[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 69/02 (2006.01)
C08G 69/14 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380102167.9

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305929C

[22] 申请日 2003.10.28
[21] 申请号 200380102167.9
[30] 优先权
[32] 2002.10.30 [33] DE [31] 10250767.8
[86] 国际申请 PCT/EP2003/011931 2003.10.28
[87] 国际公布 WO2004/039861 德 2004.5.13
[85] 进入国家阶段日期 2005.4.27
[73] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 H·温特林 J·德梅特尔
K·克伦佩尔
[56] 参考文献
US5686557 1997.11.11
US6034204 2000.3.7
JP6033002 1994.2.8
US5068311 1991.11.26
US4745161 1988.5.17
审查员 张代飞
[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 黄革生

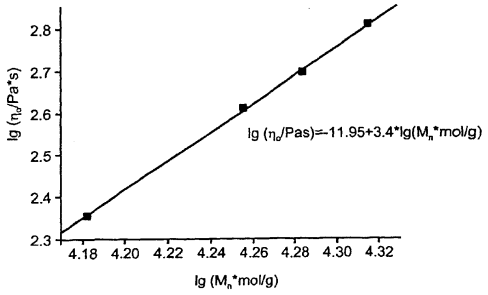
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚酰胺

[57] 摘要

本发明公开了包含具有至少一个羟基并具有通过酰氨基与聚合物链端的化学键合的化合物的聚酰胺、该聚酰胺的制备方法以及含至少一种该聚酰胺的纤维、膜和模制品。



1. 一种包含具有至少一个羟基并具有通过酰氨基与聚合物链端的化学键合的化合物的聚酰胺，其中所述具有至少一个羟基的化合物是具有至少一个端羟基的式 $HO-(CH_2)_n-COOH$ 的一元羧酸，其中 n=1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15。

2. 根据权利要求 1 的聚酰胺，其中所述具有至少一个端羟基的一元羧酸具有式 $HO-(CH_2)_5-COOH$。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺，其中基于聚酰胺的 1 摩尔酰氨基，所述具有至少一个羟基的化合物的含量为 0.001~2 摩尔%。

4. 一种制备聚酰胺的方法，该方法包括在权利要求 1 或 2 的具有至少一个羟基的化合物存在下将适于形成聚酰胺的单体反应以得到聚酰胺。

5. 一种制备聚酰胺的方法，该方法包括在权利要求 1 或 2 的具有至少一个羟基的化合物存在下将适于形成聚酰胺的齐聚物反应以得到聚酰胺。

6. 一种纤维、膜或模制品，其含有权利要求 1~3 中任一项的聚酰胺。

聚酰胺

本发明涉及一种包含具有至少一个羟基并具有通过酰氨基与聚合物链端的化学键合的化合物的聚酰胺。

本发明还涉及一种制备该聚酰胺的方法以及含有至少一种该聚酰胺的纤维、膜和模制品。

聚酰胺特别地尼龙-6和尼龙-66是工业上重要的聚合物。它们通常通过在水存在下将适宜的单体如己内酰胺、己二酸或己二胺反应制得。

除非采取进一步的措施，否则这会得到在下游加工步骤如注射成型过程中具有经历不可控的增大分子量倾向的聚酰胺，结果损害加工性能。特别地发生熔体粘度增加(按照 EN ISO 1133 以熔体体积流速的降低测定)，例如在注射成型中，这会导致周期变长。

为了稳定聚酰胺的这种不可控的分子量增加，通常在聚合物的制备过程中使用链调节剂，例如丙酸。

这些链调节剂可大体上抑制分子量的增加，但是为了在注射成型中缩短周期，希望增大按照 EN ISO 1133 的聚酰胺的熔体体积流速，同时按照 DIN 51562-1 至-4 测定的相对粘度保持相同。

本发明的一个目的是提供一种方法，其可以以工艺简单和成本有效的方式制备当与通过常规方法进行链调节的聚酰胺相比时具有按照 EN ISO 1133 的较高熔体体积流速并且同时按照 DIN 51562-1 至-4 测定的相对粘度保持相同的聚酰胺。

