



(10) 申请公布号 CN 118451132 A

(43) 申请公布日 2024.08.06

(21) 申请号 202280084312.8

(22) 申请日 2022.12.19

(30) 优先权数据

2021-206185 2021.12.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046622 2022.12.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120462 JA 2023.06.29

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 南谷笃

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

*C08J 5/04* (2006.01)

*C08G 69/26* (2006.01)

*C08K 7/02* (2006.01)

*C08L 77/06* (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

复合体

(57) 摘要

本发明提供一种复合体,其包含聚酰胺(A)及连续纤维(B),所述聚酰胺(A)包含二胺单元(X)及二羧酸单元(Y),所述二胺单元(X)中,包含0.1摩尔%以上且小于36摩尔%的二胺单元(X1),所述二胺单元(X1)为来自于脂肪族二胺的结构单元,所述脂肪族二胺的碳数为6~10,并且在将任意的一个键合有氨基的碳原子设为1位时,在2位的碳原子键合有碳数为2或3的烷基。

1. 一种复合体,其包含聚酰胺A及连续纤维B,  
所述聚酰胺A包含二胺单元X及二羧酸单元Y,  
所述二胺单元X包含0.1摩尔%以上且小于36摩尔%的二胺单元X1,  
所述二胺单元X1为来自于脂肪族二胺的结构单元,所述脂肪族二胺的碳数为6~10,并且在将任意的一个键合有氨基的碳原子设为1位时,在2位的碳原子键合有碳数为2或3的烷基。
2. 根据权利要求1所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X1包含来自于碳数为9的所述脂肪族二胺的结构单元。
3. 根据权利要求1或2所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X1包含来自于选自2-乙基-1,7-庚二胺及2-丙基-1,6-己二胺中的至少1种的结构单元。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X包含1摩尔%~10摩尔%的所述二胺单元X1。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X进一步包含作为除所述二胺单元X1以外的二胺单元的二胺单元X2,  
所述二胺单元X2为来自于选自直链状脂肪族二胺、除构成所述二胺单元X1的所述脂肪族二胺以外的支链状脂肪族二胺、脂环式二胺以及芳香族二胺中的至少1种的结构单元。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X2为来自于选自直链状脂肪族二胺及支链为甲基的支链状脂肪族二胺中的至少1种的结构单元。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X2为来自于碳数6~10的二胺的结构单元。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的复合体,其中,  
所述二胺单元X2为来自于选自1,6-己二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、2-甲基-1,5-戊二胺以及2-甲基-1,8-辛二胺中的至少1种的结构单元。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的复合体,其中,  
所述二羧酸单元Y包含来自于选自脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸以及脂环式二羧酸中的至少1种的结构单元。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的复合体,其中,  
所述二羧酸单元Y包含来自于选自对苯二甲酸、环己烷二甲酸以及萘二甲酸中的至少1种的结构单元。
11. 根据权利要求1~10中任一项所述的复合体,其中,  
所述连续纤维B为选自碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、全芳香族聚酯纤维、陶瓷纤维以及金属纤维中的至少1种。
12. 根据权利要求1~11中任一项所述的复合体,其中,  
所述连续纤维B的纤维体积含有率为10体积%~80体积%。

## 复合体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚酰胺及连续纤维的复合体。具体而言,是上述聚酰胺包含具有支链的特定的二胺单元和二羧酸单元的复合体。

### 背景技术

[0002] 作为与钢板、铝等金属材料相比在比强度、比模量方面优异的材料,组合了连续纤维和塑料材料(FRP)备受关注。虽然使用热固性树脂作为一般的FRP的基质树脂,然而热固性树脂有成形周期长、另外与其他部件的熔敷等后加工、回收困难的课题。作为解决这些课题的方法,近年来正在积极地进行应用热塑性树脂作为基质树脂的研究。其中例如如专利文献1及2所示,聚酰胺由于耐热性、机械特性优异,因此被广泛研究。

[0003] 制造FRP时重要的是将基质树脂向连续纤维充分地浸渗。否则就会使复合体的强度不足等,难以实现目标的物性。另一方面,如上所述成形周期的长度直接关系到生产率,成为成本增加的要因,因此在使用了热塑性树脂的情况下,也要求物性和生产率的兼顾。

[0004] 例如,专利文献3中公开过以聚酰胺作为基质树脂的预浸料坯,通过使聚酰胺的从熔融状态起的结晶化速度为特定范围,能够实现高的弯曲强度和流动性。

[0005] 另外,专利文献4中公开过一种以聚酰胺作为基质树脂的单向性纤维强化带,通过使聚酰胺的初始结晶化度及相对粘度为特定的范围,能够实现基材的物性及生产率的兼顾。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平5-032888号

[0009] 专利文献2:日本特开平8-294918号

[0010] 专利文献3:日本特开2013-159675号

[0011] 专利文献4:国际公开第2015/046290号

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 虽然完成了如上所述的发明,然而物性与生产率的兼顾仍然不充分,现实状况是,使用了热塑性树脂的FRP的实用化受到限制。

[0014] 因此,本发明的课题在于,提供兼顾短的成形周期和优异的耐热性及机械特性的复合体。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题进行了深入研究,其结果是,本发明人得到了下述本发明,发现能够解决该课题。

