



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0040223

(51)¹⁹ C08G 69/16; C08G 69/36

(13) B

(21) 1-2019-05244

(22) 27/03/2018

(86) PCT/US2018/024452 27/03/2018

(87) WO2018/187079 11/10/2018

(30) 62/481,998 05/04/2017 US

(45) 25/06/2024 435

(43) 27/04/2020 385

(73) ADVANSIX RESINS & CHEMICALS LLC (US)

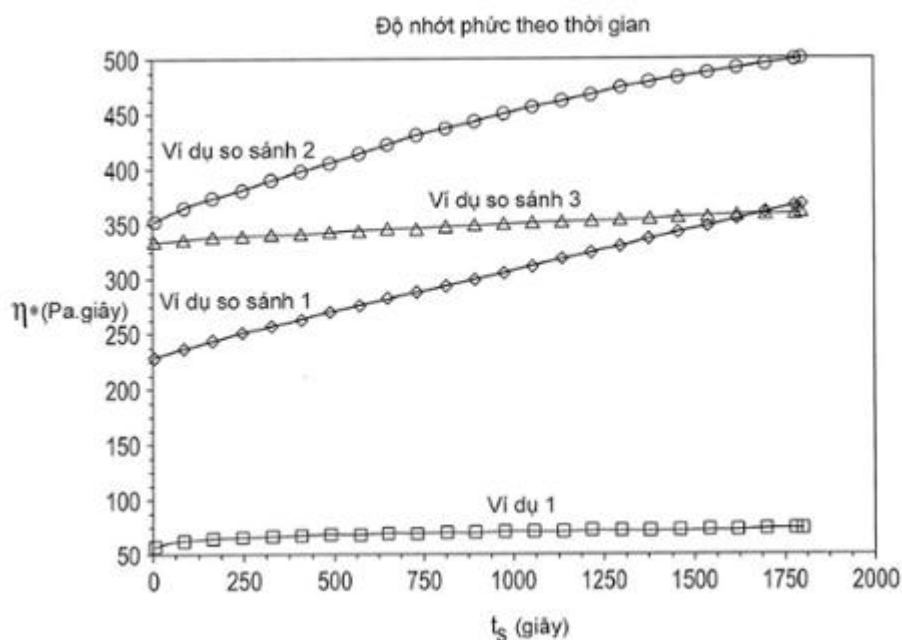
300 Kimball Drive, Suite 101, Parsippany, New Jersey 07054, United States of America

(72) Veera NELLIAPPAN (US).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) CHẾ PHẨM POLYAMIT PHÂN NHÁNH, KHÉP MẠCH

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch một phần có đặc tính độ bền nóng chảy và độ ổn định nóng chảy tăng lên.



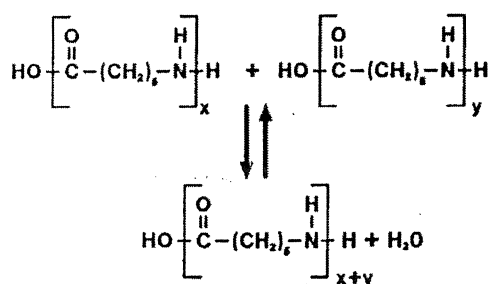
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyamit và cụ thể là chế phẩm polyamit kết hợp phân nhánh và khép mạch của chuỗi phân tử polyamit để đạt được các đặc tính mong muốn như trọng lượng phân tử cao và độ bền nóng chảy cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thông thường, polyamit được tạo thành từ tiền chất như là caprolactam thông qua phản ứng thủy phân, phản ứng đa cộng và phản ứng đa trùng ngưng. Đối với vật liệu polyamit-6 được tạo thành từ caprolactam, quá trình thủy phân mở vòng của monome caprolactam tạo thành hai nhóm đầu - một nhóm đầu amin và một nhóm đầu cacboxyl, phản ứng đa cộng kết hợp các monome caprolactam thành oligome có trọng lượng phân tử trung gian, và đa trùng ngưng kết hợp oligome thành polyme có trọng lượng phân tử cao.

Như được thể hiện trong phản ứng 1 dưới đây, phản ứng đa trùng ngưng bao gồm phản ứng hóa học thuận nghịch, trong đó oligome hoặc tiền polyme của polyamit-6 tạo thành chuỗi polyamit có trọng lượng phân tử cao với nước làm sản phẩm bổ sung. Sự đa trùng ngưng xảy ra đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng đa cộng và, khi phản ứng tiến hành hình thành chuỗi polyamit có trọng lượng phân tử cao hơn, thì làm giảm tổng số nhóm đầu có mặt.



Phản ứng 1

Hàm lượng nước ảnh hưởng đến trọng lượng phân tử của chuỗi polyamit thu được và tổng số nhóm đầu. Bằng cách loại bỏ nước, phản ứng tiến hành hướng tới sản xuất chuỗi polyme có trọng lượng phân tử cao hơn để duy trì trạng thái cân bằng của

phản ứng. Theo một kỹ thuật, lượng chân không tăng dần được áp dụng để loại bỏ nước khỏi sản phẩm phản ứng khi muốn polyamit có trọng lượng phân tử lớn hơn đáng kể. Tuy nhiên, việc áp dụng lượng chân không cao tăng dần này là không thực tế trong khoảng thời gian dài vì nước trở nên ít có mặt hơn trong hỗn hợp và do đó khó chiết hơn theo thời gian.

Hơn nữa, khi trọng lượng phân tử của polyme polyamit tăng lên trong phản ứng đa trùng ngưng, độ nhớt của polyme cũng tăng. Điều này là không mong muốn đặc biệt là khi sự nóng chảy polyme phải trải qua thời gian lưu trú cao trong quá trình xử lý nóng chảy, vì sự tăng độ nhớt có thể dẫn đến trạng thái xử lý thay đổi và không nhất quán, có thể gây bất lợi trong các ứng dụng kéo sợi tốc độ cao như dệt và thổi hoặc các hoạt động ép đùn màng đúc.

Khía cạnh khác của các phản ứng polyamit được mô tả ở trên là sự cải biến nhóm đầu của các polyme. Các nhóm đầu có thể được cải biến để thay đổi thiết kế của polyme polyamit để tương thích với các quy trình nhất định. Tùy thuộc vào việc sử dụng các tác nhân khép mạch đơn chức hoặc các tác nhân cải biến hai chức, các polyme polyamit có cùng trọng lượng phân tử có thể có cấu hình nhóm đầu khác nhau.

Tác nhân khép mạch hoặc tác nhân cải biến thường được bổ sung vào caprolactam và phản ứng với monome caprolactam và caprolactam trong quá trình trùng hợp. Việc sử dụng các tác nhân khép mạch đơn chức (ví dụ, xyclohexylamin hoặc axit axetic) dẫn đến việc khép mạch, bằng phản ứng hóa học, của nhóm đầu cacboxyl hoặc nhóm đầu amin, tương ứng. Nghĩa là, một đương lượng trọng lượng của tác nhân khép mạch sẽ làm giảm nhóm đầu tương ứng bởi một đương lượng. Sự khép mạch cũng ảnh hưởng đến hàm lượng nước của polyme polyamit cuối cùng so với polyme có cùng trọng lượng phân tử. Polyme được khép mạch cũng có hàm lượng nước thấp hơn so với polyme không khép mạch với sự cân bằng động lực học của phản ứng. Hơn nữa, phần đầu của polyme được khép mạch không thể trải qua các phản ứng đa cộng hoặc đa trùng ngưng thêm nữa và từ đó duy trì trọng lượng phân tử của nó và thể hiện độ nhớt nóng chảy ổn định.

Việc sử dụng các tác nhân cải biến hai chức (ví dụ, hexametylen diamin dư) không dẫn đến việc khép mạch polyme, mà thay đổi loại nhóm đầu. Ví dụ, đối với mỗi

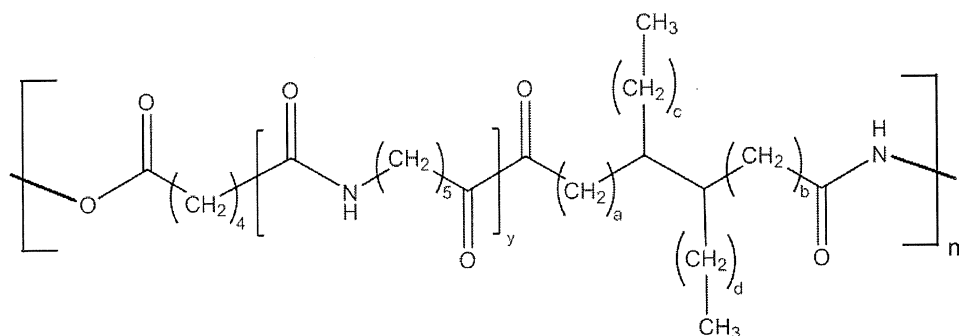
đương lượng trọng lượng của hexametylen diamin được bổ sung vào, kết quả cuối cùng là việc bổ sung một nhóm đầu amin và giảm một nhóm đầu cacboxyl. Ngoài ra, tương tự như tác nhân khép mạch đơn chức, việc sử dụng các tác nhân cải biến hai chức cũng ảnh hưởng đến hàm lượng nước của polyme polyamit cuối cùng vì polyme cải biến có hàm lượng nước thấp hơn so với polyme không được khép mạch.

Hơn nữa, trong quá trình trùng hợp, hàm lượng nước của phản ứng cũng có thể cần phải giảm xuống mức rất thấp để ngăn chặn quá trình khử trùng hợp của sản phẩm polyamit, làm tăng chi phí sản xuất. Ví dụ, thời gian chu kỳ dài cho phản ứng đa trùng ngưng và/hoặc mức độ chân không cao là cần thiết để giảm hàm lượng nước. Vì vậy, cần phải cân bằng thời gian chu kỳ phản ứng để xây dựng trọng lượng phân tử và độ bền nóng chảy thành phẩm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm polyamit khép mạch một phần với các mạch phân nhánh từ tiền chất polyamit. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch một phần đã tăng cường đặc tính độ bền nóng chảy và độ ổn định nóng chảy.

