



(21) 申请号 201880018690.X

(22) 申请日 2018.03.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110446740 A

(43) 申请公布日 2019.11.12

(30) 优先权数据
1752486 2017.03.24 FR
1754508 2017.05.22 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2018/050711 2018.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/172718 FR 2018.09.27

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 M.卡佩罗特 G.霍施泰特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 詹承斌 宋莉

(51) Int.Cl.
C08G 69/26 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

(56) 对比文件
US 3875120 A, 1975.04.01
US 3992360 A, 1976.11.16
CN 103890040 A, 2014.06.25
US 4071506 A, 1978.01.31
CN 104884503 A, 2015.09.02
CN 101372555 A, 2009.02.25
JP 2010285553 A, 2010.12.24

审查员 王燕

权利要求书4页 说明书29页

(54) 发明名称

具有高玻璃化转变温度的基于短二胺的半结晶聚酰胺组合物,其生产方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及用于热塑性材料的组合物,其包含:-0至70重量%,优选20至60重量%的短强化纤维,-30至100重量%,优选40至80重量%的基于至少一种半结晶聚酰胺聚合物的热塑性基质,-0至50重量%的添加剂和/或其他聚合物,半结晶聚酰胺聚合物为:a)包含至少一种半结晶聚酰胺聚合物的反应性聚酰胺预聚物前体或由至少一种半结晶聚酰胺聚合物的反应性聚酰胺预聚物前体组成的反应性组合物,或者,作为a)的替代,b)至少一种聚酰胺聚合物的非反应性组合物,该组合物为以上限定的热塑性基质的组合物,并且组合物a)的反应性聚酰胺预聚物和组合物b)的聚酰胺聚合物包含至少一种BACT/XT共聚酰胺或由至少一种BACT/XT共聚酰胺组成。

1. 用于热塑性材料的组合物,其包含:

-0至70重量%的短强化纤维,

-30至100重量%的基于至少一种半结晶聚酰胺聚合物的热塑性基质,

-0至50%的添加剂和/或其他聚合物,

所述热塑性基质为:

a) 包含所述半结晶聚酰胺聚合物的至少一种反应性前体聚酰胺预聚物的反应性组合物或由所述半结晶聚酰胺聚合物的至少一种反应性前体聚酰胺预聚物组成的反应性组合物,

或者作为a)的替代,

b) 至少一种聚酰胺聚合物的非反应性组合物,所述组合物为以上限定的热塑性基质的组合物,

并且反应性组合物a)的聚酰胺预聚物和非反应性组合物b)的聚酰胺聚合物包含至少一种BACT/XT共聚酰胺或由至少一种BACT/XT共聚酰胺组成,其中:

-BACT为具有酰胺基元的单元,其存在的摩尔含量为20至85%,其中BAC选自1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC)、1,4-双(氨基甲基)环己基(1,4-BAC)及其混合物,且T为对苯二甲酸,

-XT为具有酰胺部分的单元,其存在的摩尔含量为10至85%,其中X为C4至C8的直链脂族二胺,且其中T为对苯二甲酸,

-在BACT和/或XT单元中,彼此独立地,相对于二元羧酸的总量的最高达30摩尔%的对苯二甲酸被以下替代:其它芳族二元羧酸,选自以下的脂族二元羧酸:辛二酸,壬二酸,癸二酸,十一烷二酸,十二烷二酸,十三烷二酸,十四烷二酸,十五烷二酸,十六烷二酸,十八烷二酸,和包含6至36个碳原子的脂环族酸或二聚脂肪酸,和

-在BACT和/或XT单元中,彼此独立地,相对于二胺的总量的最高达30摩尔%的BAC和/或X被包含4至36个碳原子的其他二胺替代,和

-在共聚酰胺中,相对于单体的总量的不超过30摩尔%由选自以下的内酰胺或氨基酸形成: α , ω -氨基壬酸, α , ω -氨基十一烷酸(AUA),月桂基内酰胺(LL)和 α , ω -氨基十二烷酸(ADA),和

-条件是替代对苯二甲酸、BAC和X的单体的总和等于0,相对于共聚酰胺中使用的单体的总量,和

-条件是BACT和XT单元仍存在于所述聚酰胺聚合物中,和

-条件是当X为C6直链脂族二胺时,BACT以60至90%的摩尔含量存在,和6T以10至60%的摩尔含量存在。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其包含20至60重量%的短强化纤维。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其包含40至80重量%的基于至少一种半结晶聚酰胺聚合物的热塑性基质。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中BACT存在的摩尔含量为25至80%。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中XT存在的摩尔含量为15至80%。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中XT存在的摩尔含量为20至75%。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中XT存在的摩尔含量为45至65%。

8. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中X为C4、C5或C6直链脂族二胺。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中X为C6直链脂族二胺。
10. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中在共聚酰胺中,不超过20摩尔%由内酰胺或氨基酸形成。
11. 根据权利要求10所述的组合物,其中在共聚酰胺中,不超过10摩尔%由内酰胺或氨基酸形成。
12. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中当X为C6直链脂族二胺时,6T以10至40%的摩尔含量存在。
13. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度 T_m 为290°C至340°C,其根据标准ISO 11357-3:2013所测定。
14. 根据权利要求13所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度 T_m 为300至340°C。
15. 根据权利要求14所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度 T_m 为310至340°C。
16. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的玻璃化转变温度 $T_g > 130^\circ\text{C}$,根据标准ISO 11357-2:2013测定。
17. 根据权利要求16所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的玻璃化转变温度 $T_g > 140^\circ\text{C}$ 。
18. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的玻璃化转变温度 $T_g > 150^\circ\text{C}$ 。
19. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物熔化温度和结晶温度之间的差 $T_m - T_c < 40^\circ\text{C}$,根据标准ISO 11357-3:2013测定。
20. 根据权利要求19所述的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物熔化温度和结晶温度之间的差 $T_m - T_c < 30^\circ\text{C}$ 。
21. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于半结晶聚酰胺聚合物的结晶焓大于40J/g,根据标准ISO 11357-3:2013通过差示扫描量热法(DSC)测量。
22. 根据权利要求21所述的组合物,其特征在于半结晶聚酰胺聚合物的结晶焓大于45J/g。
23. 根据权利要求22所述的组合物,其特征在于半结晶聚酰胺聚合物的结晶焓大于50J/g。
24. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于BAC为1,3-BAC。
25. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于BAC为1,3-BAC且XT选自4T、5T、或6T。
26. 根据权利要求25所述的组合物,其特征在于XT选自6T。
27. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述组合物为根据b)的非反应性组合物。
28. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于所述热塑性基质为根据a)的反应性预聚物组合物以及热塑性材料的所述基质的所述聚酰胺聚合物的前体。
29. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于其还包含至少一种添加剂。
30. 根据权利要求29所述的组合物,其特征在于添加剂选自抗氧化剂、热稳定剂、光稳

定剂、冲击改性剂、润滑剂、无机填料、阻燃试剂、成核剂和着色剂。

31. 根据权利要求29所述的组合物,其特征在于添加剂选自UV吸收剂。

32. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于其为模塑组合物。

33. 用于热塑性材料的生产方法,所述热塑性材料具有根据权利要求1至31中的一项限定的组合物,其特征在于所述生产方法包括至少一个使至少一种反应性组合物a) 聚合的步骤,或模塑或通过挤出、注射或模塑而施用至少一种非反应性组合物b) 的步骤。

34. 根据权利要求33所述的方法,其特征在于所述方法是用于含有所述材料的机械部件或结构部件的生产方法。

35. 根据权利要求33或34所述的方法,其特征在于其包括以下步骤:

i) 任选地在没有纤维强化物的情况下,在敞开或封闭的模具中或在没有模具的情况下,注射如根据权利要求1至31中的一项限定的组合物,

ii) 在反应性聚酰胺组合物a) 的情况中,通过加热来自步骤i) 的所述组合物并进行扩链的聚合反应,其中根据该情况,当熔化时,在物料中通过缩聚反应或通过加聚反应,其中任选地在缩聚的情况中,当其为封闭模具时,使用真空下的提取系统,在真空下去除缩合产物,否则,其中缩聚在敞开模具或没有模具的情况下进行,

iii) 在非反应性聚酰胺组合物b) 的情况中,施用或模塑来自步骤i) 的所述组合物以在模具中或用另一种施用系统形成最终部件以及,在反应性组合物a) 的情况中,通过模塑或通过另一种施用系统并且与聚合步骤ii) 同时的施用步骤。

36. 根据权利要求35所述的方法,其特征在于缩聚在敞开模具或没有模具的情况下进行。

37. 半结晶聚酰胺聚合物,其特征在于其对应于或其为如根据权利要求1至31中的一项限定的所述热塑性材料的热塑性基质的聚合物,所述聚合物为根据非反应性组合物b) 限定的聚合物或从反应性组合物a) 获得的聚合物。

38. 如根据权利要求1至31中的一项限定的组合物或如根据权利要求1至31中的一项中的非反应性组合物b) 限定的聚合物或从如权利要求1至31中的一项中限定的反应性组合物a) 获得的聚合物用于制造含有所述热塑性材料的单层或多层管或膜的机械或结构部件的用途。

39. 根据权利要求38所述的用途,其特征在于所述材料的所述机械或结构部件涉及以下领域的应用:汽车,电气或电子物品,铁路,船舶,风力发电,光伏,太阳能,包括太阳能面板和用于太阳能电站的组件,体育,航空和太空,公路交通,建筑,土木工程,标志和休闲。