[0017] 即,本发明如下所示。

[0018] [1]一种复合体,其包含聚酰胺(A)和连续纤维(B),

- [0019] 上述聚酰胺(A)包含二胺单元(X)及二羧酸单元(Y),
- [0020] 上述二胺单元(X)包含0.1摩尔%以上且小于36摩尔%的二胺单元(X1),
- [0021] 上述二胺单元(X1)为来自于脂肪族二胺的结构单元,上述脂肪族二胺的碳数为6~10,并且在将任意的一个键合有氨基的碳原子设为1位时,在2位的碳原子键合有碳数为2或3的烷基。
- [0022] [2]根据上述[1]中记载的复合体,其中,上述二胺单元(X1)包含来自于碳数为9的上述脂肪族二胺的结构单元。
- [0023] [3]根据上述[1]或[2]中记载的复合体,其中,上述二胺单元(X1)包含来自于选自2-乙基-1,7-庚二胺及2-丙基-1,6-己二胺中的至少一种的结构单元。
- [0024] [4]根据上述[1]~[3]中任一项记载的复合体,其中,上述二胺单元(X)包含1~10摩尔%的上述二胺单元(X1)。
- [0025] [5]根据上述[1]~[4]中任一项记载的复合体,其中,上述二胺单元(X)进一步包含作为除上述二胺单元(X1)以外的二胺单元的二胺单元(X2),上述二胺单元(X2)为来自于选自直链状脂肪族二胺、除构成上述二胺单元(X1)的上述脂肪族二胺以外的支链状脂肪族二胺、脂环式二胺以及芳香族二胺中的至少一种的结构单元。
- [0026] [6]根据上述[1]~[5]中任一项记载的复合体,其中,上述二胺单元(X2)为来自于选自直链状脂肪族二胺及支链为甲基的支链状脂肪族二胺中的至少一种的结构单元。
- [0027] [7]根据上述[1]~[6]中任一项中记载的复合体,其中,上述二胺单元(X2)为来自于碳数6~10的二胺的结构单元。
- [0028] [8]根据上述[1]~[7]中任一项记载的复合体,其中,上述二胺单元(X2)为来自于选自1,6-己二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、2-甲基-1,5-戊二胺以及2-甲基-1,8-辛二胺中的至少一种的结构单元。
- [0029] [9]根据上述[1]~[8]中任一项记载的复合体,其中,上述二羧酸单元(Y)包含来自于选自脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸以及脂环式二羧酸中的至少一种的结构单元。
- [0030] [10]根据上述[1]~[9]中任一项记载的复合体,其中,上述二羧酸单元(Y)包含来自于选自对苯二甲酸、环己烷二甲酸以及萘二甲酸中的至少一种的结构单元。
- [0031] [11]根据上述[1]~[10]中任一项记载的复合体,其中,上述连续纤维(B)为选自碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、全芳香族聚酯纤维、陶瓷纤维以及金属纤维中的至少一种。
- [0032] [12]根据上述[1]~[11]中任一项记载的复合体,其中,上述连续纤维(B)的纤维体积含有率为10~80体积%。
- [0033] 发明效果
- [0034] 根据本发明,能够提供兼顾短的成形周期和优异的耐热性及机械特性的复合体。

### 具体实施方式

[0035] 以下,基于本发明的实施方式(以下有时称作“本实施方式”)的一例进行说明。但是,以下所示的实施方式是用于将本发明的技术构思具体化的例示,本发明并不限定于以下的记载。

[0036] 另外,虽然本说明书中给出实施方式的优选的方式,然而将各个优选的方式组合

两个以上而得的方式也是优选的方式。对于以数值范围表示的事项,在有几个数值范围的情况下,可以将它们的下限值和上限值选择性地组合而设为优选的方式。

[0037] 本说明书中,在有“XX~YY”这样的数值范围的记载的情况下,意指“XX以上且YY以下”。

[0038] 另外,本说明书中,所谓“~单元”(此处“~”表示单体),意指“来自于~的结构单元”,例如所谓“二羧酸单元”,意指“来自于二羧酸的结构单元”,所谓“二胺单元”,意指“来自于二胺的结构单元”。

[0039] [聚酰胺(A)]

[0040] 本发明中使用的聚酰胺(A)包含二胺单元(X)及二羧酸单元(Y)。

[0041] 上述二胺单元(X)的特征在于,包含特定量的来自于脂肪族二胺的二胺单元(X1),上述脂肪族二胺的碳数为6~10,并且在将任意的一个键合有氨基的碳原子设为1位时,在2位的碳原子键合有碳数为2或3的烷基。

[0042] 通常而言,在高分子骨架中,若包含支链之类的排除体积大的成分,则分子链不易规则地排列,因此该高分子有结晶化速度变慢的趋势。但是,通过使上述聚酰胺(A)包含特定量的具有乙基、丙基之类的碳数为2或3的烷基作为支链的二胺成分,反而结晶化速度变快。

[0043] 另外,通常而言,若聚酰胺具有支链之类的体积大的取代基,则不易形成晶体结构,有熔点降低的趋势。但是,上述聚酰胺(A)即使具有乙基、丙基之类的碳数为2或3的体积较大的取代基作为支链,熔点的降低也少,能够显现出优异的耐热性。

[0044] 此外,玻璃化转变温度是非晶部分的分子运动性越低则其值越高的性质。因此,若包含支链之类的分子运动性高的成分,则玻璃化转变温度通常有变低的趋势。但是,上述聚酰胺(A)反而玻璃化转变温度的降低少,能够显现出优异的耐热性。

[0045] 本实施方式中,作为获得上述效果的理由之一可以认为,上述聚酰胺(A)中含有的二胺单元(X1)所具有的支链的碳数、支链的位置以及支链的量对于在保持优异的耐热性的同时提高结晶化速度产生影响。但是,详细的理由不明。

[0046] (二胺单元(X))

[0047] <二胺单元(X1)>

[0048] 二胺单元(X)包含来自于脂肪族二胺的二胺单元(X1),上述脂肪族二胺的碳数为6~10,并且在将任意的一个键合有氨基的碳原子设为1位时,在2位的碳原子键合有碳数为2或3的烷基。

[0049] 二胺单元(X1)是来自于具有如下的结构的脂肪族二胺的结构单元,即,在设想为以两个氨基各自所键合的碳原子作为两端的碳原子的直链状的脂肪族链时,与任意的一个键合有氨基的1位的碳原子相邻的2位的碳原子上的氢原子的1个由碳数2或3的烷基取代。以下,也将来自于具有上述2位的碳原子上的氢原子的1个由碳数2或3的烷基取代的结构的脂肪族二胺的结构单元称作“支链状脂肪族二胺单元”。

[0050] 若上述烷基的碳数为1或4以上,则结晶化速度不会提高,另外有可能耐热性降低。

[0051] 形成二胺单元(X1)的支链状脂肪族二胺单元的碳数优选为8~10,更优选为9。若碳数为上述范围内,则二羧酸与二胺的聚合反应良好地推进,聚酰胺(A)的物性更易于提高。

[0052] 在形成二胺单元(X1)的支链状脂肪族二胺单元中,碳数2或3的烷基优选为选自乙基、丙基以及异丙基中的至少一种,更优选为选自乙基及丙基中的至少一种。

[0053] 形成二胺单元(X1)的支链状脂肪族二胺只要不损害本发明的效果,则也可以在上述2位以外的碳具有甲基等支链(称作“其他支链”)。其他支链数优选为1个以下,更优选二胺单元(X1)不包含其他支链。