Chế phẩm polyamit có thể có công thức sau:

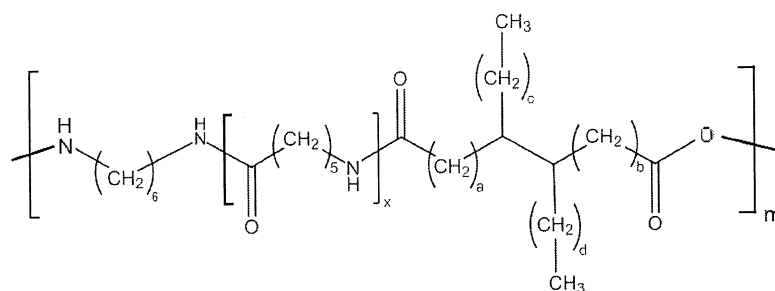


trong đó: a = 6 đến 10; b = 6 đến 10; c = 6 đến 10; d = 6 đến 10; y = 80 đến 400; m = 1 đến 400; các mạch cacbon của dime amin đều có hơn 8 cacbon; chế phẩm polyamit có thành phần dime diamin hoặc dime axit nằm trong khoảng từ 1% đến 40% trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm polyamit; chế phẩm polyamit được khép mạch với nhóm đầu amin và nhóm đầu cacboxyl; và chế phẩm polyamit có độ nhớt

tương đối nằm trong khoảng từ 3,0 đến 7,0 RV được xác định bởi GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007.

Nồng độ nhóm đầu amin có thể nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg, và nồng độ nhóm đầu cacboxyl có thể nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt tương đối từ 4,0 RV đến 7,0 RV. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 950 FAV được xác định theo ASTM D789. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 260 FAV được xác định theo ASTM D789. Ngoài ra, chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng 250 FAV được xác định theo ASTM D789. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 4,0 RV đến 7,0 RV và độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng từ 230 FAV đến 260 FAV được xác định theo ASTM D789.

Chế phẩm polyamit có thể có công thức sau:



trong đó: a = 6 đến 10; b = 6 đến 10; c = 6 đến 10; d = 6 đến 10; x = 80 đến 400; m = 1 đến 400; các mạch cacbon của dime axit đều có hơn 8 cacbon; chế phẩm polyamit có thành phần dime diamin hoặc dime axit nằm trong khoảng từ 1% đến 40% trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm polyamit; chế phẩm polyamit được khép mạch với nhóm đầu amin và nhóm đầu cacboxyl; và chế phẩm polyamit có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 3,0 đến 7,0 RV được xác định bởi GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007.

Nồng độ nhóm đầu amin có thể nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg và nồng độ nhóm đầu cacboxyl có thể nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt tương đối từ 4,0 RV đến 7,0 RV. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 950 FAV được

xác định theo ASTM D789. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 260 FAV được xác định theo ASTM D789. Ngoài ra, chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng 250 FAV được xác định theo ASTM D789. Chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 4,0 RV đến 7,0 RV và độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng từ 230 FAV đến 260 FAV được xác định theo ASTM D789.

Phương pháp sản xuất chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch theo loại bất kỳ trong số các loại được đề cập. Phương pháp này bao gồm các bước cho caprolactam và axit adipic hoặc hexametylen diamin phản ứng trong bình phản ứng để tạo thành tiền polyme polyamit; cho tiền polyme polyamit phản ứng với dime amin hoặc dime axit để tạo thành chế phẩm polyamit phân nhánh; và bổ sung tác nhân khép mạch vào bình phản ứng sao cho chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch được hình thành.

Đương lượng hệ số tỷ lượng của dime axit hoặc dime amin và axit adipic có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể có nồng độ nhóm đầu amin từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg, và có thể có nồng độ nhóm đầu cacboxyl từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể có độ nhớt tương đối từ 2,4 RV đến 7,0 RV. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể còn có độ nhớt tương đối từ 4,0 RV đến 7,0 RV. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể có độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 260 FAV được xác định theo ASTM D789. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể có độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng 250 FAV được xác định theo ASTM D789. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 4,0 RV đến 7,0 RV và độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng từ 230 FAV đến 260 FAV được xác định theo ASTM D789. Tỷ lệ của caprolactam với dime axit trong chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch có thể là 88:12.

Ví dụ, chế phẩm polyamit có thể bao gồm polyamit được khép mạch kép với nhóm đầu amin và nhóm đầu cacboxyl, trong đó chế phẩm này có độ nhớt tương đối từ 4,0 RV đến 7,0 RV và độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 970 FAV như được xác định theo ASTM D789.

Chế phẩm polyamit có thể được chọn từ nhóm bao gồm polyamit-6, polyamit 6,6, polyamit 6/6,6, polyamit 4,6, polyamit 6,10, polyamit 12,12 và hỗn hợp và copolyme của chúng.

Nồng độ nhóm đầu amin có thể nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg, và nồng độ nhóm đầu cacboxyl có thể nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu kỹ thuật được đề cập ở trên và các dấu hiệu kỹ thuật khác theo sáng chế, và cách thức đạt được chúng, sẽ trở nên rõ ràng hơn và bản thân sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn bằng cách tham khảo sự mô tả sau đây về các phương án theo sáng chế được thực hiện cùng với các hình vẽ đi kèm.

Fig. 1 minh họa biểu đồ cho thấy sự so sánh độ ổn định nhiệt lưu biến của polyamit phân nhánh khép mạch kép với chất tương tự không phân nhánh khép mạch kép, đối chứng polyamit 6, và polyamit 6 khép mạch kép để so sánh.

Fig. 2 minh họa biểu đồ cho thấy tần số so với độ nhớt phức của polyamit phân nhánh kép mạch kép với đối chứng polyamit 6, polyamit không khép mạch (dime axit 2%), và polyamit 6 khép mạch kép (loại MBM) để so sánh.

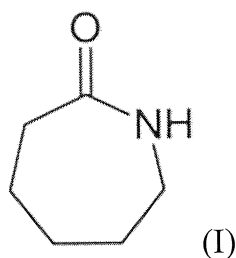
Các ký tự tham chiếu tương ứng biểu thị các phần tương ứng trong các hình vẽ. Các ví dụ được nêu trong tài liệu này minh họa các phương án ví dụ của sáng chế và các ví dụ như vậy không được hiểu là giới hạn phạm vi sáng chế dưới bất kỳ hình thức nào.

Mô tả chi tiết sáng chế

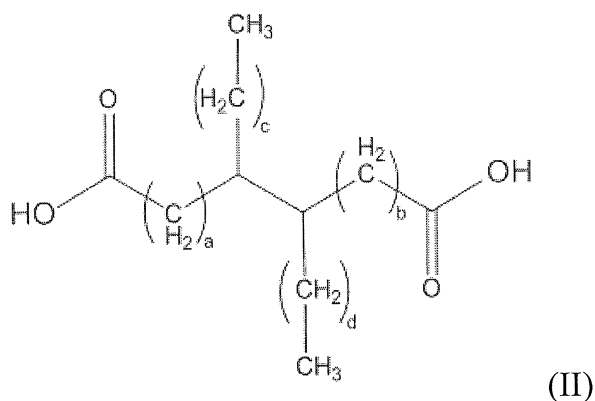
1. Tổng hợp chế phẩm polyamit phân nhánh

Polyamit theo sáng chế thường được hình thành từ caprolactam, một hoặc nhiều dime axit và một hoặc nhiều dime amin.

Caprolactam được biểu thị bằng công thức (I) và có cấu trúc dưới đây:

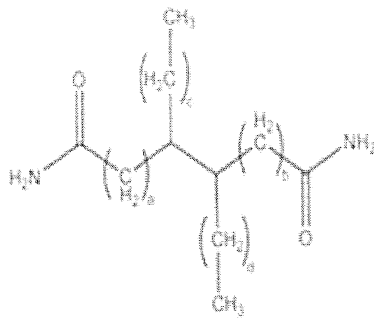


Dime axit được thể hiện dưới đây là Công thức (II) trong đó mỗi a, b, c và d nằm trong khoảng từ 6 đến 10. Ngoài ra, dime axit có thể chứa một hoặc nhiều liên kết không no. Thông tin bổ sung về dime axit có thể được tìm thấy trong Bách khoa toàn thư về công nghệ hóa học Kirk-Othmer, tập 2, trang 1-13. Dime axit có thể được chuyển hóa thành các dime amin bằng cách phản ứng với amoniac và quá trình khử sau đó.



Các dime amin được thể hiện bên dưới là Công thức (III) trong đó mỗi a, b, c và d nằm trong khoảng từ 6 đến 10. Các amin béo là dẫn xuất nitơ của axit béo, olefin hoặc rượu được điều chế từ các nguồn tự nhiên, chất béo và dầu, hoặc nguyên liệu thô hóa dầu. Các amin béo có thể được điều chế từ các nguyên liệu có trong tự nhiên bằng cách hydro hóa chất trung gian nitril béo bằng nhiều chất xúc tác. Các amin béo cũng có thể được điều chế bằng cách cho rượu béo phản ứng với amoniac, hoặc amin bậc một hoặc bậc hai có trọng lượng phân tử thấp. Thông tin bổ sung về dime amin có thể được tìm thấy trong Bách khoa toàn thư về công nghệ hóa học Kirk-Othmer, tập 2, trang 518-537.

Các dime amin thích hợp được biểu diễn theo công thức chung được trình bày dưới đây và bao gồm các mạch cacbon có thể có từ 6 cacbon đến 10 cacbon, tức là, nhóm alkyl có chứa từ 6 đến 10 cacbon.



