

[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 03802763.1

[51] Int. Cl.

C08G 69/04 (2006.01)

C08G 69/06 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

C08G 69/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100351285C

[22] 申请日 2003.1.7 [21] 申请号 03802763.1

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 25 [33] EP [31] 02075325.7

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000003 2003. 1. 7

[87] 国际公布 WO2003/062302 英 2003. 7. 31

[85] 进入国家阶段日期 2004. 7. 26

[73] 专利权人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 R · C · B · 克罗巴奇 R · 鲁肯斯

[56] 参考文献

US3821171A 1974. 6. 28

CN1238790A 1999. 12. 15

CN1181096A 1998. 5. 6

EP0732351A2 1996. 9. 18

审查员 胡华中

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司

代理人 肖善强

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

用以提高聚酰胺分子量的固态后缩合方法

[57] 摘要

本发明涉及一种经由固态后缩合法，藉由使固态聚酰胺于提高温度暴露于惰性气体环境中而提高聚酰胺分子量的方法，该方法包括步骤(a)聚酰胺处于露点温度为 $T_{\text{dew}-1}$ 的气体环境中，和之后的步骤(b)聚酰胺处于露点温度 $T_{\text{dew}-2}$ 的气体环境中，此处的 $T_{\text{dew}-1}$ 高于 $T_{\text{dew}-2}$ 。该方法的效果在于可以较短生产时间得到高分子量聚酰胺。

1. 一种经由固态后缩合法提高聚酰胺分子量的方法，藉由使固态聚酰胺预聚物于提高的温度下暴露于惰性气体环境中而达到，其特征在于此方法包括步骤(a)聚酰胺处于露点温度为 $T_{\text{dew-1}}$ 的气体环境中，和之后的步骤(b)聚酰胺处于露点温度为 $T_{\text{dew-2}}$ 的气体环境中，此处的 $T_{\text{dew-1}}$ 高于 $T_{\text{dew-2}}$ 。

2. 权利要求1的方法，其中的聚酰胺是聚酰胺-6或聚酰胺-12。

3. 权利要求1的方法，其中聚酰胺熔融温度为至少 260°C 。

4. 权利要求3的方法，其中聚酰胺选自聚酰胺-4.6、其共聚物、聚酰胺-6.6和其共聚物。

5. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中 $T_{\text{dew-1}}$ 比 $T_{\text{dew-2}}$ 高至少 10°C 。

6. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中 $T_{\text{dew-2}}$ 为至多 20°C 。

7. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中 $T_{\text{dew-1}}$ 为至少 30°C 。

8. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中步骤(a)和步骤(b)的气体环境温度比聚酰胺聚合物的熔融温度低 20°C 至 100°C 。

9. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中步骤(a)的气体温度是 $T_{\text{gas-1}}$ ，步骤(b)的气体温度是 $T_{\text{gas-2}}$ ，其中 $T_{\text{gas-1}}$ 比 $T_{\text{gas-2}}$ 高至少 10°C 。

10. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中聚酰胺的初始粘度值 VN_0 为至多 100 毫升/克。

11. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中步骤(a)终了时的聚酰胺中间粘度值 VN_{int} 和聚酰胺聚合物于步骤(b)终了时的终了粘度值 VN_{end} 使得 VN_{int} 为至多 $90\%VN_{\text{end}}$ ，此处的粘度值根据 ISO307 测定。

12. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中聚酰胺经过步骤(a)达到根据 ISO307 测定的粘度值 VN_{int} 为至少 70 毫升/克的中间粘度之后进行步骤(b)。

13. 权利要求1至4中任何一项的方法，其中聚酰胺包括至少一种选自填料、增强剂、阻燃剂、着色剂和稳定剂的添加剂。

用以提高聚酰胺分子量的固态后缩合法

本发明是关于经由固态后缩合法，藉由使固态聚酰胺于提高温度暴露于惰性气体环境中而提高聚酰胺分子量的方法。

使固态聚酰胺于提高温度暴露于惰性气体环境中而进行的聚酰胺固态后缩合反应 (SSPC) 是一种公知的用以提高聚酰胺分子量的方法。SSPC 通常用于聚酰胺预聚物且常用于工业制造高分子量聚酰胺。聚酰胺的 SSPC 常于提高温度、真空或惰性环境 (大多是氮气环境) 中进行。惰性气体环境是指基本上无氧的气体环境。SSPC 法可于水蒸汽含量由 0% (无水分体) 至 100% (过热水蒸汽) 的惰性气体中进行。压力和温度是其他工艺变量。高温和低水蒸汽含量有助于提高固态后缩合反应的反应速率。

