



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814246 B

(45)授权公告日 2019.10.29

| | |
|--|--|
| (21)申请号 201480044282.3 | 专利权人 巴斯夫新材料有限公司 |
| (22)申请日 2014.05.27 | (72)发明人 G·尹 王燕萍 倪健华 |
| (65)同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 105814246 A | (74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247 |
| (43)申请公布日 2016.07.27 | 代理人 王丹丹 刘金辉 |
| (66)本国优先权数据 PCT/CN2013/076879 2013.06.06 CN | (51)Int.Cl. D01F 6/90(2006.01) D01F 8/12(2006.01) C08L 77/00(2006.01) |
| (85)PCT国际申请进入国家阶段日 2016.02.04 | (56)对比文件 JP 特开2001-207327 A,2001.08.03, CN 1259533 A,2000.07.12, CN 101166852 A,2008.04.23, CN 1486375 A,2004.03.31, |
| (86)PCT国际申请的申请数据 PCT/IB2014/061735 2014.05.27 | 审查员 郭开银 |
| (87)PCT国际申请的公布数据 W02014/195823 EN 2014.12.11 | 权利要求书3页 说明书9页 |
| (73)专利权人 巴斯夫欧洲公司 地址 德国路德维希港 | |

(54)发明名称

用于制备细旦聚酰胺纤维的组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备聚酰胺纤维的组合物,其包含(a)基于组合物的总重量约85至约99.9重量%,优选约90至约99.5重量%,更优选约95至约99.5%,例如约95至约99重量%聚酰胺;(b)基于组合物的总重量约0.1%至约15重量%,优选约0.1%至约10重量%,更优选约0.5%至约5%,例如约1至约5重量%一种或多种热塑性聚合物,其中组合物中的热塑性聚合物可与组分(a)溶混。本发明还涉及使用本发明组合物制备聚酰胺纤维的方法。

1. 用于制备聚酰胺纤维的组合物,其包含:
 - (a) 基于组合物的总重量85至99.9重量%聚酰胺,
 - (b) 基于组合物的总重量0.1%至15重量%一种或多种热塑性聚合物,其中组合物中的热塑性聚合物可与组分(a)溶混,
且其中热塑性聚合物为乙烯基芳族单体和(甲基)丙烯酸酯的共聚物,其中热塑性聚合物的重均分子量为1,000-20,000。
2. 根据权利要求1的组合物,其中聚酰胺的含量为90至99.5重量%,基于组合物的总重量。
3. 根据权利要求1的组合物,其中聚酰胺的含量为95至99.5%,基于组合物的总重量。
4. 根据权利要求1的组合物,其中聚酰胺的含量为95至99重量%,基于组合物的总重量。
5. 根据权利要求1的组合物,其中热塑性聚合物的含量为0.1%至10重量%,基于组合物的总重量。
6. 根据权利要求1的组合物,其中热塑性聚合物的含量为0.5%至5%,基于组合物的总重量。
7. 根据权利要求1的组合物,其中热塑性聚合物的含量为1至5重量%,基于组合物的总重量。
8. 根据权利要求1的组合物,其中乙烯基芳族单体为未取代苯乙烯或者被一个或多个选自甲基、乙基和丙基的基团取代的苯乙烯。
9. 根据权利要求8的组合物,其中乙烯基芳族单体为被一个或多个选自甲基或乙基的基团取代的苯乙烯。
10. 根据权利要求1的组合物,其中(甲基)丙烯酸酯中的醇结构部分衍生自C₁-C₁₀烷基醇。
11. 根据权利要求1的组合物,其中(甲基)丙烯酸酯中的醇结构部分衍生自C₁-C₄烷基醇。
12. 根据权利要求1的组合物,其中(甲基)丙烯酸酯中的醇结构部分衍生自甲醇、乙醇和丙醇、丁醇和2-乙基己醇。
13. 根据权利要求1的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为3,000或更大,且18,000或更小。
 14. 根据权利要求13的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为5000或更大。
 15. 根据权利要求13的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为8000或更大。
 16. 根据权利要求13的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为10,000。
 17. 根据权利要求13的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为15000或更小。
 18. 根据权利要求13的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为12000或更小。
 19. 根据权利要求1的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为1,000-5000。
 20. 根据权利要求1的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为1,000-3,000。
 21. 根据权利要求13的组合物,其中热塑性聚合物的重均分子量为3,000-5,000。
 22. 根据权利要求1的组合物,其中聚合到共聚物中的乙烯基芳族单体与(甲基)丙烯酸酯的摩尔比为1:100至100:1。

