] 实施例5a (EX 5a):制备4T4,18盐

[0105] 将45ml乙醇(96%)和15ml DMSO加入装有0.202g实施例1a的4T4二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下加热混合物直至其溶解。将0.226g 1,18-十八烷二酸在95℃下在回流条件下溶解在10ml乙醇(96%)中。将溶解的二羧酸加入4T4二胺溶液中,并将合并的溶液在回流条件下混合2小时,然后冷却至室温。过滤乳白色沉淀物并用乙醇洗涤,然后在50mbar真空中在50℃下用小氮气流干燥。

[0106] 实施例5b (EX 5b):制备4T4,18盐

[0107] 将8升乙醇(96%)和8升DMSO与202g实施例1b的4T4二胺混合。在混合压力容器中在120℃下加热混合物30分钟。将256g 1,18-十八烷二酸熔化并作为熔体加入4T4二胺溶液中,同时混合加入反应器中。将混合物冷却至室温并过滤,用乙醇洗涤并在50mbar真空中在50℃下用小氮气流干燥。产量:450g 4T418盐。

[0108] 实施例6 (EX 6):制备4T4,36盐

[0109] 将50ml乙醇(96%)和5ml DMSO加入装有0.206g实施例1a的4T4二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下搅拌加热混合物1小时。在室温下,将0.42g Pripol 1009溶解在4ml乙醇(96%)中。将该溶液加入到4T4溶液中,然后将4T4溶液从加热中移出以冷却,同时搅拌。过滤并收集白色沉淀,并在50mbar真空中在50℃下用小氮气流干燥。

[0110] 实施例7 (EX 7):制备6T6,6盐

[0111] 将10ml乙醇(96%)和8ml DMSO加入装有0.237g 6T6二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下搅拌加热混合物15分钟。在室温下,将0.102g己二酸溶解在10ml乙醇(96%)中。合并溶液,并在混合之后使其冷却至室温。过滤白色沉淀物并用乙醇洗涤,然后在室温下在通风橱中通过气流通过使其干燥直至恒重。产量为0.265g。

[0112] 实施例8 (EX 8):制备6T6,10盐

[0113] 将10ml乙醇(96%)和8ml DMSO加入装有0.237g 6T6二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下搅拌加热混合物15分钟。在室温下,将0.142g癸二酸溶解在10ml乙醇(96%)中。合并溶液,并在混合之后使其冷却至室温。过滤白色沉淀物并用乙醇洗涤,然后在室温下在通风橱中通过气流通过使其干燥直至恒重。产量为0.286g。

[0114] 实施例9 (EX 9):制备6T6,18盐

[0115] 将10ml乙醇(96%)和8ml DMSO加入装有0.237g 6T6二胺的100ml圆底烧瓶中。在回流条件下搅拌加热混合物15分钟。在80℃下,将0.220g 1,18-十八烷二酸溶解在10ml乙醇(96%)中。合并溶液,并在混合之后使其冷却至室温。过滤白色沉淀物并用乙醇洗涤,然后在室温下在通风橱中通过气流通过使其干燥直至恒重。产量为0.370g。

[0116] 固态聚合到具有交替单元的共聚物中

[0117] 实施例10 (EX 10):将4T4,10盐聚成交替的PA 4T/410共聚物

[0118] 将4T4,10盐(8.442mg)称量到铝制0.04ml坩埚中,并用穿有0.05mm孔的铝盖封闭。将样品在TGA仪器中以10K/min的加热速率从25℃加热至120℃,并在120℃下保持5分钟。然后将样品以10K/min加热至190℃并在190℃下保持300分钟。这在50ml/min的N₂气氛中进行。在整个过程中,记录了8.19%的质量损失,当样品处于190℃时发生了6.23%的质量损

失。

[0119] 实施例11a (EX 11a):将4T4,18盐聚合成交替的PA4T/418共聚物

[0120] 将实施例5a的4T4,18盐(7.654mg)称量到铝制0.04ml坩埚中,并用穿有0.05mm孔的铝盖封闭。将样品在TGA机中以10K/min从25℃加热至120℃,并在120℃下保持5分钟。然后将样品以10K/min加热至190℃并在190℃下保持300分钟。这在50ml/min的N₂气氛中进行。在整个过程中,记录了6.62%的质量损失,当样品处于190℃时发生了5.81%的质量损失。