由 M. Kulkarni 和 S. K. Gupta, Journal of Applied Polymer Science, (1994), Vol. 53, 85-103 已经知道这样的 SSPC 法。在此文献中，研究了聚酰胺-6-型聚酰胺的 SSPC 反应速率模型。第 95 和 96 页及附图指出：水浓度高会损及缩合动力，停留时间超过 6 小时，此效应才会显著。欲提高反应速率，必须降低聚酰胺周围的水蒸汽相水浓度。这仅在降低至某程度时才能有效。如第 95 页所述，进一步将水含量值降至低于此含量，不会有太多的改善。

本发明的目的是要提供一种藉由使固态聚酰胺暴露于惰性气体环境中而提高聚酰胺分子量的固态后缩合法，该方法使得后缩合反应的反应速率进一步提高，相较于相同温度的已知方法，该方法有助于缩短生产时间，得到分子量提高的聚酰胺，或以相同生产时间得到分子量更高的聚酰胺。

达成此目的固态后缩合法包括步骤 (a) 聚酰胺处于露点温度 $T_{\text{dew-1}}$ 的气体环境中，及之后的步骤 (b) 聚酰胺处于露点温度 $T_{\text{dew-2}}$ 的气体环境中，此处的 $T_{\text{dew-1}}$ 高于 $T_{\text{dew-2}}$ 。

根据本发明的包括该两个步骤 (a) 和 (b) 的固态后缩合法的效果在于可于缩短的生产时间内得到分子量提高的聚酰胺。

由 EP-A-0732351 知道包括两个后缩合步骤的用于聚酰胺的 SSPC 法。根据 EP-A-0732351 的方法包括第一个步骤，其中，聚酰胺预聚物

受热至第一个温度并维持于此温度达预定时间，及第二步骤，其中，预聚物进一步受热至第二个温度并维持于此温度。此文献仅针对聚酰胺-6.6 及防止低聚物挥发。此文献中指出，水分含量高的惰性气体环境有利于减少聚酰胺的变色情况，但指出惰性气体的露点温度必须介于 0℃ 和 30℃ 之间。未曾提及改变 2 步骤中的气体环境露点温度，也未提及根据本发明所要求具有的有效效果的方法。

US-A-3821171 也描述了一种 2-步骤 SSPC。此文献描述了一种 SSPC 法，其于第一个步骤中于惰性气体环境中加热聚酰胺-6.6 预聚物颗粒至低于 205℃，第二个步骤中加热至高于 205℃，优选惰性气体基本上没有水分。提及惰性气体环境越热和超干燥，聚合物分子量的提高就越迅速。US-A-3121171 未曾提及根据本发明所要求具有的有效效果的方式。

根据本发明的提高聚酰胺分子量的方法，通过使固体聚酰胺暴露于惰性气体环境中，经由固态后缩合反应提高聚酰胺分子量，该方法包括步骤 (a) 聚酰胺处于露点温度 $T_{\text{dew-1}}$ 的气体环境中，及之后的步骤 (b) 聚酰胺处于露点温度 $T_{\text{dew-2}}$ 的气体环境中，此处的 $T_{\text{dew-1}}$ 高于 $T_{\text{dew-2}}$ 。

固态是指聚酰胺温度低于其熔融温度。聚酰胺熔融温度是指以差示扫描量热计 (DSC) 于开口杯中以 10℃/分钟加热速率测得的熔融峰的峰温。对分解而非熔融的聚酰胺而言，加热时，此处的熔融温度是指以 DSC 或热重分析 (TGA) 于开口杯中以 10℃/分钟加热速率测得的聚酰胺开始分解的温度。

此处的惰性气体环境是指基本上无氧的气体环境。这样的气体环境可包括，如：氮、氩、二氧化碳、水蒸汽或它们的混合物。气体环境所用压力一般地由 0.01 巴至 10 巴，这取决于所用的方法和设备类型。

气体环境的露点温度是指气体环境冷却之后，气体环境中的水蒸气开始凝结的温度。适以控制气体环境露点温度的方法有，如：使无水分体与 100% 水蒸气以相当于所需露点温度的比例混合；使含有过量水蒸气的气体环境冷却至等于所需露点温度的温度，例如：通过涤气器以凝结和移除过量水；及使气体进料通过吸附剂（如：分子筛）或通过干燥剂（如：五氧化磷之类）而使气体进料干燥。