23. 根据权利要求1的组合物,其中聚合到共聚物中的乙烯基芳族单体与(甲基)丙烯酸酯的摩尔比为1:10至10:1。

24. 根据权利要求1的组合物,其中聚合到共聚物中的乙烯基芳族单体与(甲基)丙烯酸酯的摩尔比为1:5至5:1。

25. 根据权利要求1的组合物,其中聚合到共聚物中的乙烯基芳族单体与(甲基)丙烯酸酯的摩尔比为1:1。

26. 根据权利要求1的组合物,其中共聚物包含基于共聚物的重量为大于0重量%至60重量%的量的来自(甲基)丙烯酸酯的单体单元。

27. 根据权利要求1的组合物,其中共聚物包含基于共聚物的重量为大于0重量%至50重量%的量的来自(甲基)丙烯酸酯的单体单元。

28. 根据权利要求1的组合物,其中共聚物包含基于共聚物的重量为大于0重量%至35重量%的量的来自(甲基)丙烯酸酯的单体单元。

29. 根据权利要求1-28中任一项的组合物,其进一步包含一种或多种其它添加剂。

30. 根据权利要求29的组合物,其中所述添加剂选自抗氧化剂、抗静电剂和UV吸收剂。

31. 根据权利要求30的组合物,其中抗氧化剂选自磷基抗氧化剂、酚类抗氧化剂、硫基抗氧化剂和Antioxidant 163。

32. 根据权利要求29的组合物,其中组合物中其它添加剂的量基于组合物的总重量为0-10重量%。

33. 根据权利要求29的组合物,其中组合物中其它添加剂的量基于组合物的总重量为0-5重量%。

34. 根据权利要求29的组合物,其中组合物中其它添加剂的量基于组合物的总重量为0-2.5重量%。

35. 根据权利要求29的组合物,其中组合物中其它添加剂的量基于组合物的总重量为0.001-1重量%。

36. 制备聚酰胺纤维的方法,其包括如下步骤:将根据权利要求1-35中任一项的组合物纺丝。

37. 根据权利要求36的方法,其包括如下步骤:

A. 获得包含组分(b)和组分(a)的添加剂母料,其中在添加剂母料中,组分(b)的量基于添加剂母料的总重量为小于25重量%,

B. 将添加剂母料和其它组分(a)熔体混合以得到根据权利要求1-35中任一项的组合物,和

C. 将所得组合物纺丝。

38. 根据权利要求37的方法,其中在添加剂母料中,组分(b)的量基于添加剂母料的总重量为小于20重量%。

39. 根据权利要求37的方法,其中在添加剂母料中,组分(b)的量基于添加剂母料的总重量为小于15重量%。

40. 根据权利要求37的方法,其中在步骤B以前,所述方法进一步包括如下步骤:(A1)将由步骤A得到的添加剂母料干燥。

41. 由根据权利要求1-35中任一项定义的组合物制备,或者由根据权利要求36-40中任

一项的方法制备的聚酰胺纤维。

42. 根据权利要求1-35中任一项的组合物在制备聚酰胺纤维中的用途。

43. 根据权利要求1-35中任一项的组合物在工艺期间导致高剪切速率的方法中的用途,其中剪切速率为至少 2000s^{-1} 。

44. 根据权利要求43的用途,其中所述方法为制备膜的方法或注射产品的方法。

45. 根据权利要求43的用途,其中剪切速率 $>5000\text{s}^{-1}$ 。

46. 根据权利要求43的用途,其中剪切速率 $>7000\text{s}^{-1}$ 。

47. 由根据权利要求41的聚酰胺纤维制备的制品。

48. 包含根据权利要求41的聚酰胺纤维的混合物。

用于制备细旦聚酰胺纤维的组合物和方法

发明领域

[0001] 本发明涉及制备聚酰胺纤维的方法和其中使用的组合物。特别是,本发明涉及制备细旦聚酰胺纤维的方法和其中使用的组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 细旦纤维与普通纤维相比具有为细和柔软的、具有皮肤手感、精致颜色和强织物覆盖率的优点。由细旦纤维制成的人造丝具有柔软手感和华丽外观,并且是制造高档礼服、高档羽绒服、衬衣和内衣的优异材料。因此,对细旦纤维的研究具有大的经济意义。

[0004] 目前,细旦纤维为“新合成纤维”的领导产品之一。努力研究了涤纶细旦纤维、聚丙烯细旦纤维并很大程度上开发了丙烯酸系细旦纤维,并使其生产工业化。

[0005] 尼龙(聚酰胺,PA)为更亲水、吸水、透气的并且与涤纶纤维和聚丙烯纤维相比具有更好的皮肤亲合力。然而,尼龙(聚酰胺,PA)的分子结构中存在大量氢键,使得它具有高结晶度,容易结晶,且在纺丝期间具有低拉伸变形水平。因此,难以通过直接熔体纺丝生产细旦聚酰胺纤维。