40. 根据权利要求39所述的用途,其特征在于所述公路交通涉及卡车。

41. 根据权利要求38所述的用途,其特征在于用于汽车中的应用的所述机械部件为引擎盖下方的用于输送流体的部件。

42. 根据权利要求41所述的用途,其特征在于所述引擎盖下方的用于输送流体的部件是在用于进气、冷却、用于输送或转移燃料或流体的装置中。

43. 根据权利要求42所述的用途,其特征在于所述冷却通过空气或冷却液进行。

44. 根据权利要求38所述的用途,其特征在于用于电器或电子物品中的应用的所述机械或结构部件为用于电气和电子设备的物品。

45. 根据权利要求44所述的用途,其特征在于所述用于电气和电子设备的物品选自:封

装螺线管,泵,电话,计算机,打印机,传真机,调制解调器,显示器,遥控器,相机,断路器,电缆、光纤的保护管,开关,多媒体系统。

46. 热塑性材料,其特征在于其得自使用至少一种如根据权利要求1至31中的一项限定的用于热塑性材料的组合物。

47. 热塑性材料的机械或结构部件,其特征在于其得自使用至少一种如根据权利要求1至31中的一项限定的组合物或使用如根据权利要求37限定的聚酰胺聚合物,或其特征在于其含有如根据权利要求46限定的材料,或其特征在于其通过如根据权利要求33至36中的一项限定的方法获得。

48. 根据权利要求47所述的部件,其特征在于其为用于汽车中的应用的机械部件。

49. 根据权利要求48所述的部件,其特征在于所述用于汽车中的应用的机械部件为引擎盖下方的用于输送流体的部件。

50. 根据权利要求49所述的部件,其特征在于所述引擎盖下方的用于输送流体的部件是在用于进气、冷却、用于输送或转移燃料或流体的装置中。

51. 根据权利要求50所述的部件,其特征在于所述冷却通过空气或冷却液进行。

52. 根据权利要求50所述的部件,其特征在于所述燃料或流体选自油、水。

53. 根据权利要求47所述的部件,其特征在于其为用于电气或电子物品中的应用的机械或结构部件。

54. 根据权利要求53所述的部件,其特征在于所述用于电气或电子物品中的应用的机械或结构部件选自用于电气和电子设备的物品。

55. 根据权利要求54所述的部件,其特征在于所述用于电气和电子设备的物品选自:封装螺线管,泵,电话,计算机,打印机,传真机,调制解调器,显示器,遥控器,相机,断路器,电缆、光纤的保护管,开关,多媒体系统。

具有高玻璃化转变温度的基于短二胺的半结晶聚酰胺组合物,其生产方法及其用途

[0001] 本发明涉及用于热塑性材料的,具有高玻璃化转变温度的,含有双(氨基甲基)环己烷(BAC)的新颖的半结晶(sc)聚酰胺组合物。

[0002] 其还涉及用于所述热塑性材料的生产方法和所述组合物用于制造用于材料部件的含有所述材料的机械部件或结构化部件的用途以及所得的部件,并且其用于以下领域:汽车,铁路、船舶、公路运输,风力,体育,太空和航空、建筑、标志和休闲以及电气和电子物品。

[0003] 材料中的主要挑战是找到满足以下规格的聚酰胺树脂:

[0004] -对于宽范围操作温度而言的高 T_g ;

[0005] -对于良好的温度稳定性而言的高 T_m ,但其足够低以能够进行加工,特别是通过注射;

[0006] -对于快速脱模而言以及因此对于对密集的生产周期的兼容性而言的非常良好的结晶能力,例如在汽车工业中所使用的那些;

[0007] -对于能够为最终材料获得可能的最高模量而言的高刚性,包括在热的情况下。

[0008] 文献CN104211953描述了一种聚酰胺组合物,其包含30至99.9重量%的聚酰胺树脂,0至70重量%的增强填料和0.1至50重量%的添加剂,所述聚酰胺树脂包含60至95摩尔%的10T、5至40摩尔%的5'T,5'对应于2-甲基-1,5-五亚甲基二胺。

[0009] 聚酰胺树脂具有大于260°C的熔化温度和高摩尔比例的10T。

[0010] EP550314在其实施例中通过搜寻熔化温度大于250°C和有限的 T_g 描述了共聚酰胺组合物(非反应性的),其中引用的大多数的实施例的 T_g 过低(<80°C)。

[0011] EP1988113描述了含有10T/6T共聚酰胺的模塑组合物,其具有:

[0012] -40至95摩尔%的10T

[0013] -5至40%的6T。

[0014] 特定的目标包括具有大于270°C的高熔化温度的聚酰胺。

[0015] W02011/003973描述了组合物,其包含50至95摩尔%的含有包括9至12个碳原子的直链脂族二胺和对苯二甲酸的部分,和5至50%的将对苯二甲酸与2,2,4和2,4,4三甲基二胺的混合物组合的部分。

[0016] W02014/064375特别地描述了具有在以上描述的多种特征之间的优异折衷的PAMXDT/10T。不幸的是,所使用的间二甲苯二胺(MXD)单体极易发生副反应,特别是造成形成支链。