聚酰胺的后缩合反应期间内，聚酰胺分子量一般会提高。分子量

的提高可,例如,藉由测定聚酰胺在适用于溶解聚酰胺的溶剂中的溶液的粘度方式追踪。通常于甲酸或 96%硫酸中测定聚酰胺粘度。粘度可用,如:粘度值(VN),表示。根据 ISO 307,采用 90 重量%甲酸中的浓度为 0.005 克/毫升的聚酰胺测定粘度值。在聚酰胺不溶解于甲酸的情况下,于 96 重量%硫酸中测定粘度值(International Organization for Standardization(国际标准化组织))。

“Plastics-Polyamides-Determination of viscosity Number(塑料-聚酰胺粘度值的测定)”ISO 307,第二版,1984-05-15)。

后缩合反应所需时间可为预定时间或可以由得到具有某种粘度的聚酰胺决定。

本发明的方法可于适用于聚酰胺的固态后缩合反应的任何反应器中进行。适合的反应器如: Nylon Plastic Handbook(Kohan, Hanser Verlag Publishers, Munich, 1995, 28-29)和其中所列参考文献及“Kunststof Handbuck, Band 3/4, Polyamiden”(Vieweg/Muller, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1998, 651-652 页)和其中所列参考文献中所提及的。适合的反应器的例子是,例如:固定床反应器、移动床反应器、回转滚筒、转筒式干燥机、流化床反应器等。同样地,可选用适用于聚酰胺的固态后缩合反应的任何工艺类型以进行本发明的方法。此处可为间歇以及连续操作。本发明的方法连续操作时,可以使用单一流动通过的反应器或一个以上的流动通过的反应器的组合。

使用单一流动通过的反应器时,反应器优选包括一个在步骤(a)的聚酰胺暴露于露点温度 $T_{\text{dew-1}}$ 的气体环境中的区域及另一个在步骤(b)的聚酰胺暴露于露点温度 $T_{\text{dew-2}}$ 的气体环境中的区域。这些区域不需物理分隔。具有两个前述区域的这样的流动通过的反应器可包括至少一个气体入口和一个气体出口供步骤(a)的气体环境使用,藉此补充步骤(a)的区域,和至少一个气体入口供步骤(b)的气体环境使用,藉此补充步骤(b)的其他区域。

使用不只一个流动通过的反应器的组合时,优选情况是,用以使在步骤(a)的聚酰胺暴露于露点温度 $T_{\text{dew-1}}$ 的气体环境中及用以使在步骤(b)的聚酰胺暴露于露点温度 $T_{\text{dew-2}}$ 的气体环境中的各流动通过的反应器是独立的。

不同类型的反应器组合亦可用于本发明的 SSPC 法。在本发明的一个优选实施方案中，该方法的至少一个步骤（聚酰胺暴露于气体环境的步骤(a)和/或步骤(b)）于转筒式干燥机中进行。该实施方案的优点在于颗粒经由壁加热且不需大的气体物流。在本发明的另一优选实施方案中，该方法的至少一个步骤（聚酰胺暴露于气体环境）于移动床反应器中进行。该实施方案的优点在于可连续操作。

在根据本发明的方法中，聚酰胺可以是可藉 SSPC 提高分子量的任何聚酰胺。此聚酰胺可以是低分子量聚酰胺（如：聚酰胺预聚物）和高分子量聚酰胺。此聚酰胺也可以是已进行过一些后缩合过程但需要进一步后缩合反应以进一步提高分子量的聚酰胺。聚酰胺预聚物是在一个通常称为预聚工艺的方法中，由适用于制备聚酰胺的单体得到的产物。已知的预聚工艺包括熔融聚合反应和溶液聚合反应，比如 EP 0 254 367 中所公开的那样。高分子量聚酰胺是指分子量适用于一种或多种选定应用的聚酰胺聚合物。进一步提高分子量可使得聚酰胺也适合其他应用。高分子量聚酰胺（特别是 PA-6、PA-6.6、PA-4.6、PA-11、PA-12）和它们的共聚物（包括它们的半芳族共聚物）在许多应用领域具有广泛的用途，其中包括纤维、薄膜和工程塑料。