[0006] 细旦尼龙纤维通过复合纺丝方法生产,且所得纤维具有良好性能。例如,中国专利CN101333693B提供以约300-800m/min的纺丝速度生产细旦聚酰胺常产纤维的方法,通过所述方法可得到具有0.05~0.3分特的单丝线密度的细旦尼龙纤维。然而,该复合纺丝方法具有以下缺点。首先,纺丝的双组分纤维应通过碱溶液或有机溶剂再处理以得到细旦纤维,因此,该方法与直接熔体纺丝相比是复杂的;其次,回收再处理期间由碱溶液或有机溶剂溶解的聚合物是困难且昂贵的,因此生产成本极大提高,并且在排放期间可能导致环境问题;第三,在纺丝期间需要特殊的纺丝装配,因此该方法是复杂的。

[0007] 目前存在借助直接熔体纺丝生产细旦纤维的几种方法。中国专利CN101139749B公开了通过将尼龙用金属化合物改性,其后直接熔体纺丝而生产单丝线密度小于1分特的细旦尼龙纤维的方法。然而,尽管该方法可得到单丝线密度小于1分特的细旦尼龙纤维,它具有以下不足。首先,该方法通过将金属化合物母料结合到尼龙基体中而实现它的目的。当母料的量提高时,金属化合物会聚集成团块,由此阻塞喷丝头,且纤维不能平滑地流出,因此提高细丝起毛和纤维断裂,并且所得纤维的强度极大地下降(Chaowei HAO,生产细旦多孔尼龙6弹性纤维的方法,合成纤维工业,2011,34(6):41-43)。其次,由于聚酰胺熔体中的金属化合物团块,金属化合物母料的结合量和纺丝速度受限,这进一步影响对聚酰胺的改性效果。例如,文章“生产细旦多孔尼龙6弹性纤维的方法”(Chaowei HAO等人,China Synthetic Fiber Industry,2011,34(6),第41-43页)指出当纤维中稀土元素的质量%为0.08%且纺丝速度为3800m/min时,纤维性能是最好的。相关文件(Chunhua GUO,New Fine Denier Nylon Fiber Attract Much Attention,Textile and Apparel Weekly,2010,6:32)报告了通过该技术生产的细旦尼龙纤维物质的单丝线密度仅达到0.6分特,因此该方法仅可得到具有0.6分特~1分特的线密度的细旦尼龙纤维。

[0008] 因此,所有这些所述技术不能合理地得到细旦尼龙纤维。需要找到生产细旦尼龙纤维的可行且有效的新方法。

[0009] 概述

[0010] 为除去现有技术的不足,本发明提供用于制备细旦聚酰胺纤维的组合物和使用它制备细旦聚酰胺纤维的新方法。本发明组合物和方法通过加入添加剂而改进聚酰胺材料的流动性,使得所得聚酰胺纤维的线密度极大降低而不是纤维强度劣化。尤其是,在本发明一些优选实施方案中,本发明方法可得到具有0.4-0.8分特的线密度的细旦聚酰胺纤维,其中保持高纤维强度。本发明消除了纤维生产期间聚酰胺的劣化,同时保持纤维的高强度。

[0011] 本发明在制备细旦聚酰胺纤维中使用热塑性聚合物以得到上述目的。特别是,本发明方法通过在工艺期间使用包含热塑性聚合物的组合物而得到具有低线密度和高机械性能如强度的聚酰胺纤维。

[0012] 发明详述

[0013] 一般而言,本发明涉及用于制备聚酰胺纤维的组合物,和使用该组合物制备聚酰胺纤维的方法。

[0014] 除非另外定义,本文所用所有技术和科学术语具有本发明所属领域中的技术人员通常理解的含义。

[0015] 当用于限定术语时,表述“一个/一种(a/an)”、“该”包括该术语的复数和单数形式。

[0016] 在本发明中,当使用时,表述“尼龙”、“聚酰胺”和“PA”互换地使用。

[0017] 如本文所用术语“聚合物”包括均聚物,即由单一反应性化合物制备的聚合物,和共聚物,即通过至少两种聚合物形成反应性单体化合物反应而制备的聚合物。

[0018] 尽管聚酰胺也是热塑性聚合物,在本文中使用时,术语“热塑性聚合物”不等于本发明组合物的聚酰胺。本发明中的术语“热塑性聚合物”与术语“聚酰胺”独立且分开使用。

[0019] 术语“(甲基)丙烯酸酯”包括“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。

[0020] 术语“可溶混”指两种聚合物的均匀混合物,即在固化时缺乏一种聚合物在另一种聚合物中的可识别区域或占据的混合物。

[0021] 在本发明第一方面中,本发明涉及用于制备聚酰胺纤维的组合物,其包含:

