



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108602227 B

(45) 授权公告日 2021.07.30

(21) 申请号 201680070485.9

(22) 申请日 2016.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108602227 A

(43) 申请公布日 2018.09.28

(30) 优先权数据  
62/261,392 2015.12.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/063916 2016.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/095772 EN 2017.06.08

(73) 专利权人 奥升德功能材料运营有限责任公司  
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 J·E·波尔克 C·E·施维尔  
A·森 C·A·特拉斯克  
C·尤尊皮纳尔 C·H·王  
J·M·扎布希克

(74) 专利代理机构 深圳市百瑞专利商标事务所  
(普通合伙) 44240

代理人 金辉

(51) Int.Cl.  
B29C 48/00 (2019.01)  
B29C 48/64 (2019.01)  
C08G 69/00 (2006.01)  
C08G 69/14 (2006.01)

(56) 对比文件  
WO 2015156363 A1, 2015.10.15  
WO 2015156363 A1, 2015.10.15  
US 5543495 A, 1996.08.06  
US 3040005 A, 1962.06.19  
US 4760129 A, 1988.07.26  
US 2002019471 A1, 2002.02.14  
JP S5662123 A, 1981.05.27  
CN 101827961 A, 2010.09.08  
US 3343363 A, 1967.09.26  
US 5683808 A, 1997.11.04  
CN 1181767 A, 1998.05.13  
CN 101675093 A, 2010.03.17

审查员 何玉玲

权利要求书4页 说明书17页 附图5页

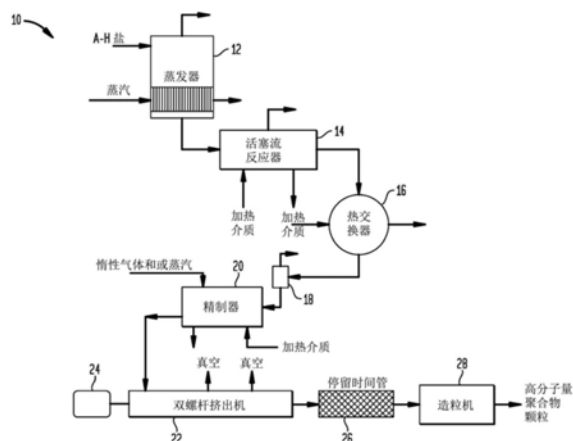
### (54) 发明名称

具有均匀的RV和低凝胶含量的高分子量聚酰胺和共聚酰胺及其制造方法

### (57) 摘要

公开了具有高分子量、优异颜色和低凝胶含量的可定制聚酰胺聚合物,特别是尼龙66、尼龙6和共聚酰胺。具体而言,公开了高分子量聚酰胺聚合物,其具有在90%浓度的甲酸溶液中测量的大于50的相对粘度、小于1.0的标准偏差的均匀粘度、由大于10微米的不溶物测量的不大于50ppm的凝胶含量,以及通过用光学控制系统(OCS)测量的小于百万分之2,000(ppm)的光学缺陷量。聚合物可以制成单丝或复丝纱线。还公开了在聚合物工艺的第二步骤或后缩合步骤中在

不存在蒸汽或其他气体的情况下使用内联的真空精制技术生产聚合物的方法。



1. 制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 包括:

(a) 提供包含具有第一精确相对粘度的第一聚酰胺聚合物的第一聚酰胺聚合物熔体;

(b) 将第一聚酰胺聚合物熔体加入双螺杆挤出机;

(c) 在双螺杆挤出机中在真空中在缺乏添加的蒸汽或气体下熔融处理第一聚酰胺聚合物熔体以从其中除去蒸汽和其它挥发物, 停留时间少于30秒, 由此增加聚合物熔体的分子量以提供第二聚酰胺聚合物熔体, 其包含第二精确相对粘度的第二聚酰胺聚合物,

所述第二聚酰胺聚合物的特征为: (i) 在90%浓度甲酸中测量的RV标准偏差小于或等于1.25的大于60的精确相对粘度; 或 (ii) 通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量参数; 以及通过在50微米分辨率扫描测量的小于2000ppm的平均光学缺陷水平;

(d) 回收产品聚酰胺聚合物, 其特征在于: (i) 在90%浓度甲酸中测量的RV标准偏差小于或等于1.25的大于60的精确相对粘度; 或 (ii) 通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量参数; 以及通过在50微米分辨率扫描测量的小于2000ppm的平均光学缺陷水平。

2. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 其特征在于: 聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在280℃~350℃的温度范围内进行熔融处理。

3. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 其特征在于: 聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在285℃~305℃的温度范围内进行熔融处理。

4. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 其特征在于: 聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在600mmHg~725mmHg的真空范围内进行熔融处理。

5. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 其特征在于: 聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在650mmHg~725mmHg的真空范围内进行熔融处理。

6. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 其特征在于: 聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在少于30秒的挤出机的停留时间内进行熔融处理。

7. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 其特征在于: 聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在少于20秒的挤出机的停留时间内进行熔融处理。

8. 根据权利要求1所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法, 还包括将第二聚酰胺聚合物熔体加入到停留时间驻留容器中以及在停留时间驻留容器中熔融处理第二聚酰胺聚合物熔体以提供第三聚酰胺聚合物熔体, 其包含第三聚酰胺聚合物, 第三聚酰胺聚合物的第三精确相对粘度高于第二聚酰胺聚合物的第二精确相对粘度, 所述第三聚酰胺聚合物的特征在于: (i) 在90%浓度甲酸中测量的RV标准偏差小于或等于1.25的大于60的精确相对粘度; 或 (ii) 通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量参数; 以及通过在50微米分辨率扫描测量的小于

2000ppm的平均光学缺陷水平。

9. 根据权利要求8所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在280℃~350℃的温度范围内进行熔融处理。

10. 根据权利要求8所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在285℃~305℃的温度范围内进行熔融处理。

11. 根据权利要求8所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在30秒~5分钟的停留时间驻留容器的停留时间内进行熔融处理。

12. 根据权利要求8所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在至少1分钟的停留时间驻留容器的停留时间内进行熔融处理。

13. 根据权利要求8所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在1.5~3分钟的停留时间驻留容器的停留时间内进行熔融处理。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:所述高分子量聚酰胺聚合物是尼龙6,6聚合物。

15. 制造聚酰胺聚合物的方法,包括:

(a) 提供包含具有第一精确相对粘度的第一聚酰胺聚合物的第一聚酰胺聚合物熔体;

(b) 将第一聚酰胺聚合物熔体加入双螺杆挤出机;

(c) 在双螺杆挤出机中在真空中熔融处理第一聚酰胺聚合物熔体,以从其中除去蒸汽和其它挥发物,由此增加聚合物熔体的分子量以提供第二聚酰胺聚合物熔体,其包含大于第一精确相对粘度的第二精确相对粘度的第二聚酰胺聚合物;

(d) 将第二聚酰胺聚合物熔体加入到停留时间驻留容器中,并在停留时间驻留容器中熔融处理第二聚酰胺聚合物熔体,以提供第三聚酰胺聚合物熔体,其包含第三聚酰胺聚合物,第三聚酰胺聚合物的第三精确相对粘度高于第二聚酰胺聚合物的第二精确相对粘度;以及

(e) 在停留时间驻留容器中处理后回收产品聚酰胺聚合物,其中回收的聚酰胺聚合物的特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度大于60,并且其中精确相对粘度具有小于或等于1.25的RV标准偏差。

16. 根据权利要求15所述的制造聚酰胺聚合物的方法,其特征在于:所述聚酰胺聚合物为尼龙6,6聚合物。

17. 根据权利要求1或16所述的方法制备的高分子量尼龙6,6聚合物,其中所述尼龙6,6聚合物的特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度大于60,其中精确相对粘度具有小于或等于1.25的RV标准偏差。

18. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度大于70。

19. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测

量的精确相对粘度大于90。

20. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度为从60~200的范围。

21. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度为从75~100的范围。

22. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度为从80~97.5的范围。

23. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:精确相对粘度具有小于1.0的RV标准偏差。

24. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:精确相对粘度具有小于0.9的RV标准偏差。

25. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:精确相对粘度具有从0.5~1.25的RV标准偏差。

26. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其制成具有如下特征的复丝纱线:韧度大于9.0g/d、伸长率大于18%,以及每20磅线筒断丝少于2。

27. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其制成具有如下特征的复丝纱线:韧度大于9.0g/d、伸长率大于18%,以及每20磅线筒断丝少于1。

28. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:所述纱线结合到以下中的一种或多种:轮胎、安全气囊、安全带和工业织物。

29. 根据权利要求17所述的尼龙6,6聚合物,其中所述尼龙6,6聚合物的特征还在于:

通过在25℃下在90%甲酸中以大于10微米的不溶物的百万分数测量的凝胶含量参数小于50ppm;以及

通过在50微米分辨率对颗粒进行光学扫描测量的平均光学缺陷水平小于2,000ppm。

30. 根据权利要求29所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:尼龙6,6聚合物还展示小于40ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

31. 根据权利要求29所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:尼龙6,6聚合物还展示小于25ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

32. 根据权利要求29所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:尼龙6,6聚合物还展示从1ppm~10ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

33. 根据权利要求29所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:尼龙6,6聚合物还展示小于10ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

34. 根据权利要求29所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:尼龙6,6聚合物还展示不大于1000ppm的平均光学缺陷水平,其通过在50微米分辨率对颗粒进行扫描测量。

35. 根据权利要求29所述的尼龙6,6聚合物,其特征在于:尼龙6,6聚合物还展示不大于500ppm的平均光学缺陷水平,其通过在50微米分辨率对颗粒进行扫描测量。

36. 根据权利要求1或16所述的方法制备的高分子量尼龙6,6聚合物,其中所述尼龙6,6聚合物的特征在于:

在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度大于60,其中精确相对粘度具有0.5~1.25的RV标准偏差;以及