[0054] 作为二胺单元(X1),例如可以举出来自于2-乙基-1,4-丁二胺、2-乙基-1,5-戊二胺、2-乙基-1,6-己二胺、2-乙基-1,7-庚二胺、2-乙基-1,8-辛二胺、2-丙基-1,5-戊二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-丙基-1,7-庚二胺以及2,4-二乙基-1,6-己二胺的结构单元。这些结构单元可以仅包含一种,也可以包含两种以上。

[0055] 其中,从能够期待更加优异的结晶化速度的提高的观点出发,优选二胺单元(X1)包含来自于选自2-乙基-1,7-庚二胺及2-丙基-1,6-己二胺中的至少一种的结构单元。

[0056] 二胺单元(X)中,二胺单元(X1)的含有率为0.1摩尔%以上且小于36摩尔%。若小于0.1摩尔%,则结晶化速度的提高困难。若为36摩尔%以上,则有可能耐热性降低。

[0057] 从制成耐热性与结晶化速度的平衡更加优异的聚酰胺(A)的观点出发,二胺单元(X)中,二胺单元(X1)的含有率优选为0.5摩尔%以上,更优选为1摩尔%以上,进一步优选为3摩尔%以上,更进一步优选为5摩尔%以上。另外,从上述观点出发,二胺单元(X)中,二胺单元(X1)的含有率优选为35摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下,更进一步优选为20摩尔%以下,更进一步优选为18摩尔%以下,更进一步优选为15摩尔%以下,更进一步优选为10摩尔%以下。

[0058] 另外,作为优选的本实施方式之一,在二胺单元(X1)包含来自于选自2-乙基-1,7-庚二胺及2-丙基-1,6-己二胺中的至少一种的结构单元的情况下,各结构单元的含量的一例如下所示。

[0059] 二胺单元(X)中的来自于2-乙基-1,7-庚二胺的结构单元的含有率优选为0.5摩尔%以上,更优选为2摩尔%以上。另外,上述含有率优选为20摩尔%以下,更优选为16摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下,更进一步优选为5摩尔%以下。即,二胺单元(X)中的来自于2-乙基-1,7-庚二胺的结构单元的含有率优选为0.5摩尔%以上且20摩尔%以下。

[0060] 二胺单元(X)中的来自于2-丙基-1,6-己二胺的结构单元的含有率优选为0.1摩尔%以上,更优选为0.5摩尔%以上。另外,上述含有率优选为5摩尔%以下,更优选为2摩尔%以下。即,二胺单元(X)中的来自于2-丙基-1,6-己二胺的结构单元的含有率优选为0.1摩尔%以上且5摩尔%以下。

[0061] <二胺单元(X2)>

[0062] 聚酰胺(A)包含除二胺单元(X1)以外的二胺单元(以下也称作“二胺单元(X2)”)。作为二胺单元(X)。

[0063] 从二羧酸与二胺的聚合反应良好地推进的观点出发,二胺单元(X2)优选为来自于碳数6~10的二胺的结构单元,更优选为来自于碳数8~10的二胺的结构单元,进一步优选为来自于碳数9的二胺的结构单元。

[0064] 作为二胺单元(X2),可以举出来自于选自直链状脂肪族二胺、除构成二胺单元(X1)的脂肪族二胺以外的支链状脂肪族二胺、脂环式二胺以及芳香族二胺中的至少一种的结构单元。

[0065] 作为直链状脂肪族二胺,例如可以举出乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,15-十五烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,17-十七烷二胺、1,18-十八烷二胺。

[0066] 作为除构成二胺单元(X1)的脂肪族二胺以外的支链状脂肪族二胺,例如可以举出1,2-丙二胺、1-丁基-1,2-乙二胺、1,1-二甲基-1,4-丁二胺、1-乙基-1,4-丁二胺、1,2-二甲基-1,4-丁二胺、1,3-二甲基-1,4-丁二胺、1,4-二甲基-1,4-丁二胺、2-甲基-1,3-丙二胺、2-甲基-1,4-丁二胺、2,3-二甲基-1,4-丁二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,4-二甲基-1,6-己二胺、3,3-二甲基-1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、3-甲基-1,8-辛二胺、1,3-二甲基-1,8-辛二胺、1,4-二甲基-1,8-辛二胺、2,4-二甲基-1,8-辛二胺、3,4-二甲基-1,8-辛二胺、4,5-二甲基-1,8-辛二胺、2,2-二甲基-1,8-辛二胺、3,3-二甲基-1,8-辛二胺、4,4-二甲基-1,8-辛二胺、2-甲基-1,9-壬二胺、5-甲基-1,9-壬二胺。

[0067] 作为脂环式二胺,例如可以举出环己二胺、甲基环己二胺、降冰片烷二甲胺、三环癸烷二甲胺、双(4-氨基-3-乙基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-乙基-5-甲基环己基)甲烷。

[0068] 作为芳香族二胺,例如可以举出对苯二胺、间苯二胺、对苯二甲胺、间苯二甲胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺)。

[0069] 上述来自于二胺的结构单元可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0070] 在上述的二胺单元(X2)当中,更优选来自于选自直链状脂肪族二胺及支链为甲基的支链状脂肪族二胺中的至少一种的结构单元。从易于更显著地发挥本发明的效果的观点出发,上述其他二胺单元(X2)进一步优选为来自于选自1,6-己二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、2-甲基-1,5-戊二胺以及2-甲基-1,8-辛二胺中的至少一种的结构单元。

[0071] (二羧酸单元(Y))

[0072] 作为二羧酸单元(Y),可以包含任意的二羧酸单元。

[0073] 二羧酸单元(Y)例如可以包含来自于选自脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸以及脂环式二羧酸中的至少一种的结构单元。

[0074] 作为脂肪族二羧酸,例如可以举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二甲酸、十二烷二甲酸、二甲基丙二酸、2,2-二乙基琥珀酸、2,2-二甲基戊二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸。

[0075] 作为芳香族二羧酸,例如可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、4,4'-联苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸、二苯砜-4,4'-二甲酸、1,2-萘二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、1,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2,3-呋喃二甲酸、2,4-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、3,4-呋喃二甲酸。

[0076] 作为脂环式二羧酸,例如可以举出1,3-环戊烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、环庚烷二甲酸、环辛烷二甲酸、环癸烷二甲酸。

[0077] 上述来自于二羧酸的结构单元可以仅包含一种,也可以包含两种以上。

[0078] 从易于更显著地发挥本发明的效果的观点出发,二羧酸单元(Y)优选包含来自于选自芳香族二羧酸及脂环式二羧酸中的至少一种的结构单元,更优选包含来自于选自对苯二甲酸、环己烷二甲酸以及萘二甲酸中的至少一种的结构单元。