本发明的方法中的聚酰胺优选是聚酰胺预聚物。其优点在于预聚法和 SSPC 法所用条件可分别被最优化，使得各方法的变通性最大。

根据本发明的 SSPC 法可用于任何类型的聚酰胺，其可为任何脂族聚酰胺、半芳族聚酰胺或它们的共聚物。脂族聚酰胺是由（环）脂族二胺和/或（环）脂族二羧酸、脂族 α, ω -氨基酸、环状内酰胺或这些单体的混合物制备的聚酰胺。半芳族聚酰胺是由芳族二酸与脂族二胺的组合或芳族二胺与脂族二羧酸的组合或它们的混合物制备的聚酰胺。此处的聚酰胺共聚物还包括聚酰胺二元聚合物、四元聚合物和更多元聚合物。聚酰胺共聚物是一种由至少 2 种二胺单体与至少一种二羧酸的混合物和/或至少二种二羧酸与至少一种二胺的混合物和/或至少二种脂族 α, ω -氨基酸的混合物和/或环状内酰胺二羧酸单体和/或至少一种二胺、一种二羧酸和至少一种脂族 α, ω -氨基酸或环状内酰胺的混合物制备的聚酰胺。

适合的脂族二胺是，如：直链、支链和环状 C2-C15 二胺。适合的脂族二胺的例子是 1,4-丁二胺、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-戊亚甲基

二胺 (MPMA)、1,9-壬二胺、1,11-十一烷基二胺及 1,12-十二烷基二胺、间-二甲苯二胺 (MXD)、1,3-二胺基甲基环己烷 (h-MXD)、对-二甲苯二胺 (PXD)、1,4-二胺基甲基环己烷 (h-PXD) 和 1,4-二-胺基环己烷 (hXD)。

适合的脂族二羧酸是,如直链、支链和环状 C4-C15 二羧酸。适合的脂族二羧酸的例子有,如,己二酸、十二烷酸和对-环己二羧酸 (CHDA)。

适合的脂族 α , ω -氨基酸包括 C4-C12 α , ω -氨基酸。适合的 α , ω -氨基酸的例子有,如:胺基己酸、胺基十一酸、4-胺基甲酸苯甲酸 (AMB)。

适合的环状内酰胺有,如,己内酰胺、辛内酰胺和十二内酰胺。

适合的芳族二羧酸包括邻苯二甲酸、异苯二甲酸 (I)、对苯二甲酸 (T) 和萘二羧酸 (N)。

适合的聚酰胺的例子有,如,PA-4.6、PA-6.6、PA-hXD.6、PA-PXD.6、PA-h-PXD.6、PA-MXD.6、PA-4.N、PA-6.T、PA-9.T、PA-12.T、PA-MXD.T、PA-h-MXD.T、PA-MPMA.T PA-6、PA-hXD.12、PA-MXD.12 和 PA-PXD.12。适合的共聚酰胺的例子有,如,PA-4.6/6、PA-4.6/6.6、PA-4.6/4.12、PA-4.6/4.16、PA-4.6/4.T、PA-4.6/4.CHDA、PA-6.6/6.T、PA-6/6.T、PA-11/6.T、PA-12/6.T、PA-4.T/6.T、PA-6.T/6.I、PA-6.T/6.CHDA、PA-6/AMB。适合的三元聚酰胺的例子有 PA-4.6/6.T、PA-4.6/4.T/4.I、PA-6.6/6.T/6.I 和 PA-T/6.6/6。

本发明的方法可以有利地用于聚酰胺,其于 SSPC 条件下的变色敏感度有限。这样的优点在于 SSPC 法的后缩合时间缩短的情况可被优化且聚酰胺不易变色。适合的聚酰胺的例子是聚酰胺-6-聚酰胺-12。

此方法可以有利地用于熔融温度低的聚酰胺。已发现 SSPC 可于较低温度进行并于相同时间达到相同的分子量提高效果,且聚酰胺颗粒发粘的风险降低。熔融温度低的聚酰胺的例子有 PA-6、PA-12、PA-11 及它们的共聚酰胺。这些聚酰胺通常熔融温度低于约 250℃,更优选低于 230℃。优选的聚酰胺是 PA-6,这是因为根据本发明的 SSPC 法可减少因聚酰胺的解聚反应(当 SSPC 法于较低温度进行时,此效应会增强)而形成的己内酰胺单体量之故。

另一方面,本发明具体涉及在露点温度低的 SSPC 条件下变黄的聚

酰胺。这样的聚酰胺的例子有聚酰胺-4.6、聚酰胺-6.6、半芳族聚酰胺和这些聚酰胺的共聚物。更具体地，本发明涉及高熔融温度的聚酰胺，即，熔融温度高于 260℃，特别是高于 280℃者。这样的聚酰胺的例子是聚酰胺-4.6 及其共聚物、聚酰胺-6.6 和半芳族聚酰胺的共聚物，和包括 PA-4.6/4.16、PA-4.6/4.T、PA-4.6/4.CHDA、PA-6.6/6.T、PA-6/6.T、PA-11/6.T、PA-12/6.T、PA-4.T/6.T、PA-6.T/6.I 和 PA-6.T/6.CHDA。