通过在25℃下在90%甲酸中以大于10微米的不溶物的百万分数测量的凝胶含量参数小于50ppm。

## 具有均匀的RV和低凝胶含量的高分子量聚酰胺和共聚酰胺及其制造方法

[0001] 对优先权的要求

[0002] 本专利申请基于2015年12月1号递交的序列号为62/261,392、标题为“High Molecular Weight Polyamides and CoPolyamides with Low GelContent and Low Impurities”的美国临时申请,本文要求其优先权而其公开通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及可定制的高分子量聚酰胺,包括尼龙66、尼龙6和共聚酰胺,以及具有均匀的RV和低凝胶含量的其他聚酰胺。所得到的聚合物适合于纤维和薄膜形成的多种应用,特别是纤维纺丝。

### 背景技术

[0004] 一般来说,连续的聚酰胺生产,特别是尼龙6(也称为N6(聚己酰胺)和尼龙6,6、N66或己二酰己二胺)聚合过程涉及庞大和密集的多容器基础设施,以达到最终所需要的相对粘度(RV)。这是由于需要蒸发掉大量的溶液水以及在当前实施的催化和/或非催化体系下的聚合动力学所需要的长期停留时间。

[0005] 本发明的目的是能够产生具有均匀的RV和低凝胶含量的可定制的尼龙6、尼龙66聚合物或共聚物。另外的目的是通过减少聚合物停留时间以及由此而来的聚合物降解来简化连续的N6和N66聚合工艺。所得到的聚合物用来制造用于注塑、薄膜和纤维工业的N6或N66聚合物。

[0006] 对于聚酰胺(特别是尼龙聚合物和纯的和化合的产物)的连续生产,本发明通过使用挤出机和真空技术来同时增加来自直接进料的聚合物熔体流的分子量(MW)和化合物添加剂,解决了低停留时间工艺的需要。

[0007] 相关技术的描述

[0008] 很多参考文献描述了从用于生产聚合物和制品的材料和过程形成的聚酰胺、共聚酰胺、纤维和薄膜。以下是相关技术的简略概要。

[0009] 授予Glenn Alan Schwinn等人的US 6,235,390公开了具有甲酸的聚酰胺长丝,相对粘度为至少140,韧性在4.5~7范围内,用于造纸机械毛布和其他人造棉应用。虽然该专利公开了改善的相对粘度,但是得到的单丝的韧性范围表明聚酰胺长丝的强度较低。

[0010] 授予Swu-Chen Shen等人的US 8,211,340公开了使用熔融挤出技术生产类方形横截面聚酰胺长丝的工艺,用于无涂覆的安全气囊纤维织物。所得到的聚酰胺长丝具有据报道的范围为7.5~9.5g/旦尼尔的韧性和18~30%的断裂伸长。

[0011] 授予Tsuji Yasuhito等人的US 7,381,788公开了连续生产具有低标准偏差的相对粘度的聚酰胺聚合物的方法。这也阐述在了本申请的表1中。

[0012] 授予Yuo的US 5,298,598、US 5,298,597、US 5,298,594、US 5,290,747、US 5,264,541、US 5,264,406、US 5,260,246,其每一个均公开了包含聚酰胺和碱金属次磷酸盐

化合物的反应挤出工艺。

[0013] 授予Royer的US6,900,267公开了结合至少一种聚合物、低聚物或其组合物的反应挤出工艺,以及在挤出机中包含流体的二氧化碳。

[0014] 授予Auda的US 5,651,927公开了挤出机,经由该挤出机多个顺序化学反应可在多反应区域内实施。

[0015] 授予Illing的US 5,169,582公开了制造己内酰胺的方法,通过将物料加料到设于高温和高真空的挤出机以获得所需要程度的聚合。

[0016] 授予Burlet的US 5,102,594公开了使用排气挤出机来制造热塑性聚合物的工艺。

[0017] 授予Wobbe的US 4,902,455公开了用于在宽粘性范围内脱气热塑性熔物的方法,使用包括多个顺序脱气段的脱气挤出机。

[0018] 授予Doerfel的US 3,657,195公开了在自清洁螺杆挤出机反应器中通过连续进一步缩合低分子量尼龙6,6来制造高分子量尼龙6,6的工艺。该挤出机在升高的温度和压力下包括至少一个脱气孔。

[0019] 授予Haering的US 4,760,129公开了使用挤出机和注入具有1-4分钟停留时间的蒸气或气体制备高粘性的己二酰己二胺(尼龙6,6)的工艺。

[0020] 授予Taylor等人的US 5,079,307公开了从羧基终止的聚酰胺预聚物使用双螺杆挤出机和催化剂辅助聚合而生产高分子量聚酰胺。

[0021] 授予Anolick等人的US 5,543,495公开了在气体下使用双挤出机,用催化剂、活化剂和数秒至数分钟的停留时间增加聚酰胺和其他缩合聚合物的分子量的工艺。

[0022] 授予Earl Blaine Adams等人的US5,683,808公开了至少60的甲酸相对粘度,大于10g/旦尼尔(gpd)的韧性,小于0.1gpd的尾端标准偏差以及小于15%的在177℃下的热风收缩的聚酰胺单丝。通过注射低压或加热的蒸汽而挤出聚酰胺单丝,其可污染聚酰胺长丝并进一步降低整体拉伸强度。

[0023] 授予Max Kurt等人的US5,707,733公开了与标准聚酰胺单丝(PA 66)相比,具有改善的起始模量、强度、LASE和湿松弛的尼龙6,6单丝。该专利还公开了尼龙6,6单丝具有小于25%的断裂伸长。

[0024] 仍存在对于具有用于特殊最终用途所需性质(即高分子量、分子量的高度均匀性、低凝胶含量)的可定制的聚合物,以及以高于该领域目前已知的效率生产聚酰胺的工艺的需要。

## 发明内容

[0025] 本发明涉及具有基本不含凝胶的粘度均匀的高分子量聚酰胺,其中相对粘度(RV)范围为约50或约200。目的是生产可定制的、最小至基本上不含凝胶均匀聚酰胺聚合物。基本不含凝胶的高分子量聚合物(主要是尼龙6和尼龙6,6聚合物及其随机共聚物)优选包括优选大于50RV的粘度、标准偏差小于1.0的均匀粘度(RV)、由大于10微米的不溶物测量的小于百万分之50(ppm)的凝胶含量,以及由光学控制系统(OCS)扫描技术测量的小于百万分之2000(ppm)的光学缺陷含量。所得聚合物可以是热稳定的并形成纤维(单丝或复丝)。

[0026] 与现有产品相比,本发明的聚酰胺在RV均匀性、凝胶含量、光学外观和纤维纺丝性能方面具有意想不到的优越性能。此外,本发明的聚合物在纺成纤维时表现出意想不到的

低包装压力升高,导致更长的包装寿命,例如大于10天,优选大于15天。该聚合物的应用包括转化为具有以下性质的单丝或复丝纤维(纱线):韧度大于9.0克/旦尼尔(g/d)、伸长率大于18%、每20磅线筒断丝少于2。

[0027] 本发明的另一方面涉及聚酰胺的熔体聚合工艺,其描述了在不存在加入蒸汽或气体、在加热的排气式真空工艺挤出机中、存在活性磷基聚酰胺化催化剂的情况下,将N66转化为高分子量聚合物。

[0028] 尽管对于聚酰胺,特别是尼龙66、尼龙6及其共聚酰胺描述了本发明,但是本发明可以应用于从脂肪族聚酰胺(通常为N6和N66或其他脂肪族尼龙)到具有芳族组分的聚酰胺(例如对苯二胺和对苯二甲酸),再到共聚物(例如具有2-甲基戊二胺和3,5-二羧基苯磺酸(或其磺酸钠盐形式的硫代间苯二甲酸)的己二酸)。

[0029] 本领域尚未见到具有如本文所述的如此高水平的RV均匀性和低水平的凝胶的、具有可调节精确RV的生产聚合物的工艺。

[0030] 通常,在没有光学显微镜的情况下,凝胶体在聚合物中不可见。还需要一种方法来增强聚合物和凝胶之间的对比度,例如使用广谱紫外(UV)或近紫外(UV)光进行荧光激发。US 4,760,129(1988,转让给Werner和Pfleiderer)公开了高粘度(RV等于或大于4)高分子量( $M_n=34000$ ,  $M_w=2.1$ )尼龙6,6聚合物在后缩聚反应中使用加入的过热蒸汽的生产。数据根据所得聚合物中存在或不存在报告凝胶。除假定的视觉观察测试外,没有关于凝胶或杂质含量测量的详细信息。现在已知,对于人眼可见的凝胶,在聚合物中的凝胶含量非常高。成人可以辨别的最小尺寸约为30微米左右。因此,尽管可以通过US' 129的方法实现高分子量,但并未提出如本文所定义的低凝胶聚合物。

[0031] 本发明的优点是在后缩合阶段中不存在添加的蒸汽或气体下可能的低停留时间(数秒与数分钟和数小时相对),在此期间从预聚合物或合适的材料开始完成N66的聚合。显著工艺简化的可能性以及通过反应挤出快速完成N66的部分和/或完全聚酰胺化的能力为许多其他工艺简化提供了机会,诸如连续地内联地(即在相同的工艺步骤中)聚合化合物和共混聚合物的能力。

[0032] 通过施加真空从工艺中除去挥发性组分提高了聚合物质量并降低了在类似成型,薄膜和纤维生产的应用中的凝胶化和产气的倾向。本发明的工艺还将降低不期望的副反应如交联的倾向,因为不存在挥发性有机化合物且工艺停留时间显著降低。具有减少的停留时间的本发明工艺减少了所得聚合物中的凝胶形成。