[0121] 实施例11b (EX 11b):将4T4,18盐聚合成交替的PA4T/418共聚物

[0122] 将实施例5b的4T4,18盐(350g)称量到配备有2升烧瓶的旋转蒸发器中并通过抽空和用氮气填充来惰化。利用油浴将烧瓶加热至190℃并在该温度下保持6小时,以使水蒸馏出。然后在氮气流中冷却内容物,产生了322g PA 4T4,18聚酰胺。其熔点为309°。

[0123] 实施例12 (EX 12):将4T4,36盐聚合成交替的PA4T4/36共聚物

[0124] 将4T4.36盐(8.442mg)称量到铝制0.04ml坩埚中,并用穿有0.05mm孔的铝盖封闭。将样品在TGA仪器中以10K/min的加热速率从25℃加热至120℃,并在120℃下保持5分钟。然后将样品以10K/min加热至190℃并在190℃下保持300分钟。这在50ml/min的N₂气氛中进行。在整个过程中,记录了4.15%的质量损失,当样品处于190℃时发生了4.01%的质量损失。

[0125] 实施例13 (EX 13):将PA 6T6,6盐聚合成PA6T6,6共聚物

[0126] 如实施例10所述制备,从9.85mg 6T6,6盐开始并使其在200℃下反应600分钟。DSC熔点为313℃。

[0127] 实施例14 (EX 14):将PA 6T6,10盐聚合成交替的PA6T6/10共聚物

[0128] 如实施例10所述制备,从9.95mg 6T6,6盐开始并使其反应600分钟。观察到的在190℃下的质量损失为6.1重量%且DSC熔点为283℃。

[0129] 实施例15 (EX 15):将PA 6T6,18盐聚合成交替的PA6T6/18共聚物

[0130] 如实施例10所述制备,从6.01mg 6T6,18盐开始并使其在200℃下反应600分钟。观察到的质量损失为5.6重量%且DSC熔点为252℃。

[0131] 对比例:

[0132] 对比例1 (CE 1):统计PA4T/418(50/50摩尔/摩尔)

[0133] 在2升高压釜中制备PA4T/418低聚物。将DAB(280g,3.18摩尔)与490g水混合并加入反应器中,边搅拌边加入对苯二甲酸(216g,1.3摩尔)和1,18-十八烷二酸(409g,1.3摩尔)。在惰性条件(N₂)下封闭反应器。在30分钟内将内容物加热至200℃。在该温度下,通过经50分钟蒸馏除去300ml水,同时通过加热混合物保持压力恒定。然后,在10分钟内将温度升至230℃,并经20分钟蒸馏出另外90ml水,同时通过加热混合物保持压力恒定。然后,在10分钟时间内将温度升至250℃,并使混合物反应20分钟。在大气压下将反应器内容物闪蒸入惰化容器中,从而使蒸汽离开闪蒸容器。在静态床反应器中在N₂和蒸汽(重量比为2:1)流中在260℃下加热产物4小时。产物显示出70J/g的低熔融焓和1.0的R值,所述R值是由¹³C-NMR谱的峰积分计算的。

[0134] 对比例(CE 2):统计PA6T/610(50/50摩尔/摩尔)

[0135] 在2升高压釜中制备PA6T/610。将HMDA(217g,2.67摩尔)和0.5g一水合次磷酸钠溶

解在338g水中并装入反应器中。边搅拌边加入217g PTA(1.31摩尔)、267g癸二酸(1.31摩尔)和1.7g苯甲酸(0.014摩尔)。将反应器封闭并在60分钟内加热至250℃。将混合物在该温度下保持180分钟,同时通过使水蒸发而保持压力为24bar。然后将反应温度升至280℃并通过使水离开反应器而经60分钟内将压力释放至大气压。然后将产物熔体从反应器中释放并在水浴中冷却。在真空烘箱中在50mbar和90℃下干燥产物16小时。产物的DSC熔点为272℃,熔融焓为35J/g。