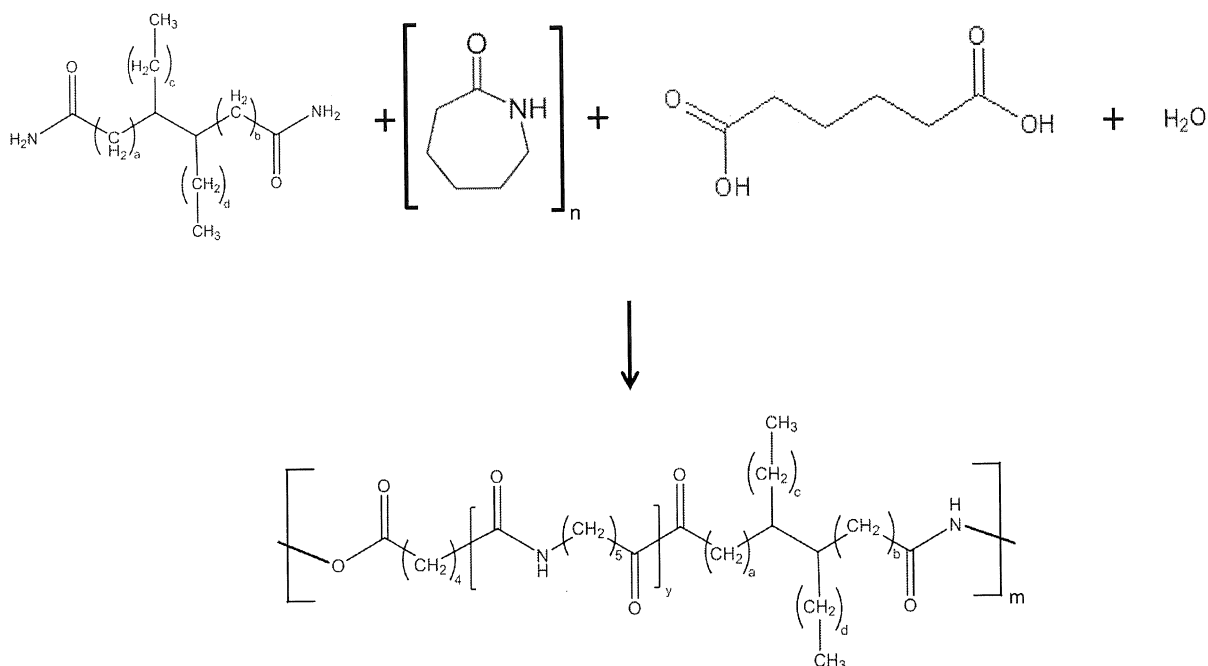
(III)

Các dime amin có thể có các nhóm alkyl bao gồm hơn 8 cacbon, nhưng nhóm alkyl của dime amin có thể có ít là 3 cacbon hoặc hơn nữa như là 8 cacbon, 10 cacbon, 15 cacbon trở lên. Các mạch cacbon của dime diamin của polyme cuối cùng có thể có chiều dài khác nhau. Các mạch cacbon này có thể có cùng số nguyên tử cacbon. Ví dụ, các mạch cacbon của hợp chất cuối cùng có thể mỗi mạch có ít nhất 6 cacbon.

Để tổng hợp chế phẩm polyamit phân nhánh, dime amin, axit adipic hoặc hexametylen diamin và caprolactam có thể được bổ sung vào bình phản ứng. Tác nhân khép mạch, được đề cập thêm trong tài liệu này, cũng được bổ sung vào thiết bị phản ứng cùng với các chất phụ gia khác. Ví dụ về các chất phụ gia bao gồm axit hypophosphoric, axit isophtalic, và nước khử ion.

Phương trình 1 dưới đây thể hiện quá trình tổng hợp chế phẩm polyamit phân nhánh là phản ứng tổng hợp bổ sung một bước trong khi phương trình 2 đến 3 (được đề cập thêm bên dưới) thể hiện quá trình tổng hợp chế phẩm polyamit phân nhánh của phương trình 1 là quá trình hai bước với các sản phẩm trung gian được thể hiện.

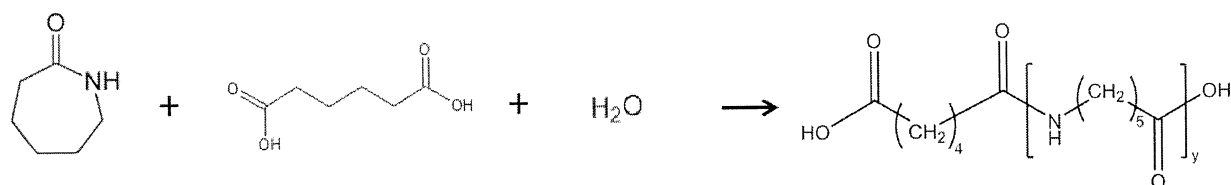
Như được thể hiện trong phương trình 1, dime amin và axit adipic theo tỷ lệ hệ số tỷ lệ 1: 1 trong khi lượng caprolactam có thể được sử dụng có thể thay đổi theo giá trị của n, tức là, n có thể nằm trong khoảng từ 80 đến 400 tỷ lệ mol đối với dime amin và axit adipic. Phản ứng thể hiện dưới đây tạo ra chế phẩm polyamit phân nhánh cho thấy trải qua quá trình khép mạch như được đề cập chi tiết hơn ở đây, và chế phẩm polyamit có thể có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 3,0 đến 7,0 RV được xác định bởi GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007.



Phương trình 1

Các tỷ lệ khác nhau của lượng caprolactam với lượng dime amin có thể có trong bình phản ứng. Ví dụ, các tỷ lệ này có thể ít là 75:25, 80:20, 85:15, lớn hơn như là 87:13, 90:10 hoặc 95:5 hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ nào ở trên. Theo phương án làm ví dụ, tỷ lệ caprolactam so với dime axit có thể là 88:12.

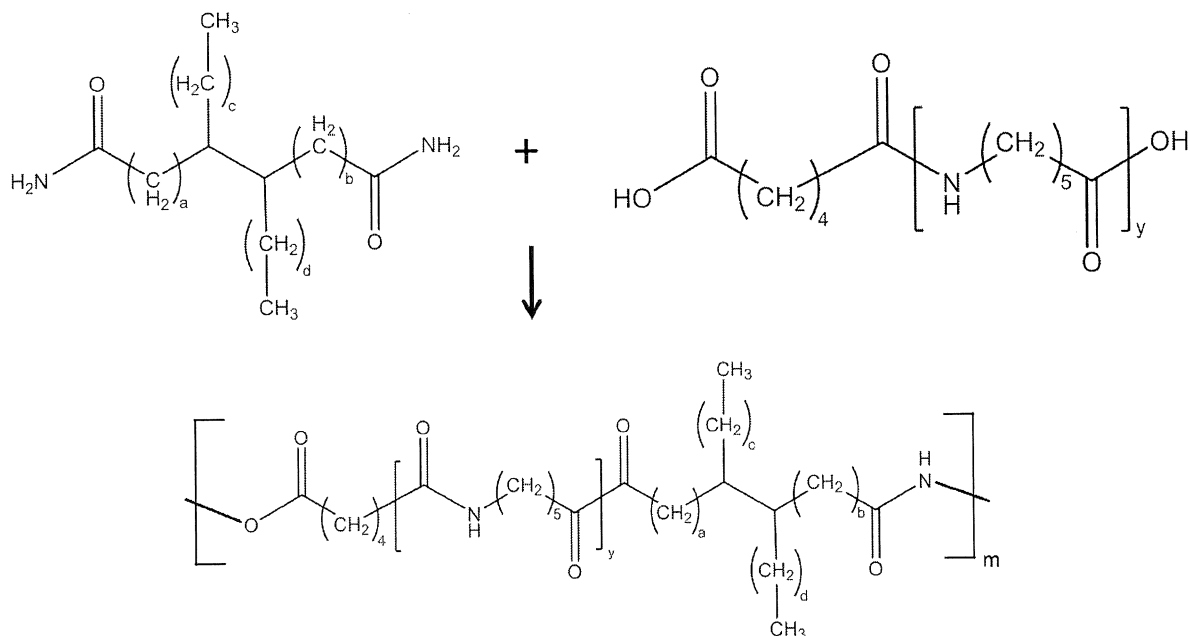
Trong quá trình tổng hợp hai phần của chế phẩm polyamit phân nhánh, caprolactam và axit adipic phản ứng tạo thành tiền polyme polyamit (tiền polyme PA) như được thể hiện trong phương trình 2 dưới đây.



Phương trình 2

Khi phản ứng xảy ra, tiền polyme PA của phương trình 2 phản ứng với dime amin để tạo thành chế phẩm polyamit phân nhánh như thể hiện dưới đây trong phương trình 3. Như được thể hiện chung trong phương trình 3, các nhóm phân nhánh, ví dụ, nhóm

alkyl, của dime amin được kết hợp vào mạch thẳng hoặc mạch chính của tiền polyme PA để tạo thành chế phẩm polyamit phân nhánh.



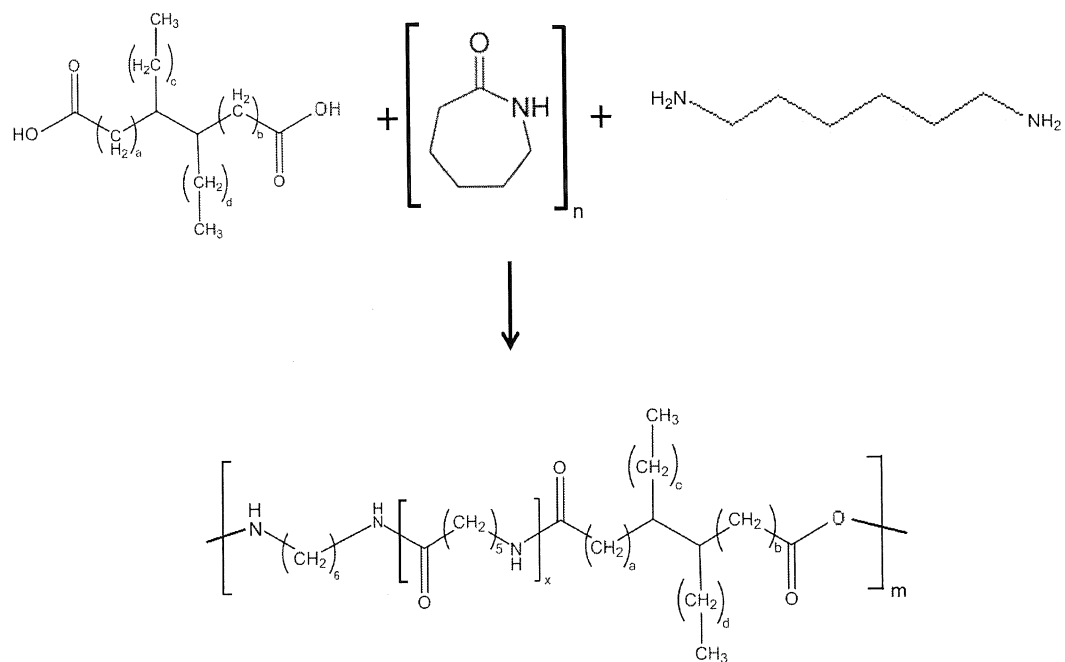
Phương trình 3

Trong phương trình từ 1 đến 3, mỗi a, b, c, d nằm trong khoảng từ 6 đến 10, m nằm trong khoảng từ 1 đến 400, và y nằm trong khoảng từ 80 đến 400. Hơn nữa, đầu mạch của sản phẩm chế phẩm polyamit phân nhánh trong phương trình 3 được khép mạch bằng tác nhân khép mạch axit hoặc amin thích hợp như được đề cập chi tiết hơn dưới đây.