[0033] 狭窄的停留时间分布以及“缩减或缩短”停留时间是两个不同的概念。尽管在此讨论了短停留时间,但狭窄的停留时间也适用于本发明。狭窄的停留时间的分布曲线变窄(或收紧)并有助于凝胶形成的改善(或凝胶形成的缺乏)。具体而言,高停留时间的长拖尾导致凝胶化,并且即使平均停留时间短,也可能具有长拖尾。众所周知,双螺杆挤出机具有狭窄的停留时间分布,因为它具有全面扫除的表面以排除任何死区。

[0034] 与常规的SSP(固态聚合)工艺不同,本发明的系统紧凑、简单,并且不需要库存用于生产高RV材料的低RV材料。该系统的另一个优点是真空组件可去除降低交联和凝胶形成的倾向的挥发物和其他杂质,从而提高聚合物质量。

[0035] 此外,本发明将导致诸如纤维纺丝、模塑和薄膜生产的操作中的性能改进,因为在再挤出时反应的挥发性物质不存在并因此不能反应。



## 附图说明

[0036] 附图示出了本发明的潜在应用,并且代表了示例性实施例,并且并不旨在限制本发明,如本文另外所描述的。

[0037] 图1示出了具有真空能力的本发明优选聚合体系的实施例。

[0038] 图2示出了具有高库存的常规高分子量固态精制工艺。

[0039] 图3A~3D示出了与尼龙66纤维中的断丝相关的凝胶体。

[0040] 图4是示出由本发明优选工艺制造的标称RV为85的聚合物的RV分布的直方图。

[0041] 图5是示出利用图2的设备通过SSP工艺制造的标称RV为85的聚合物的RV分布的直方图。

## 具体实施方式

[0042] 下面仅出于说明的目的结合附图详细描述本发明。本文使用的术语被赋予其与以下阐述的定义相一致的普通含义。例如,真空度以0℃时的毫米汞柱表示。

[0043] 如说明书和权利要求中所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数指代。例如,术语“一个制品”可以包括多个制品,除非上下文另有明确说明。

[0044] “基本上由……组成”等术语是指所列举的组分,并排除会显著改变组合物或制品的基本特征和新颖特征的其他成分。除非另有说明或者显而易见,当组合物或制品包含90重量%或更多的所列举或列出的组分时,组合物或制品基本上由所列举或列出的组分组成。也就是说,术语排除了超过10%未列举的组分。本发明的任何聚合的组合物可以基本上由所列举的组分组成。

[0045] 如本文所使用的,“聚酰胺”、“共聚酰胺”等术语是指含有聚酰胺的组合物。示例性的聚酰胺和聚酰胺组合物描述于Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 18, pp. 328-371 (Wiley 1982), 其公开内容通过引用并入本文。简言之,聚酰胺是含有重复酰胺基团作为主要聚合物链的不可缺少的部分的产品。线性聚酰胺是特别感兴趣的,并且可以由本领域公知的双官能单体的缩合形成。聚酰胺通常称为尼龙。具体的聚合物和共聚物以及它们的制备见以下专利:授予Haering等人的标题为“Process for Preparing Highly Viscous Polyhexamethylene adipamide”的美国专利第4,760,129号;授予Toki等人的标题为“Process for Production of Polyamides, Polyamides Produced by the Process and Polyamide Film or Sheet”的美国专利号第5,504,185号;授予Anolick等人的标题为“Process for Increasing the Molecular Weight of Polyamides and Other Condensation Polymers”的美国专利第5,543,495号;授予Dujari等人的标题为“Linear Very High Molecular Weight Polyamides and Process for Producing them”的美国专利第5,698,658号;授予Marks等的标题为“Method for Manufacturing Poly (Hexamethylene Adipamide) from Monomethyl adipate and Hexamethylenediamine”的美国专利第6,011,134号;授予Wiltzer等人的标题为“Process and Device for the Standard Continuous Production of Polyamides”的美国专利第6,136,947号;授予Bush等人的标题为“Continuous Polyamidation Process”的美国专利第6,169,162号;授予Zahr等人的标题为“Polyamide Chain Extension Process and Related Polyamide

Product”，授予Tanaka等人.的标题为“Production Method of Polyamide”的美国专利第7,138,482号；授予Tsujii等人的标题为“Method for Continuous Production of Polyamide”的美国专利第7,381,788号；以及授予Thierry等人的标题为“Continuous Production of Polyamides”的美国专利第8,759,475号。

[0046] 除非另有说明，百分比、百万分之 (ppm) 等是指基于组合物重量的重量百分比或重量份数。

[0047] 除非另有说明，工艺温度指的是挤出机的设定点。

[0048] 本领域普通技术人员将会理解，附图中的元件是为了简单和清楚而示出的，并且不一定按比例绘制。例如，附图中的一些元件的尺寸可能相对于其他元件被夸大，以便促进对本发明的理解。

[0049] 存在前述申请中描述的附加组件，其可能没有在所描述的附图中的一个上描绘。如果描述了这样一个组件，但没有在附图中描述，那么不应将这样的附图的缺失视为从说明书中省略了这种设计。

[0050] 本发明的聚合物可以制成单丝或复丝。本发明的聚合物可以制成吹塑薄膜和流延薄膜。聚合物也可制成或用作无凝胶的片材挤出，用于随后的热成型和注塑模具部件如缆索连接。单丝可用于3D打印应用、油墨应用等。这些聚合物适用于需要优异的单向或双向拉伸技术的任何应用和需要高强度纤维的任何应用，例如用于工业织物。

[0051] 高分子量尼龙6,6聚合物

[0052] 本文公开的高分子量聚合物包含聚酰胺聚合物，其具有大于50的相对粘度 (RV)、标准偏差通常小于1的均匀的粘度、小于50ppm的凝胶含量、小于(或不大于) 百万分之2000 (ppm) 的光学缺陷。

[0053] 具体而言，本文公开的是高分子量聚酰胺聚合物，通常包含在90%浓度的甲酸溶液中测量的大于50的相对粘度；具有小于1.0的标准偏差的均匀的粘度，由大于10微米的不溶物测量的小于50ppm的凝胶含量；以及优选地通过用光学控制系统 (OCS股份有限公司) 分析仪对颗粒进行光学扫描测量的小于百万分之2,000 (ppm) 的光学缺陷水平。所得到的聚合物可以是或可以不是热稳定的。

[0054] 在任何实施例中，尼龙6,6聚合物的RV可以大于50、60、70、80和90。RV在90%浓度的甲酸中测量。在另一个实施例中，聚合物的均匀粘度标准偏差可以小于1.2、1.1、1.0、0.9。聚合物可以包括分别小于50ppm和2000ppm的凝胶含量和光学缺陷水平。在某实施例中，凝胶含量和污染优选地分别小于50ppm和100ppm。由大于10微米的不溶物测量凝胶含量。由具有低包装压力的聚合物形成的所得的纤维提高包装寿命大于15天。在某实施例中，由该聚合物形成的所得的纤维具有大于10、20、30甚至大于40天的包装寿命。

[0055] 聚合工艺优选包括使用一种或多种聚合催化剂，诸如次磷酸及其盐。特定的实例包括次磷酸钠、磷酸二氢钠 (MSP)、次磷酸锰和苯次膦酸 (也称为苯基次膦酸或PPA)。

[0056] 聚合物可含有一种或多种添加剂，如玻璃纤维、蜡、矿物质、碳纤维、纤维增强剂、热稳定剂、颜色浓缩剂、抗冲改性剂和阻燃添加剂。该聚合物还可以含有本领域技术人员已知的其它通常使用的添加剂。尼龙6和尼龙66添加剂 (取决于最终用途) 可以包括亚烷基二胺和一元羧酸或者伯单胺或仲单胺。下面提到的其他添加剂和改性剂可以结合本发明的任何实施例而使用。

[0057] 加拿大专利第963594号公开了热稳定尼龙66纤维,其具有通过在聚合反应之前将次磷酸钠和二苯基胺加入到尼龙盐溶液中而改善的可染性。美国专利第4,113,708号公开了使用苯基次膦酸在熔融制备聚酰胺期间减少氨形成的方法。德国专利DE2158014公开了通过在聚合之前将碱金属次磷酸盐加入到酰胺和己二酸中来稳定尼龙66的方法。日本专利申请JP 89-179,534和JP 90-111015公开了制备聚酰胺的方法,其首先使二酸与二胺在次磷酸盐存在下聚合,得到低聚物,然后在聚乙烯蜡存在下熔融聚合该低聚物。英国专利申请GB 6648485公开了用于聚酰胺的光和热稳定添加剂,其通过在缩聚之后或期间将含有至少一个烃基自由基和含有COOH基团或衍生物的自由基的次磷酸钠和酚加入到聚酰胺中。在日本专利申请JP 89-212160中,聚合添加剂含有次磷酸锰、六亚甲基二胺和三嗪化合物,它们加入反应物中作为阻燃剂。