[0079] 聚酰胺(A)中的二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的摩尔比[二胺单元(X)/二羧酸单元(Y)]优选为45/55~55/45。若二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的摩尔比为上述范围,则聚合反应良好地推进,易于获得所期望的物性优异的聚酰胺(A)。

[0080] 需要说明的是,二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的摩尔比可以根据原料二胺与原料二羧酸的配合比(摩尔比)来调整。

[0081] 聚酰胺(A)中的二胺单元(X)及二羧酸单元(Y)的合计比例(相对于构成聚酰胺(A)的全部结构单元的摩尔数而言的二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的合计摩尔数所占的比例)优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上,进一步而言可以为100摩尔%。另外,聚酰胺(A)中的二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的合计比例可以为100摩尔%以下,也可以为99.5摩尔%以下。即,聚酰胺(A)中的二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的合计比例优选为70摩尔%以上且100摩尔%以下。通过使二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的合计比例处于上述范围,可以制成所期望的物性更加优异的聚酰胺(A)。

[0082] (氨基羧酸单元)

[0083] 聚酰胺(A)可以在二胺单元(X)及二羧酸单元(Y)以外进一步包含氨基羧酸单元。

[0084] 作为氨基羧酸单元,例如可以举出由己内酰胺、十二碳内酰胺等内酰胺;11-氨基十一酸、12-氨基十二酸等氨基羧酸等衍生的结构单元。聚酰胺(A)中的氨基羧酸单元的含有率相对于构成聚酰胺(A)的二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的合计100摩尔%优选为40摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下。即,聚酰胺(A)中的氨基羧酸单元的含有率相对于构成聚酰胺的二胺单元(X)与二羧酸单元(Y)的合计100摩尔%优选为0~40摩尔%。

[0085] (多元羧酸单元)

[0086] 聚酰胺(A)也可以在不损害本发明的效果的范围中,在能够进行熔融成形的范围中包含来自于偏苯三甲酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸等3元以上的多元羧酸的结构单元。

[0087] (封端剂单元)

[0088] 聚酰胺(A)可以包含来自于封端剂的结构单元(封端剂单元)。

[0089] 封端剂单元的含有率相对于二胺单元(X)100摩尔%优选为1.0摩尔%以上,更优选为2.0摩尔%以上。另外,封端剂单元的含有率相对于二胺单元(X)100摩尔%优选为10摩尔%以下,更优选为5.0摩尔%以下。即,封端剂单元的含有率相对于二胺单元(X)100摩尔%优选为1.0摩尔%以上且10摩尔%以下。若封端剂单元的含有率处于上述范围,则易于获得所期望的物性优异的聚酰胺(A)。封端剂单元的含有率可以通过在投入聚合原料时恰当地调整封端剂的量而设为上述所期望的范围内。需要说明的是,最好考虑到聚合时单体成分挥发地微调封端剂的投入量,以便向所得的聚酰胺(A)中导入所期望量的封端剂单元。

[0090] 作为求出聚酰胺(A)中的封端剂单元的含有率的方法,例如可以举出如下的方法等,即,像日本特开平7-228690号公报中所示那样,测定溶液粘度,根据该溶液粘度与数均分子量的关系式算出全部末端基团量,从该全部末端基团量中减去通过滴定求出的氨基量

和羧基量的方法;使用<sup>1</sup>H-NMR,基于与二胺单元和封端剂单元分别对应的信号的积分值求出的方法等,优选后者。

[0091] 可以使用具有与末端氨基或末端羧基的反应性的单官能性的化合物作为封端剂。具体而言,可以举出单羧酸、酸酐、单异氰酸酯、一元酰卤化物、单酯类、单醇类、单胺等。从反应性及封端的稳定性等观点出发,作为对末端氨基的封端剂,优选单羧酸,作为对末端羧基的封端剂,优选单胺。从操作的容易性等观点出发,作为封端剂更优选单羧酸。

[0092] 作为用作封端剂的单羧酸,只要是具有与氨基的反应性的单羧酸,就没有特别限制,例如可以举出乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、特戊酸、异丁酸等脂肪族单羧酸;环戊烷甲酸、环己烷甲酸等脂环式单羧酸;苯甲酸、甲苯甲酸、 $\alpha$ -萘甲酸、 $\beta$ -萘甲酸、甲基萘甲酸、苯基乙酸等芳香族单羧酸;它们的任意的混合物等。它们当中,从反应性、封端的稳定性、价格等方面出发,优选选自乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸以及苯甲酸中的至少一种。

[0093] 作为用作封端剂的单胺,只要是具有与羧基的反应性的单胺,就没有特别限制,例如可以举出甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等脂肪族单胺;环己胺、二环己胺等脂环式单胺;苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等芳香族单胺;它们的任意的混合物等。它们当中,从反应性、高沸点、封端的稳定性及价格等方面出发,优选选自丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、环己胺以及苯胺中的至少一种。

[0094] 关于从复合体中除去连续纤维(B)的全部量中含有的聚酰胺(A)的含有比例,从易于确保良好的耐热性、机械特性以及成形性的观点出发,优选为80质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。另外,聚酰胺(A)的上述含有比例为100质量%以下即可,然而也可以为99质量%以下,也可以为95质量%以下。

[0095] (聚酰胺的物性)

[0096] 聚酰胺(A)的固有粘度优选为0.5dl/g以上,更优选为0.7dl/g以上。另外,聚酰胺(A)的固有粘度优选为2.0dl/g以下,更优选为1.5dl/g以下。即,聚酰胺(A)的熔融粘度优选为0.5dl/g以上且2.0dl/g以下。通过使用固有粘度处于上述范围,可以制成所期望的物性更加优异的聚酰胺(A)。

[0097] 聚酰胺(A)的固有粘度可以通过测定以浓度0.2g/dl、温度30℃的浓硫酸作为溶剂的溶液的流下时间来求出,更具体而言可以利用实施例记载的方法求出。

[0098] 聚酰胺(A)的熔点优选为250℃以上,更优选为280℃以上。通过使熔点处于上述范围,可以制成耐热性优异的聚酰胺(A)。聚酰胺(A)的熔点的上限没有特别限制,然而若还考虑成形性等,则优选为330℃以下。即,聚酰胺(A)的熔点优选为250℃以上且330℃以下。

