

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200480023071.8

[51] Int. Cl.

C08J 3/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404591C

[22] 申请日 2004.8.11

[21] 申请号 200480023071.8

[30] 优先权

[32] 2003.8.13 [33] US [31] 60/494,684

[86] 国际申请 PCT/US2004/025996 2004.8.11

[87] 国际公布 WO2005/019311 英 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.13

[73] 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R. F. 费希尔

S. A. 梅斯特马谢尔

[56] 参考文献

CN1276395 A 2000.12.13

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

有效制备高增塑的聚酰胺掺混物的方法

[57] 摘要

一种制备含添加剂如增韧剂、增强剂和/或填料的增塑的聚酰胺掺混物的方法。采用本发明方法可以制备含添加剂的高平均分子量的增塑掺混物。由本发明方法制备的掺混物可以制造管子和管道。

1. 一种制备增塑的聚酰胺掺混物的方法，该方法包括以下步骤：
 - (a) 在增塑剂存在下聚合单体，以制得组分(A)增塑的聚酰胺颗粒，
 - (b) 将聚酰胺与一种或多种添加剂熔融混合，以制得组分(B)熔融混合了一种或多种添加剂的聚酰胺颗粒，
 - (c) 将组分(A)增塑的聚酰胺颗粒与组分(B)熔融混合了一种或多种添加剂的聚酰胺颗粒进行方粒料混合。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述添加剂是增韧剂、增强剂或填料。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，采用 ASTM 2857 在间甲酚中测定时，所述增塑的聚酰胺的特性粘度为 1.4-1.8。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述增塑剂是磺酰胺。
5. 一种制品，所述制品由权利要求 1 所述的增塑的聚酰胺掺混物制造。
6. 如权利要求 5 所述的制品，所述制品为管道或管子形式。

有效制备高增塑的聚酰胺掺混物的方法

相关申请的交叉参考

本发明申请要求 2003 年 8 月 13 日提交的美国临时申请 No. 60/494,684 的权益。

发明领域

本发明涉及一种制备含另外的添加剂如增韧剂和/或填料的高增塑的聚酰胺掺混物的方法。

发明背景

众所周知，增韧剂，例如韧接枝橡胶或离子聚合物可用来提高聚酰胺的韧性；参见例如美国专利 4,174,358 和 3,845,163。还已知，增塑剂可加到聚酰胺掺混物中，来降低其劲度。N-丁基苯磺酰胺(下面称作 BBSA)已知是对聚酰胺的一种有效增塑剂；参见例如 Kohan, M. I. Ed. Nylon Plastics Handbook, Hanser: Munich, 1995; 第 365 页。增塑并增韧的聚酰胺组合物如 ZYTEL® 350PHS2 NC010(E. I. du Pont de Nemours 制备)已经生产了许多年。这种树脂例如可用作电缆的护套。然而，虽然可由这种材料制造管子(pipe)和管道(tubing)，但希望有易得到的树脂用来制造低弯曲模量的含聚酰胺的管和管道，使这种管和管道具有大的挠性。

一种降低弯曲模量的方法是在聚酰胺组合物中引入较大量的增塑剂。热塑性聚酰胺是固体，能通过以下方式以分子水平与其它材料最有效地掺混，即在合适的熔融-加工设备如挤出机中熔融聚酰胺，在熔融的聚酰胺中加入另外材料并充分混合形成的掺混物。当掺混物冷却时，另外的材料能均匀分散在整个聚酰胺中。由于熔融-处理聚酰胺需要高温，聚酰胺中必须加入大量挥发性材料时这种方法无效，因为挥发性材料的大部分在通过挤出机的大气压或真空出口部分时失去。这就需要在挤出机中加入大大过量的挥发性材料来弥补这些损失，因而增加该方法的费用以及复杂性。

增塑的聚酰胺组合物通常可采用在挤出机中使聚酰胺和其它需要的成分与增

塑剂混合来制备。但是，由于聚酰胺增塑剂在混合聚酰胺所需的温度下其挥发性通常大于聚酰胺，采用这种方法很难加入大量的增塑剂。例如，聚酰胺 6,12 是一种相对低熔化的聚酰胺，熔点约为 214℃，BBSA 的沸点为 340℃。因为需要在明显高于聚合物的熔点温度混合这些聚合物，聚酰胺 6,12 在 BBSA 明显具有一定蒸汽压的温度下混合，引入到挤出机中的 BBSA 的大部分在混合期间通过出口部分损失，不能或很难达到高的 BBSA 加入量。其它高熔点的聚酰胺在甚至更高温度下混合并且也发生相应较高的增塑剂损失。增塑剂可以在聚合过程中加到聚酰胺中，但并不实际可行，某些情况下可以在聚合反应期间加入添加剂如增韧剂或纤维或填料。