[0058] 次磷酸盐也用作聚合反应完成后改性聚酰胺和/或共聚酰胺的添加剂;来自卤代羟铵化合物、硫氢化物、亚硫酸氢盐、磷和磷酸盐的低温抗氧化剂以及来自次磷酸盐和次磷酸铵的还原剂。德国专利DE3636023公开了通过将共聚酰胺与精制石蜡和次磷酸钠混合来制备用于热熔粘合剂的粒状热塑性塑料。日本专利申请JP 85-198900公开了聚酰胺树脂组合物,通过将聚酰胺与改性聚烯烃树脂和 $H_3PO_4$ 、 $H_3PO_3$ 和 $H_3PO_2$ 的金属盐混合。日本专利申请JP 81-34897公开了用氢氧化钠和次磷酸钠表面敏化聚酰胺的方法。日本专利申请JP 78-97229公开了使用次磷酸钠作为共聚酰胺的热稳定剂。比利时专利BE 875530公开了不易燃的聚酯、聚酰胺和聚酯-聚酰胺组合物,通过将聚合物或共聚物与次磷酸盐混合。日本专利申请JP 90-208135公开了具有受限的三维结构的聚六亚甲基己二酰二胺。向所得的聚合产物加入醋酸铜、碘化钾或次磷酸钠作为稳定剂。日本专利申请JP 90-116874公开了将次磷酸钠或次磷酸钙与聚酰胺混合以防止脱色。日本专利申请JP 88-331806公开了使用次磷酸或次磷酸盐作为聚酰胺填充料的抗着色剂。日本专利申请JP 88-273373公开了注射制模的脂肪族聚酰胺容器,包括聚酰胺和选自亚磷酸、次磷酸,碱金属盐和碱性盐的添加剂。欧洲专利申请EP 88-305493公开了一种方法,通过该方法将次磷酸钠和交联剂加入直链脂肪族聚酰胺中以改善其熔融粘度。已经发现,通过将聚酰胺前体与阳离子染料改性剂如5-硫代间苯二甲酸或其盐或其它衍生物的盐混(salt-blend),可以改善某些聚酰胺的耐污染性;或碘化铜可以用于稳定用在电气/电子和汽车模塑应用中的聚酰胺。

[0059] 虽然本发明的许多实施例不一定需要,但如果需要的话,可以使用扩链剂。合适的扩链剂化合物包括双-N-酰基双内酰胺化合物、间苯二酰双己内酰胺(IBC)、己二酰双己内酰胺(ABC)、对苯二甲酰双己内酰胺(TBS)及其混合物。

[0060] 此外,聚合物转化为长丝。长丝具有大于9.0克/旦尼尔(gpd)的韧度和大于18%的伸长率。在实施例中,长丝的韧度可以大于9.0、9.5、10、10.5、11、11.5和12.0gpd,并且长丝的伸长率可以大于18、19、20、21、22、23、24和25%。所拉伸的长丝具有每16磅(1bs)线筒小于2的断丝。更优选的,拉伸的断丝为每20磅线筒小于2、每22磅线筒小于2、每24磅线筒小于2以及每26磅线筒小于2。进一步地,聚合物用在很多应用中,诸如纤维、安全气囊以及其他工业应用。

[0061] 熔融聚合的工艺

[0062] 有多种途径或选择来生产具有低RV标准偏差且基本没有凝胶和光学缺陷的本发明的高分子量聚酰胺。通常,本发明的在线工艺中的变化诸如温度要求、挤出机类型、改性

剂、真空元件等及其操作在本领域技术人员知识范围内。有制造所需聚合物的多种方法。本文的教导代表了具有所需RV、几乎不存在凝胶含量或细粉、低光学缺陷以及制造高产率和高韧度的所得的纤维和纱线的能力的可定制的聚酰胺聚合物的生产。

[0063] 一般而言,用于生产聚酰胺的已知工艺是先制备低分子量聚合物,然后通过各种手段增加分子量,通常涉及高温和相对较长的停留时间。低分子量产品通过分批(高压釜)工艺制备(参考Big Chemical Encyclopedia,V19,[c.272].DB Jacobs和J.Zimmerman,CE Schildknecht和I.Skeist编辑的Polymerisation Processes,High Polymers, Vol.XXIX.Wiley-Interscience,New York,1977,pp.424,467。尼龙-6,6聚合的非常详细的综述[c.277]或连续工艺(参考:US 6472501)。随后将该低分子量聚合物加料到将分子量构建到所需的高水平的固态聚合工艺中(参见图2)。

[0064] 为了生产本发明的产品,可以通过分批高压釜工艺制备低分子量聚合物,然后通过固态聚合(SSP)将其处理成高分子量。已知高压釜工艺生产具有相对低的凝胶含量的聚酰胺,但分批工艺容易产生高度可变性的RV。为了补偿分批高压釜工艺中固有的RV可变性,需要选择RV变异较窄的一部分高压釜批次,在SSP工艺之前丢弃大部分材料,提供相对昂贵且费力的过程。

[0065] 一种替代方法是通过连续聚合工艺制备低分子量聚合物,然后通过SSP将聚合物处理成高分子量。已知连续工艺产生非常均匀的RV,但由于固有的死区和不均匀的停留时间导致聚合物降解和凝胶化,常规连续工艺容易产生高凝胶含量。为了补偿连续聚合工艺中固有的凝胶产生,可能需要检查每个产品颗粒的凝胶并将其去除。可以采用光学/气动自动化工艺;然而这里又提供了一种相对昂贵且费力的过程,其容易导致产品质量的可变性。

[0066] 第三选择(选择3)是本文详细描述的本发明方法,涉及在相对较短的停留时间的真空精制技术,其不像上面刚刚讨论的过程那样需要大量库存。

[0067] 选择3是通过真空精制技术生产高分子量聚酰胺聚合物的工艺。真空精制可以去除挥发性组分,并且可以得到基本上无凝胶的高分子量聚合产物。挥发性物质和凝胶的缺乏产生了更纯的聚合物,特别适用于模制部件、纤维和薄膜的生产。低的挥发物水平也减少了纤维长丝、模制部件和薄膜中的气体和空洞,因此得到具有优越物理性能和生产率较高的产品。由于较少的污染物、模制部件和薄膜缺陷以及生产率,凝胶的缺乏也将提高纺丝包寿命。本发明的工艺在反应器或聚合工艺的第二部分(在双螺杆挤出机中在真空下反应挤出)过程中在没有添加或注入蒸汽或气体的情况下发生。在挤出机的出口点,初始聚合物加料的输入温度约为285℃,升高至最高值,最高值约350℃,优选低于310℃,最优选低于290℃。保持在挤出机中的聚合物的停留时间小于60秒,更优选小于30秒,甚至更优选小于20秒。该工艺的真空度约为26~28英寸汞柱,并且如果需要可以使用催化剂(例如PPA(苯基磷酸))。已经发现在约三十(30)秒内将反应蒸汽或蒸气从挤出机中除去。离开挤出机的聚合物可以任选地加料到管道以进行另外的反应,称为停留时间块(RTB),在本文中有时称为停留时间驻留容器。RTB任选地设置有管插入件,以确保均匀的停留时间分布和均匀的熔融温度。管插入件可以是静态混合器插入件;各种配置和类型的管插入件可从Koch Heat Transfer公司商购获得,其用途在Chemical Engineering Process,September 2012, pages19-25;Shilling,Richard,L.中进行了讨论。RTB的停留时间可以从30秒变化至5分

钟,并且最高达10分钟。熔融温度从290℃开始,优选并且最高可达350℃。

[0068] 在本发明的优选工艺中,热量和力学(聚合物通过挤出机的运动)的组合除去聚合反应中产生的水。但是,目标是在后缩合阶段中通过不向反应注入额外的蒸气来使水分的形成最小化。在最初的聚合步骤中加入蒸气。已经发现反应在没有在现有技术中通常公开的额外蒸汽的情况下进行。这又导致更高的设备效率和更连续的操作,因为端口不太可能阻塞或堵塞。虽然美国专利5,543,495 (1996专利,转让给杜邦)公开了高分子量尼龙6,6的生产,但是在整个过程中使用添加的蒸汽和催化剂。据显示该产品的RV增加,但没有关于凝胶或杂质形成的讨论。

[0069] 通过参考以下测试方法、附加定义、附图和以下实例可以更好地理解本发明。

[0070] 测试方法

[0071] 使用以下测试方法测量聚合物和拉伸长丝的机械和化学性质:

[0072] 尼龙的相对粘度(RV)是指在25℃下在毛细管粘度计中测量的溶液或溶剂粘度的比率(ASTM D 789)。溶剂是含有10重量%水和90重量%甲酸的甲酸。溶液是溶解在溶剂中的8.4重量%聚合物。相对粘度( $\eta_r$ )是聚合物溶液的绝对粘度与甲酸的绝对粘度之比:

$$[0073] \quad \eta_r = (\eta_p / \eta_f) = (f_r \times d_p \times t_p) / \eta_f$$

[0074] 其中, $d_p$  = 甲酸-聚合物溶液在25℃时的密度,

[0075]  $t_p$  = 甲酸-聚合物溶液的流出时间,s

[0076]  $\eta_f$  = 甲酸的绝对粘度,kPa × s (E+6cP)

[0077]  $f_r$  = 粘度计管因子, $\text{mm}^2/\text{s}$  (cSt) / s =  $\eta_r / t_3$

[0078] 对于50RV样本的通常的计算为:

$$[0079] \quad \eta_r = (f_r \times d_p \times t_p) / \eta_f$$

[0080] 其中

[0081]  $f_r$  = 粘度计管因子,通常为0.485675cSt/s

[0082]  $d_p$  = 甲酸-聚合物溶液的密度,通常为1.1900g/ml

[0083]  $t_p$  = 聚合物-甲酸溶液的流出时间,通常为135.00s

[0084]  $\eta_f$  = 甲酸的绝对粘度,通常为1.56cP

[0085] 假设RV的

$$[0086] \quad \eta_r = (0.485675\text{cSt/s} \times 1.1900\text{g/ml} \times 135.00\text{s}) / 1.56\text{cP} = 50.0$$

[0087] 该术语 $t_3$ 是在如ASTM D789所要求的甲酸的绝对粘度的测量中所用的S-3校正油的流出时间。

[0088] 下表比较了ASTM D789 RV测试方法与其他标准粘度测量值。

	<u>ASTM D789</u>	<u>JIS K 6920-2</u>	<u>ISO 307</u>
	<u>甲酸(90%)</u>	<u>硫酸(98%)</u>	<u>硫酸(95.7%)</u>
	40	2.5	2.4
	45	2.7	2.5
[0089]	50	2.8	2.7
	55	2.9	2.8
	60	3.0	2.9
	65	3.1	3.0
	70	3.2	3.1
	75	3.3	3.1
[0090]	80	3.4	3.2
	85	3.5	3.3