[0099] 聚酰胺(A)的熔点可以使用差示扫描量热分析(DSC)装置作为在以10℃/分钟的速度进行升温时出现的吸热峰的峰值温度求出,更具体而言可以利用实施例记载的方法求出。

[0100] 聚酰胺(A)的玻璃化转变温度优选为110℃以上,更优选为120℃以上。通过使玻璃化转变温度处于上述范围,可以制成耐热性优异的聚酰胺(A)。聚酰胺(A)的玻璃化转变温度的上限值没有特别限制,然而从操作性等观点出发,优选为180℃以下,更优选为160℃以下,也可以为150℃以下。即,聚酰胺(A)的玻璃化转变温度优选为110℃以上且180℃以下。

[0101] 聚酰胺(A)的玻璃化转变温度可以使用差示扫描量热分析(DSC)装置作为在以20

°C/分钟的速度进行升温时出现的拐点的温度求出,更具体而言可以利用实施例记载的方法求出。

[0102] 聚酰胺(A)的熔点与结晶化温度的差优选为20~40°C。聚酰胺(A)的结晶化温度可以使用差示扫描量热分析(DSC)装置作为在以10°C/分钟的速度进行降温时出现的放热峰的峰值温度求出,更具体而言可以利用实施例记载的方法求出。

[0103] 聚酰胺(A)的结晶化速度优选为 $0.020^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以上,更优选为 $0.040^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以上。通过使结晶化速度处于上述范围,可以制成生产率优异的聚酰胺。

[0104] 结晶化速度可以利用下述式(式1)求出。

[0105] 结晶化速度( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) =  $1/(\text{熔点}(^{\circ}\text{C}) - \text{结晶化温度}(^{\circ}\text{C}))$  (式1)

[0106] (聚酰胺(A)的制造方法)

[0107] 聚酰胺(A)可以使用作为制造聚酰胺的方法为人所知的任意的方法来制造。例如,可以利用以二羧酸和二胺作为原料的熔融聚合法、固相聚合法、熔融挤出聚合法等方法来制造。它们当中,从能够更加良好地抑制聚合中的热劣化等观点出发,优选为固相聚合法。

[0108] 聚酰胺(A)例如可以通过如下操作来制造,即,最初将二胺、二羧酸以及根据需要使用的催化剂、封端剂一次性地添加而制造尼龙盐后,在200~250°C的温度进行加热聚合而制成预聚物,进一步进行固相聚合,或者使用熔融挤出机进行聚合。在利用固相聚合来进行聚合的最终阶段的情况下,优选在减压下或非活性气体流动下进行,若聚合温度为200~280°C的范围内,则聚合速度大,生产率优异,能够有效地抑制着色、凝胶化。作为利用熔融挤出机来进行聚合的最终阶段的情况下的聚合温度,优选为370°C以下,若在该条件下进行聚合,则基本上没有分解,可以获得劣化少的聚酰胺(A)。

[0109] 作为制造聚酰胺(A)时能够使用的催化剂,例如可以举出磷酸、亚磷酸、次磷酸、或者它们的盐或酯等。作为上述的盐或酯,例如可以举出磷酸、亚磷酸或次磷酸与钾、钠、镁、钒、钙、锌、钴、锰、锡、钨、锆、钛、铈等金属的盐;磷酸、亚磷酸或次磷酸的铵盐;磷酸、亚磷酸或次磷酸的乙酯、异丙酯、丁酯、己酯、异癸酯、十八烷基酯、癸酯、硬脂酯、苯酯等。

[0110] 上述催化剂的使用量相对于原料的总质量100质量%优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,另外优选为1.0质量%以下,更优选为0.5质量%以下。若催化剂的使用量为上述下限值以上,则聚合良好地推进。若催化剂的使用量为上述上限值以下,则不易产生催化剂来源的杂质,例如在将聚酰胺(A)或含有它的聚酰胺组合物制成膜时可以防止上述杂质所致的不佳状况。

[0111] [连续纤维(B)]

[0112] 作为本实施方式中使用的连续纤维(B),例如可以举出碳纤维、玻璃纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维、陶瓷纤维、金属(例如金、银、铜、铁、镍、钛、不锈钢等)纤维等无机纤维;全芳香族聚酯纤维、聚苯硫醚纤维、芳族聚酰胺纤维、聚磺酰胺纤维、酚醛树脂纤维、聚酰亚胺纤维、氟纤维等有机纤维等。它们可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0113] 其中,从力学物性、易获取性的观点出发,优选为选自碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、全芳香族聚酯纤维、陶瓷纤维以及金属纤维中的至少一种,更优选为选自碳纤维及玻璃纤维中的至少一种。

[0114] 连续纤维(B)根据需要可以被实施利用表面处理剂、集束剂的处理。

[0115] 作为连续纤维(B)为玻璃纤维的情况下使用的处理剂,例如可以举出硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂等,作为上述硅烷偶联剂,没有特别限制,例如可以举出 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等氨基硅烷系偶联剂; $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷等巯基硅烷系偶联剂;环氧硅烷系偶联剂;乙烯基硅烷系偶联剂等。

[0116] 另外,作为连续纤维(B)为碳纤维的情况下使用的处理剂,例如可以举出包含含有羧酸酐的不饱和乙烯基单体单元和除该含有羧酸酐的不饱和乙烯基单体以外的不饱和乙烯基单体单元作为结构单元的共聚物、环氧化合物、聚氨酯树脂、丙烯酸的均聚物、丙烯酸与其他共聚性单体的共聚物、它们与伯胺、仲胺或叔胺的盐等。

[0117] 表面处理剂及集束剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0118] 连续纤维(B)可以是在与工业上通常使用的塑料树脂材料一度复合化后除去塑料树脂材料而得的材料,即所谓的经过回收、再利用的材料。作为回收、再利用连续纤维的制造方法,没有特别限定,例如可以举出将复合品加入烧成炉、在塑料树脂材料的分解温度以上进行烧成后取出连续纤维的方法;在上述烧成法中组合电解分解的方法;使用酸和碱溶剂使塑料树脂材料溶解的方法等。

[0119] 本实施方式中,复合体中使用的连续纤维(B)是平均纤维长度为100mm以上的连续的纤维。连续纤维(B)的长度的上限值只要不损害本发明的效果就没有特别限制。