[0017] 现有技术的缺点,在较短的生产周期的情况下在机械性能和易于施用(易于转换)之间不存在良好的折衷,通过本发明的方案得到克服,本发明的方案的目标在于半结晶PA的组合物,其具有高机械性能(机械稳定性,hold),特别是在热的情况下,和易于施用之间具有优异的折衷。高刚性和>130°C的玻璃化转变温度,290°C至340°C的 T_m ,以及优异的结晶能力($T_m-T_c<40^\circ\text{C}$),确实使得其成为通过挤出、注射或模塑而施用的选择基质,尤其是用于风力、汽车或航空、和电器或电子物品。

[0018] 作为本发明的用于热塑性材料的基质的半结晶聚酰胺聚合物的选择,相对于无定形聚酰胺,其由于显著改进的机械性能,特别是在热的情况下,比如蠕变强度和抗疲劳性而引起兴趣。此外,高于200℃的熔点在汽车中的优点为能够与电泳处理相兼容,这对于无定形PA结构体是不允许的。寻求大于或等于130℃的目标T_g以确保热塑性材料在整个使用温度范围的良好机械性质。凭借所述半结晶聚酰胺的组合物的选择性选择,所述聚合物的结晶度必须尽可能高,以优化机械性能和可能的最高结晶速率和/或结晶温度,以减少在将经模塑的部件排出之前的模塑时间。

[0019] 本发明的主题为施用新的特定的热塑性材料的组合物,特别是含有半结晶聚酰胺的热塑性材料的组合物,其具有高机械性能(机械稳定性),特别是在热的情况下,和易于施用之间具有良好的折衷。更特别地,本发明的方案,在反应性组合物的情况中,通过使用含有反应性半结晶聚酰胺预聚物的组合物,允许改进的加工性(由于组合物的低初始粘度)(例如允许使用较低的注射压力,或模塑具有高水平的精细度的部件),以及改进的机械性质(由于可实现的高分子量)这两者。更特别地,除了所限定的高T_g和T_m,为了易于施用所述热塑性材料,聚酰胺聚合物基质必须还具有高结晶速率,特征首先在于熔化和结晶温度之间的差T_m-T_c不超过40℃,优选不超过30℃。因此,本发明的主题为开发满足已经由以上限定的需要的聚酰胺组合物:

[0020] -对于宽范围操作温度而言的高T_g;

[0021] -对于易于加工而言290℃至340℃的T_m,特别是通过注射;

[0022] -对于快速脱模而言以及因此对于对密集的生产周期的兼容性而言的非常良好的结晶能力,例如在汽车工业中所使用的那些;

[0023] -对于能够为最终材料获得可能的最高模量而言的高刚性,包括在热的情况下。

[0024] 本发明涉及用于热塑性材料的组合物,其包含:

[0025] -0至70重量%,优选20至60重量%的短强化纤维,

[0026] -30至100重量%,优选40至80重量%的基于至少一种半结晶聚酰胺聚合物的热塑性基质,

[0027] -0至50%的添加剂和/或其他聚合物,

[0028] 所述半结晶聚酰胺聚合物为:

[0029] a) 包含所述半结晶聚酰胺聚合物的至少一种反应性前体聚酰胺预聚物的反应性组合物或由所述半结晶聚酰胺聚合物的至少一种反应性前体聚酰胺预聚物组成的反应性组合物,

[0030] 或者作为a)的替代,

[0031] b) 至少一种聚酰胺聚合物的非反应性组合物,所述组合物为以上限定的热塑性基质的组合物,

[0032] 并且组合物a)的所述反应性聚酰胺预聚物和组合物b)的所述聚酰胺聚合物包含至少一种BACT/XT共聚酰胺或由至少一种BACT/XT共聚酰胺组成,其中:

[0033] -BACT为具有酰胺部分的单元,其存在的摩尔含量为15至90%,优选20至85%,更优选25至80%,其中BAC选自1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3 BAC)、1,4-双(氨基甲基)环己基(1,4BAC)或其混合物,且T为对苯二甲酸,

[0034] -XT为具有酰胺部分的单元,其存在的摩尔含量为10至85%,优选15至80%,更优

选20至75%，其中X为C4至C8的直链脂族二胺，优选 C4、C5或C6的直链脂族二胺，且其中T为对苯二甲酸，优选C6。

[0035] -在BACT和/或XT单元中，彼此独立地，相对于二元羧酸的总量的最高达30摩尔%、优选20摩尔%、特别是最高达10摩尔%的对苯二甲酸可被选自以下的其他二芳族(diaromatic)、二脂族(dialiphatic)二元羧酸替代：己二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，十一烷二酸，十二烷二酸，十三烷二酸，十四烷二酸，十五烷二酸，十六烷二酸，十八烷二酸和包含6至36个碳原子、优选6至14个碳原子的二聚或脂环族脂肪酸，和

[0036] -在BACT和/或XT单元中，彼此独立地，相对于二胺的总量的最高达30摩尔%、优选20摩尔%、特别是最高达10摩尔%的BAC和/或如果适用的话X可被包含4至36个碳原子、特别是6至12个碳原子的其他二胺替代，和