[0091] 标准偏差和RV标准偏差

[0092] 如上所述,本发明的产品的特征为如在90%浓度的甲酸溶液中测量的大于50的精确相对粘度,其中精确相对粘度具有小于或等于1.25的RV标准偏差。材料的RV标准偏差是在该材料的至少15个随机选择的样品上采集的材料的相对粘度的标准偏差。优选地,随机选择的样品为随机选自5磅或更多的充分混合的产品。更优选地,从10磅或更多产品的充分混合量中选择至少25个样品并进行分析。

[0093] 样品的标准偏差定义如下:

[0094] 
$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2},$$

[0095] 其中  $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$  为样品项目的观测值,  $\bar{x}$  为这些观测值的平均值,而分母N代表样品的大小:这是样本方差的平方根,其为关于样本均值的平方偏差的平均值。

[0096] 旦尼尔(denier) (ASTM D 1577) 是以9000米纤维的克数表示的纤维的线密度。当单丝自制成后超过10天时,将单丝在相对湿度为  $55 \pm 2\%$ , 并且温度为  $75 \pm 2^\circ\text{F}$  的线筒上放置24小时。称重0.9米的单丝样品并且以克为单位计算作为9000米样品的重量旦尼尔。旦尼尔数(10/9)等于分特(dtex)。对短纤维样品进行的旦尼尔和韧度测试是在ASTM方法规定的标准温度和相对湿度条件下进行的。具体而言,标准条件意指  $70 \pm 2^\circ\text{F}$  ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 的温度和  $65\% \pm 2\%$  的相对湿度。

[0097] 根据ASTM D 885M测量单丝或复丝的拉伸性能,例如韧度、断裂强度和伸长率。在对纺成的单丝进行拉伸测试之前,将单丝在  $55 \pm 2\%$  相对湿度和  $75 \pm 2^\circ\text{F}$  温度下在包装(线筒)上放置最小规定的时间。这段时间(除非另有说明)是纺后10天以上的24小时。在测试之前样品是空气剥离的。记录用于表征处理过的单丝的应力/染色行为。将样品夹持在保持至少40psi压力的气动夹具中。将样品拉长而断裂,同时连续记录单丝应力作为应变的函数。初始标距长度为10英寸(25.4厘米),十字头速度保持在恒定的6英寸(15.3厘米)/分钟。本领域技术人员将会理解,虽然聚合物发明主要用于单丝,但复丝可以由可定制的聚合物制成。将断裂强度以磅或千克力记录为最大负荷,并将伸长率记录为样品破裂前的应力百分比。由断裂强度除以旦尼尔数(在校正长丝上的任何粘合剂之后)计算韧性并以克/旦尼尔(gf/d)表示。

[0098] 不溶物测试和凝胶含量参数

[0099] 进行不溶物测试,其中将产品聚合物的代表性样品(优选至少50克)溶解在合适的溶剂中,在这种情况下是在25℃下的90%甲酸,并如下处理。过滤得到的聚合物-甲酸溶液(具有10微米孔径的EMD Millipore 47mm直径型AN1H04700聚丙烯过滤器),然后在25℃下用新鲜甲酸溶液洗涤过滤器以除去任何剩余的聚合物。用试剂级甲醇进行进一步洗涤,然后将过滤器和其上残留的材料干燥至恒重。过滤后重量和使用之前的过滤器皮重的差被认为是产品中不溶物的质量。选择使用的浓度和样本大小以允许获得可精确称量的不溶物的量。不溶物可能包括凝胶、环境污染物、金属、降解的添加剂以及其他工艺和非工艺相关的污染。由于发现不溶物在大多数情况下与凝胶含量密切相关,所以将结果表示为在25℃下在90%甲酸中的凝胶含量参数,如以下实例计算中所见。

[0100] 通常的过程/样品计算:

[0101] 在25℃下将88.0克树脂溶于800mL 90%甲酸10%水中并真空过滤。

[0102] 过滤器起始重量是85.000毫克。

[0103] 在用干净的甲酸和甲醇冲洗并干燥至恒重后,含凝胶的过滤器重量为86.375mg。

[0104]  $(86.375 - 85.000) / 1000 \text{mg/g} / 88.0 \times 1E6 = 15.6 \text{ppm}$ 不溶物或15.6ppm的凝胶含量参数。

[0105] 光学控制系统(OCS)测量和平均光学缺陷水平

[0106] 基于所采用的设备(光学控制系统股份有限公司,型号PS-25C),通过供应商提供的测试来测量光学缺陷。该单元采用高速CCD相机,带有聚焦/放大镜头,以每秒30帧(fps)记录。相机分辨率为每像素63微米(μm)。将相机以90度角垂直放置在样品传送系统上方。该传输系统利用振动平台将样本以恒定的速率传送经过相机视野。这个纯白色材料的平台也可以作为分析的背景。通常的样本量为0.5~5千克(kg)的2.5~3mm圆柱形小丸。放置在样品视野和相机之间的是发射通常在400和700纳米(nm)之间的可见光的环形光源。光源可以是荧光型环形灯泡或发光二极管(LED)阵列。照相机通过光源中的环形开口对样本视野进行成像。当样品传输过视野时,相机系统会记录反射的可见图像。该软件还基于颜色(多达五种不同类别)和缺陷大小来表征这些缺陷。缺陷尺寸分为多达10个不同的类别,从63μm到所选的最大尺寸。根据表观直径,从中可以导出缺陷体积。基于25微米~5毫米尺寸范围内的缺陷,该系统以ppm为单位表示平均光学缺陷水平(假设恒定密度)。分析检测凝胶、黑斑、鱼眼、孔洞以及皱纹、划痕、涂层空洞、水滴、油渍、昆虫、压模划痕、污染物和气泡。这种确定缺陷水平的方法通常是用于薄膜而不是ASTM 7310中的颗粒,但在其他方面基本相同。

[0107] 参考图1,显示了用于生产本发明的聚酰胺产品的优选装置10。装置10包括蒸发器12,设置有减压/闪蒸器的活塞流动反应器14、热交换器16、分相器18、精制容器20、设有马达24的双螺杆挤出机22,停留时间块或停留时间驻留容器26以及造粒机28。

[0108] 在操作中,将尼龙盐溶液加料到蒸发器12中,其中浓缩溶液并将催化剂加入活塞流反应器14中,其中尼龙聚合至约3~20的RV。将聚合物减压并保持为熔融,并在热交换器16中加热,然后加入分相器18,如所显示的在分相器18中除去挥发物。

[0109] 从分相器中,将低分子量尼龙加料到精制容器20中,在其中除去水分,尼龙进一步聚合成约30~45的RV。在容器20中,将聚合物熔体用惰性气体和/或蒸汽覆盖。在容器20之后,将熔体(优选包括催化剂)加料到由马达24驱动的双螺杆挤出机22。双螺杆挤出机在高

真空下操作以去除水分和其他挥发物,通常超过600mmHg真空,并且低分子量尼龙在其上在挤出机中进行相对短的停留时间的进一步聚合;通常少于1分钟,以便将聚合物熔体的RV提高到超过50,可能或合适地超过75左右。双螺杆挤出机通常在275或285~350℃的料筒设定温度下运行。优选地,接近285℃是优选的,例如280~290℃。较高的分子量,诸如在较高的挤出机温度如300℃左右达到75或更高的RV。任选地,挤出机在300℃以下操作,并且将聚合物熔体加料到停留时间驻留容器26,其中材料在加料到造粒机28之前进一步聚合,使得利用低于300℃的熔融温度可以实现75或更高的RV。

[0110] 精确RV为80及以上且凝胶含量低的聚酰胺易于在装置10中制备,如在下面的实例中所见。

[0111] 从图2可以看出,本发明的装置10是需要大量库存材料的SSP工艺的替代方案。

[0112] 在图2中显示了SSP设备30,其包括湿屑片筒仓32、加料斗34、35和结晶器38。还提供了SSP塔40以及产品料斗42、44,以46、48表示的热量和湿度调节器,以及湿度调节筒仓50和缓冲料斗52。

[0113] 在操作中,将通过RV值为35~45左右的商业化方法制备的聚合物碎片加料到SSP塔40并在150℃~190℃的温度下保持1~48小时的停留时间以增加分子量。尽管在设备和库存方面增加了费用,但以上描述SSP工艺生产了具有比以上描述的装置10更高的RV标准偏差的聚酰胺。取决于加料到SSP塔的低分子量物质的质量以及对SSP工艺的控制程度,凝胶含量参数和光学缺陷水平也难以控制。

[0114] 通过与产品中的不溶物相关的凝胶含量参数部分地反映了产品质量,并且其可能与产品的外观和纤维形成特性有关,这取决于基于体积的凝胶尺寸和凝胶水平。可以相信,凝胶主要通过系统中聚合物、催化剂和添加剂的热降解产生。不受任何特定理论的束缚,可以相信凝胶化是时间和温度的函数。图3的显微照片分别是在尼龙6,6制造纤维期间观察到的第一断丝(图3A,3B)和第二断丝(3C,3D)的明场和荧光显微照片。这些断裂具有凝胶物质,如由荧光证明的那样,并且它们不溶于甲酸。观察到的凝胶体的尺寸范围约为18微米或更小。从图3可以看出,凝胶体在高速生产过程中经常与断裂相关,并且可能导致许多断裂。

[0115] 产品质量也部分地由RV标准偏差反映出来,RV标准偏差出乎意料地与聚酰胺处理成纤维、薄膜和模塑部件的可处理性密切相关,如在下面的实例中所见。通过图1的工艺和设备制造的具有85的RV的尼龙6,6具有0.83的RV标准偏差,而具有通过图2的工艺和设备制造的具有85的RV的尼龙6,6具有1.4的RV标准偏差,约75%水平的更高的可变性。产品RV分布的详细信息见图4、5。

[0116] 实例1:

[0117] PA66(也称为N66)的连续缩聚

[0118] PA66的连续缩聚是从使用图1的设备开始进行的,将AH-盐溶液在2巴的压力下浓缩至约85%固体。然后将该热盐溶液加料到缩聚反应器中,所述缩聚反应器从204℃~270℃分三个阶段夹套加热,溶液温度在18.5巴的压力下升高至230℃。使用挤压泵将预缩合物从反应器末端的池中移出,并将其压到已加热至290℃的减压器/闪蒸器上,最终压力仅为1巴。然后预聚物流过分相器,接着是精制器,以便最后留下的痕量水蒸发并且预缩合物的温度为275℃。挤出泵将物料通过聚合物管挤压到桶区温度设定在275℃的双螺杆挤出机中。温度升高并在350℃保持约20~30秒。挤出机有两个真空排气口,在28" Hg真空下运行。



将排出的聚合物泵送通过线料模头并造粒。

[0119] 尼龙66产品聚合物通常大于50的精确RV,其具有小于或等于1.25的RV标准偏差,通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量;以及通过粒状物的光学扫描测量的小于百万分之2,000 (ppm) 的平均光学缺陷水平。

[0120] 实例2~5

[0121] 使用图1所示类别的W/P (Werner and Pfleiderer) 40mm双螺杆挤出机进行脱挥发分实验。挤出机的L/D为56,挤出机有14个滚筒。螺杆设计有熔化段和两个脱挥发区。向挤出机提供真空排气口(排气口堵塞物)。每一个排气口堵塞物均连接到液体环真空泵,操作该真空泵以在这些排气口处保持预定的真空度。将螺丝设计用于在每个真空排气口的上游产生熔融密封。加料器用于精确加入聚合物颗粒。在挤出机的末端安装五孔模头(直径4mm)。实验以125~200磅/hr以及300~500rpm的螺杆转速进行。处理温度为265和350℃之间。使用5' 水浴将线料冷却并用线料造粒机造粒。使用来自EDL的手持式电子温度探头来测量模头出口处的熔融温度。

[0122] 在甲酸中进行粘度测量(RV)。停留时间使用有色小球测量。

[0123] 细节和结果呈现在下面的表格中。

[0124] 仅使用双螺杆挤出机进行脱挥发分:

[0125]	实例	加料率 (PPH)	RPM	挤出机中的 停留时间	熔融温度 (℃)	加料 RV	最终 RV	RV 标准 偏差	平均光学 缺陷水平
	2	125	450	32s	350	42	89	1.41	1670
	3	150	450	30s	340	42	80	2.12	1600
	4	175	450	28s	330	42	75	0.35	1440
	5	200	450	24s	322	42	66	1.90	1358

[0126] 实例6~8

[0127] 按照实例2~5的过程,在挤出机的末端附接停留时间(RT)块(停留时间驻留容器)。造粒模头安装在RT块的末端。RTB管道的直径为2.2",长度为3'。将来自Ross Engineering的低压降(LPD)静态混合器插入该RTB管道。该RTB块的主要目标是在较低的熔融温度下制造高RV聚合物。较高的温度会产生较高的凝胶、黑色斑点。从实例6、7可以看出,在较低的速率和相同的转速下熔融温度较高。较高的熔融温度不仅增加了RV,而且还产生了较高的降解产物。在停留时间块(RTB)内允许足够的反应时间以在平衡水分含量下达到RV。

[0128] 细节和结果呈现在下面的表格中。

[0129] 使用双螺杆挤出机和RTB进行脱挥发分:

[0130]

实例	加料率 (PPH)	RP M	停留时间（总） 挤出机+RTB	熔融温 度(℃)	加料 RV	最终 RV	RV 标 准偏差	凝胶含 量参数	平均光学 缺陷水平
6	125	450	112s	315	42	88	1.17	16.4	1792
7	150	450	100s	310	42	83	0.77	12.6	1360
8	150	450	98s	318	46*	95	1.77	15.3	1920

[0131] \*该聚合物具有不同的组分

[0132] 实例9:

[0133] 为了比较,通过将低分子量尼龙66聚合物薄片加料到SSP柱中制备尼龙66聚合物,如图2所示和所描述的,并且固态聚合,使得所得的产品具有85的RV。

[0134] 实例10~13:

[0135] 在这些实例中,根据实例1~8中通常描述的反应挤出工艺制备的聚合物纺出适用于轮胎帘线的高韧性尼龙66复丝纱线。将含有150ppm苯次膦酸、70ppm溴化铜形式的铜、溴化钾和碘化钾形式的钾,以及具有约85的RV、平衡的胺和羧基末端基团的薄片形式的尼龙66聚合物,以常规方式熔纺以提供初纺复丝纱线。实例2~8中描述的本发明薄片形式的尼龙66聚合物从单独的料仓加料到挤出机中,随后是骤冷区和拉伸区。拉伸比由最高和最低滚动速度的比率决定。将结果与SSP工艺进行比较,其中薄片状尼龙66聚合物由连续聚合生产线接着是固态聚合塔生产,以便将聚合物的RV增加至85(实例9)。每种方法的聚合物薄片的纺丝性能通过应力测试来确定,其中逐步提高拉伸比,并且使用在线断丝检测器记录每个步骤的平均断丝数。从各个拉伸比收集线筒并测试所得纱线的物理性能。纱线的质量由在纺丝中纱线拉伸至9.5g/den时的断丝数平均值决定。下表中的结果表明,由实例1~8中一般性描述的方法由尼龙66薄片生产的初纺纱线能够在每分钟较低的平均断丝数下获得9.5g/den的韧度。也报道了不溶于甲酸的凝胶的量。来自反应真空挤出工艺的聚合物显示出比由连续聚合和随后的SSP工艺产生的聚合物更少的不溶物。

[0136] 细节和结果呈现在下面的表格中。

[0137]	实例	工艺	聚合物 RV	在 9.5g/den 的平均 BFC/min	凝胶含量 参数(ppm)	RV 标准 偏差	平均光学 缺陷水平 (ppm)
	10	SSP	85	0.95	11.6	1.6	187
[0138]	11	SSP	85	0.81	10.6	1.3	272
	12	反应真空挤出	85	0.35	8.4	0.6	1472
	13	反应真空挤出	85	0.07	9.7	0.7	704

[0139] SSP材料在光学缺陷水平方面优越;但表现出更多的断丝。不受任何理论束缚,可以相信,纺丝性能与凝胶含量和/或RV标准偏差比光学缺陷水平更相关。

[0140] 在美国专利第7,159,381号,美国专利第4,720,943号和美国专利第4,416,935号中在一定程度上讨论了复丝尼龙纱线及其在轮胎帘线中的用途。

[0141] 本发明的优选实施例的列表

[0142] 因此,在本发明的第一聚酰胺聚合物实施例中提供了高分子量聚酰胺聚合物,其中该聚酰胺聚合物的特征为在90%浓度的甲酸溶液中测量的精确相对粘度大于50,其中精确相对粘度的RV标准偏差小于或等于1.25。

[0143] 第二聚酰胺聚合物实施例以高分子量聚酰胺聚合物的形式提供,其中聚酰胺聚合物的特征在于:

[0144] 在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度大于50;

[0145] 通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分份数测量的小于50ppm的凝胶含量参数;以及

[0146] 通过对颗粒进行光学扫描测量的平均光学缺陷水平小于百万分之2,000 (ppm)。

[0147] 第三聚酰胺聚合物实施例以高分子量聚酰胺聚合物的形式提供,其中聚酰胺聚合

物的特征在于：

[0148] 在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度大于50；以及

[0149] 通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量参数。

[0150] 此外，本发明的第四聚酰胺聚合物实施例以高分子量聚酰胺聚合物的形式提供，其中聚酰胺聚合物的特征在于：

[0151] 在90%浓度的甲酸溶液中测量的大于50的精确相对粘度，其中精确相对粘度具有小于或等于1.25的RV标准偏差；

[0152] 通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量参数；以及

[0153] 通过对颗粒进行光学扫描测量的平均光学缺陷水平小于百万分之2,000 (ppm)。

[0154] 其他实施例包括以下内容：

[0155] 聚酰胺聚合物实施例5是聚酰胺聚合物实施例1~4中任一个的聚酰胺聚合物，其中聚合物是尼龙6,6聚合物。

[0156] 聚酰胺聚合物实施例6是聚酰胺聚合物实施例1~4中任一个的聚酰胺聚合物，其中聚合物是尼龙6聚合物。

[0157] 聚酰胺聚合物实施例7是聚酰胺聚合物实施例1~4中任一个的聚酰胺聚合物，其中聚合物是尼龙6,6和尼龙6的随机共聚物。

[0158] 聚酰胺聚合物实施例8是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度大于70。

[0159] 聚酰胺聚合物实施例9是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度大于90。

[0160] 聚酰胺聚合物实施例10是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度为从50~200的范围。

[0161] 聚酰胺聚合物实施例11是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度为从75~100的范围。

[0162] 聚酰胺聚合物实施例12是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中在90%浓度的甲酸溶液中测量的相对粘度为从80~97.5的范围。

[0163] 聚酰胺聚合物实施例13是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中精确相对粘度具有小于1.0的RV标准偏差。

[0164] 聚酰胺聚合物实施例14是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中精确相对粘度具有小于0.9的RV标准偏差。

[0165] 聚酰胺聚合物实施例15是上述聚酰胺聚合物实施例中任一个的聚酰胺聚合物，其中精确相对粘度具有0.5~1.25的RV标准偏差。

[0166] 聚酰胺聚合物实施例16是聚酰胺聚合物实施例1~5和8~15中任一个的聚酰胺聚合物，其中聚合物为制成具有如下特征的复丝纱线的尼龙6,6：韧度大于9.0g/d、伸长率大于18%，以及每20磅线筒断丝少于2。