[0120] 连续纤维(B)的平均纤维直径没有特别限制,然而从操作性的观点出发优选为3~50 $\mu\text{m}$ 。

[0121] 连续纤维(B)的平均纤维直径及平均纤维长度例如可以利用扫描型电子显微镜进行观察、测定。

[0122] 作为连续纤维(B)的形态,可以举出线料、将线料沿一个方向并毛而得的片、将线料交叉或编织而得的机织物、针织物(例如无卷曲织物(NCF))。

[0123] 连续纤维(B)的单丝根数没有特别限制,然而从生产率的观点出发优选为100~350000根,更优选为1000~100000根。

[0124] 构成连续纤维(B)的单纤维的拉伸强度优选为2000~8000MPa,更优选为3000~6000MPa。

[0125] 从力学特性的观点出发,本实施方式的复合体中,连续纤维(B)的纤维体积含有率(Vf)优选为10~80体积%,更优选为20~70体积%。另外,连续纤维(B)的纤维体积含有率也可以为20~50体积%,也可以为20~30体积%。若连续纤维(B)的纤维体积含有率为10体积%以上,则复合体可以确保充分的力学特性。若连续纤维(B)的纤维体积含有率为80体积%以下,则聚酰胺(A)向连续纤维(B)充分地浸渗。

[0126] 此处,本实施方式中,纤维体积含有率意指相对于复合体的总体积而言的连续纤维(B)的体积的比率。本实施方式中,复合体的总体积是根据构成复合体的材料的比重和使用量(重量)算出的值。连续纤维(B)的体积根据复合体中含有的连续纤维(B)的比重和重量算出。

[0127] [其他添加剂]

[0128] 本实施方式的复合体可以在上述聚酰胺(A)及连续纤维(B)以外还在不损害本发明的效果的范围中含有其他添加剂。

[0129] 作为其他添加剂,例如可以包含热稳定剂、光稳定剂、弹性体、润滑剂、增塑剂、成核剂、结晶化延迟剂、防水解剂、抗静电剂、自由基抑制剂、消光剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、增链剂、吸热剂、导热性物质、连续纤维(B)以外的无机物等。

[0130] 作为无机物,例如可以举出碳纳米管、富勒烯、滑石、硅灰石、沸石、绢云母、云母、高岭土、粘土、叶腊石、二氧化硅、膨润土、硅酸铝、氧化硅、氧化镁、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、玻璃珠、玻璃小片、玻璃粉、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅、炭黑、石墨等。连续纤维(B)以外的无机物根据需要也可以使用上述的表面处理剂及集束剂。

[0131] 作为润滑剂,例如可以举出金属皂、褐煤酸蜡、聚烯烃蜡、脂肪酸酰胺蜡、米糠蜡等。

[0132] 作为结晶化延迟剂,例如可以举出苯胺黑、其衍生物等吡嗪系染料等。

[0133] 作为增链剂,例如可以举出1,3-亚苯基二噁唑啉等噁唑啉、咪唑啉、环氧、异氰酸酯、马来酰亚胺、酞酐之类的具有与聚酰胺末端的氨基、羧基反应的官能团的化合物。

[0134] 这些其他添加剂可以仅包含一种,也可以包含两种以上。

[0135] 上述其他添加剂的含量只要不损害本发明的效果就没有特别限定,可以使之相对于聚酰胺(A)100质量份为0.02~200质量份。

[0136] 作为上述其他添加剂的添加方法,可以使用公知的方法。例如,可以举出在聚酰胺(A)的聚合时添加其他添加剂的方法、向聚酰胺(A)中干式混合其他添加剂并进行熔融混炼的方法、在将聚酰胺(A)与连续纤维(B)复合时添加其他添加剂的方法等。

[0137] [复合体的制造方法]

[0138] 作为本实施方式的复合体的制造方法,可以使用公知的方法。

[0139] 作为复合体的制造方法,例如可以举出:向熔融了的聚酰胺(A)中引入连续纤维(B)、向纤维束浸渗树脂的方法;使由聚酰胺(A)得到的树脂膜与连续纤维(B)交替地层叠、并进行加热及加压的方法;使聚酰胺(A)的树脂粉末附着于连续纤维(B)上并进行加热及加压的方法;使溶解有聚酰胺(A)的溶剂浸渗连续纤维(B)、并使溶剂挥发的方法;使纤维在分散有聚酰胺(A)的树脂粉末的溶剂中通过而附着树脂、根据需要使溶剂挥发后进行加热、加压的方法;将由聚酰胺(A)得到的树脂纤维和连续纤维(B)编织后进行加热及加压的方法;等。但是,本实施方式的复合体的制造方法并不限定于这些方法。

[0140] 此外,在制造复合体时也可以添加增链剂等添加剂,在制造后也可以实施加热处理、电子束交联等处理。

[0141] 本实施方式的复合体可以进一步使用公知的方法来赋形为产业上有用的形状。例如可以应用以模具夹持并进行加热及加压的加压成形、与加压成形同时地将其其他材料注射成形而进行包覆成形的方法、在卷绕在筒状的模具上后进行加热及加压的纤维缠绕成形及薄片缠绕成形等。

[0142] 本实施方式的复合体可以在一般工业资材领域、电气/电子领域、土木/建筑领域、运输设备领域、休闲娱乐领域等广泛的领域中有效地使用。特别是在航空器、汽车、铁道、船舶等运输设备领域等中可以作为形成其主要结构的构件有效地使用。

[0143] 例如可以合适地用于个人电脑、显示器、OA设备、手机、便携信息终端、数码摄像机、光学设备、音响、空调、照明设备、玩具用品、其他家电产品等的壳体;托盘、机架、电池盒

等电气、电子设备部件；支柱、护墙板、增强材料等土木、建筑物(大厦、道路、桥梁、水渠、堤防等)用的部件；风力发电机的扇叶等工业部件；各种骨架件、各种框架、各种铰链、各种臂、各种车轴、各种车轮用轴承、各种梁、各种柱、各种支座、各种导轨等罩板或机身部件；保险杠、嵌条(moul)、下罩板、发动机罩板、整流板、扰流器、前罩板通风窗(cowl louver)、车身空气动力零部件等外装部件；仪表板、座椅或带子框架、车门内饰板、立柱内饰、方向盘、各种模块等内装部件；电机部件、CNG罐、汽油箱、燃料泵、进气管、进气歧管、化油器中体、化油器垫片、各种配管、各种阀门等汽车或两轮车用的部件；起落架舱、翼尖、扰流板、翼边、方向舵、升降舵、升降杆(failing)、翼肋(lib)等航空器用部件；运动鞋的内底、外底、球拍的框架、护线管、高尔夫球杆的杆头、杆套、钓鱼用具的卷线轮、钓竿、船的螺旋桨、自行车的悬架、齿轮、车座、水壶架等休闲娱乐部件等。