Phương trình 4 dưới đây thể hiện quá trình tổng hợp chế phẩm polyamit phân nhánh là phản ứng tổng hợp bổ sung một bước trong khi phương trình từ 5 đến 6 (được đề cập thêm bên dưới) thể hiện quá trình tổng hợp chế phẩm polyamit phân nhánh của phương trình 4 là quá trình hai bước với các sản phẩm trung gian được thể hiện.

Như được thể hiện trong phương trình 4, hexametylen diamin và dime axit theo tỷ lệ hệ số tỷ lệ 1:1 trong khi lượng caprolactam có thể được sử dụng có thể thay đổi theo giá trị của n, tức là, n có thể nằm trong khoảng từ 80 đến 500 tỷ lệ mol giữa caprolactam, hexametylen diamin, và dime axit. Phản ứng thể hiện dưới đây tạo ra chế

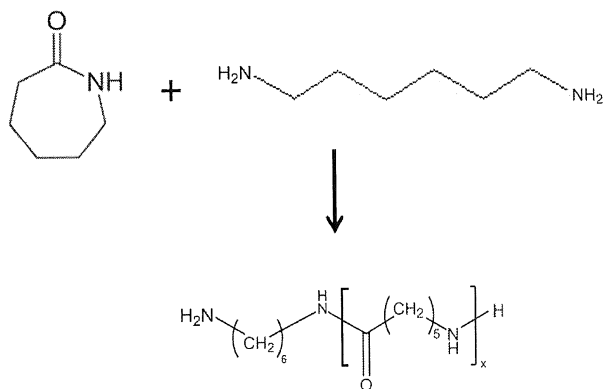
phẩm polyamit phân nhánh cho thấy trải qua quá trình khép mạch như được đề cập chi tiết hơn trong tài liệu này.



Phương trình 4

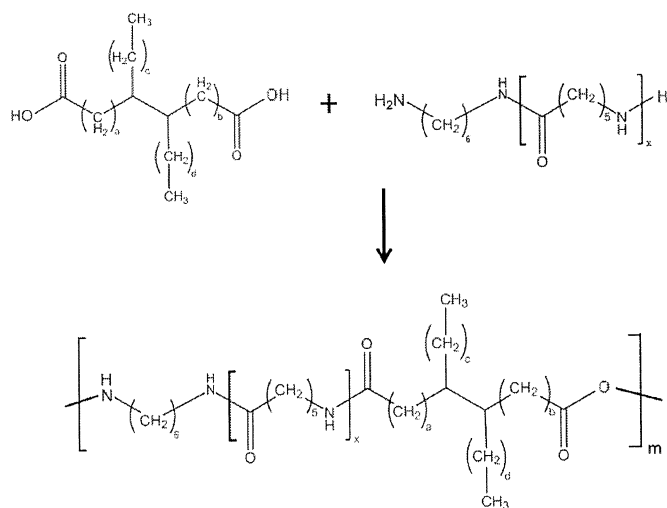
Các tỷ lệ ví dụ khác nhau của lượng caprolactam với lượng dime amin có mặt trong bình phản ứng. Tỷ lệ ví dụ có thể ít là 75:25, 80:20, 85:15, lớn hơn như là 87:13, 90:10 hoặc 95:5 hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định nằm trong khoảng giữa hai giá trị bất kỳ nào ở trên. Theo phương án ví dụ, tỷ lệ caprolactam so với dime axit là 88:12.

Trong quá trình tổng hợp hai phần của chế phẩm polyamit phân nhánh, caprolactam và diamin phản ứng tạo thành tiền polyme polyamit (tiền polyme PA) như trong phương trình 5 dưới đây.



Phương trình 5

Khi phản ứng xảy ra, tiền polyme PA của phương trình 5 phản ứng với dime axit để tạo thành chế phẩm polyamit phân nhánh như thể hiện dưới đây trong phương trình 6. Như được thể hiện chung trong phương trình 6, các nhóm phân nhánh, ví dụ, nhóm alkyl, của dime amin được kết hợp vào mạch thẳng hoặc mạch chính của tiền polyme PA để tạo thành chế phẩm polyamit phân nhánh.



Phương trình 6

Trong phương trình 4-6, mỗi a, b, c, d nằm trong khoảng từ 6 đến 10, m nằm trong từ 1 đến 400, và x nằm trong khoảng từ 80 đến 400. Hơn nữa, đầu mạch của sản phẩm chế phẩm polyamit phân nhánh trong phương trình 6 được khép mạch bằng tác nhân khép mạch axit hoặc amin thích hợp như được đề cập chi tiết hơn dưới đây.

Các sản phẩm polyme cuối cùng của phương trình 3 và 6 có thể có chế phẩm dime amin hoặc dime axit nhỏ nhất là 1%, 2%, hoặc 5%, hoặc lớn hơn là 25%, 35% hoặc 40% theo trọng lượng, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nào ở trên, chẳng hạn như nằm trong khoảng từ 1% đến 40% theo trọng lượng, từ 5% đến 7% theo trọng lượng, từ 12% đến 15% theo trọng lượng, từ 20% đến 25% theo trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm polyamit.

Thiết bị phản ứng có thể hoạt động ở nhiệt độ thấp là 225°C, 230°C, 235°C, lớn hơn là 260°C, 270°C, 280°C hoặc 290°C hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai trong số các giá trị đã nói ở trên, chẳng hạn như ví dụ nằm trong khoảng từ 225°C đến 290°C, từ 230°C đến 280°C, hoặc từ 235°C đến 260°C. Theo một ví dụ, thiết bị phản ứng hoạt động ở 230°C.

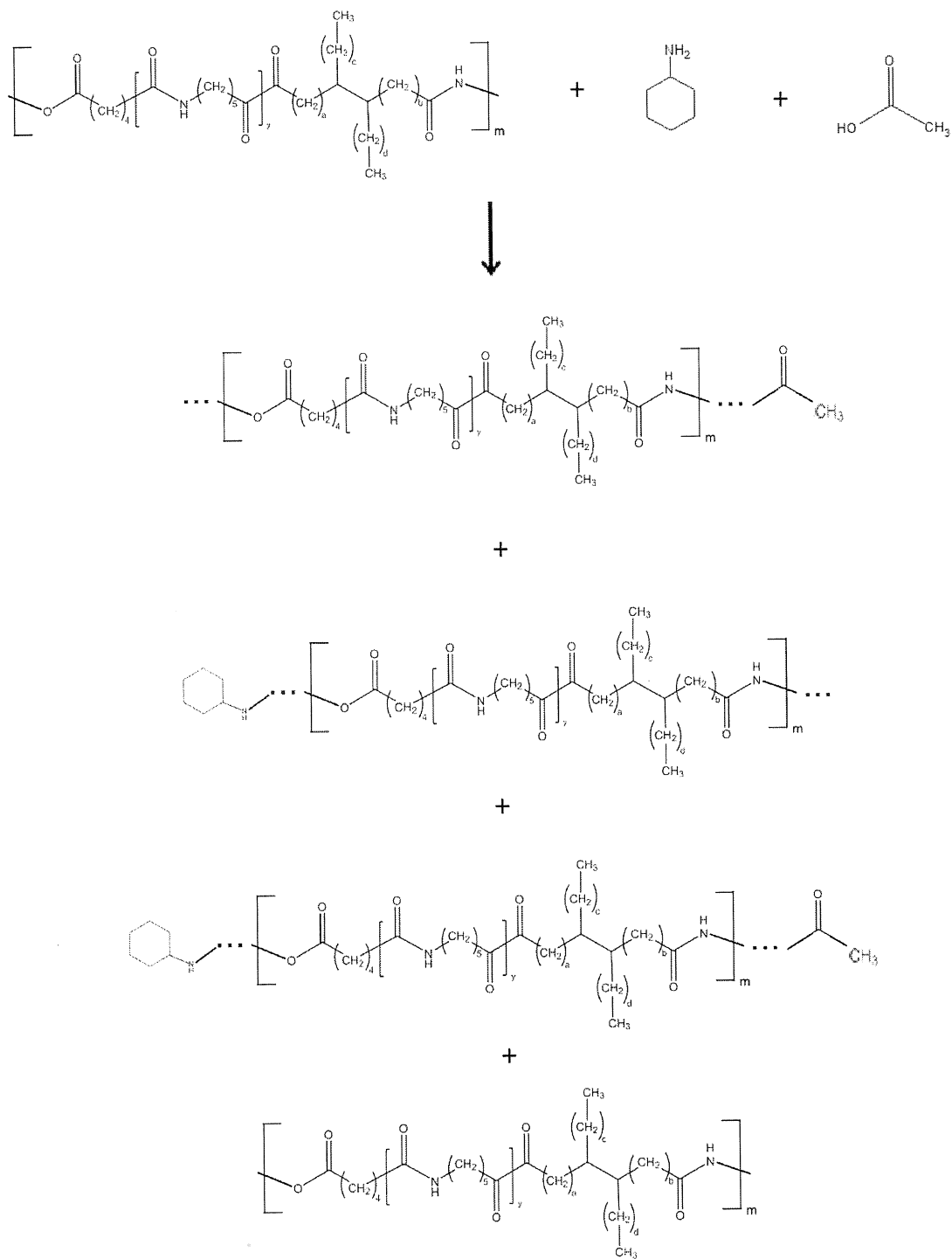
Môi trường chân không được áp dụng khi các phản ứng xảy ra trong thiết bị phản ứng. Ví dụ, độ chân không được áp dụng có thể thấp hơn 29" (inso thủy ngân (Hg)). Theo ví dụ khác, độ chân không được áp dụng có thể thấp hơn 28" hoặc 27" (inso thủy ngân (Hg)). Thiết bị phản ứng có thể bao gồm thiết bị khuấy để khuấy hỗn hợp trong khi các phản ứng xảy ra. Tốc độ quay của thiết bị khuấy có thể thấp là 200 vòng/phút (rpm), 250 rpm, 300 rpm, cao hơn như là 350 rpm, 400 rpm, 450 rpm, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ đã nêu ở trên. Ví dụ, tốc độ quay của thiết bị khuấy được thiết lập ở 300 rpm.