相较于已知的于短生产时间得到高分子量聚酰胺的 SSPC 法及相较于在相同温度进行的已知方法，结合前述聚酰胺的根据本发明的方法的优点在于能够在更短的生产时间和有限变色情况下，得到这样高分子量聚酰胺。

聚酰胺的变色度可通过如，测定黄化指数 (YI) 测定。一种测定黄化指数的方法述于 “Yellowness-index of plastics (塑料的黄化指数)” ASTM D 1925 1977。

本发明具体涉及一种选自聚酰胺-4.6 和其共聚物的聚酰胺的方法。更具体地，本发明涉及以 1,4-二胺基丁烷、己二酸和选用的 0 至 50% 其他单体 (特别是具有超过 20% 其他单体) 为基础的聚酰胺。聚酰胺-4.6 的熔融温度约为 290℃，对于在 SSPC 条件下的黄化非常敏感。聚酰胺-4.6 与对苯二甲酸的共聚物熔融温度通常较高，甚至会于 SSPC 条件下更易黄化。本发明的方法 (其中聚酰胺以 1,2-二胺基丁烷、己二酸和选用的 0 至 50% 其他单体为基础) 的优点在于：相较于已知的用于相同聚酰胺的方法，可于实质上较短的后聚合反应时间内得到高分子量聚酰胺聚合物，且聚合物的变色可限制于可被接受的低水平。在特别的环境下，甚至于能够得到基本上白色的聚酰胺同时实质上缩短后聚合反应时间。基本上白色的聚酰胺被视为黄化指数等于或低于 10 的聚酰胺。

本发明包括两个步骤 (a) 和 (b) 的此固态后缩合法的效能在于，可于较短的生产时间得到分子量提高的聚酰胺。根据本发明的方法增进此效能，其中， $T_{\text{dew-1}}$ 比 $T_{\text{dew-2}}$ 高至少 10℃，优选比 $T_{\text{dew-2}}$ 高至少 20℃，更优选比 $T_{\text{dew-2}}$ 高至少 30℃，甚至于更优选 $T_{\text{dew-1}}$ 比 $T_{\text{dew-2}}$ 高至少 50℃，因为这更能缩短生产时间。

在本发明的方法中，步骤 (b) 中的气体优选露点温度至多为 20

℃。此优点在于粘度提高速率进一步增进及后缩合时间可被缩短。更优选 $T_{\text{dew-2}}$ 最高为 0℃，这是因为露点温度这样低的气体环境更有助于提高后缩合速率。甚至于更优选步骤 (b) 中的气体环境由干燥的氮气组成。此气体环境除氮气外还包括低于 10% 的惰性气体，且露点温度至多为 0℃。步骤 (b) 中的这样的气体环境的优点在于聚酰胺粘度的提高被进一步加速，及后缩合反应所需时间更短。另一有利的方式是使步骤 (b) 的气体环境循环使用以节省氮和能源成本。最优选步骤 (b) 中气体环境的 $T_{\text{dew-2}}$ 是 0℃ 至 -30℃。其优点在于得到优化的后缩合速率及限制聚酰胺变色并且用可以分子筛调整露点温度。

本发明的另一优选实施方案中， $T_{\text{dew-1}}$ 至少为 30℃。其优点在于可得到黄化程度（若有的话）降低的高分子量聚酰胺。更优选 $T_{\text{dew-1}}$ 至少 50℃，以得到分子量提高且黄化程度（若有的话）甚至更低的聚酰胺。甚至于更优选 $T_{\text{dew-1}}$ 至少为 70℃。这样的气体环境的优点在于聚酰胺在步骤 (a) 中不会有任何变色的情况。这样的气体环境的热容高，藉此有助于聚酰胺藉由气体物流非常有效地加热，以氮为基础时，氮消耗低。例如，可以使用干热蒸汽。此 $T_{\text{dew-1}}$ 受限于此步骤 a 中所用气体环境压力和温度。

本发明的方法于提高的温度下实施，此温度低于聚酰胺熔融温度。在该方法中，步骤 (a) 和步骤 (b) 中的气体环境温度介于低于聚酰胺聚合物熔融温度的 20℃ 和 100℃ 之间，其优点在于聚合物颗粒不会发粘，聚酰胺没有明显分解，后缩合反应仍以可被接受的速率进行。