[0167] 聚酰胺聚合物实施例17是聚酰胺聚合物实施例16的聚酰胺聚合物，其制成具有如下特征的复丝纱线：韧度大于9.0g/d、伸长率大于18%，以及每20磅线筒断丝少于1或少于

0.5。

[0168] 聚酰胺聚合物实施例18是聚酰胺聚合物实施例16或17的尼龙6,6丝纱线,其中纱线结合到以下中的一种或多种:轮胎、安全气囊、安全带和工业织物。

[0169] 聚酰胺聚合物实施例19是聚酰胺聚合物实施例1~5和8~18中任一个的聚酰胺聚合物,其中进一步地,聚酰胺为尼龙6,6聚合物,其展示小于40ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

[0170] 聚酰胺聚合物实施例20是聚酰胺聚合物实施例19的聚酰胺聚合物,其中进一步地,尼龙6,6聚合物展示小于25ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

[0171] 聚酰胺聚合物实施例21是聚酰胺聚合物实施例19的聚酰胺聚合物,其中进一步地,尼龙6,6聚合物展示1ppm~小于10ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

[0172] 聚酰胺聚合物实施例22是聚酰胺聚合物实施例19的聚酰胺聚合物,其中进一步地,尼龙6,6聚合物展示小于10ppm的凝胶含量参数,其通过在25℃下在90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量。

[0173] 聚酰胺聚合物实施例23是聚酰胺聚合物实施例1~5和8~22中任一个的聚酰胺聚合物,其中进一步地,聚酰胺为尼龙6,6聚合物,其展现不大于百万分之1000 (ppm) 的平均光学缺陷水平。

[0174] 聚酰胺聚合物实施例24是聚酰胺聚合物实施例23的聚酰胺聚合物,其中进一步地,尼龙6,6聚合物展现不大于百万分之500 (ppm) 的平均光学缺陷水平。

[0175] 本发明的其他方面包括用于制造具有上述聚酰胺聚合物实施例1~24的任何特征的高分子量聚酰胺的工艺。

[0176] 在本发明的第一工艺实施例中提供了制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,包括:

[0177] (a) 提供包含具有第一相对粘度的第一聚酰胺聚合物的第一聚酰胺聚合物熔体;

[0178] (b) 将第一聚酰胺聚合物熔体加入双螺杆挤出机;

[0179] (c) 在双螺杆挤出机中在真空下熔融处理第一聚酰胺聚合物熔体以从其中除去蒸汽和其它挥发物,由此增加聚合物熔体的分子量以提供第二聚酰胺聚合物熔体,其包含具有第二相对粘度的第二聚酰胺聚合物,

[0180] 所述第二聚酰胺聚合物的特征为:(i) 在90%浓度甲酸中测量的大于50的精确相对粘度,其RV标准偏差小于或等于1.25;或(ii) 通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量;以及通过在50微米分辨率扫描测量的小于2000ppm的平均光学缺陷水平。

[0181] (d) 任选地将第二聚合物熔体加入到停留时间驻留容器中,并在停留时间驻留容器中熔融处理第二聚合物熔体,以提供第三聚酰胺聚合物熔体,其包含第三聚酰胺聚合物,第三聚酰胺聚合物的第三相对粘度高于第二聚酰胺聚合物的第二相对粘度,

[0182] 所述第三聚酰胺聚合物的特征在于:(i) 在90%浓度甲酸中测量的大于50的精确相对粘度,其RV标准偏差小于或等于1.25;或(ii) 通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量;以及通过在50微米分辨率扫描测量的的小

于2000ppm的平均光学缺陷水平;以及

[0183] (e)回收产品聚酰胺聚合物,其特征在于:(i)在90%浓度甲酸中测量的大于50的精确相对粘度,其RV标准偏差小于或等于1.25;或(ii)通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量;以及通过在50微米分辨率扫描测量的小于2000ppm的平均光学缺陷水平。

[0184] 工艺实施例2是根据工艺实施例1制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在280℃~350℃的温度范围内进行熔融处理。

[0185] 工艺实施例3是根据工艺实施例1制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在285℃~305℃的温度范围内进行熔融处理。

[0186] 工艺实施例4是根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在600mmHg~725mmHg的真空范围内进行熔融处理。

[0187] 工艺实施例5是根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在650mmHg~725mmHg的真空范围内进行熔融处理。

[0188] 工艺实施例6是根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在少于60秒的挤出机的停留时间内进行熔融处理。

[0189] 工艺实施例7是根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在少于30秒的挤出机的停留时间内进行熔融处理。

[0190] 工艺实施例8是根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在少于20秒的挤出机的停留时间内进行熔融处理。

[0191] 工艺实施例9是根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在双螺杆挤出机中在10~60秒的挤出机的停留时间内进行熔融处理。

[0192] 工艺实施例10根据上述任意一个工艺实施例制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中包括将第二聚合物熔体加入到停留时间驻留容器中以及在停留时间驻留容器中熔融处理第二聚合物熔体以提供第三聚酰胺聚合物熔体,其包含第三聚酰胺聚合物,第三聚酰胺聚合物的第三相对粘度高于第二聚酰胺聚合物的第二相对粘度,所述第三聚酰胺聚合物的特征如下:(i)在90%浓度甲酸中测量的大于50的精确相对粘度,其RV标准偏差小于或等于1.25;或(ii)通过在25℃下90%甲酸中大于10微米的不溶物的百万分数测量的小于50ppm的凝胶含量;以及通过在50微米分辨率扫描测量的小于2000ppm的平均光学缺陷水平。

[0193] 工艺实施例11是根据工艺实施例10制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在280℃~350℃

的温度范围内进行熔融处理。

[0194] 工艺实施例12是根据工艺实施例10制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在285℃~305℃的温度范围内进行熔融处理。

[0195] 工艺实施例13是根据工艺实施例10、11或12制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在30秒~5分钟的停留时间驻留容器的停留时间内进行熔融处理。

[0196] 工艺实施例14是根据工艺实施例10、11、12或13制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在至少1分钟的停留时间驻留容器的停留时间内进行熔融处理。

[0197] 工艺实施例15是根据工艺实施例10、11、12、13或14制造具有精确相对粘度和低凝胶含量的高分子量聚酰胺聚合物的方法,其中聚酰胺聚合物熔体在停留时间驻留容器中在1.5~3分钟的停留时间驻留容器的停留时间内进行熔融处理。

[0198] 从工艺实施例1~15中任意一个回收的产物聚酰胺产物可以具有上面结合聚酰胺聚合物实施例1~24所述的任何或全部特征和组合。

[0199] 尽管已经详细描述了本发明,但在本发明的精神和范围内的修改对于本领域技术人员而言将是显而易见的。这些修改也认为是本发明的一部分。鉴于前面的讨论,本领域的相关知识和以上结合相关领域的描述和实施例的详细描述而讨论的参考文献,其公开内容全部通过引用并入本文,进一步的描述被认为是不必要的。另外,从前面的讨论应当理解,本发明的各方面和各个实施例的多个部分可以整体或部分地组合或互换。此外,本领域的普通技术人员将会理解,前面的描述仅仅是作为例子,并不旨在限制本发明。