[0037] -在共聚酰胺中，相对于单体的总量的不超过30摩尔%、优选不超过 20%、优选不超过10摩尔%可由选自以下的内酰胺或氨基羧酸形成： α , ω -氨基壬酸， α , ω -氨基十一烷酸(AUA)，月桂基内酰胺(LL)和 α , ω -氨基十二烷酸(ADA)，和

[0038] -条件是替代对苯二甲酸、BAC和X的单体的总和不超过30摩尔%、优选20摩尔%、优选10摩尔%的浓度，相对于共聚酰胺中使用的单体的总量，和

[0039] -条件是BACT和XT单元仍存在于所述聚酰胺聚合物中，和

[0040] -条件是当X为C6直链脂族二胺时，BACT以40至90%、优选60至 90%的摩尔含量存在，且6T以10至60%、优选10至40%的摩尔含量存在。

[0041] 明显的是以上限定的单体的部分替代延伸至满足以上限定的BACT和 XT的范围，即当BACT例如以20至70%存在时，BAC和/或T的任何部分替代在所有情况中都会导致至少20%的BACT的最终比例，并且对XT而言也是一样的。

[0042] 所述半结晶聚酰胺聚合物因此为形成热塑性基质的基础物(basis)的半结晶聚酰胺聚合物，并且可从对应于以下的反应性组合物a)获得：

[0043] 聚酰胺预聚物，其以二-NH₂或二-CO₂H封端且可分别与另一种以二 -CO₂H或二-NH₂封端的聚酰胺预聚物反应以产生所述半结晶聚酰胺聚合物，

[0044] 或，预聚物，其以NH₂和CO₂H封端，可与自身反应以产生所述半结晶聚酰胺聚合物，

[0045] 或，预聚物，其可反应或与扩链剂反应，以产生所述半结晶聚酰胺聚合物，

[0046] 或，半结晶聚酰胺聚合物，其已经存在于非反应性组合物b)中。

[0047] 换言之，本发明涉及用于热塑性材料的组合物，其包含：

[0048] -0至70重量%，优选20至60重量%的短强化纤维，

[0049] -30至100重量%，优选40至80重量%的基于至少一种半结晶聚酰胺聚合物的热塑性基质，

[0050] -0至50%的添加剂和/或其他聚合物，

[0051] 所述组合物为：

[0052] a) 包含所述半结晶聚酰胺聚合物的至少一种反应性前体聚酰胺预聚物的反应性组合物，或由所述半结晶聚酰胺聚合物的至少一种反应性前体聚酰胺预聚物组成的反应性组合物，

[0053] 或者作为a)的替代，

[0054] b) 至少一种聚酰胺聚合物的非反应性组合物，所述组合物为以上限定的热塑性

基质的组合物，

[0055] 并且组合物a)的所述反应性聚酰胺预聚物和组合物b)的所述聚酰胺聚合物包含至少一种BACT/XT共聚酰胺或由至少一种BACT/XT共聚酰胺组成，其中：

[0056] -BACT为具有酰胺部分的单元，其存在的摩尔含量为15至90%，优选20至85%，更优选25至80%，其中BAC选自1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC)、1,4-双(氨基甲基)环己基(1,4BAC)或其混合物，且T为对苯二甲酸，

[0057] -XT为具有酰胺部分的单元，其存在的摩尔含量为10至85%，优选15至80%，更优选20至75%，特别是45至65%，其中X为C4至C8的直链脂族二胺，优选C4、C5或C6的直链脂族二胺，且其中T为对苯二甲酸，优选C6。

[0058] -在BACT和/或XT单元中，彼此独立地，相对于二元羧酸的总量的最高达30摩尔%、优选20摩尔%、特别是最高达10摩尔%的对苯二甲酸可被选自以下的其他二芳族、二脂族二元羧酸替代：辛二酸，壬二酸，癸二酸，十一烷二酸，十二烷二酸，十三烷二酸，十四烷二酸，十五烷二酸，十六烷二酸，十八烷二酸和包含6至36个碳原子、特别是6至14个碳原子的二聚或脂环族脂肪酸，和

[0059] -在BACT和/或XT单元中，彼此独立地，相对于二胺的总量的最高达30摩尔%、优选20摩尔%、特别是最高达10摩尔%的BAC和/或如果适用的话X可被包含4至36个碳原子、特别是6至12个碳原子的其他二胺替代，和

[0060] -在共聚酰胺中，相对于单体的总量的不超过30摩尔%、优选不超过20%、优选不超过10摩尔%可由选自以下的内酰胺或氨基羧酸形成： α ， ω -氨基壬酸， α ， ω -氨基十一烷酸(AUA)，月桂基内酰胺(LL)和 α ， ω -氨基十二烷酸(ADA)，和