可以利用高分子量低挥发性的增塑剂，但这种增塑剂不如 BBSA 有效，需要更高的加入量。这会对其它性能如拉伸强度产生不利作用。此外，常要求增塑的聚酰胺树脂组合物的聚酰胺组分具有高的平均分子量，并因此是高的熔体和溶液粘度。这种组合物常用于挤出方法，形成要求高熔体粘度情况的管子、管道、片材等。然而，当高分子量的聚酰胺通过一个挤出机或被熔融加工掺入到其它所需成分时，这些聚酰胺的分子量常常下降，特别在聚酰胺、其它成分、或挤出机或其它熔融加工设备中存在水分的情况。因此需要一种能制备还含添加剂的高平均分子量的高度增塑的聚酰胺。至今还不了解有这样的方法，尽管是长期以来所期望的，但由于在有效采用常规方法试图在聚酰胺中加入添加剂和增塑剂时所遇到的困难，还不能从工业规模获得含添加剂如增韧剂、增强剂和填料的高度增塑的高平均分子量的聚酰胺。在加入增塑剂和添加剂时还需要保持高平均分子量的聚酰胺的分子量时，这些困难尤其尖锐。

本发明的一个目的是提供一种有效制备含添加剂的高度增塑的聚酰胺组合物的方法。本发明的特征是制备含添加剂如增韧剂和填料的高度增塑的组合物。本发明的优点在于能制备含添加剂的高度增塑的聚酰胺组合物，其中聚酰胺具有高的平均分子量。

发明概述

本文公开并要求一种制备增塑的聚酰胺掺混物的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在增塑剂存在下聚合单体，制得增塑的聚酰胺的颗粒，
- (b) 熔融混合聚酰胺与一种或多种添加剂，制得颗粒，
- (c) 将增塑的聚酰胺的颗粒与熔融混合了一种或多种添加剂的聚酰胺颗粒方

粒料混合(cube-blending)。

所用添加剂包括增韧剂、填料和增强剂。本发明制得的聚酰胺掺混物可成形为制品如管道和管子。

发明详述

本发明方法包括以下步骤：在聚酰胺增塑剂存在下合成聚酰胺，制得组分(A)；熔融混合聚酰胺与一种或多种添加剂，制得组分(B)；方粒料混合组分(A)和(B)，制得方粒料掺混物(C)。所用添加剂是能通过熔融加工而均匀分散在整个聚酰胺树脂组合物中的物质。添加剂的例子包括能通过反应挤出而任选接枝到聚酰胺的增韧剂和填料，以及增强剂如无机填料和纤维。

本发明的组分(A)是含增塑剂的聚酰胺。组分(A)可通过在增塑剂存在下合成聚酰胺制备，因此能确保增塑剂均匀分散在整个聚酰胺中。组分(A)的聚酰胺可通过二羧酸或二羧酸衍生物的单体与二胺单体缩聚、氨基酸单体的缩聚、内酰胺单体的聚合或上述的组合来制备。二羧酸衍生物可包括二酯、酸酯、酰胺和酰卤。

可以使用脂族、脂环族和芳族二羧酸以及它们的衍生物。优选有 4-16 个碳原子的脂族二酸。适当二羧酸或二羧酸衍生物的例子包括己二酸、壬二酸、癸二酸(sebacic acid)、癸二酸(decanedioic acid)、十二烷二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和它们的衍生物。可以使用脂族、脂环族和芳族二胺。优选有 4-16 个碳原子的脂族二胺。合适二胺的例子是己二胺、2-甲基五亚甲基二胺、十二烷二胺、间-苯二甲胺、对-苯二甲胺和二(对-氨基环己基)甲烷。合适内酰胺的例子包括己内酰胺和月桂内酰胺。合适的氨基酸的例子包括 6-氨基己酸、7-氨基庚酸和 11-氨基癸酸。可以使用单体混合物来制备组分(A)的聚酰胺。优选用来制备组分(A)的单体包括己内酰胺；己二胺和己二酸；己二胺和十二烷二酸；11-氨基十一烷二酸；月桂内酰胺。