现已发现该目的可通过文章开头定义的聚酰胺、其制备方法以及含有至少一种该聚酰胺的纤维、膜和模制品而实现。

本发明中，聚酰胺为在聚合物主链中具有重复酰氨基团作为主要成分的合成长链聚酰胺的接枝物、均聚物、共聚物及其混合物。这些聚酰胺的

实例为尼龙-6(聚己内酰胺)、尼龙-6,6(聚己二酰己二胺)、尼龙-4,6(聚亚丁基己二酰胺)、尼龙-6,10(聚亚己基癸二酰胺)、尼龙-7(聚庚内酰胺)、尼龙-11(聚十一碳内酰胺)、尼龙-12(聚十二碳内酰胺)。这些聚酰胺已知类名为尼龙。本发明中，聚酰胺还包括称为芳酰胺(芳族聚酰胺)的那些，如聚间亚苯基间苯二酰亚胺(NOMEX R Fiber, US-A-3287324)和聚对亚苯基对苯二酰胺(KEVLAR R Fiber, US-A-3671542)。

聚酰胺的制备原则上可以以两种方法进行。

在二元羧酸和二元胺的聚合中或者在氨基酸或其衍生物如氨基羧酸腈、氨基羧酰胺、氨基羧酸酯或氨基羧酸盐的聚合中，起始单体或起始齐聚物的氨基端基和羧基端基相互反应以形成酰氨基和例如水。然后可以将水从聚合物中除去。在氨基羧酰胺的聚合过程中，起始单体或起始齐聚物的氨基端基和酰氨端基相互反应以形成酰氨基和氨。然后可以将氨从聚合物中除去。在氨基羧酸酯的聚合过程中，起始单体或起始齐聚物的氨基端基和酯端基相互反应以形成酰氨基和醇。然后可以将醇从聚合物中除去。在氨基羧酸腈的聚合过程中，腈基团可首先与水反应得到酰氨基团或羧酸基团，所得的氨基羧酰胺或氨基羧酸可以按照所述方式反应。这种聚合反应通常称为缩聚反应。

作为起始单体或起始齐聚物的内酰胺的聚合通常称为加聚反应。

可以由选自以下的单体：内酰胺、ω-氨基羧酸、ω-氨基羧酸腈、ω-氨基羧酰胺、ω-氨基羧酸盐、ω-氨基羧酸酯、二元胺和二元羧酸、二元羧酸/二元胺盐、二腈和二元胺的等摩尔混合物或者这些单体的混合物通过本身已知的方法获得所述聚酰胺，所述方法例如是公开于 DE-A-1495198、DE-A-2558480、EP-A-129196 或者 Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, pp. 424-467、特别是 pp. 444-446 中的那些。

可以使用的单体为：

C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{18} 芳基脂族或优选脂族内酰胺，实例为庚内酰胺、十一碳内酰胺、十二碳内酰胺或己内酰胺，其为单体或齐聚物形式，

C_2-C_{20}、优选 C_3-C_{18} 氨基羧酸，实例为 6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸

以及这些的盐，如碱金属盐（例如锂盐、钠盐和钾盐），其为单体或齐聚物形式，

C_2-C_{20}、优选 C_3-C_{18} 氨基羧酸腈，实例为 6-氨基己腈、11-氨基十一碳腈，其为单体或齐聚物形式，

C_2-C_{20} 氨基羧酰胺，实例为 6-氨基癸酰胺、11-氨基十一碳酰胺，其为单体或齐聚物形式，

C_2-C_{20}、优选 C_3-C_{18} 氨基羧酸的酯，优选 C_1-C_4 烷基酯（例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基酯），实例为 6-氨基己酸酯，如 6-氨基己酸甲酯；11-氨基十一烷羧酸酯，如 11-氨基十一烷酸甲酯，