[0061] -条件是替代对苯二甲酸、BAC和X的单体的总和不超过30摩尔%、优选20摩尔%、优选10摩尔%的浓度，相对于共聚酰胺中使用的单体的总量，和

[0062] -条件是BACT和XT单元仍存在于所述聚酰胺聚合物中，和

[0063] -条件是当X为C6直链脂族二胺时，BACT以60至90%的摩尔含量存在，且6T以10至60%、优选10至40%的摩尔含量存在。

[0064] 表述“组合物a)的所述反应性聚酰胺预聚物和组合物b)的所述聚酰胺聚合物包含至少一种BACT/XT共聚酰胺或由至少一种BACT/XT共聚酰胺组成意味着组合物a)的反应性聚酰胺预聚物或组合物b)的所述聚酰胺聚合物完全由具有按以上限定的各自比例的BACT和XT酰胺部分的单元组成，即组合物a)的反应性聚酰胺预聚物或组合物b)的所述聚酰胺聚合物包含按以上限定的各自比例的BACT和XT酰胺部分以及具有酰胺部分的其他单元。

[0065] 有利地，组合物a)的反应性聚酰胺预聚物或组合物b)的所述聚酰胺聚合物中的BACT和XT酰胺部分单元的比例大于50%，特别是大于60%，特别是大于70%，优选大于80%，特别是大于90%。

[0066] 因此本发明涉及用于热塑性材料的组合物，其包含：

[0067] -0至70重量%，优选20至60重量%的短强化纤维，

[0068] -30至100重量%，优选40至80重量%的基于至少一种半结晶聚酰胺聚合物的热塑性基质，

[0069] -0至50%的添加剂和/或其他聚合物，

[0070] 所述半结晶聚酰胺聚合物包含至少一种BACT/XT共聚酰胺或由至少一种BACT/XT

共聚酰胺组成,其中:

[0071] -BACT为具有酰胺部分的单元,其存在的摩尔含量为15至90%,优选20至85%,更优选25至80%,其中BAC选自1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3 BAC)、1,4-双(氨基甲基)环己基(1,4BAC)或其混合物,且T为对苯二甲酸,

[0072] -XT为具有酰胺部分的单元,其存在的摩尔含量为10至85%,优选15至80%,更优选20至75%,特别是45至65%,其中X为C4至C8的直链脂族二胺,优选C4、C5或C6的直链脂族二胺,且其中T为对苯二甲酸,优选C6。

[0073] -在BACT和/或XT单元中,彼此独立地,相对于二元羧酸的总量的最高达30摩尔%、优选20摩尔%、特别是最高达10摩尔%的对苯二甲酸可被选自以下的其他二芳族、二脂族二元羧酸替代:辛二酸,壬二酸,癸二酸,十一烷二酸,十二烷二酸,十三烷二酸,十四烷二酸,十五烷二酸,十六烷二酸,十八烷二酸和包含6至36个碳原子、特别是6至14个碳原子的二聚或脂环族脂肪酸,和

[0074] -在BACT和/或XT单元中,彼此独立地,相对于二胺的总量的最高达30摩尔%、优选20摩尔%、特别是最高达10摩尔%的BAC和/或如果适用的话X可被包含4至36个碳原子、特别是6至12个碳原子的其他二胺替代,和

[0075] -在共聚酰胺中,相对于单体的总量的不超过30摩尔%、优选不超过20%、优选不超过10摩尔%可由选自以下的内酰胺或氨基羧酸形成: α , ω -氨基壬酸, α , ω -氨基十一烷酸(AUA),月桂基内酰胺(LL)和 α , ω -氨基十二烷酸(ADA),和

[0076] -条件是替代对苯二甲酸、BAC和X的单体的总和不超过30摩尔%、优选20摩尔%、优选10摩尔%的浓度,相对于共聚酰胺中使用的单体的总量,和

[0077] -条件是BACT和XT单元仍存在于所述聚酰胺聚合物中,和

[0078] -条件是当X为C6直链脂族二胺时,BACT以60至90%的摩尔含量存在且6T以10至60%、优选10至40%的摩尔含量存在。

[0079] 根据本发明的组合物可包括短强化纤维或短增强纤维)。

[0080] 优选地,“短”纤维长度为200至400 μm 。

[0081] 这些短强化纤维可选自:

[0082] -天然纤维

[0083] -无机纤维,其具有高熔化温度 T_m' ,所述熔化温度 T_m' 大于本发明的所述半结晶聚酰胺的熔化温度 T_m 且大于聚合和/或施用温度。

[0084] -聚合物纤维,其具有熔化温度 T_m' 或如果没有 T_m' ,其具有玻璃化转变温度 T_g' ,所述熔化温度 T_m' 或玻璃化转变温度 T_g' 大于聚合温度或大于构成热塑性材料的所述基质的所述半结晶聚酰胺的熔化温度 T_m ,且大于施用温度。