[0144] 实施例

[0145] 以下,对本发明利用实施例及比较例进行具体的说明,然而本发明并不限于它们。

[0146] 实施例及比较例中的各评价依照以下所示的方法进行。

[0147] <聚酰胺>

[0148] • 固有粘度

[0149] 对实施例及比较例中得到的聚酰胺,以浓硫酸作为溶剂,利用下式求出浓度0.2g/dl、温度30℃时的固有粘度(dl/g)。

$$[0150] \quad \eta = [\ln(t_1/t_0)]/c$$

[0151] 上式中, $\eta$ 表示固有粘度(dl/g), $t_0$ 表示溶剂(浓硫酸)的流下时间(秒), $t_1$ 表示试样溶液的流下时间(秒), $c$ 表示试样溶液中的试样的浓度(g/dl)(即0.2g/dl)。

[0152] • 熔点、结晶化温度、玻璃化转变温度

[0153] 实施例及比较例中得到的聚酰胺的熔点、结晶化温度、玻璃化转变温度使用株式会社Hitachi High-Tech Science制的差示扫描量热分析装置“DSC7020”测定。

[0154] 熔点及结晶化温度依照ISO11357-3(2011年第2版)进行测定。具体而言,在氮气气氛下,以10℃/分钟的速度将试样(聚酰胺)从30℃加热到340℃,在340℃保持5分钟而使试样完全地溶解后,以10℃/分钟的速度冷却到50℃,在50℃保持5分钟后,再次以10℃/分钟的速度升温到340℃。将进行降温时出现的放热峰的峰值温度设为结晶化温度,将进行再升温时出现的吸热峰的峰值温度设为熔点(℃)。

[0155] 玻璃化转变温度(℃)依照ISO11357-2(2013年第2版)进行测定。具体而言,在氮气气氛下,以20℃/分钟的速度将试样(聚酰胺)从30℃加热到340℃,在340℃保持5分钟而使试样完全地溶解后,以20℃/分钟的速度冷却到50℃并在50℃保持5分钟。将再次以20℃/分钟的速度升温到200℃时出现的拐点的温度设为玻璃化转变温度(℃)。

[0156] • 结晶化速度

[0157] 利用下述式(式1)求出实施例及比较例中得到的聚酰胺的结晶化速度。

$$[0158] \quad \text{结晶化速度}(\text{℃}^{-1}) = 1/(\text{熔点}(\text{℃}) - \text{结晶化温度}(\text{℃})) \quad (\text{式1})$$

[0159] 需要说明的是,(式1)中,“熔点(℃)”及“结晶化温度(℃)”是基于上述方法的测定值。另外,表1中,将结晶化速度的单位表述为与“ $\text{℃}^{-1}$ ”同义的“ $1/\text{℃}$ ”。

[0160] <复合体>

[0161] • 弯曲强度及弯曲弹性模量

[0162] 将实施例及比较例中得到的复合体切割为100×15mm,依照JISK7074:1988,在试验速度5mm/分钟、支点间距离80mm的条件下,使用万能材料试验机(INSTRON公司制),测定出弯曲强度(MPa)及弯曲弹性模量(GPa)。

[0163] • 成形性

[0164] 使用实施例及比较例中的聚酰胺及连续纤维,在温度350℃、压力50kgf/cm<sup>2</sup>进行5分钟加热、加压,使聚酰胺浸渗连续纤维。对连续纤维中的聚酰胺的浸渗进行目视观察,依照下述评价基准进行评价。

[0165] <评价基准>

[0166] A:在连续纤维中充分地浸渗了聚酰胺。

[0167] B:在复合体表面局部地观察到聚酰胺层。

[0168] C:聚酰胺没有完全地浸渗到连续纤维中而在复合体表面的大部分观察到聚酰胺层。

[0169] • 纤维体积含有率(Vf)

[0170] 根据实施例及比较例中使用的连续纤维的重量和比重,算出复合体中含有的连续纤维的体积。另外,根据实施例及比较例中得到的复合体的重量和比重,算出复合体的总体积。根据下式算出纤维体积含有率(Vf)。

[0171]  $Vf = (\text{复合体中的连续纤维的体积}) \div (\text{复合体的总体积}) \times 100$

[0172] 另外,将实施例及比较例中使用的其他添加剂表示如下。

[0173] [其他添加剂]

[0174] • 抗氧化剂

[0175] “SUMILIZER(注册商标)GA-80”(三井化学株式会社制)

[0176] • 润滑剂

[0177] “LightAmide(注册商标)WH-255”(共荣社化学株式会社制)

[0178] [实施例1]

[0179] 《聚酰胺的制作》

[0180] 将对苯二甲酸5400g、2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及2-甲基-1,8-辛二胺的混合物[4/1/95(摩尔比)]5260g、苯甲酸121g、次磷酸钠一水合物10g(相对于原料的总质量为0.1质量%)及蒸馏水4.8升加入内容积40升的高压釜中,进行氮气置换。在150℃搅拌30分钟后,用2小时将高压釜内部的温度升温到220℃。此时,高压釜内部的压力升压到2MPa。在原样不变地用5小时将压力保持为2MPa的同时持续加热,慢慢地抽出水蒸气而进行反应。然后,用30分钟将压力降低至1.3MPa,进一步反应1小时,得到预聚物。将所得的预聚物在100℃、减压下干燥12小时,粉碎至2mm以下的粒径。将其在230℃、13Pa(0.1mmHg)进行10小时固相聚合,得到聚酰胺。

[0181] 《聚酰胺组合物的制作》

[0182] 将所得的聚酰胺和其他添加剂以表1所示的比例从双螺杆挤出机(东芝机械株式会社制“TEM-26SS”)的上游部料斗进料,熔融混炼后挤出,进行冷却及切割,由此得到颗粒状的聚酰胺组合物。

[0183] 《聚酰胺膜的制作》

[0184] 使用株式会社东洋精机制作所制的Labo Plastomill( $\phi$  20mm、L/D=25、全螺纹螺杆),使用上文中得到的聚酰胺组合物,在比聚酰胺的熔点高20~30℃的机筒温度及模头温度下,使用T形模头(宽度150mm、模唇宽度0.4mm)制作出厚度 $200\mu\text{m}\pm 20\mu\text{m}$ 的膜。