C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{12} 烷基二胺（如丁二胺或优选己二胺）与 C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{14} 脂族二元羧酸或其单腈或二腈，实例为癸二酸、十二烷二酸、己二酸、癸二腈、癸腈、己二腈，其为单体或齐聚物形式，

C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{12} 烷基二胺（如丁二胺或优选己二胺）与 C_8-C_{20}、优选 C_8-C_{12} 芳族二元羧酸或其衍生物（如氯化物），实例为 2,6-萘二甲酸，或者优选间苯二甲酸或对苯二甲酸，其为单体或齐聚物形式，

C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{12} 烷基二胺（如丁二胺或优选己二胺）与 C_9-C_{20}、优选 C_9-C_{18} 芳基脂族二元羧酸或其衍生物（如氯化物），实例为邻-、间-或对-苯二乙酸，其为单体或齐聚物形式，

C_6-C_{20}、优选 C_6-C_{10} 芳族二胺（如间-苯二胺和对-苯二胺）与 C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{14} 脂族二元羧酸或其单腈或二腈，实例为癸二酸、十二烷二酸、己二酸、癸二腈、癸腈、己二腈，其为单体或齐聚物形式，

芳族二胺、C_6-C_{20}、优选 C_6-C_{10} 芳族二胺（如间-苯二胺和对-苯二胺）与 C_8-C_{20}、优选 C_8-C_{12} 芳族二元羧酸或其衍生物（如氯化物），实例为 2,6-萘二甲酸，或者优选间苯二甲酸或对苯二甲酸，其为单体或齐聚物形式，

C_6-C_{20}、优选 C_6-C_{10} 芳族二胺（如间-苯二胺和对-苯二胺）与 C_9-C_{20}、优选 C_9-C_{18} 芳基脂族二元羧酸或其衍生物（如氯化物），实例为邻-、间-和对-苯二乙酸，其为单体或齐聚物形式，

芳基脂族二元胺、C_7-C_{20}、优选 C_8-C_{18} 芳基脂族二元胺（如间-二甲苯二胺和对-二甲苯二胺）与 C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{14} 脂族二元羧酸或其单腈或二腈，实例为癸二酸、十二烷二酸、己二酸、癸二腈、癸腈、己二腈，其为单体或齐聚物形式，

C_7-C_{20}、优选 C_8-C_{18} 芳基脂族二元胺（如间-二甲苯二胺和对-二甲苯二胺）与 C_6-C_{20}、优选 C_6-C_{10} 芳族二元羧酸或其衍生物（如氯化物），实例为 2,6-萘二甲酸，或者优选间苯二甲酸或对苯二甲酸，其为单体或齐聚物形式，

C_7-C_{20}、优选 C_8-C_{18} 芳基脂族二元胺（如间-二甲苯二胺和对-二甲苯二胺）与 C_9-C_{20}、优选 C_9-C_{18} 芳基脂族二元羧酸或其衍生物（如氯化物），实例为邻-、间-和对-苯二乙酸，其为单体或齐聚物形式，

以及这些起始单体或起始齐聚物的接枝物、均聚物、共聚物和混合物。

可使用的特殊齐聚物为所述单体或这些单体混合物的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体或六聚体。

在一个优选的实施方案中，所用的内酰胺为己内酰胺，所用的二元胺包括丁二胺、己二胺或它们的混合物，所用的二元羧酸包括己二酸、癸二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或它们的混合物。特别优选己内酰胺作为内酰胺，己二胺作为二元胺，己二酸或对苯二甲酸或它们的混合物作为二元羧酸。

这里特别优选在聚合过程中得到聚酰胺尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-4,6、尼龙-6,10、尼龙-6,12、尼龙-7、尼龙-11、尼龙-12 或者芳酰胺聚间亚苯基间苯二酰胺或聚对亚苯基对苯二酰胺、特别是得到尼龙-6 或尼龙-6,6 的那些起始单体或起始齐聚物。