2. Quá trình khép mạch chế phẩm polyamit phân nhánh

Theo ngành hóa học polyme, quá trình khép mạch là phản ứng hóa học làm ngừng bước phát triển mạch trong quá trình trùng hợp. Như đã đề cập trước đó, các tác nhân khép mạch có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng để khép mạch đầu amin và đầu axit của chế phẩm polyamit phân nhánh trong phương trình 1 và 3 để tạo thành chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch kép. Chế phẩm polyamit khép mạch kép có thể bao gồm các tác nhân khép mạch khác nhau cho các nhóm đầu amin ($-NH_2$) và các nhóm đầu cacboxyl ($-COOH$) của chế phẩm polyamit phân nhánh. Ví dụ, tác nhân khép mạch axit hoặc amin thích hợp có thể bao gồm lần lượt các phân tử với nhóm cacboxyl và các nhóm amin đơn chức. Ví dụ, các tác nhân khép mạch có thể khác biệt về mặt hóa học.

Chế phẩm polyamit khớp mạch kép có thể được tạo ra bằng cách bổ sung các tác nhân khớp mạch vào quá trình trùng hợp để khớp mạch các nhóm đầu amin và cacboxyl như trong phương trình 7 dưới đây. Tác nhân khớp mạch có tính axit được sử dụng để khớp mạch các nhóm đầu amin NH_2 , và tác nhân khớp mạch amin được sử dụng để khớp mạch các nhóm đầu cacboxyl $-\text{COOH}$ của chế phẩm polyamit của phương trình 1 và 3. Ví dụ về tác nhân khớp mạch đối với đầu amin của các polyme bao gồm tác nhân khớp mạch có tính axit như axit đơn chức (ví dụ: axit axetic). Ví dụ về tác nhân khớp mạch cacboxyl bao gồm tác nhân khớp mạch nhóm chức amin như amin đơn chức (ví dụ: xyclohexylamin). Các tác nhân khớp mạch đối với nhóm axit và nhóm amin có thể lần lượt là xyclohexyl amin và axit axetic. Tăng mức độ bổ sung tác nhân khớp mạch làm giảm mức độ nhóm đầu của nhóm đầu amin và cacboxyl, giúp đạt được độ ổn định nóng chảy polyme tăng.

Để đơn giản hơn, sản phẩm chế phẩm polyamit phân nhánh mở rộng của phương trình 3 được sử dụng trong phương trình 7 được trình bày dưới đây để minh họa cơ chế khớp mạch.



Phương trình 7

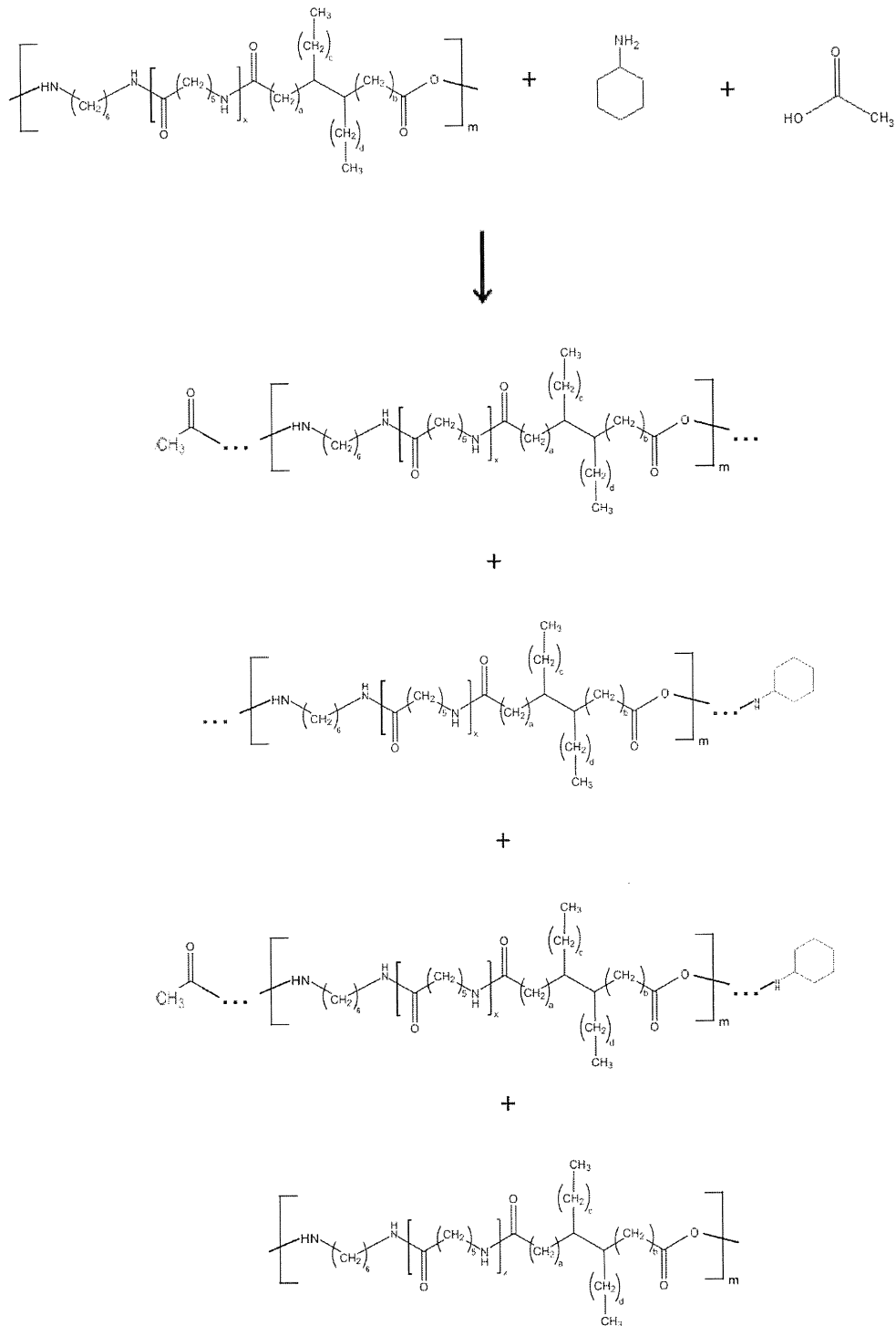
Như được thể hiện trong Phương trình 7, các tác nhân khép mạch được bổ sung vào phản ứng để khép mạch đầu mạch của polyme cuối cùng được thể hiện trong phương trình 7. Ví dụ về tác nhân khép mạch bao gồm axit axetic và xyclohexyl amin. Các tác nhân khép mạch được bổ sung vào có thể khép mạch nhóm đầu amin hoặc nhóm đầu axit ở mức độ khác nhau, từ ít là 10%, 20% hoặc 30%, hoặc lớn hơn như 40%, 50%

hoặc 80% nhóm đầu, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như từ 25% đến 30%, 30% đến 40%, và 60% đến 80%, dựa trên nồng độ ban đầu của các nhóm đầu tính bằng meq/kg.

Các tác nhân khép mạch được bổ sung vào để khép mạch một số chế phẩm polyamit phân nhánh như được thể hiện với các nhóm chức bổ sung được bổ sung vào các đầu của mạch polyme, trong khi các chế phẩm polyamit phân nhánh khác vẫn không được khép mạch như trong phương trình 7.

Hơn nữa, sự khép mạch tương tự xảy ra với sản phẩm polyme phân nhánh của phương trình 4 và 6 như trong phương trình 8 được thể hiện dưới đây. Ví dụ về tác nhân khép mạch bao gồm axit axetic và xyclohexyl amin. Các tác nhân khép mạch được bổ sung vào có thể khép mạch đầu amin hoặc đầu axit ở mức độ khác nhau, từ ít là 10%, 20% hoặc 30%, hoặc lớn hơn là 40%, 50% hoặc 80% nhóm đầu, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như từ 25% đến 30%, 30% đến 40%, và 60% đến 80%, dựa trên nồng độ ban đầu của các nhóm đầu tính bằng meq/kg.

Các tác nhân khép mạch được bổ sung vào để khép mạch một số chế phẩm polyamit phân nhánh như được thể hiện với các nhóm chức bổ sung được bổ sung vào các đầu của mạch polyme, trong khi các chế phẩm polyamit phân nhánh khác vẫn không được khép mạch như trong phương trình 8.



Phương trình 8

Nồng độ nhóm đầu amin có thể được xác định bằng lượng axit p-toluensulfonic (PTSA) cần để chuẩn độ mẫu polyamit trong 90% phenol/10% metanol theo công thức sau:

$$\frac{(mL \text{ PTSA để chuẩn độ mẫu} - mL \text{ PTSA để chuẩn độ mẫu trống}) \times (\text{giá trị tiêu chuẩn PTSA}) \times 1000}{\frac{1}{2} \times \text{trọng lượng mẫu (g)}}$$

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch kép có thể có tổng nồng độ nhóm đầu amin lớn là 40 meq/kg, 35 meq/kg, 30 meq/kg, nhỏ là 25 meq/kg, 20 meq/kg, 15 meq/kg, hoặc thấp hơn, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ đã nêu trên.

Nồng độ nhóm đầu cacboxyl có thể được xác định bằng lượng kali hydroxit (KOH) cần để chuẩn độ mẫu polyamit trong rượu benzyl theo công thức sau:

$$\frac{(mL \text{ KOH để chuẩn độ mẫu} - mL \text{ KOH để chuẩn độ mẫu trống}) \times (\text{giá trị tiêu chuẩn KOH}) \times 1000}{\text{Trọng lượng mẫu (g)}}$$

Chế phẩm polyamit được khép mạch kép có thể có nồng độ nhóm đầu cacboxyl lên tới 40 meq/kg, 35 meq/kg, 30 meq/kg, ít là 25 meq/kg, 20 meq/kg, 15 meq/kg, hoặc thấp hơn hoặc trong bất kỳ phạm vi nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ trong số các giá trị nêu trên.

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch kép có thể có tổng nồng độ nhóm đầu hoạt động (nhóm đầu amin + nhóm đầu cacboxyl) lên tới 100 meq/kg, 75 meq/kg, 50 meq/kg, ít là 40 meq/kg, 30 meq/kg, 20 meq/kg hoặc thấp hơn, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như 100 meq/kg đến 40 meq/kg, 60 meq/kg đến 50 meq/kg, 30 meq/kg đến 20 meq/kg, hoặc 25 meq/kg đến 20 meq/kg. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch kép có thể có nồng độ nhóm đầu amin là 28 meq/kg và nồng độ nhóm đầu cacboxyl là 24 meq/kg. Việc tăng mức tác nhân khép mạch amin và cacboxyl làm giảm mức nhóm đầu của nhóm đầu amin và cacboxyl.