优选的增塑剂能与组分(A)中所用的聚酰胺混溶。适用于本发明的增塑剂的例子包括磺酰胺，包括 N-烷基苯磺酰胺和甲苯磺酰胺。合适的例子包括 N-丁基苯磺酰胺、N-(2-羟丙基)苯磺酰胺、N-乙基-邻-甲苯磺酰胺、N-乙基-对-甲苯磺酰胺、邻-甲苯磺酰胺、对-甲苯磺酰胺。优选 N-丁基苯磺酰胺。

组分(A)中的聚酰胺可采用本领域技术人员已知的任何方法如在高压釜内或采用连续方法制备。参见例如，Kohan, M. I. Ed. Nylon Plastics Handbook, Hanser:

Munich, 1995; 第 13-32 页。当制备组分(A)时，聚酰胺单体(即二羧酸或二羧酸衍

生物和二胺和/或内酰胺和/或氨基羧酸) 在聚合之前与一种或多种增塑剂混合。在聚合物混合物中还可任选加入另外的添加剂, 如润滑剂、消泡剂、封端剂。完成聚合反应时, 形成的组分(A)是含聚酰胺以及均匀分散在其中的增塑剂的掺混物。从聚合反应器中取出组分(A), 如本领域技术人员所理解的, 通过例如强制熔融聚合物通过模头形成线状物料, 冷却后切成颗粒, 形成离散的自由流动的颗粒形式, 如小球、方粒料、珠料或薄片。增塑剂的量为组分(A)的约 10-30 重量%, 较好约 15-25 重量%。采用 ASTM 2857 在间甲酚中测定时, 组分(A)中聚酰胺的特性粘度(IV)较好约为 1.4-1.8。

本发明的组分(B)是一种含添加剂, 如一种或多种增韧剂、增强剂和填料的聚酰胺。可采用本领域技术人员已知的任何熔融混合方法, 如单螺杆或双螺杆挤出机, 掺混机、捏合机、Banbury 混合器等, 通过熔融掺混聚酰胺与一种或多种添加剂或改性剂, 制备组分(B)。优选双螺杆挤出机。如本领域技术人员所理解的, 组分(B)通过例如强制熔融聚合物通过模头形成线状物料, 冷却后切成颗粒, 形成离散的自由流动的颗粒形式, 如小球、方粒料、珠料或薄片。以组分(B)总重量为基准, 所述一种或多种添加剂较好约为 5-50 重量%, 更好约为 10-30 重量%。

合适的增韧剂的例子包括乙烯与丙烯酸和/或甲基丙烯酸的部分中和的共聚物(如以 Surlyn® 离聚物从 E. I. DuPont de Nemours and Co. 获得)和聚烯烃, 如聚乙烯、聚丙烯和乙烯/丙烯/二烯(EPDM)橡胶, 用相容性试剂如二羧酸、二羧酸酯和二酯, 和酐接枝。合适的相容性试剂包括马来酸酐、富马酸和马来酸。用相容性试剂接枝的增塑剂可用来与其它聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯和/或 EPDM 橡胶混合。也可以使用由含酸酐的共聚单体形成的聚烯烃。如本领域技术人员所赞同的, 用于聚酰胺的其它增韧剂也可用于本发明。

增强剂和填料包括玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、玻璃珠料、碎玻璃、无定形氧化硅、滑石、高岭土、钙硅石、云母、硅酸铝、碳酸镁撒粉的石英、长石、纳米复合物等。其中优选玻璃纤维。适用于本发明的玻璃纤维是通常用作对热塑性树脂和热固性树脂的增强剂的那些玻璃纤维。优选的玻璃纤维为由直径 3-20 微米的连续玻璃丝制成的玻璃粗纱、切断玻璃纤维丝束和玻璃丝形式。

组分(B)可任选包含另外的添加剂, 如热稳定剂、氧化稳定剂和/或光稳定剂; 润滑剂; 脱模剂; 阻燃剂等。氧化和热稳定剂的代表包括卤化物盐, 如, 钠、钾、锂与铜盐, 如氯化物、溴化物、碘化物; 位阻酚, 氢醌, 和它们的各种取代物以及它们的组合。代表性的紫外光稳定剂包括各种取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯

并三唑、二苯酮等。代表性的润滑剂和脱模剂包括硬脂酸、硬脂醇和硬脂酰胺。代表性的有机染料包括苯胺黑，而代表性的颜料包括二氧化钛、硫化镉、硒化镉、酞青染料、群青、炭黑等。阻燃剂可包含卤化有机化合物如十溴代联苯醚，卤化聚合物如聚(溴代苯乙烯)和溴化聚苯乙烯，焦磷酸三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、红磷等。