在一个优选的实施方案中，在聚酰胺的制备过程中可以使用一种或多种链调节剂。可有利地用作链调节剂的化合物是那些具有一个或多个（例如两个、三个或四个并且对于纤维形式的体系而言优选两个）在聚酰胺的形成中呈反应性的氨基或者一个或多个（例如两个、三个或四个并且对于纤维形式的体系而言优选两个）在聚酰胺的形成中呈反应性的羧基的那些。

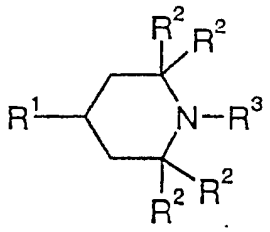
在第一种情形中结果得到这样的聚酰胺，其中用于制备聚酰胺的单体和链调节剂所具有的用于形成聚合物链的氨基团或其等价物多于用于形成聚合物链的羧酸基团或其等价物。

在第二种情形中结果得到这样的聚酰胺，其中用于制备聚酰胺的单体和链调节剂所具有的用于形成聚合物链的羧酸基团或其等价物多于用于形成聚合物链的氨基团或其等价物。

可有利使用的链调节剂为一元羧酸，其实例为链烷羧酸如乙酸和丙酸，其它实例为苯一元羧酸或萘一元羧酸如苯甲酸；以及二元羧酸例如 C_4-C_{10} 链烷二元羧酸，如己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸，C_5-C_8 环烷二元羧酸如环己烷-1,4-二酸，或者苯二元羧酸或萘二元羧酸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸；以及 C_2-C_{20}、优选 C_2-C_{12} 烷基胺，如环己胺；C_6-C_{20}、优选 C_6-C_{10} 芳族一元胺，如苯胺；或者 C_7-C_{20}、优选 C_8-C_{18} 芳基脂族一元胺，如苄基胺；和 C_4-C_{10} 链烷二元胺，如己二胺。

所述链调节剂可以是未取代的或取代的，例如被以下基团取代：脂族基团、优选 C_1-C_8 烷基（如甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基），OH，=O，C_1-C_8 烷氧基，COOH，C_2-C_6 烷氧羰基，C_1-C_{10} 酰氧基，C_1-C_8 烷基氨基，或者磺酸或其盐（如碱金属盐或碱土金属盐），氰基，或者卤素（如氟、氯、溴）。取代的链调节剂的实例为磺基间苯二甲酸、其碱金属盐或碱土金属盐（如锂盐、钠盐或钾盐）、磺基间苯二甲酸酯（例如与 C_1-C_{16} 链烷醇的酯）以及磺基间苯单酰胺或二酰胺（特别是与适于形成聚酰胺并具有至少一个氨基的单体例如己二胺或 6-氨基己酸形成的单酰胺或二酰胺）。

优选使用的链调节剂为下式的空间受阻的哌啶衍生物：



其中

R^1为对于聚酰胺的聚合物链来说可形成酰胺的官能团，优选-(NH)R^5基团，其中R^5为氢或C_1-C_8烷基；或者羧基或羧基衍生物；或者-$(CH_2)_x$(NH)R^5基团，其中X为1~6，R^5为氢或C_1-C_8烷基；或者-$(CH_2)_y$COOH基团，其中Y为1~6；或者-$(CH_2)_y$COOH的酸衍生物，其中Y为1~6；特别地为-NH_2基团，