本发明的更优选实施方案是一种方法，其中，步骤 (a) 的气体环境温度是 $T_{\text{gas-1}}$ ，步骤 (b) 的气体环境温度是 $T_{\text{gas-2}}$ ，气体环境温度 $T_{\text{gas-1}}$ 比 $T_{\text{gas-2}}$ 高出至少 10℃。其优点在于在步骤 (b) 中的变色（若有的话）程度降低。进一步的优点在于步骤 (a) 中的气体环境可用以加热聚酰胺并可降低能源成本。

在根据本发明的方法中，可区分为 3 种典型粘度：聚酰胺暴露于本发明的 SSPC 法之前的粘度，将此粘度称为初始粘度并以粘度值 VN_0 表示；步骤 (a) 终点时的聚酰胺粘度，将此粘度称为中间粘度并以粘度值 VN_{int} 表示；SSPC 法的步骤 (b) 终点时的聚酰胺粘度，将此粘度称为终了粘度，并以粘度值 VN_{end} 表示。

本发明的方法中聚酰胺的优选初始粘度值 VN_0 至多为 100 毫升/克, 因为这使得 SSPC 法所需时间降低幅度较大。更优选 VN_0 至多为 50 毫升/克, 甚至于更优选至多为 25 毫升/克, 这是因为这使得 SSPC 法时间更为缩短。

聚酰胺于步骤(a)终了时的中间粘度值 VN_{int} 和聚酰胺聚合物于步骤(b)终了时的终了粘度值 VN_{end} 使得 VN_{int} 至多为 $90\%VN_{end}$ 时, 得以有利地进行本发明的方法, 此处的粘度值是根据 ISO307 方法测定。这样的方法的优点在于达到所需终了粘度所需的总后缩合时间更为减少。更优选 VN_{int} 至多为 $80\%VN_{end}$, 甚至于更优选 VN_{int} 至多为 $70\%VN_{end}$, 这使得总后缩合时间更为减少。优选 VN_{int} 至少为 $30\%VN_{end}$, 更优选至少为 $50\%VN_{end}$ 。

在本发明的方法的优选实施方案中, 聚酰胺经过步骤(a)至中间粘度(粘度值 VN_{int})至少为 70 毫升/克(根据 ISO307 方法测定)之后进行步骤(b)。已经发现, 如果聚酰胺对于黄化敏感, 一旦所得聚酰胺的 VN_{int} 达至少 70 毫升/克, 聚酰胺对颜色变化较不敏感。更优选 VN_{int} 至少为 100 毫升/克, 甚至于更优选至少为 130 毫升/克。其优点在于聚酰胺对于进一步的颜色变化甚至更不敏感。优选 VN_{int} 至多为 180 毫升/克, 更优选至多为 150 毫升/克。

本发明的方法可用于纯聚酰胺。该方法也可用于聚酰胺的共混物, 其中包括至少一种选自填料、增强剂、阻燃剂、着色剂和稳定剂的添加剂。为此目的, 聚酰胺先与添加剂混合, 之后进行本发明的 SSPC 法。一个优点在于可于聚酰胺粘度仍低时混合, 其使得混合可于较温和条件下进行(相较于聚酰胺 SSPC 法之后与添加剂的混合), 且聚合物比较不易降解。另一优点在于包括至少一种添加剂的聚酰胺共混物可含较高的添加剂量。优选该添加剂为填料或增强剂。又一优点在于用磨损敏感性添加剂时比较不易降解。本发明因此又涉及添加剂为磨损敏感性添加剂的方法。磨损敏感性添加剂的一个例子是玻璃纤维。

参考下列实施例进一步说明本发明。

方法

黄化指数

约 25 克聚酰胺样品冷冻研磨成平均颗粒尺寸小于 2 毫米的颗粒并加至具扁平透明底部的圆筒形玻璃容器(直径 4 厘米)中。根据

“Yellowness-index f plastics (塑料的黄化指数)”, ASTM D 1925 1977 测定黄化指数。将玻璃底部置于 Minolta Chroma CR-210 比色计前方以测定 L、a 和 b 值。黄化指数 (YI) 计算如下:

$$YI=100*(0.72*a+1.79*b)/L.$$

粘度值

聚酰胺样品冷冻研磨成平均颗粒尺寸小于 2 毫米的颗粒。研磨之后, 聚酰胺于 105℃ 真空中干燥 16 小时。根据 ISO307, 以 0.5 克经研磨的聚酰胺溶于 100 毫升含水甲酸 (90.0m/m%, 密度 D20/4 1, 2040 克/毫升) 于 25℃ 测得粘度值。