3. Đặc tính của chế phẩm polyamit phân nhánh, khép mạch kép

Chế phẩm polyamit được phân nhánh và khép mạch kép thể hiện đặc tính về nhiệt và lưu biến được cải thiện so với các chế phẩm polyamit không được khép mạch có cùng trọng lượng phân tử. Nói cách khác, chế phẩm polyamit chứa sự phân nhánh mạch ngắn ($\leq C8$) sẽ thể hiện độ nhớt nóng chảy cao hơn so với chất tương tự không phân nhánh có trọng lượng phân tử tương tự, tức là, việc đưa vào sự phân nhánh làm tăng độ bền nóng

chảy của chế phẩm polyamit. Hơn nữa, chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép thể hiện độ ổn định nóng chảy lớn hơn do sự xuất hiện của các nhóm khớp mạch.

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép có thể có độ nhớt tương đối (RV), theo GB/T 12006,1-2009/ISO 307: 2007 ít là 2,0 RV, 2,5 RV, 3 RV, 3,5 RV, 4,0 RV, 4,5 RV, lớn hơn là 5,0 RV, 5,5 RV, 6,0 RV, 6,5 RV, 7,0 RV hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, như là từ 2,4 RV đến 7,0 RV, từ 3,0 RV đến 7,0 RV, từ 4,0 RV đến 7,0 RV, từ 4,5 RV đến 7,0 RV, từ 4,5 RV đến 6,5 RV hoặc từ 5,0 RV đến 6,5 RV.

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép thu được có thể có độ nhớt trong axit formic tương đối cao (FAV), theo ASTM D-789, thấp là 230 FAV, 235 FAV, 240 FAV cao là 900 FAV, 925 FAV, 950 FAV, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như từ 230 FAV đến 260 FAV. Ví dụ, chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép có độ nhớt trong axit formic khoảng 250 FAV.

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép có thể có điểm nóng chảy thấp là 190°C, 195°C, 200°C, 205°C, cao là 210°C, 215°C, 220°C, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như từ 190°C đến 220°C; đến từ 195°C đến 217°C, từ 195°C đến 215°C, từ 195°C đến 210°C, từ 190°C đến 205°C.

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép có thể có nhiệt độ kết tinh (T_c) thấp là 160°C, 162°C, 165°C, cao là 170°C, 175°C, 180°C, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như từ 166°C đến 173°C, ví dụ như được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC).

Chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép thu được có thể có khả năng phục hồi độ dẻo tương đối cao. Khả năng phục hồi độ dẻo có thể thấp là 1,0%, 2,5%, 5,0%, cao là 7,0%, 8,5%, 10,0%, hoặc trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên, chẳng hạn như là từ 2,5% đến 5,0%. Chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép thu được có thể có khả năng phục hồi độ dẻo là 4,1%.

Các chế phẩm polyamit được đề cập ở đây có thể được sử dụng để tạo thành sợi và tơ sợi trong số các vật liệu khác. Sợi và tơ sợi theo sáng chế có thể được hình thành từ polyamit phân nhánh, khớp mạch kép polyamit, bao gồm polyamit-6 (PA-6), polyamit-6,6 (PA-66), polyamit-6/6,6 (PA -666), polyamit-4,6 (PA-46), polyamit-6,10 (PA-610), polyamit-12,12 (PA-1212), và hỗn hợp và copolyme của chúng.

Như được sử dụng ở đây, cụm từ “trong bất kỳ khoảng nào được xác định giữa hai giá trị bất kỳ nêu trên” có nghĩa là bất kỳ khoảng nào có thể được chọn từ hai giá trị bất kỳ được liệt kê trước cụm từ đó bất kể các giá trị nằm ở phần dưới của danh sách hoặc phần trên của danh sách. Ví dụ, cặp giá trị có thể được chọn từ hai giá trị dưới, hai giá trị trên hoặc giá trị dưới và giá trị trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 - độ nhớt phức của các vật liệu polyamit khác nhau

Theo Fig. 1, biểu đồ minh họa độ ổn định nhiệt lưu biến của các hợp chất thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: Các chế phẩm PA-6 được thử nghiệm độ ổn định nhiệt

Chế phẩm	Caprolactam:dime axit	Kiểu khớp mạch	Sự phân nhánh
Ví dụ so sánh 1	100:0	không	không
Ví dụ so sánh 2	88:12	không	có
Ví dụ so sánh 3	Loại MBM (chế phẩm polyamit-6 được khớp mạch có độ nhớt trung bình)	khớp mạch kép	không
Ví dụ 1	88:12	khớp mạch kép	có

Chế phẩm phân nhánh, khớp mạch kép nêu trong bảng 1 đã được điều chế bằng cách bổ sung comonome phân nhánh (dime axit hoặc dime diamine), đương lượng hệ số

tỷ lượng của amin hoặc axit tương ứng, caprolactam và hai tác nhân khép mạch riêng biệt để khép mạch các nhóm đầu cacboxyl hoặc amin.

Ví dụ so sánh từ 1 đến 3 và ví dụ 1 đã được thử nghiệm đặc tính lưu biến của chúng bằng cách sử dụng thời gian quét ở 245°C với 0,1 radian/giây và sức căng 1,25% trong 30 phút. Phép đo độ lưu biến của tấm song song được tiến hành trên Máy đo độ lưu biến TA Instruments Discovery HR-2 Hybrid Rheometer, và các mẫu khoảng một gam được đặt ở giữa các khối quay 25 mm với khoảng cách giữa các khối quay được điều chỉnh là 1 mm.

Như thể hiện trong Fig. 1, cả ví dụ so sánh 3 và ví dụ 1 đều thể hiện độ nhớt tương đối ổn định theo thời gian (tăng giới hạn độ nhớt phức theo thời gian). Để so sánh, các đường cong của ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2 cho thấy sự gia tăng khoảng 50% độ nhớt phức trong cùng khoảng thời gian. Không bị ràng buộc với bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, polyme khép mạch được tin rằng thể hiện độ ổn định cao hơn trong độ nhớt phức vì sự có mặt của tác nhân điều hòa mạch trong phản ứng có xu hướng tăng thời gian phản ứng đối với sự tăng trưởng trọng lượng phân tử, góp phần tăng độ nhớt. Như vậy, ví dụ so sánh 3 và ví dụ 1 cho thấy độ bền nóng chảy lớn hơn các hợp chất khác.

Ví dụ 2 - Sự trùng hợp của caprolactam với 20% dime diamin

Để điều chế chế phẩm polyamit cho ví dụ 2 như được liệt kê trong bảng 2 dưới đây, 154 gam caprolactam loại miếng thương mại được sản xuất bởi AdvanSix Resins & Chemicals LLC, 36 gam dime diamin, và 9,66 gam axit adipic được nạp vào thiết bị phản ứng Parr 600 ml được trang bị cánh trộn loại tuabin. 0,12 mL dung dịch gốc axit hypophosphorơ 5% (30 ppm) được bổ sung vào làm chất xúc tác đa trùng ngưng. Thiết bị phản ứng được làm sạch bằng nitơ và áp dụng độ chân không 28". Các thành phần này được làm nóng từ từ đến 230°C để bắt đầu phản ứng, và khuấy trộn được duy trì ở 300 rpm.

Hỗn hợp được duy trì ở 230°C, và môi trường chân không định kỳ được áp dụng để giữ cho các thành phần này dưới 28" trong thời gian trùng hợp, là 4,5 giờ. Vào cuối khoảng thời gian này, các thành phần trong thiết bị phản ứng được làm nóng đến 260°C, sau đó hỗn hợp phản ứng được lấy ra và thu lại.

Sau khi lọc và sấy khô, độ nhớt của dung dịch trong axit formic được xác định theo phương pháp của ASTM D789.

Ví dụ 3-9

Để điều chế chế phẩm polyamit của các ví dụ 3-9 được liệt kê trong bảng 2 và được mô tả dưới đây, một loạt các polyme của caprolactam và dime amin với các tỷ lệ caprolactam:dime axit khác nhau được tạo ra bằng cách sử dụng cùng thiết bị được sử dụng trong ví dụ 2.

Ví dụ 3

Đối với chế phẩm polyamit của ví dụ 3, 24 gam dime diamin, 6,44 gam axit adipic và 170 gam caprolactam đã được bổ sung vào thiết bị phản ứng.

Ví dụ 4

Điều chế chế phẩm polyamit của ví dụ 4 bao gồm bước bổ sung 408 gam axit adipic, 6170 gam caprolactam và 0,20 gam axit hypophosphorơ pha loãng với 2 gam nước khử ion vào thiết bị phản ứng. Các thành phần này sau đó được rửa bằng 80 gam nước khử ion, và thiết bị phản ứng và các thành phần của nó được điều áp bằng nitơ, bịt kín và làm nóng đến 260°C. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng đạt 175°C. Khi áp suất ổn định, áp suất được thoát ra môi trường không khí, và nitơ được đưa qua thiết bị phản ứng. Sau khi mô-men xoắn ổn định, phản ứng được tiếp tục trong 4 giờ nữa.

Sau đó, thiết bị phản ứng được đổ ra bồn nước. 12 pao mảnh polyme thu được sau đó được rửa trong thiết bị tạo áp suất ở 125°C với 4 galong nước khử ion và được lọc. Quy trình này được lặp lại ba lần, và polyme thu được được sấy khô trong thiết bị chân không trong ba ngày ở 80°C và độ chân không 29" trước khi được thu lại. Hàm lượng cacboxyl được xác minh bằng quy trình chuẩn độ sau là 521 meq/kg.