R^2为烷基，优选C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基，特别是甲基，

R^3为氢、C_1-C_4烷基或者O-R^4，其中R^4为氢或C_1-C_7烷基，特别地R^3为氢。

在这种类型的化合物中，空间位阻通常阻止了哌啶环体系的叔氨基、特别是仲氨基的反应。

特别优选的空间受阻的哌啶衍生物为4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

基于聚酰胺的1摩尔酰氨基团，链调节剂的用量可以有利地为至少0.001摩尔%，优选至少0.01摩尔%，特别地至少0.03摩尔%，特别优选至少0.08摩尔%。

基于聚酰胺的1摩尔酰氨基团，链调节剂的用量可以有利地不超过2.0摩尔%，优选不超过1摩尔%，特别地不超过0.6摩尔%，特别优选不超过0.5摩尔%。

按照本发明，聚酰胺包含一种具有至少一个羟基并具有通过酰氨基与聚合物链端的化学键合的化合物。

本发明中，“具有至少一个羟基的所述化合物”还表示具有至少一个羟基的这种化合物的混合物。

具有至少一个羟基的化合物可具有一个或多个羟基，例如2、3、4、5或6个羟基，优选1、2或3个羟基，特别是一个羟基。

所用具有至少一个羟基的化合物有利地为具有至少一个羟基的一元羧酸。

所用具有至少一个羟基的化合物有利地为具有至少一个羟基的一元胺。

所用具有至少一个羟基的化合物可有利地为具有至少一个端羟基的化合物。

如果所述具有至少一个羟基的化合物为具有至少一个羟基的一元胺，则可以特别地使用线型非支化的链烷一元胺。

如果所述具有至少一个羟基的化合物为具有至少一个羟基的一元羧酸，则可特别地使用线型非支化的链烷一元羧酸，特别优选式为 $HO-(CH_2)_n-COOH$ 的化合物，其中 n=1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15，特别是 n=5。

这些具有至少一个羟基的一元羧酸本身是已知的，其制备方法亦是如此。

这些具有至少一个羟基的一元胺本身是已知的，其制备方法亦是如此。

基于聚酰胺的 1 摩尔酰氨基团，具有至少一个羟基的化合物的含量可有利地为至少 0.001 摩尔%，优选至少 0.01 摩尔%，特别地至少 0.03 摩尔%，特别优选至少 0.08 摩尔%。

基于聚酰胺的 1 摩尔酰氨基团，具有至少一个羟基的化合物的含量可有利地不超过 2.0 摩尔%，优选不超过 1 摩尔%，特别地不超过 0.6 摩尔%，特别优选不超过 0.5 摩尔%。

本发明的聚酰胺可以通过在具有至少一个羟基的化合物或者在制备聚酰胺用的反应条件下可获得具有至少一个羟基的化合物的存在下将适于形成聚酰胺的单体、齐聚物或者其混合物反应以得到聚酰胺的方式获得。

在制备聚酰胺的反应条件下用于获得具有至少一个羟基的一元羧酸的化合物可以是在反应条件下可获得至少一个羟基的化合物。所述化合物也可以是在反应条件下可获得羧酸基团的那些化合物，如腈、酯或酰胺。在制备聚酰胺的反应条件下用于获得具有至少一个羟基的一元羧酸的化合物还可以是在反应条件下可获得至少一个羟基和羧酸基团的化合物。

在制备聚酰胺的反应条件下用于获得具有至少一个羟基的一元胺的化合物可以是在反应条件下可获得至少一个羟基的化合物。还可以使用在反应条件下可获得氨基的化合物，例如酰胺。其它可在制备聚酰胺的反应条

件下用于获得具有至少一个羟基的一元胺的化合物是在反应条件下可获得至少一个羟基和氨基的那些化合物。

为了制备本发明的聚酰胺，可以使用由相应单体制备聚酰胺的常规工艺条件，例如公开于 DE-A-1495198、DE-A-2558480、EP-A-129196、DE-A-19709390、DE-A-3534817、WO 99/38908、WO 99/43734、WO 99/43732、WO 00/24808、WO 01/56984 或者在 Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, pp. 424-467、特别是 pp. 444-446 中描述的。

在一个优选的实施方案中，可以在至少一种颜料存在下通过本发明的方法进行所述聚合或缩聚。优选的颜料为二氧化钛，优选锐钛矿或金红石晶体形式，或者无机或有机着色化合物。基于 100 重量份的聚酰胺，所述颜料的优选添加量为 0~5 重量份，特别是 0.02~2 重量份。所述颜料可以与起始物料一起供入反应器或者单独供入。