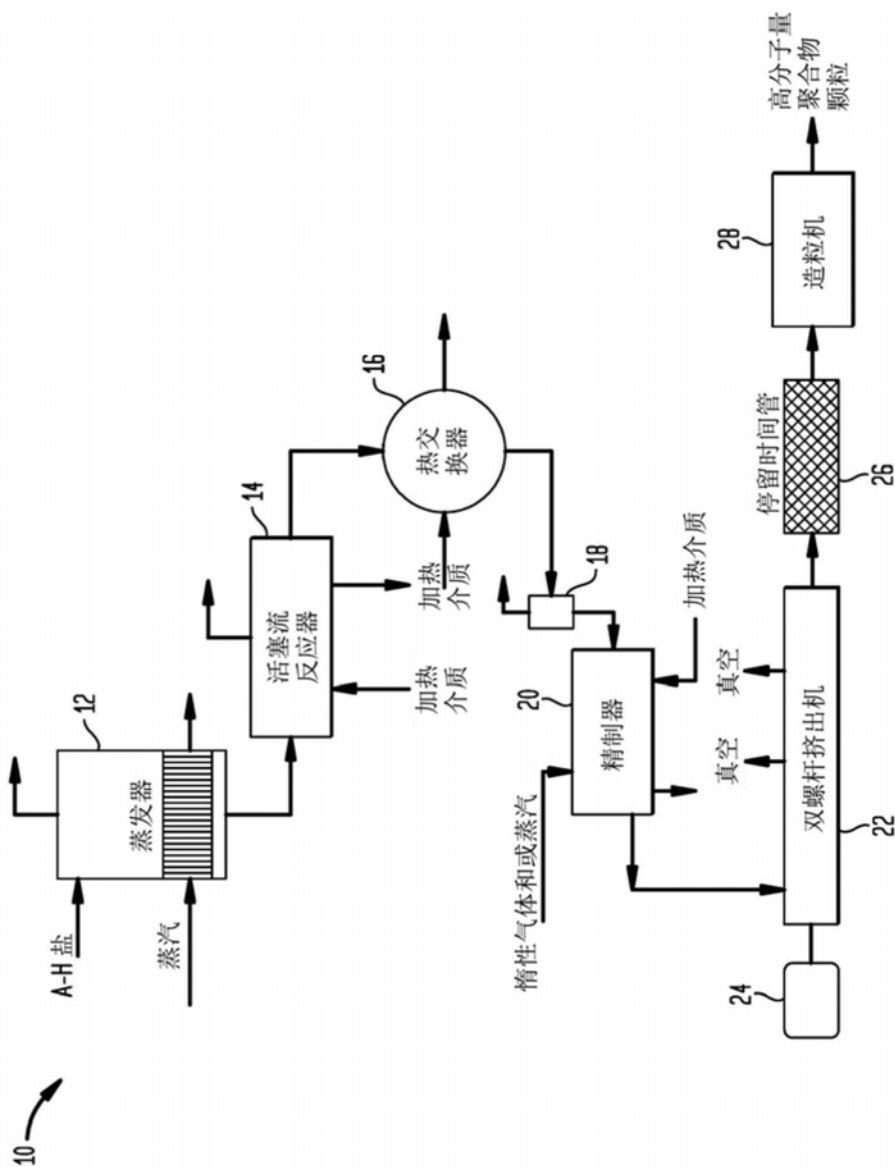


图1

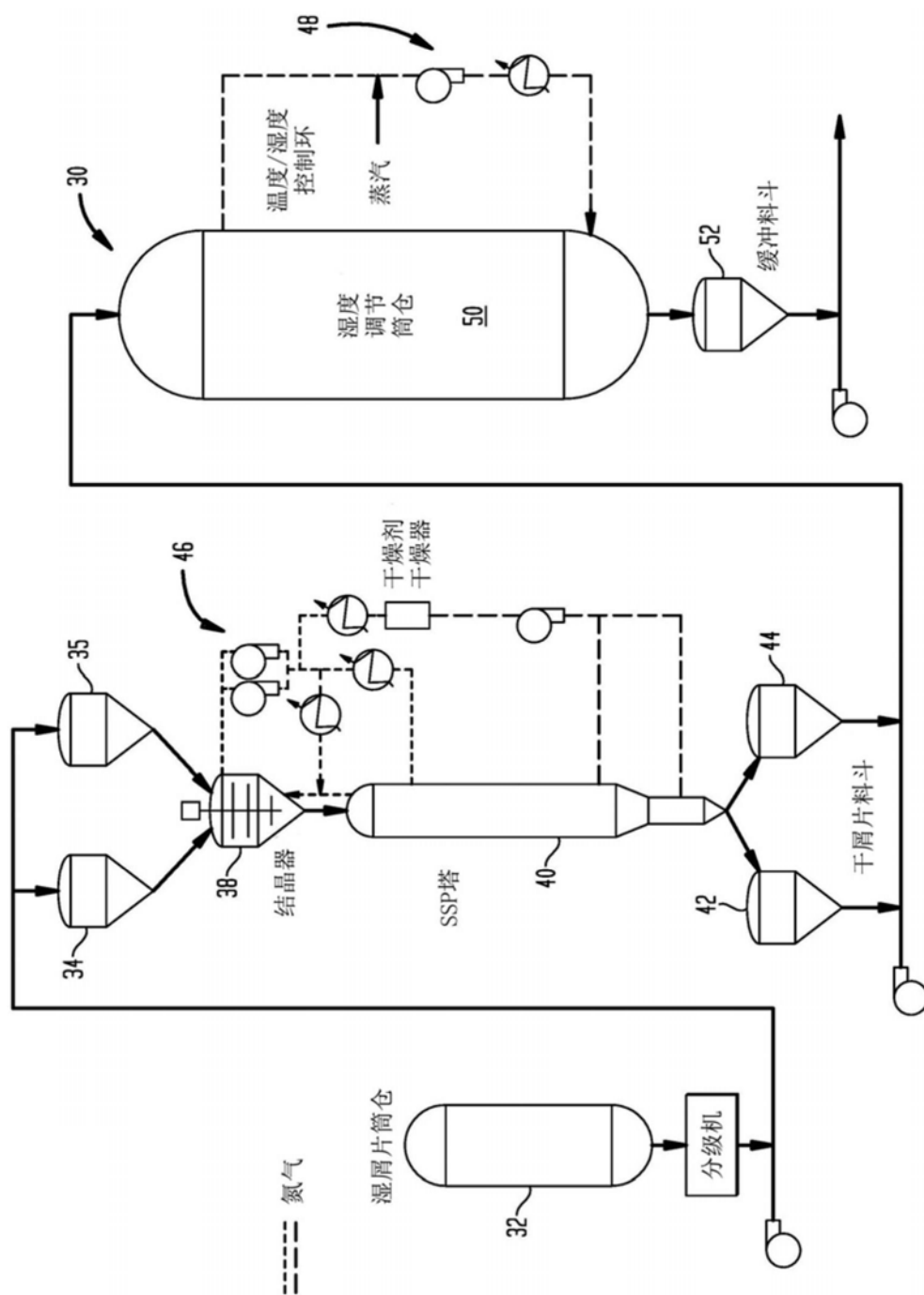


图2



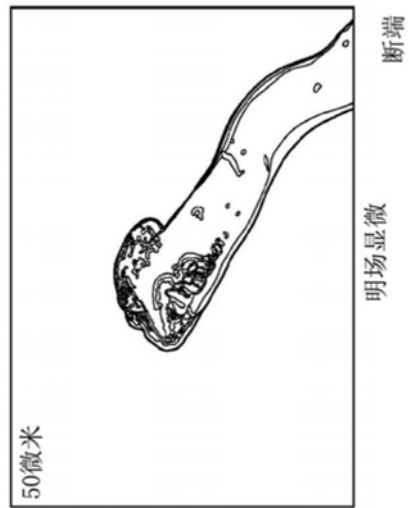


图3A

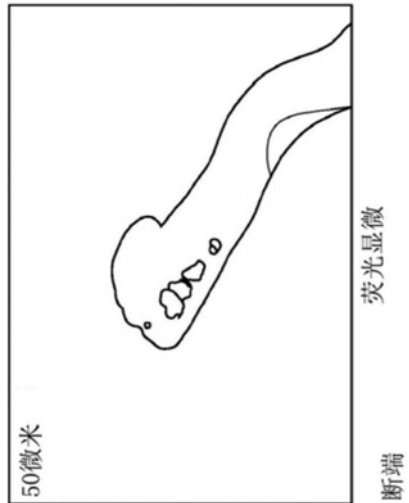


图3B

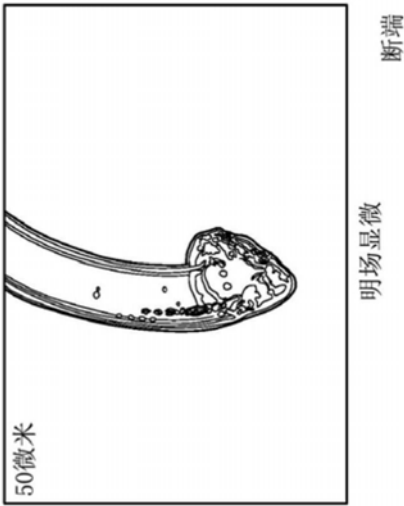


图3C



图3D

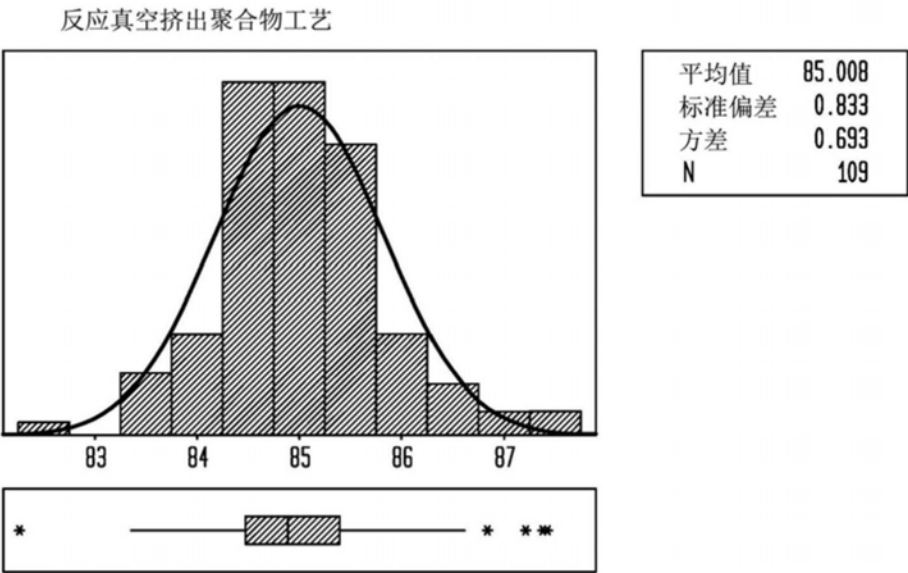


图4

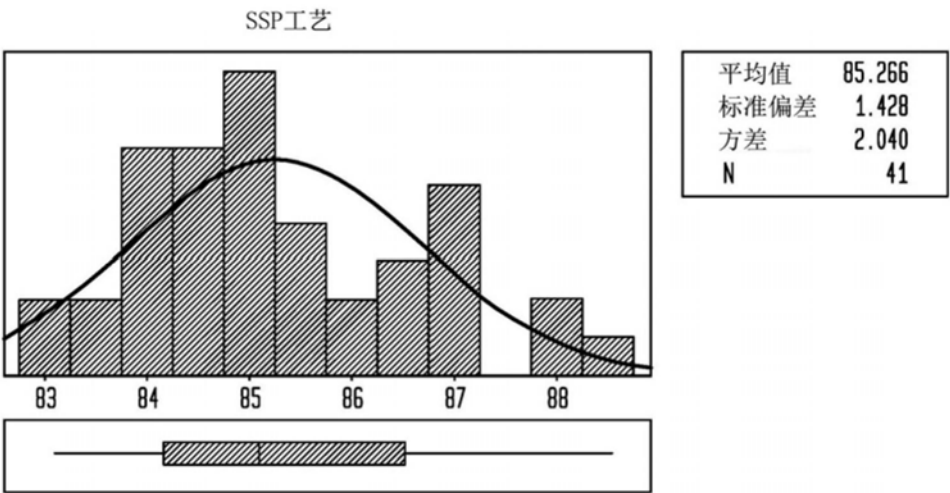


图5