组分(A)和(B)通过翻滚、搅拌以固体形式混合，或在低于其中一个组分的熔点温度下均匀混合颗粒，形成方粒料掺混物(C)。方粒料掺混物(C)可以通过以下方法形成，在一个转鼓中翻转组分(A)和(B)，在轨道或双锥体掺混机内混合，通过独立的失重进料器将它们输入一个共用容器，以及本领域技术人员已知的其它方法。组分(A)和(B)的颗粒的粒度和形状相似为宜，避免方粒料(C)中的组分分离。

方粒料掺混物(C)还可以熔融加工形成制品。合适的熔融加工方法的例子包括挤出、吹塑、注塑吹塑和注塑。形成的制品的例子包括管子、管道、薄膜和片材。采用 ASTM 2857 在间甲酚中测定，制品的特性粘度较好约为 1.20-1.60，更好约为 1.35-1.55。

实施例

实施例 1

以间歇高压釜的聚合反应方法制备组分(A)。由己二胺和十二烷二酸制备聚酰胺 6,12 盐的水溶液，该溶液 pH 约为 7.6，盐浓度为 45%，将该盐溶液(2571 kg)投入一蒸发器。在位于蒸发器中的该溶液中加入含 10 重量%消泡剂(250 g)、己二胺(4000 g)和 N-丁基苯磺酰胺(222 kg)的水溶液，温度升至 134℃并使压力上述升到 35 磅/平方英寸进行浓缩。然后，将浓缩的溶液与 82 g 的 76%磷酸溶液一起投入到高压釜中。加热溶液同时使压力上升到 265 磅/平方英寸。排出蒸汽，继续加热，直到该批料温度达到 255℃。然后慢慢降低压力至 18.9 磅/平方英寸，同时批料温度保持在 235℃。然后压力下降到 3 磅/平方英寸，同时批料温度上升到 264℃，并保持该温度和压力 30 分钟。最后，将聚合物熔体挤出成线料，冷却、切成小球，在氮气中于 160℃干燥。

组分(B)由熔融混合酞官能化的 EPDM 增韧剂(FUSABOND® N MF521 D，从 E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, 德国获得)与聚酰胺 6,12(ZYTEL® 158 NC010，也从 E. I. DuPont de Nemours & Co.获得)和热和氧化稳定剂 Chimassorb 944F、Irgafos 168、Irganox 1098 和 Tinuvin 234(都能从 Ciba

Specialty Chemicals, Tarrytown, 纽约获得)来制备。

聚酰胺 6,12 (59.2 kg)、Chimassorb 944F (1287 g)、Irgafos 168 (1693.9 g), Irganox 1098 (1693.9 g)和 Tinuvin 234 (2096.4 g)以干组分在一转鼓中翻转充分混合在一起。用失重进料器,以 65.48 磅/小时速度,将该混合物输入十筒 57 mm Werner & Pfleiderer 双螺杆挤出机的后筒体中。用另一个失重进料器以 25.27 磅/分钟速度在后筒体中还加入酞官能化的 EPDM 增韧剂。用失重进料器和侧面进料器,以 58.8 磅/分钟速度,在从挤出机后面的第六个筒体中加入聚酰胺 6,12。挤出机以 250rpm 螺杆转速操作,在第 9 筒体上施加约 0.47-0.51 巴真空。该筒体温度设定在约 240℃,模头温度设定在约 250℃。挤出阶段熔体温度为 280-285℃。从挤出机挤出的聚合物线料在水中骤冷后输入一个切料机中。将热的小球收集在用氮气连续吹扫的容器内,避免从空气中吸收水分。

组分(A)的小球(5.9 kg)和组分(B) 的小球(3.2 kg)在一个转鼓中混合,并通过在该转鼓中室温下翻转进行方粒料掺混。根据需要通过干燥或加入额外的水,控制制成的方粒料掺混物的小球水分至 0.1-0.2 重量%。按照 ISO 方法,在一个注塑机中由该方粒料掺混物成形出测试棒。

采用 ISO 的方法,成形的棒以其成形的干态进行测试。采用 ASTM 2857,在间甲酚中测定特性粘度。数据列于下面表 1。

表 1

	实施例 1
断裂时伸长(%)	281
挠性模量(MPa)	753
缺口 Izod 冲击(0℃)	19.5
缺口 Izod 冲击(23℃)	40.7
拉伸强度(MPa)	52.1
在间甲酚中的特性粘度	1.539