有利地，本发明的聚酰胺可用于制备含有这种聚酰胺的、特别是由这种聚酰胺组成的纤维、膜或者模制品。

实施例

在实施例中，按照 DIN 51562-1 至-4 测定的溶液粘度为在 96%硫酸中的相对溶液粘度。

为此，称量 1g 聚合物配制 100ml 溶液，在乌氏粘度计中测定流出时间，与纯溶剂的进行比较。

实施例 1

在实验室用高压釜中，在氮气下加热 350g(3.1mol)己内酰胺、35g 去离子水和 1.6g(8*10-3mol)6-羟基己酸(纯度 95%)至内部温度为 270℃，然后立即在 1 小时内减压至大气压力，将其后缩合 60 分钟，并出料。

将排出的聚酰胺造粒，用沸水萃取以除去己内酰胺和齐聚物，然后在真空干燥箱内干燥。在固相下于 160℃将干燥的萃取后颗粒进行不同时间的加热处理(5h、10h、20h、30h)。

下表 1 显示了在不同加热处理时间后所得的相对溶液粘度。

表 1

加热处理时间	0h	10h	15h	20h	30h
相对溶液粘度	2.47	2.74	2.83	2.86	3.00

实施例 2

研究了来自于实施例 1 的四个聚酰胺样品的熔体行为。为此，在 250℃下进行了振荡剪切测试，并按照 ISO 11433 进行熔体粘度测试。0-剪切粘度η_0（即在 0 剪切力下的熔体粘度）是线型聚酰胺的摩尔质量 M_n 的函数，具有 Schulz-Flory 分布：

$$\eta_0 \sim M_n^{3.5}$$

通过光散射测定摩尔质量。图 1 显示了按照实施例 1 制备的聚酰胺为线型的。

实施例 3

在压力容器中使用下述混合物重复实施例 1:400kg(3571mol)己内酰胺、40kg 去离子水和 1.06kg(8mol)6-羟基乙酸。将排出的聚酰胺进行萃取、干燥、并在固相下加热处理至相对溶液粘度 RV = 2.72。

然后用挤出机将 30 重量%的 OCF 123 D 10 P 玻璃纤维(由 OCF 获得)和 7 重量%的 Lupolen KR 1270 橡胶(由 BASF Aktienge-sellschaft 获得)混入所述物料中(百分比基于最终的混合物料)。混合后的相对溶液粘度为 2.80。

对比实施例

重复实施例 3，改变的是用 0.592kg(8mol)丙酸代替 6-羟基己酸。

混合后的相对溶液粘度为 2.79。

按照 ISO 1133 测定熔体体积流速(MVR)。

对于由实施例 3 和对比实施例获得的混合物料，按照 ISO 1133 测定熔体体积流速(MVR)。这里的熔体温度为 275℃，填塞重量（ram weight）为 5kg。