[0022] (a) 基于组合物的总重量约85至约99.9重量%,优选约90至约99.5重量%,更优选约95至约99.5%,例如约95至约99重量%聚酰胺,

[0023] (b) 基于组合物的总重量约0.1%至约15重量%,优选约0.1%至约10重量%,更优选约0.5%至约5%,例如约1至约5重量%一种或多种热塑性聚合物,

[0024] 其中组合物中的热塑性聚合物可与组分(a)溶混。

[0025] 组合物的组分(a)为聚酰胺。一般而言,用于形成纤维的任何类型的聚酰胺可适用作组分(a),例如脂族和芳族聚酰胺,例如通过具有4-12个碳原子的脂族或芳族二羧酸和具有2-12个碳原子的脂族或芳族二胺缩合而得到的聚酰胺。适于本发明组合物的聚酰胺可通过本领域技术人员已知的任何聚合方法得到。例如,聚酰胺可通过CN1259533A(通过引用全部并入本文中)所述方法制备。

[0026] 适用于合成用于本文中的聚酰胺的脂族二羧酸包括但不限于己二酸、庚二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸和十二烷二酸。芳族二羧酸包括但不限于邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二羧酸。

[0027] 代表性脂族二胺包括例如亚烷基二胺,例如六亚甲基二胺和八亚甲基二胺。合适

的芳族二胺例如为以下：二氨基苯，例如1,4-二氨基苯、1,3-二氨基苯和1,2-二氨基苯；二氨基甲苯，例如2,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯和2,6-二氨基甲苯；邻-、间-和对-二甲苯二胺；邻-、间-和对-2,2'-二氨基二乙苯；4,4'-二氨基联苯；4,4'-二氨基联苯甲烷；4,4'-二氨基联苯醚；4,4'-二氨基联苯硫醚；4,4'-二氨基联苯酮；和4,4'-二氨基联苯砜。

[0028] 也可使用上述脂族和芳族二羧酸和二胺的混合物。也可由酸衍生物和胺衍生物，例如酰基氯和胺盐，以及通过内酰胺或 ω -氨基酸的自缩合而制备聚酰胺。这类内酰胺的实例包括 ϵ -己内酰胺和 ω -月桂内酰胺。这类 ω -氨基酸的实例包括11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、4-氨基苯基羧基甲烷、1-(4-氨基苯基)-2-羧基乙烷、3-(4-氨基苯基)-1-羧基丙烷、对-(3-氨基-3'-羟基)二丙基苯等。

[0029] 芳族聚酰胺包括但不限于聚二甲苯己二酰胺；聚六亚甲基对苯二甲酰胺；聚亚苯基邻苯二甲酰胺；聚二甲苯己二酰胺/六亚甲基己二酰胺；聚酯酰胺弹性体；聚醚酰胺弹性体；聚醚酯酰胺弹性体；和二聚酸共聚酰胺。

[0030] 适于本发明的脂族聚酰胺包括但不限于：聚己内酰胺 (PA-6)；聚(六亚甲基己二酰胺) (PA-6,6)；PA-3,4；PA-4；PA-4,6；PA-5,10；PA-6；PA-6,6；PA-6,9；PA-6,10；PA-6,12；PA-11；和PA-12。优选的聚酰胺为脂族聚酰胺，尤其是PA 6或PA 6,6，最优选PA 6。

[0031] 组合物的组分 (b) 可以为不同于聚酰胺的任何热塑性聚合物，条件是它可在组分 (a) 中溶混。例如，组分 (b) 可以为亚乙烯基芳族单体的聚合物，例如亚乙烯基芳族单体和一种或多种具有官能团的共聚单体如羧酸和/或羧酸衍生物的共聚物。

[0032] 在本发明一个优选实施方案中，本发明热塑性聚合物为乙烯基芳族单体和(甲基)丙烯酸酯的共聚物；优选乙烯基芳族单体为未取代苯乙烯或者被一个或多个选自甲基、乙基和丙基的基团，更优选甲基或乙基取代的苯乙烯；且优选(甲基)丙烯酸酯中的醇结构部分衍生自 C_1 - C_{10} 烷基醇，优选 C_1 - C_4 烷基醇，更优选甲醇、乙醇和丙醇、丁醇和2-乙基己醇。在本发明另一优选实施方案中，本发明热塑性聚合物为苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0033] 在其中本发明热塑性聚合物为乙烯基芳族单体和(甲基)丙烯酸酯的共聚物的本发明一些优选实施方案中，聚合到本发明热塑性聚合物中的乙烯基芳族单体与(甲基)丙烯酸酯的摩尔比可以为约1:100至约100:1，优选约1:10至约10:1，更优选约1:5至约5:1，或者它为约1:1。

[0034] 优选，来自BASF Auxiliary Chemical Co., Ltd., Shanghai, 中国的ADF系列产品适用作本发明的组分 (b)。