Dime amin sau đó đã được bổ sung vào tiền polyme polyamit được tạo thành từ các bước trước đó. Cụ thể là, 12 gam dime amin có giá trị amin là 206 meq/kg sau đó được bổ sung vào 88 gam tiền polyme polyamit và được nạp vào thiết bị phản ứng 600 mL được trang bị cánh trộn loại tuabin. 0,12 mL dung dịch gốc axit hypophosphorơ 5%

(30 ppm) được bổ sung vào thiết bị phản ứng dưới dạng chất xúc tác đa trùng ngưng, và thiết bị phản ứng được làm sạch bằng nitơ và chân không $-28''$. Các thành phần trong thiết bị phản ứng sau đó được làm nóng từ từ đến 230°C để bắt đầu phản ứng. Các thành phần này cũng được trộn ở 300 vòng/phút và duy trì ở 230°C . Độ chân không định kỳ được áp dụng để giữ cho các thành phần này trong độ chân không là $28''$, và quá trình trùng hợp được cho phép tiếp tục trong tổng cộng 4,5 giờ. Vào cuối khoảng thời gian này, các thành phần trong thiết bị phản ứng được làm nóng đến 260°C , sau đó hỗn hợp phản ứng được lấy ra và thu lại.

Ví dụ 5

Chế phẩm polyamit của ví dụ 5 được điều chế tương tự như ví dụ 2, ngoại trừ 24 gam dime axit và 5,11 gam hexametylen diamin được kết hợp với 171 gam caprolactam.

Ví dụ 6

Đối với chế phẩm polyamit của ví dụ 6, điện tích của thiết bị phản ứng giống như ví dụ 3; tuy nhiên, 3 gam xyclohexyl amin và 8,5 gam axit axetic đã được bổ sung vào để lần lượt phản ứng một phần với các đầu axit và amin.

Ví dụ 7

Chế phẩm polyamit của ví dụ 7 được điều chế với 200 gam caprolactam, 12 mg axit hypophosphorơ, và 3 gam nước thủy phân. Trong ví dụ này, các thành phần trong thiết bị phản ứng được điều áp bằng nitơ, và được làm nóng đến 230°C . Phản ứng được duy trì ở điều kiện này trong 4 giờ. Sau 4 giờ, áp suất được giải phóng khỏi thiết bị phản ứng, và thiết bị phản ứng được làm nóng đến 260°C . Các thành phần trong thiết bị phản ứng sau đó được giữ lại trong thiết bị phản ứng trong 1 giờ trước khi sản phẩm cuối cùng được thu lại để thử nghiệm.

Ví dụ 8

Chế phẩm polyamit của ví dụ 8 được điều chế tương tự như ví dụ 3, ngoại trừ 12 gam dime diamin 1075 và 3,12 gam axit adipic được kết hợp với 185 gam caprolactam. 0,1 gam axit isophtalic cũng được bao gồm hỗn hợp.

Ví dụ 9

Chế phẩm polyamit của ví dụ 9 được điều chế bằng cách bổ sung 3,6 gam dime diamin và 0,97 gam axit adipic cùng với 195,4 gam caprolactam.

Tất cả các mẫu được mô tả ở trên (ví dụ 3 đến 9) được lọc, sau khi điều chế tương ứng, ở 100°C trong 3 giờ và sấy trong thiết bị chân không ở 90°C trong 48 giờ trước khi thử nghiệm - kết quả của thử nghiệm này được trình bày trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2: Kết quả phân tích đặc điểm của các chất theo sáng chế được mô tả ở trên và các ví dụ so sánh

Ví dụ #	Chế phẩm (CPL:dime diamin) hoặc (CPL:dime axit)	T _m , T _{cc} (°C)	FAV/RV được quan sát	Phân tích nhóm đầu		Trọng lượng phân tử được tính toán/FAV * được tính toán	Thời gian kết tinh đẳng nhiệt, t _{1/2} (giây)
				[COO H] meq/kg	[NH ₂] meq/kg		
Ví dụ 2	80:20	201,16 0	970/6, 2		56		78
Ví dụ 3	88:12 (không được khép mạch)	213,17 3	674/5, 7	51	54	19K/59	63
Ví dụ 4	88:12 (với tiền polyme polyamit)	212,17 3	946/6, 1		52		18
Ví dụ 5	88:12 (được điều chế với dime axit, hexametylen diamin, và caprolactam)	208,17 1	847/6, 0		57		68
Ví dụ 6	88:12 (được khép mạch kép)	211,17 4	249/4, 5	24	28		60
Ví dụ 7 (Ví dụ so sánh 4)	100:0 (đối chứng polyamit-6 với quy trình của ví dụ 4)	221,19 0	55/2,2	52	55	18,6K/57	18

Ví dụ #	Chế phẩm (CPL:dime diamin) hoặc (CPL:dime axit)	T_m, T_{cc} (°C)	FAV/ RV được quan sát	Phân tích nhóm đầu		Trọng lượng phân tử được tính toán/FAV * được tính toán	Thời gian kết tinh đẳng nhiệt, $t_{1/2}$ (giây)
				[COO H] meq/kg	[NH ₂] meq/kg		
Ví dụ 8	94:6	214,18 0	-				35
Ví dụ 9	98:2	219,18 7	-				29
Ví dụ so sánh 3	MBM (chế phẩm polyamit-6 được khếp mạch có độ nhớt trung bình)	-	-	22	27		20

Phân tích nhiệt được thực hiện trên 6 mg mẫu của mỗi chế phẩm của ví dụ bằng cách sử dụng Máy đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) sê-ri TA Q ở tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút đến 265°C, sau đó làm lạnh nhanh đến 170°C và giữ trong 30 phút. Nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_{cc}), và nhiệt độ kết tinh đẳng nhiệt ($t_{1/2}$) cho mỗi mẫu được đề cập trong bảng 2.

Điểm nóng chảy của mỗi copolyme được xác định bằng cách sử dụng phép đo nhiệt lượng quét vi sai theo ASTM D3418. Kết quả được đề cập tại bảng 2 nêu trên. Như thể hiện trong bảng 2, ví dụ 6 thể hiện nhiệt độ điểm nóng chảy thấp hơn ví dụ 7 hoặc ví dụ so sánh 4 trong khi thể hiện nhiệt độ điểm nóng chảy tương tự với ví dụ 3 đến ví dụ 5. Hơn nữa, điểm nóng chảy của mỗi copolyme giảm khi bổ sung một lượng lớn dime dime amin.

Các mẫu cũng được chuẩn độ để xác định hàm lượng axit của chúng thông qua phương pháp tủy chỉnh. Mỗi mẫu được điều chế ba lần bằng cách hòa tan 0,4 g nguyên liệu vào 70 ml rượu benzyl và đun nóng đến khoảng 200°C cùng với việc khuấy. Sau đó, các mẫu được chuẩn độ thông qua thiết bị chuẩn độ tự động đo hiệu điện thế (ví dụ, thiết bị Metrohm 855 Robot Titrator, được trang bị phần mềm Tiamo 2.4) được

chuẩn hóa bằng tetrabutylamoni hydroxit 0,014 M trong metanol. Mẫu trống cũng được chạy và các mẫu đã được hiệu chỉnh về hàm lượng axit của mẫu trống. Kết quả cho ví dụ so sánh 4 được xác định là 52 meq/kg.

Dữ liệu độ nhớt tầm song song của các mẫu cũng được ghi lại như thể hiện trong bảng 3 dưới đây. Dữ liệu độ nhớt bao gồm các số liệu như độ nhớt trong axit formic (FAV), mô đun lưu trữ (G') và khả năng phục hồi độ dẻo (%). Các điều kiện thử nghiệm như sau: lực cắt cố định 50 Paxcan (Pa) được áp dụng trong 100 giây và được theo dõi để đo sự phục hồi độ dẻo. Thử nghiệm được thực hiện tại nhiệt độ là ở 245°C. Cả hai ví dụ so sánh 4 và ví dụ 6 (thể hiện trong bảng 3) có chiều dài mạch tương tự được tính toán dựa trên các nhóm đầu amin và cacboxyl.

Bảng 3

Mẫu	FAV	G' , mô-đun lưu trữ, x 1.000 (Pa)	Phục hồi độ dẻo (%)
Ví dụ so sánh 4	40	206	0,7
Ví dụ 6	249	242	4,1

Như thể hiện trong bảng 3, ví dụ 6 thể hiện sự phục hồi độ dẻo và mô-đun lưu trữ (G') cao hơn so với ví dụ so sánh. Sự phục hồi độ dẻo và mô-đun lưu trữ cao hơn thường cho thấy độ bền nóng chảy lớn hơn và khả năng kéo dài tốt hơn. Ngoài ra, khả năng phục hồi độ dẻo cao hơn thường cho thấy độ đàn hồi nóng chảy lớn hơn. Như vậy, chế phẩm polyamit phân nhánh, khớp mạch kép của ví dụ 6 thể hiện độ bền nóng chảy và khả năng kéo dài tốt hơn so với những chế phẩm tương tự không phân nhánh của nó.

Ví dụ 10 - độ nhớt phức của vật liệu polyamit khác nhau

Theo Fig. 2, biểu đồ minh họa độ nhớt phức so với đường cong tần số của hợp chất thể hiện trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4

Chế phẩm	Caprolactam:dime axit	Kiểu khớp mạch	Sự phân nhánh
Ví dụ so sánh 5	100:0	không	không

Ví dụ so sánh 6	98:2	không	có
Ví dụ so sánh 7	Loại MBM (chế phẩm Nylon 6 được ghép mạch có độ nhớt trung bình)	ghép mạch kép	không
Ví dụ 1	88:12	ghép mạch kép	có

Các chế phẩm trong bảng 4 được điều chế bằng cách bổ sung comonome phân nhánh (dime axit hoặc dime dime amin), đương lượng hệ số tỷ lệ của amin hoặc axit tương ứng, caprolactam và hai tác nhân ghép mạch để ghép mạch các nhóm đầu cacboxyl hoặc amin.

Ví dụ so sánh 5-7 và ví dụ 1 được thử nghiệm bằng cách sử dụng thời gian quét ở 245°C với 0,1 radian/giây, và sức căng 1,25% trong 30 phút. Phép đo độ lưu biến của tấm song song được tiến hành trên Máy đo độ lưu biến TA Instruments Discovery HR-2 Hybrid Rheometer, và các mẫu từ 4 đến 5 gam được đặt ở giữa các khối quay 25 mm với khoảng cách giữa các khối quay được điều chỉnh là 1 mm.