图 2 显示了对于熔体中不同停留时间的熔体体积流速的比较。

对于由实施例 3 和对比实施例获得的混合物料，测试了在两种类型的

流动螺管(直径 1.5mm，2mm)中的流动性能。螺管的温度为 280℃。流动路程以 cm 测定。下表 2 显示了测试结果：

表 2

	实施例 4	对比实施例
流动螺管(1.5mm)	26.9cm	24.5cm
流动螺管(2mm)	41.4cm	38.8cm

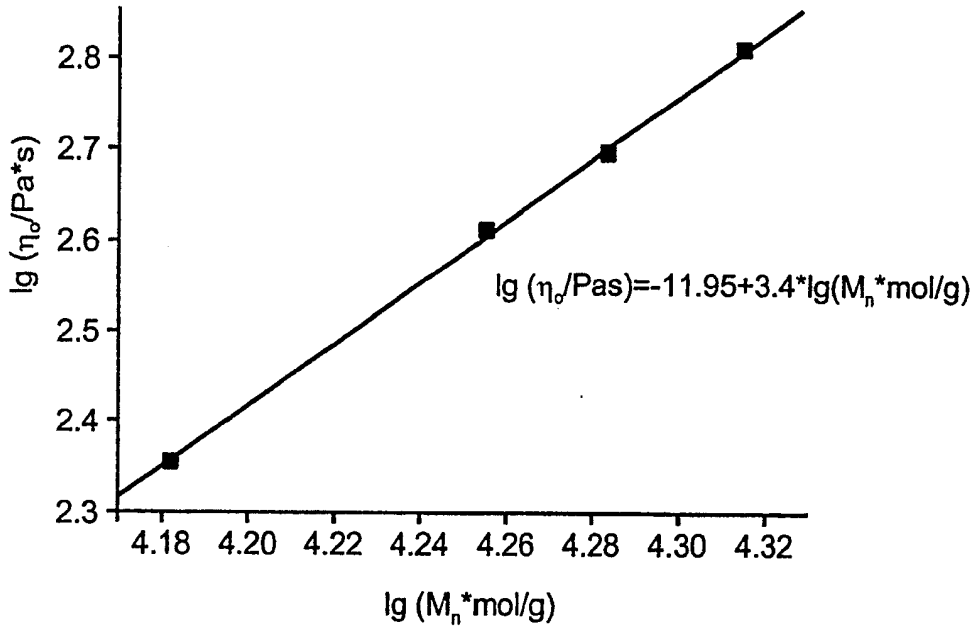

2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
2.3
lg (η0/Pa*s)
lg (η0/Pas)=-11.95+3.4*lg(Mn*mol/g)
4.18
4.20
4.22
4.24
4.26
4.28
4.30
4.32
lg (Mn*mol/g)

图 1

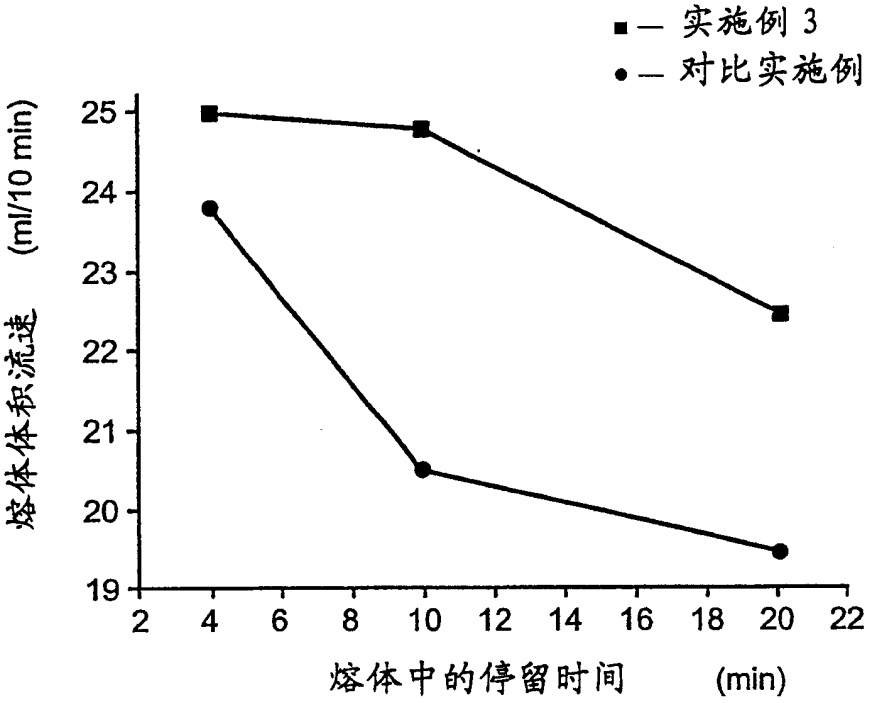

■— 实施例 3
●— 对比实施例
熔体体积流速 (ml/10 min)
25
24
23
22
21
20
19
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
熔体中的停留时间 (min)

图 2