[0035] 在本发明的又一些优选实施方案中，优选在本发明乙烯基芳族单体和(甲基)丙烯酸酯的共聚物中，来自(甲基)丙烯酸酯的单体单元的量基于共聚物的重量为0-60重量%，优选它为0-50重量%，更优选0-35重量%。

[0036] 在本发明又一实施方案中，本发明热塑性聚合物为聚苯乙烯，优选其具有1,500-10,000，优选1,500-5000，更优选3,000-5000的重均分子量。

[0037] 在本发明中，本发明组合物的组分 (b) 可具有适于本发明的任何重均分子量，优选重均分子量通过凝胶渗透色谱法测定为约1,000至约20,000，优选3,000或更大，更优选5000或更大，最优选8000或更大，或者约10,000，且约18,000或更小，更优选约15000或更小，或者12000或更小。在一些实施方案中，合适的还有适于本发明的组合物的组分 (b) 的重

均分子量可以为1,000-5000,优选1,000-3,000,或者3,000-5,000。

[0038] 本发明热塑性聚合物可通过本领域技术人员已知的任何聚合方法,包括本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合得到。例如,在其中本发明热塑性聚合物为苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物的本发明实施方案中,共聚物可以以这些聚合中的任一种得到。例如,在本体聚合中,苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物通过将苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯单体混合并使所得混合物在引发剂的存在下聚合而得到。在溶液聚合中,苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物通过将苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯单体溶于甲苯(苯/甲醇)溶液中并在引发剂的存在下聚合而得到(例如CN1995075A,通过引用将其全部并入本文中)。

[0039] 除组分(b)外,本发明组合中不包含任何其它热塑性聚合物。即,本发明组合中的所有热塑性聚合物可与组分(a)溶混。

[0040] 任选,其它添加剂可用于本发明组合中,例如抗氧化剂、抗静电剂、UV吸收剂等。

[0041] 合适的抗氧化剂包括磷基抗氧化剂、酚类抗氧化剂和硫基抗氧化剂。磷基抗氧化剂的实例包括单亚磷酸酯和二磷酸酯,例如三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯(Antioxidant 168)和三(单/二-壬基苯基)磷酸酯(例如Antioxidant TNP)、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯;二辛基季戊四醇二亚磷酸酯;双苯基季戊四醇二亚磷酸酯;双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯;双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二环己基季戊四醇二亚磷酸酯;三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯;四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基亚磷酸酯。

[0042] 合适的酚类抗氧化剂包括2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚);1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷;2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚);4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯酚)-4-正十二烷基巯基-丁烷、2,6-二-叔-4-甲基苯酚;2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚);2,2'-亚甲基-双>4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚;2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚);1,1,3-三-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷;乙二醇-双>3,3-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁酸酯;1-1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)-3-(正十二烷基巯基)-丁烷;1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-2,4,6-三甲基苯;2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)二-十八烷基丙二酸酯;正十八烷基-3-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)丙酸酯、四-亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷(Antioxidant 1010)、3,9-双-1,1-二甲基-2-(β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)乙基-2,4,8,10-四氧杂螺>5,5-十一烷、三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯、2,6-联苯-4-甲氧基苯酚和三-(4-叔丁基-2,6-二甲基-3-羟基苯基)-异氰尿酸酯。

[0043] 合适的硫基抗氧化剂包括:3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯;3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯、季戊四醇-四-(β -月桂巯基丙酸酯)、双>2-甲基-4-(3-正-烷巯基丙酰氧基)-5-叔丁基苯基硫化物和2-1巯基苯并咪唑。

[0044] 其它合适的抗氧化剂为例如Antioxidant 163。

[0045] 适于本发明组合物的抗静电剂可以为一种或多种选自如下的抗静电剂:脂肪醇磷酸酯、脂肪醇氧化烯醚磷酸盐、脂肪醇磷酸钾、硬脂酸单甘油酯和聚乙二醇。

[0046] 适于本发明组合物的UV吸收剂可以为一种或多种选自如下的UV吸收剂:有机芳族物质,例如苯并三唑和二苯甲酮、氧化锌和氧化钛。

[0047] 其它添加剂可以在形成本发明组合物期间的任何合适时间结合到组合物中。

[0048] 如果存在的话,本发明组合物中其它添加剂的量基于组合物的总重量可以为0-10重量%,优选0-5重量%,更优选0-2.5重量%,例如0.001-1重量%。

[0049] 本发明组合物可通过任何合适的方法形成。例如,组分(b)可在组合物熔融以前加入组合物的其余部分中;或者组分(b)可在组合物熔融期间直接加入组合物的其余部分中。在本发明一个实施方案中,组分(b)直接加入本发明总体组分(a)中。在本发明一个优选实施方案中,首先将组分(b)与一部分组分(a)混合以形成添加剂母料,然后将添加剂母料与其余组分(a)混合以形成本发明组合物。