初始粘度低的聚酰胺 (如: VN₀ 低于 50 毫升/克者) 需于较低温度 (如: 45℃) 于真空中干燥 3 小时, 以免过早后缩合。

熔融温度

自至少约 20 克的经冷冻研磨的具有代表性的聚酰胺样品取得约 3-5 毫克聚酰胺样品。根据 ASTM D 3417-97/D3418-97 用 DSC 测定熔融温度, 此处, 第一个加热曲线的加热速度是 10℃/分钟。测定期间内, DSC 样品应处于常规大气环境下, 即, 在测量期间内, 使其蒸发挥发性组份, 如: 后缩合反应形成的水。

实验 I: 聚酰胺预聚物 I 的制备

根据专利 EP 0 254 367 实施例 1 制得聚酰胺-4.6 预聚物和其压缩粉末颗粒。预聚物特性与所引用实施例中所述的相同。预聚物的粘度值 VN 约为 11 毫升/克, 熔融温度峰约为 290℃, 黄化指数是 2.4。水含量是 6 重量%。

在 230℃ 的 SSPC 法

对比实验 A

实验 I 的聚酰胺-4.6 预聚物压实粉末颗粒于 20℃ 加至 40 厘米长的管式反应器中, 使得颗粒填满管达 25 厘米。此管式反应器配备热电偶 (位于管中央)。颗粒暴露于露点温度 72℃ 的氮气环境中。总气流维持于 34.6 千摩尔 (平方米·小时), 压力是 1 巴。气体和反应器壁的温度维持于 230℃, 使得平衡颗粒温度达到 230℃。自反应器中的颗粒温度比气体和反应器壁的温度低 30℃ 时开始测定 SSPC 时间。于规则的时间间隔, 自反应器顶端通过将 10 克压实的颗粒移至 1 升玻璃容器中取出样品, 使容器内和样品周围的气氛保持惰性。过程结束之后,

玻璃容器灌入室温下的氮气物流。藉此，确保聚酰胺于 5 分钟内冷却至低于 50℃。在应用 SSPC 的过程中，于规则时间间隔取出样品，测定样品的粘度值和黄化指数。测定 20 小时 SSPC 之后的 VN 和 YI 及达到 VN=160 毫升/克所需时间。其结果示于表 I。

对比实验 B: 干燥氮气

类似于对比实验 A，实验 I 的聚酰胺-4.6 预聚物的压实粉末颗粒加至管式反应器中至类似充填高度。颗粒暴露于氮气流气氛中，其露点温度为-60℃，气体温度是 230℃。流率维持于 34.6 千摩尔/(平方米·小时)。测定规则时间间隔所取的样品的粘度值和黄化指数。测定 20 小时 SSPC 之后的 VN 和 YI 及达到 VN=160 毫升/克所需时间。其结果示于表 I。

对比实验 C: 热蒸汽

类似于对比实验 A，实验 I 的聚酰胺-4.6 预聚物的压实粉末颗粒加至管式反应器中至类似充填高度。颗粒暴露于蒸汽气氛，气体温度是 230℃。流率维持于 28.4 千摩尔/(平方米·小时)。测定规则时间间隔所取的样品的粘度值和黄化指数。测定 20 小时 SSPC 之后的 VN 和 YI 及达到 VN=160 毫升/克所需时间。其结果示于表 I。

实施例 I

实验 I 的聚酰胺-4.6 预聚物压实粉末如同对比实验 A 一样加至管式反应器中并暴露于露点温度 72℃的氮气环境 10 小时，气体温度是 230℃，藉此使气体环境以 34.6 千摩尔/(平方米·小时)的流率覆住压实粉末。10 小时之后，聚酰胺所暴露的气体环境中引入露点温度-60℃氮气并使气体温度和气体流率维持同样水平。

于规则时间间隔测定聚酰胺的粘度值和黄化指数。测定 20 小时 SSPC 之后的 VN 和 YI 及达到 VN=160 毫升/克所需时间。其结果示于表 I。

实施例 II

实验 I 的聚酰胺-4.6 预聚物压实粉末如同对比实验 A 一样加至管式反应器中并暴露于 230℃的水蒸汽气体环境 10 小时，藉此使气体环境以 28.4 千摩尔/(平方米·小时)的流率覆住粉末。10 小时之后，聚酰胺所暴露的气体环境中引入露点温度-60℃氮气环境，气体温度是 230℃，流率是 34.6 千摩尔/(平方米·小时)。于规则时间间隔取样