[0085] -或以上所列的纤维的混合物。

[0086] 适宜用于本发明的无机纤维的实例为碳纤维,其包括碳纳米管(CNT)或纳米管的纤维,碳纳米纤维或石墨烯;硅石纤维比如玻璃纤维,特别是E、R或S2类型的;硼纤维;陶瓷纤维,特别是碳化硅纤维,碳化硼纤维,碳氮化硼纤维,氮化硅纤维,氮化硼纤维,玄武岩纤维;含有金属和/或其合金的纤维或丝状物;金属氧化物纤维,特别是氧化铝(Al_2O_3)的纤维;金属化的纤维比如金属化的玻璃纤维和金属化的碳纤维或先前所列的纤维的混合物。

[0087] 更特别地,可如下选择这些纤维:

[0088] -无机纤维可选自：碳纤维，碳纳米管纤维，玻璃纤维，特别是E、R 或S2类型的，硼纤维，陶瓷纤维，特别是碳化硅纤维，碳化硼纤维，碳氮化硼纤维，氮化硅纤维，氮化硼纤维，玄武岩纤维，含有金属和/或其合金的纤维或丝状物，含有金属氧化物比如 Al_2O_3 的纤维，金属化的纤维比如金属化的玻璃纤维和金属化的碳纤维或先前所列的纤维的混合物，和

[0089] -聚合物纤维，在先前所述的条件下，选自：

[0090] -热硬化聚合物纤维且更特别地选自：不饱和聚酯，环氧树脂，乙烯基酯，酚醛树脂，聚氨酯，氰基丙烯酸酯和聚酰亚胺，比如双马来酰亚胺树脂，从胺比如三聚氰胺与醛比如乙二醛或甲醛反应得到的氨基塑料，

[0091] -热塑性聚合物纤维，

[0092] -聚酰胺纤维，特别是聚邻苯二甲酰胺纤维，

[0093] -芳纶纤维（比如**Kevlar®**）和芳族聚酰胺，比如具有以下式之一的那些：PPD.T，MPD.I，PAA和PPA，其中PPD和MPD分别为对苯二胺和间苯二胺，PAA为聚丙烯酰胺且PPA为聚邻苯二甲酰胺，

[0094] -聚酰胺嵌段共聚物比如聚酰胺/聚醚的纤维，聚芳醚酮（PAEK）比如聚醚醚酮（PEEK）、聚醚酮酮（PEKK）、聚醚酮醚酮酮（PEKEKK）的纤维。

[0095] 优选的短强化纤维为选自以下的短纤维：碳纤维，包括金属化的纤维，玻璃纤维，包括金属化的玻璃纤维如E、R、S2，芳纶纤维（如**Kevlar®**）或芳族聚酰胺，聚芳醚酮（PAEK）纤维，比如聚醚醚酮（PEEK），聚醚酮酮（PEKK）纤维，聚醚酮醚酮酮（PEKEKK）纤维或其混合物。

[0096] 更特别地，天然纤维选自亚麻、蓖麻、木材、剑麻、洋麻、椰子、大麻和黄麻纤维。

[0097] 优选地，根据本发明的组合物中的强化纤维选自玻璃纤维，碳纤维，选自亚麻纤维及其混合物，且更优选玻璃纤维和碳纤维，且甚至更优选玻璃纤维。

[0098] 有利地，本发明的组合物还包含至少一种添加剂。

[0099] 关于添加剂，不限于此，根据本发明的一个优选的变体的组合物更特别地包含特定的添加剂，比如热稳定剂，特别地这些稳定剂是针对热塑性基质中的聚合物的热氧化和/或光氧化的抗氧化剂并且为有机或无机稳定剂。

[0100] 表述“有机稳定剂”或更一般地“有机稳定剂的组合”表示酚类的主抗氧化剂，亚磷酸盐/酯类的次抗氧化剂和任选的其他稳定剂，比如HALS，其是指受阻胺光稳定剂（例如Ciba的**Tinuvin®770**），抗UV剂（例如Ciba的**Tinuvin®312**），酚稳定剂或含有磷的稳定剂。还可使用胺抗氧化剂，比如Crompton的**Naugard®445**或多功能稳定剂比如Clariant的**Nylostab®S-EED**。

[0101] 存在的有机稳定剂可选自以下，该列表不是限制性的：

[0102] -酚抗氧化剂，例如Ciba的Irganox245，Irganox1010，Irganox1098，Ciba 的IrganoxMD1024，Great Lakes的Lowinox 44B25，Adeka Palmarole的ADK Stab A0-80。

[0103] -含有磷的稳定剂，比如亚磷酸酯/盐，例如Ciba的**Irgafos®168**，

[0104] -UV吸收剂，比如Ciba的**Tinuvin312**，

[0105] -如先前所述的HALS，

[0106] -胺类稳定剂，比如Crompton的**Naugard 445**，或甚至受阻胺类稳定剂，比如Ciba的

Tinuvin 770,

[0107] -多功能稳定剂比如Clariant的Nylostab S-EED。

[0108] 可明显地设想两种或更多种这些有机稳定剂的混合物。

[0109] 表述“矿物稳定剂”表示如US2008/0146717中所描述的含有铜或金属氧化物的稳定剂。无机稳定剂的实例包括铜卤化合物和乙酸铜或铁氧化物比如 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 或其混合物。其次,可任选地考虑其他金属,比如银,但已知这些有效性较低。这些含有铜的化合物典型地与碱金属(特别是钾)卤化物相结合。