[0050] 在本发明添加剂母料中,组分(b)可以以任何合适的量存在,条件是该量对得到具有基于组合物的总重量约0.1%至约15重量%,优选约0.1%至约10重量%,更优选约0.5%至约5%,最优选约1%至约5重量%组分(b)的本发明组合物而言是足够的。优选,添加剂母料中组分(b)的量基于添加剂母料的总重量为小于25重量%,优选小于20重量%,更优选小于15重量%。

[0051] 本发明添加剂母料可随另外的聚酰胺直接熔体纺丝成所需的本发明聚酰胺纤维。

[0052] 本发明还涉及可由本发明组合物得到的聚酰胺纤维。

[0053] 在本发明第二方面中,本发明涉及制备聚酰胺纤维的方法,所述方法包括将本发明组合物纺丝的步骤。

[0054] 制备本发明聚酰胺纤维的纺丝方法可以为本领域中已知的任何方法,例如熔体纺丝、干纺丝等,条件是用于制备本发明聚酰胺纤维的组合物包含本发明组分(b)。换言之,制备本发明聚酰胺纤维的本发明方法包括将本发明组合物纺丝的步骤。

[0055] 优选,在纺丝期间,用于制备本发明聚酰胺纤维的组合物温度可以为用于纺丝的任何合适值。例如,它为150-310°C,优选250-295°C;喷丝头的数目可以为1-200,直径为0.1-0.6mm;且卷起速度为800-10,000m/min。

[0056] 优选,本发明方法包括如下步骤:

[0057] A. 获得包含组分(b)和组分(a)的添加剂母料,其中在添加剂母料中,组分

[0058] (b)的量基于添加剂母料的总重量为小于25%,优选小于20重量%,更

[0059] 优选小于15重量%,和

[0060] B. 将添加剂母料和其它组分(a)熔体混合以得到本发明组合物。

[0061] 如果在添加剂母料和其它聚酰胺熔体混合以前将添加剂母料干燥,则纺丝效果会更好。技术人员已知如何选择干燥的合适温度和时间。优选干燥在50-120°C的温度下进行4-48小时。

[0062] 在本发明另一方面中,本发明涉及本发明组合物在制备聚酰胺纤维中的用途。

[0063] 此外,本发明组合物适用于在工艺期间导致高剪切速率的方法,例如制备膜的方法、注射产品的方法等中的用途,优选,该方法中的剪切速率达到至少2000s⁻¹,优选>5000S⁻¹,更优选>7000S⁻¹。

[0064] 总之,本发明包括以下实施方案。

[0065] 1. 用于制备聚酰胺纤维的组合物,其包含:

[0066] (a) 基于组合物的总重量约85至约99.9重量%,优选约90至约99.5重量%,更优选约95至约99.5%,例如约95至约99重量%聚酰胺,

[0067] (b) 基于组合物的总重量约0.1%至约15重量%，优选约0.1%至约10重量%，更优选约0.5%至约5%，例如约1至约5重量%一种或多种热塑性聚合物，

[0068] 其中组合物中的热塑性聚合物可与组分(a)溶混。

[0069] 2. 根据实施方案1的组合物，其中热塑性聚合物的重均分子量为1,000-20,000，优选3,000或更大，更优选5000或更大，最优选8000或更大，或者约10,000，且约18,000或更小，更优选约15000或更小，或者12000或更小，或者例如1,000-5000，优选1,000-3,000，或者3,000-5,000。

[0070] 3. 根据实施方案1或2的组合物，其中热塑性聚合物为乙烯基芳族单体和(甲基)丙烯酸酯的共聚物；优选乙烯基芳族单体为未取代苯乙烯或者被一个或多个选自甲基、乙基和丙基的基团，更优选甲基或乙基取代的苯乙烯；且优选(甲基)丙烯酸酯中的醇结构部分衍生自C₁-C₁₀烷基醇，优选C₁-C₄烷基醇，更优选甲醇、乙醇和丙醇、丁醇和2-乙基己醇。

[0071] 4. 根据实施方案3的组合物，其中聚合到共聚物中的乙烯基芳族单体与(甲基)丙烯酸酯的摩尔比约为约1:100至约100:1，优选约1:10至约10:1，更优选约1:5至约5:1，或者它为约1:1。

[0072] 5. 根据实施方案3的组合物，其中共聚物包含基于共聚物的重量为0-60重量%，优选0-50重量%，更优选0-35重量%的量的来自(甲基)丙烯酸酯的单体单元。

[0073] 6. 根据实施方案1-5中任一项的组合物，其中热塑性聚合物为优选具有1,500-10,000，优选1,500-5000，更优选3,000-5000的重均分子量的聚苯乙烯。