测定聚酰胺的粘度值和黄化指数。测定 20 小时 SSPC 之后的 VN 和 VI 及达到 VN=160 毫升/克所需时间。其结果示于表 I。

表 I: 在 230℃ SSPC 法的结果

SSPC结果	对比 实验A	对比 实验B	对比 实验C	实施例I	实施例II
气体环境					
T _{dew-1} (°C)	72°C	-60°C	100°C	72°C	100°C
形成 T _{dew-2} 的时间 (小时)	不适用	不适用	不适用	10	10
T _{dew-2} (°C)	不适用	不适用	不适用	-60°C	-60°C
20小时SSPC后的结果					
VN (毫升/克)	153	153	145	170	170
YI	2	44	2	10	10
达到VN=160毫升/克 所需时间 (小时)	22	22	26	16	16
此时的YI	2	44	2	7	6

在 243℃ 的 SSPC 法

实验 III 和对比实验 D 和 E 中, 重复实施例 I 和对比实验 A 和 B 的 SSPC 法, 但进行 SSPC 法的温度改为 243℃。气体和反应器壁的温度维持于 243℃。此方法期间内, 于规则时间间隔测定样品的粘度值和黄化指数。测定 15 小时 SSPC 之后的 VN 和 YI 及达到 VN=185 毫升/克所需时间。其结果示于表 II。

表 II: 在 243℃ SSPC 法的结果

SSPC结果	对比实验D	对比实验E	实施例III
气体环境			
T _{dew-1} (°C)	72°C	-60°C	72°C
形成 T _{dew-2} 的时间 (小时)	不适用	不适用	10
T _{dew-2} (°C)	不适用	不适用	-60°C
15小时SSPC后的结果			
VN (毫升/克)	185	201	209
YI	3	41	6
达到VN=185毫升/克 所需时间 (小时)	15	13	12
此时的YI	3	40	4

在 217℃ 的 SSPC 法

实施例 IV 和对比实验 F 和 G 中, 重复实施例 I 和对比实验 A 和 B 的 SSPC 法, 但进行 SSPC 的温度改为 217℃。气体和反应器壁的温度维持于 217℃。此方法期间内, 于规则时间间隔测定样品的粘度值和黄化指数。测定 24 小时 SSPC 之后的 VN 和 YI 及达到 VN=133 毫升/克所需时间及此时的 YI。其结果示于表 III。

表 III: 在 217℃ SSPC 法的结果

SSPC结果	对比实验F	对比实验G	实施例IV
气体环境			
T _{dew-1}	72°C	-60°C	72°C
形成 T _{dew-2} 的时间 (小时)	不适用	不适用	10
T _{dew-2}	不适用	不适用	-60°C
24小时SSPC后的结果			
VN (毫升/克)	119	121	139
YI	2.5	35	11
达到VN=133毫升/克 所需时间 (小时)	31	32	24
此时的YI	2.6	37	9

表 I-III 的结果显示, 随著 SSPC 法实施温度的提高, 得到高分子量聚酰胺聚合物所需时间缩短。结果亦显示: 当 SSPC 法于单一气体环境中进行 (如: 对比实验 A-G 的情况, SSPC 法以单一步骤进行) 时, 气体环境的露点温度对于以单一步骤 SSPC 法于特定温度特定 SSPC 时间之后所得聚合物的粘度的影响很小。但对于这些聚合物的黄化指数影响极大。

实施例 I-II 相较于对比实验 A-C, 类似地, 实施例 III 相较于对比实验 D-E, 及实施例 IV 相较于对比实验 F-G, 显示: 相较于相同温度进行的 1 步骤 SSPC 法, 2 步骤法 (步骤 1 的露点温度高于步骤 2 的露点温度) 以相同 SSPC 时间得到粘度较高的聚合物或者以较短的 SSPC 时间达到相同粘度水平。此外, 根据本发明的 2 步骤法的黄化程度有限。实施例 I 和 II、III 和 IV 分别相较于对应的对比实验 B、E 和 G (仅使用露点温度为 -60°C 的一种气体环境), 显示根据本发明的 2 步骤法得到黄化指数低得多的聚酰胺聚合物, 即使后缩合反应进行至粘度实质上高于单步骤所得者时亦是如此。