[0136] 对比例1 (CE 3):统计PA4T/46

[0137] 根据Gaymans等人(Journal of Polymer Science,第27卷,第2期,1989,第423-430页)在0.008升高压釜中制备PA4T/46低聚物。将46盐(等摩尔量的DAB和己二酸的盐,0.96g,4.1mmol)与4T盐(等摩尔量的DAB和对苯二甲酸的盐,1.04g,4.1mmol)混合并装入反应器中。除了粉末混合物之外,加入0.058g DAB和0.1g水。在惰性条件(N₂)下关闭反应器。将内容物在60分钟内加热至210℃,并在该温度下保持40分钟。然后在5分钟内将封闭的反应器冷却至室温。粉碎产物并使粉末在静态床反应器中在N₂和蒸汽(重量比为2:1)流中在260℃下反应4小时。产物显示出0.94的R值,所述R值是由¹³C-NMR谱的峰积分计算的。

[0138] 表1:XTX二胺的¹H-NMR数据和纯度

[0139]

	i	峰 e		峰 f		e/f	XTX 二胺的纯度
		位移*	强度	位移*	强度		
单位		ppm	-	ppm	-	-	%
EX 1a	2	3.67	0.985	3.08	0.912	1.08	92
EX 1b	2	3.67	0.970	3.08	0.934	1.04	96
EX 2	4	3.61	0.966	3.01	0.959	1.006	99.3

[0140] *从D₂SO₄溶液获取的光谱,利用CHCl₃作为在7.24ppm处的参考峰

[0141] 表2:用于确定R的¹³C-NMR数据

[0142]

	BB1 (F _{BB1})	BB2 (F _{BB2})	f(BB ¹ - AA-BB ²) (积分) 位移 (ppm)	f(BB ² - AA-BB ¹) (积分) 位移 (ppm)	f(BB ¹ - AA-BB ¹) (积分) 位移 (ppm)	f(BB ¹ - AA-BB ¹) (积分) 位移 (ppm)	R
PA4T4,10 EX 10	T (0.50)	10 (0.50)	25.86 (0.50)	25.80 (0.50)	25.92 (0)	25.73 (0)	2.0
PA4T4,18 EX 11a	T (0.51)	18 (0.49)	25.86 (0.51)	25.79 (0.49)	25.92 (0)	25.74 (0)	2.0
PA4T4,18 EX 11b	T (0.50)	18 (0.50)	25.86 (0.50)	25.79 (0.50)	25.92 (0)	25.74 (0)	2.0
PA4T4,36 EX 12	T (0.5)	36 (0.5)	24.41 (0.5)	24.29 (0.5)	- (0)	- (0)	2.0
PA6T6,10 EX 14	T (0.5)	10 (0.5)	25.84 (0.45)	25.78 (0.45)	25.88 (0.05)	25.75 (0.05)	1.8

[0143]

PA 4T/418 CE 1	T (0.51)	18 (0.49)	25.87 (0.25)	25.79 (0.25)	25.92 (0.26)	25.74 (0.24)	1.0
PA 4T/46 CE 3	T (0.48)	6 (0.52)	25.81* (0.23)	25.81* (0.23)*	25.92 (0.23)	25.71 (0.29)	0.94
PA 418					25.92 (1.00)		-

[0144] *f(BB¹-AA-BB²)和f(BB²-AA-BB¹)作为总积分0.46的一个峰出现[0145] 表3: T_m、ΔH_m、半峰宽和M_n数据

[0146]

实例	共聚物	Tm (°C)	Hm (J/g)	半峰宽 (°C)	T1/2 (min) 190°C	质量损失 (重量%)	Mn SEC (kg/mol)
EX 10	PA 4T4, 10	318	144	6	187	7.5	
EX 11a	PA 4T4,18	309	142	5	80	5.61	4.8
EX 11b	PA 4T4,18	309					
EX 12	PA 4T4, 36	250	48	15	10	4.25	Not sol
EX 13	PA 6T6, 6	313	152			8.5	
EX 14	PA 6T6, 10	283	143		140	6.1	
EX 15	PA 6T6, 18	252	116			5.5	
CE 1	PA 4T/418	260	70			-	10.9
CE 2	PA6T/610	272	35		>500 (熔体)		

[0147] 附加实验:制备PA418

[0148] 通过下述方法制备PA418:在氮气气氛中加热含有11.46g (0.130mol) DAB和39.05g (0.124mol) 1,18-十八烷二酸的混合物的100ml玻璃反应器(装备有磁力搅拌棒和回流冷凝器)的陶瓷加热套,随后在145°C下加热105分钟,在160°C下加热60分钟,在180°C下加热225分钟,然后在250°C下加热945分钟。将产物冷却,研磨成粉末并在50mbar真空中干燥16小时。