[0074] 7. 根据实施方案1-6中任一项的组合物，其进一步包含一种或多种其它添加剂，例如抗氧化剂、抗静电剂和UV吸收剂。

[0075] 8. 根据实施方案7的组合物，其中抗氧化剂选自磷基抗氧化剂、酚类抗氧化剂、硫基抗氧化剂和Antioxidant 163。

[0076] 9. 根据实施方案7或8的组合物，其中组合物中其它添加剂的量基于组合物的总重量为0-10重量%，优选0-5重量%，更优选0-2.5重量%，例如0.001-1重量%。

[0077] 10. 制备聚酰胺纤维的方法，其包括如下步骤：将根据实施方案1-9中任一项的组合物纺丝。

[0078] 11. 根据实施方案10的方法，其包括如下步骤：

[0079] A. 获得包含组分(b)和组分(a)的添加剂母料，其中在添加剂母料中，组分(b)的量基于添加剂母料的总重量为小于25%，优选小于20重量%，更优选小于15重量%，

[0080] B. 将添加剂母料和其它组分(a)熔体混合以得到根据实施方案1-9中任一项的组合物，和

[0081] C. 将所得组合物纺丝。

[0082] 12. 根据实施方案11的方法，其中在步骤B以前，所述方法进一步包括如下步骤：(A1) 将由步骤A得到的添加剂母料干燥。

[0083] 13. 由根据实施方案1-9中任一项定义的组合物制备，或者由根据实施方案10-12中任一项的方法制备的聚酰胺纤维。

[0084] 14. 根据实施方案1-9中任一项的组合物在制备聚酰胺纤维中的用途。

[0085] 15. 根据实施方案1-9中任一项的组合物在工艺期间导致高剪切速率的方法，例如制备膜的方法、注射产品的方法等中的用途，其中剪切速率优选至少2000s⁻¹，更优选>

5000S⁻¹,甚至更优选>7000S⁻¹。

[0086] 16.由根据实施方案13的聚酰胺纤维制备的制品。

[0087] 17.包含根据实施方案13的聚酰胺纤维的混合物。

[0088] 本发明优点

[0089] 本发明方法具有以下优点:

[0090] 1.组分(b)可直接在纺丝以前加入本发明组合物中。

[0091] 2.本发明组合物在挤出和骤冷以后具有足够的熔体强度,使得纤维可以在高线速度下,合适地在至少3,000m/min,优选至少3,500m/min,更优选至少4,000m/min,最优选至少5,000m/min,甚至与例如5,500m/min一样高的线速度下由其制备。且所得纤维具有低于1.0分特,更优选低于0.6分特的线密度,甚至可以为例如与0.3分特一样低。

[0092] 3.本发明组合物可直接用于熔体纺丝以得到具有低线密度的纤维而不损失强度。在本发明的一些优选实施方案中,本发明方法可得到具有0.3-0.8分特的线密度的聚酰胺纤维,其中保持高纤维强度。

[0093] 4.本发明组合物具有优异的可流动性,这保护喷丝头的孔以防堵塞,并且避免细丝起毛和纤维断裂。

[0094] 5.本发明方法不使用碱性溶液或有机溶剂,因此消除用于除去这些碱性溶液或有机溶剂的纤维后处理,并提供用于生产细旦聚酰胺纤维的环境友好的溶液。

实施例

[0095] 下文参考具体实施例进一步阐述本发明,所述实施例仅为示例和解释性的,且不为限制性的。

[0096] 使用的材料:

[0097] 聚酰胺(组分(a)):由Taiwan JiSheng Corp.,Taiwan市购的高速纺丝纯度PA6薄片。

[0098] 热塑性聚合物(组分(b)):ADF1350,苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物,可由BASF Auxiliary Chemical Co.,Ltd.,Shanghai,中国市购。

[0099] 实施例1-3

[0100] 用下表1所示不同量的ADF1350制备几种包含聚酰胺(组分(a))和热塑性聚合物(ADF1350,组分(b))的组合物。

[0101] 表1

[0102]

| 实施例编号 | ADF1350的重量百分数 |
|-------|---------------|
| 1 | 0 |
| 2 | 2 |
| 3 | 2.4 |

[0103] 在实施例1中,将聚酰胺送入从入口至出口具有区1、区2、区3、区4的螺杆挤出机(Spinboy II,由Busschaert Engineering市购)中以形成用于纺丝的组合物,其中区1、区2、区3、区4分别具有255℃、270℃、270℃、275℃的温度。挤出机的出口直接与喷丝头连接。将组合物从挤出机的出口送入用于纺丝的喷丝头中。用于纺丝的喷丝头的温度为255℃。喷