[0185] 《复合体的制作》

[0186] 将上文中得到的聚酰胺膜5片与碳纤维片(连续纤维、株式会社SHINDO制、NCF DB300、基重 $150\text{g}/\text{m}^2$ )4片交替地重叠,使用压缩成型机(株式会社神藤金属工业所制)在比聚酰胺的熔点高30~50℃的温度进行加热及加压,由此制作出纤维体积含有率(Vf)25体积%的复合体。

[0187] [实施例2]

[0188] 除了将纤维体积含有率(Vf)设为50体积%以外,与实施例1同样地得到复合体。

[0189] [实施例3]

[0190] 除了将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及2-甲基-1,8-辛二胺的混合物[5.6/0.4/94(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0191] [实施例4]

[0192] 除了将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及2-甲基-1,8-辛二胺的混合物[12/3/85(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0193] [实施例5]

[0194] 除了将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺及2-甲基-1,8-辛二胺的混合物[16/4/80(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0195] [实施例6]

[0196] 除了将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[4/1/20/75(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0197] [实施例7]

[0198] 除了将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[0.5/14.5/85(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0199] [比较例1]

[0200] 除了将二胺单元设为2-甲基-1,8-辛二胺以外,与实施例1同样地得到熔点为285℃的聚酰胺及复合体。

[0201] [比较例2]

[0202] 除了将二胺单元设为2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[15/85(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0203] [实施例8]

[0204] 除了将二羧酸单元设为萘二甲酸21.3g、将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[4/1/20/75(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0205] [比较例3]

[0206] 除了将二羧酸单元设为萘二甲酸21.3g、将二胺单元设为2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[15/85(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0207] [实施例9]

[0208] 除了将二羧酸单元设为环己烷二甲酸(顺式/反式=79.9/20.1)17.0g、将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[4/1/20/75(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0209] [比较例4]

[0210] 除了将二羧酸单元设为环己烷二甲酸(顺式/反式=79.9/20.1)17.0g、将二胺单元设为2-甲基-1,8-辛二胺及1,9-壬二胺的混合物[15/85(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0211] [实施例10]

[0212] 除了将二胺单元设为2-乙基-1,7-庚二胺、2-丙基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺及1,10-癸二胺的混合物[4/1/20/75(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0213] [比较例5]

[0214] 除了将二胺单元设为2-甲基-1,8-辛二胺及1,10-癸二胺的混合物[20/80(摩尔比)]以外,与实施例1同样地得到聚酰胺及复合体。

[0215] 将实施例及比较例的组成和它们的测定结果表示于表1中。

[0216] [表1]

[0217]

表1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	实施例8	比较例3	实施例9	比较例4	实施例10	比较例5	
聚酰胺	二胺单元	EHDA mol% PHDA mol% MODA mol% NMDA mol% DMDA mol%	4 1 95 - -	4 1 95 - -	5.6 0.4 94 - -	12 3 85 - -	16 4 80 - -	4 1 20 75 -	0.5 - 14.5 85 -	- - 100 - -	- - 15 85 -	4 1 20 75 -	- - 15 85 -	4 1 20 75 -	- - 15 85 -	4 1 20 75 -	- - 20 - 80
	二羧酸单元	EHDA+PHDA mol%	5	5	6	15	20	5	0	0	5	0	5	0	5	0	
	物性	溶液粘度	1.17	1.17	1.16	1.18	1.21	1.25	1.26	1.32	1.34	1.22	1.23	1.28	1.3	1.23	1.21
		熔点	282	282	283	262	258	288	307	285	306	283	294	292	301	289	301
		结晶化温度 玻璃化转变温度 结晶化速度	259 124 0.044	259 124 0.044	258 123 0.040	242 116 0.050	235 112 0.043	266 120 0.046	280 123 0.037	256 125 0.034	277 123 0.035	246 135 0.027	249 136 0.022	270 125 0.045	276 130 0.040	267 121 0.045	275 123 0.039
聚酰胺组合物	聚酰胺	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	抗氧化剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	润滑剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
复合体	物性	Vf	25	50	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
		弯曲强度(23°C)	173	366	174	177	180	162	171	165	171	188	194	170	177	168	177
		弯曲弹性模量(23°C)	8.2	15.8	8.2	8.4	8.5	7.4	8.0	7.5	8.0	7.8	8.1	7.3	7.8	7.8	8.2
	成形性	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	A	A	A	B	

[0218] 关于上述的表1中使用的化合物的简写符号及其化合物内容如下面的表2中所示。另外,表1中的“(EHDA+PHDA)”表示二胺单元中的EHDA及PHDA的配合量(mol%)的合计。

[0219] [表2]

[0220] 表2

简写符号	化合物
EHDA	2-乙基-1,7-庚二胺
PHDA	2-丙基-1,6-己二胺
MODA	2-甲基-1,8-辛二胺
[0221] NMDA	1,9-壬二胺
DMDA	1,10-癸二胺
TA	对苯二甲酸
NDCA	2,6-萘二甲酸
CHDA	1,4-环己烷二甲酸

[0222] 由表1可知,若对实施例1~7与比较例1及2、实施例8与比较例3、实施例9与比较例4、实施例10与比较例5进行比较,则实施例中的聚酰胺的结晶化速度更快。即可以理解,在包含相同的二羧酸单元的聚酰胺中,若包含特定量的2-乙基-1,7-庚二胺单元和/或2-丙基-1,6-己二胺单元作为二胺单元,则浸渗到连续纤维中的聚酰胺的结晶化速度变快,得到成形周期优异、生产率优异的复合体。

[0223] 另外可知,与仅包含支链结构为甲基的2-甲基-1,8-辛二胺单元作为支链状脂肪族二胺单元的比较例1~5相比,实施例1~10因包含特定量的2-乙基-1,7-庚二胺单元和/或2-丙基-1,6-己二胺单元,聚酰胺的熔点、玻璃化转变温度的降低少,耐热性不易降低而良好,并且复合体的弯曲强度及弯曲弹性模量的降低也少。

[0224] 由此可知,实施例的复合体兼顾了复合体的短的成形周期和优异的耐热性及机械强度。

[0225] 产业上的可利用性

[0226] 如上所述,利用本发明,能够提供具有高的耐热性及机械特性、并且成形周期时间短的复合体。本发明的复合体可以作为需要耐热性及机械特性的各种成形品使用,并且能够提高制造成形品时的生产率,非常有用。

[0227] 需要说明的是,本申请基于2021年12月20日申请的日本专利申请(日本特愿2021-206185),通过引用援引其全部内容。