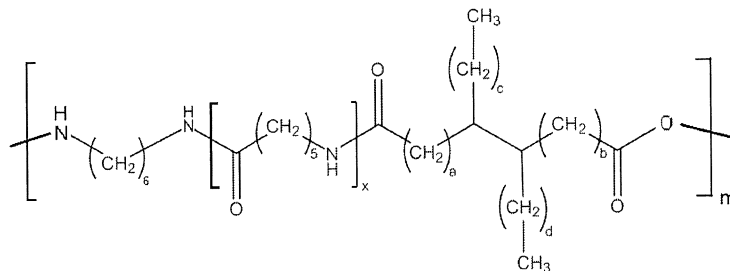
Độ nhớt phức của ví dụ so sánh 5-7 và ví dụ 1 sau đó được so sánh như thể hiện trong Fig. 2, thể hiện tần số so với độ nhớt phức của polyamit phân nhánh, ghép mạch kép (ví dụ 1) với đối chứng polyamit 6 (ví dụ so sánh 5, được sản xuất bởi AdvanSix Resins & Chemicals LLC), polyamit không được ghép mạch (dime axit 2%) (ví dụ so sánh 6), và polyamit 6 được ghép mạch kép (ví dụ so sánh 7, Loại MBM, sản xuất bởi AdvanSix Resins & Chemicals LLC). Fig. 2 thể hiện rằng độ nhớt của các chất tương tự phân nhánh so với các chất tương tự không phân nhánh của chúng phụ thuộc vào tần số. Ở tần số thấp, ví dụ 1 thể hiện độ nhớt phức cao hơn. Tuy nhiên, khi tần số tăng, độ nhớt phức của ví dụ 1 vượt qua ~20 radian/giây và ở tần số cao hơn, ví dụ 1 thể hiện ít độ nhớt phức hơn.

Hơn nữa, chiều dài và sự phân bố của các nhánh có thể ảnh hưởng đến khả năng rời của chúng. Nếu các nhánh của chế phẩm polyamit đủ dài và phân bố đều, độ nhớt phức sẽ cao hơn ở tần số thấp hơn so với các chất tương tự không phân nhánh tương ứng có trọng lượng phân tử tương tự.

Mặc dù sáng chế đã được mô tả là có liên quan đến các phương án ví dụ, sáng chế có thể được sửa đổi thêm trong bản chất và phạm vi của sáng chế. Hơn nữa, đơn này nhằm mục đích bao gồm các khác biệt như vậy so với sáng chế như trong thực tiễn đã biết hoặc thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật mà sáng chế có liên quan.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyamit có công thức sau:



trong đó:

a = 6 đến 10;

b = 6 đến 10;

c = 6 đến 10;

d = 6 đến 10;

x = 80 đến 400;

m = 1 đến 400;

polyamit này chứa dime axit trong đó mạch cacbon của dime axit đều có hơn 8 cacbon;

chế phẩm polyamit có thành phần dime diamin hoặc dime axit nằm trong khoảng từ 1% đến 40% trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm polyamit;

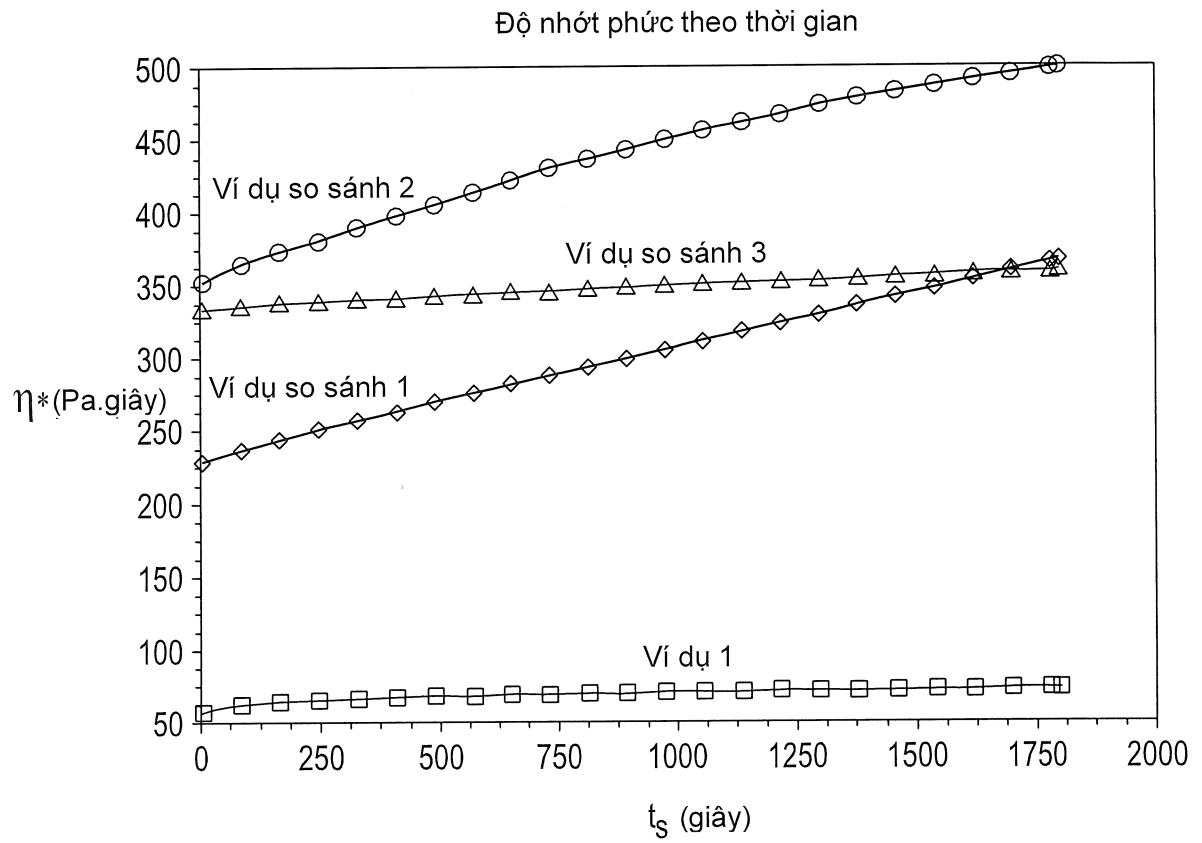
chế phẩm polyamit được khép mạch với nhóm đầu amin và nhóm đầu cacboxyl; và

chế phẩm polyamit có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 3,0 đến 7,0 RV được xác định bởi GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007.

2. Chế phẩm polyamit theo điểm 1, trong đó nồng độ nhóm đầu amin nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg, và nồng độ nhóm đầu cacboxyl nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg.

3. Chế phẩm polyamit theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm polyamit có độ nhớt tương đối nằm trong khoảng từ 4,0 RV đến 7,0 RV được xác định bởi GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007.

4. Chế phẩm polyamit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chế phẩm polyamit có độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng từ 230 FAV đến 950 FAV, được xác định bởi ASTM D789.
5. Chế phẩm polyamit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chế phẩm polyamit có độ nhớt trong axit formic nằm trong khoảng từ 230 FAV đến 260 FAV, được xác định bởi ASTM D789.
6. Chế phẩm polyamit được khép mạch kép với nhóm đầu amin và nhóm đầu cacboxyl, chế phẩm polyamit này có độ nhớt tương đối từ 4,0 RV đến 7,0 RV và độ nhớt trong axit formic từ 230 FAV đến 970 FAV, như được xác định bởi ASTM D789.
7. Chế phẩm polyamit theo điểm 6, trong đó nồng độ nhóm đầu amin nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg, và nồng độ nhóm đầu cacboxyl nằm trong khoảng từ 15 mmol/kg đến 40 mmol/kg.

1/2*FIG. 1*

2/2

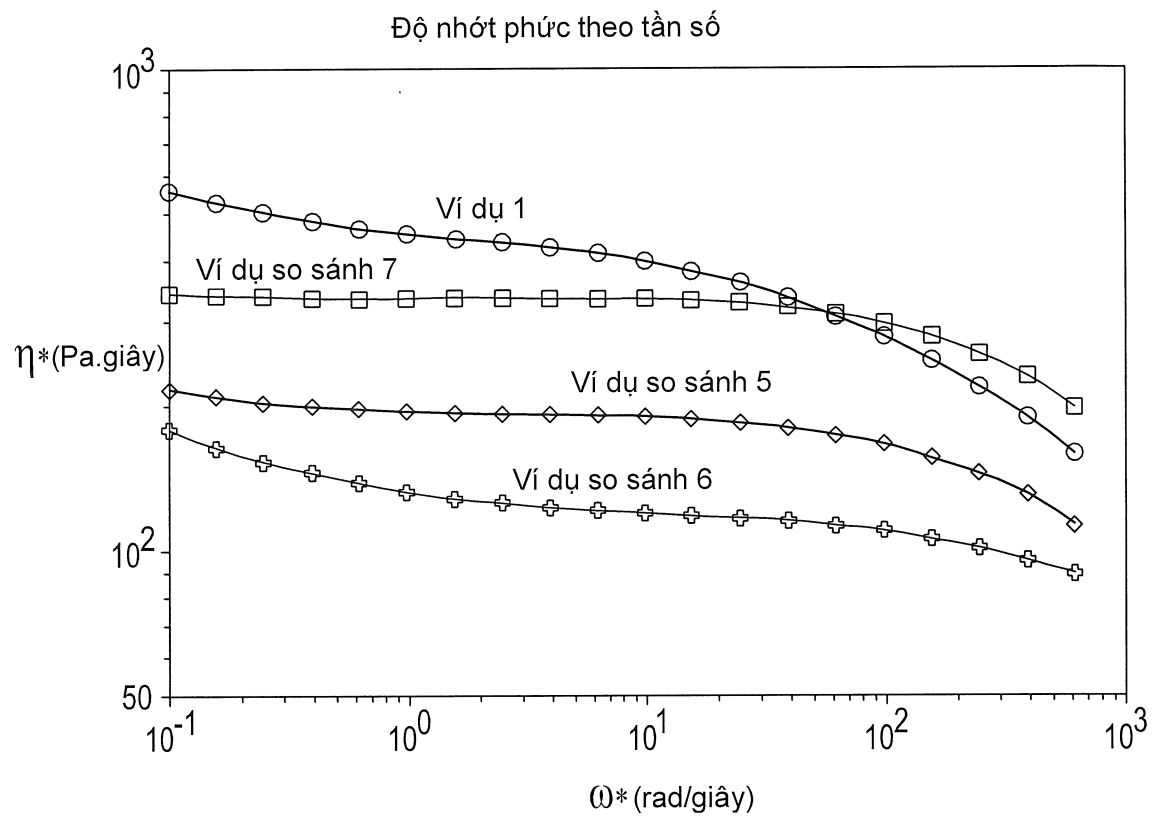


FIG. 2