丝头的孔径为0.6mm。且卷起速度为4000m/min。

[0104] 在实施例2中,将聚酰胺(组分(a))和ADF1350(组分(b))的混合物送入从入口至出口具有区1、区2、区3、区4的螺杆挤出机(型号LTE-26-32由Labtech市购)中以形成用于纺丝的包含2重量%组分(b)的组合物,其中区1、区2、区3、区4分别具有255℃、270℃、270℃、275℃的温度。挤出机的出口直接与喷丝头连接。将组合物从挤出机的出口送入用于纺丝的喷丝头中。用于纺丝的喷丝头的温度为255℃、喷丝头的孔径为0.6mm,且卷起速度为4000m/min。

[0105] 对于实施例3的纤维,重复实施例2的程序,不同的是所得组合物具有表1所示量的组分(b)(ADF1350)。

[0106] 所得纤维具有表2中所示性能。

[0107] 表2

[0108]

| 实施例No.的纤维试样 | 线密度(分特) | 拉伸强度(cN/分特) | 伸长率(%) |
|-------------|---------|-------------|--------|
| 1 | 1.53 | 2.2 | 30.3 |
| 2 | 0.69 | 3.2 | 17.4 |
| 3 | 0.69 | 3.6 | 17.9 |

[0109] 从表2中的数据中可以看出,与由PA来源得到的纤维相比,由实施例2和3的组合物纺丝的纤维的线密度极大地降低,且这些纤维的拉伸强度改进。

[0110] 实施例4-9

[0111] 在实施例4中,将15重量份ADF1350与85重量份聚酰胺在100℃以下的温度下手动或者通过混合机混合,同时搅拌成均匀的。将所得混合物加入单螺杆挤出机中用于熔体混合和挤出。混合物在挤出机中的停留时间为300秒。从挤出机的入口至出口,挤出机具有分别具有150℃、225℃、240℃、240℃、235℃、235℃、240℃、235℃、230℃和235℃的10个区。从挤出机的出口取出的所得混合物堆放以形成添加剂母料。

[0112] 实施例5-9的添加剂母料通过与实施例4相同的程序制备,不同的是ADF1350和聚酰胺的量根据表3中所示那些改变。

[0113] 所用热塑性聚合物(组分(b))为ADF1350。

[0114] 表3

[0115]

| 实施例 No. | 聚酰胺重量% | MB 剂量重量% (添加剂母料中组分(b)重量%) | 纺丝速度 m/min |
|---------|--------|------------------------------|---------------|
| 4 | 80 | 20(15%) | 3550 |
| 5 | 84 | 16(15%) | 3550 |
| 6 | 87 | 13(15%) | 3550 |
| 7 | 88 | 12(20%) | 3800 |

[0116]

| | | | |
|---|----|---------|------|
| 8 | 90 | 10(20%) | 3800 |
| 9 | 89 | 11(25%) | 5000 |

[0117] 将所得添加剂母料和其它聚酰胺各自分别在真空炉中在90-105℃的干燥温度下

干燥16-24小时以除去水分和具有小分子量的物质。在各个实施例4-9中,将干添加剂母料与干聚酰胺以表3所示量混合以得到混合物。将所得混合物送入从入口至出口具有区1、区2、区3、区4的螺杆挤出机(Spinboy II,由Busschaert Engineering市购)中以形成包含如表3所述量的组分(b)的组合物用于纺丝,其中区1、区2、区3、区4分别具有255℃、270℃、270℃、275℃的温度。挤出机的出口直接与喷丝头连接。将组合物从挤出机的出口送入用于纺丝的喷丝头中。用于纺丝的喷丝头的温度为255℃、喷丝头的孔径为0.6mm,且卷起速度为4000m/min。制备实施例4-9的纤维。

[0118] 所得纤维具有下表4所示性能。

[0119] 表4

[0120]

| 实施例 No. 的纤维试样 | 拉伸以前的线 密度(分特) | 拉伸 比 | 最终密 度 | 拉伸强度 (cN/分特) | 伸长率(%) |
|------------------|------------------|---------|----------|-----------------|--------|
| 4 | 0.75 | 1.25 | 0.59 | 2.9 | 15.3 |
| 5 | 0.8 | 1.2 | 0.66 | 2.7 | 18.5 |
| 6 | 0.85 | 1.1 | 0.77 | 2.6 | 25.3 |
| 7 | 0.77 | 1.2 | 0.65 | 3.1 | 21.3 |
| 8 | 0.82 | 1.2 | 0.68 | 3.2 | 17.4 |
| 9 | 0.75 | 1.1 | 0.625 | 3.0 | 23.2 |

[0121] 在此将以上参考的各文件通过引用并入本发明。

[0122] 除实施例中外,或者另外明确说明,在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。

[0123] 应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0124] 本发明在范围方面不受本文所述具体实施方案和实施例限制。实际上,除本文所述那些,本发明的各个改进会由本领域技术人员从先前的说明中获悉。这类改进意欲属于所附权利要求书的范围内。