[0110] 当结构体必须在热空气中具有改进的长期耐热性时,更特别地采用这些矿物稳定剂,特别是对于大于或等于100-120°C的温度而言,因为其倾向于阻止聚合物链的断裂。

[0111] 更特别地,含有铜的稳定剂应理解为是指包含至少一个铜原子的化合物,特别是能够离子化的、离子形式的,例如络合物的形式的。

[0112] 含有铜的稳定剂可选自氯化铜、氯化亚铜、溴化铜、溴化亚铜、碘化铜、碘化亚铜、乙酸铜和乙酸亚铜。可提及其他金属例如银的卤化物和乙酸盐与含有铜的稳定剂相组合。这些含有铜的化合物典型地与碱金属的卤化物相结合。一个熟知的实例是CuI和KI的混合物,其中CuI:KI比例典型地为1:5 至1:15,包括端点。这样的稳定剂的实例为Ciba的Polyadd P201。

[0113] 含有铜的稳定剂的更多细节见于美国专利2,705,227。最近,出现了含有铜的稳定剂,比如铜络合物,比如Brüggemann的Bruggolen H3336, H3337, H3373。

[0114] 有利地,含有铜的稳定剂选自铜卤化物,乙酸铜,与至少一种碱金属卤化物混合的铜卤化物或乙酸铜,及其混合物,优选碘化铜和碘化钾(CuI/KI) 的混合物。

[0115] 添加剂还可以为冲击改性剂,有利地由弯曲模量低于100MPa(根据标准 ISO 178 测量)且Tg低于0°C(根据标准11357-2:2013在DSC温谱图的拐点处测量)的聚合物构成,特别是聚烯烃,其与或不与弯曲模量<200MPa的Peba(聚醚嵌段酰胺)结合。

[0116] 抗冲改性剂的聚烯烃可为官能化的或非官能化的或为至少一种官能化的聚烯烃和/或至少一种非官能化的聚烯烃的混合物。

[0117] 添加剂还可为填料,其可特别是热塑性材料领域的技术人员已知的任意填料。其可为导热和/或导电填料,比如金属粉末,粉末状炭黑,碳原纤丝,碳纳米管(CNT),碳化硅,碳氮化硼,硼或氮化硅。在此主题上,可参照申请人的申请W02010/130930。

[0118] 强化纤维,无论是长、短或连续的,都从添加剂中被排除,并且特别地,术语“无机填料”排除长、短或连续的强化纤维。

[0119] 添加剂还可为无卤素阻燃剂,比如描述在2008/0274355中的那些,并且特别是选自以下的金属盐:次膦酸的金属盐,二次膦酸的金属盐,含有至少一种次膦酸的金属盐的聚合物,含有至少一种二次膦酸或红磷的金属盐的聚合物,氧化锑,氧化锌,氧化铁,氧化镁或金属硼酸盐,比如硼酸锌或三聚氰胺焦磷酸盐和聚三聚氰胺脲酸盐。其还可为卤化的阻燃试剂,比如溴化或多溴化聚苯乙烯、溴化聚碳酸酯或溴化酚。

[0120] 有利地,添加剂选自抗氧化剂,热稳定剂,UV吸收剂,光稳定剂,冲击改性剂,润滑剂,无机填料,阻燃试剂,成核剂,特别是无机填料,比如滑石,和着色剂。

[0121] 表述“其他聚合物”表示任意热塑性聚合物且特别是聚酰胺聚合物,特别是脂族、脂环族或芳族聚酰胺,且其可为微晶的或无定形的。

[0122] 表述“非反应性组合物”意味着组合物含有分子量不再可能显著改变的聚酰胺聚合物,即当其被使用时,其数均分子量(Mn)变化低于50%且因此对应于热塑性基质的最终聚酰胺聚合物。

[0123] 这些根据组合物b)的聚酰胺是非反应性的,这是由于存在低水平的(残留)反应性官能团,特别是其中所述官能团的水平<120meq/kg,或由于在链末端存在相同类型的末端官能团并且因此无法一起反应,或通过以单官能反应性组分对所述反应性官能团进行改性或封阻,例如对于胺官能团而言,通过用一元酸或单异氰酸酯改性并且对于羧基官能团而言通过与一元胺反应。

[0124] 有利地,所述材料的热塑性基质的所述最终聚酰胺聚合物的数均分子量(Mn)优选为6000至40000g/mol,优选10000至30000g/mol,通过从末端官能团的水平计算测定,所述末端官能团的水平通过在溶液中的电位滴定和所述预聚物的官能度或通过NMR测定。这些Mn值可对应于大于或等于0.7的固有粘度,如根据标准ISO307:2007但通过改变溶剂而测定(使用间甲酚而不是硫酸且温度为20℃)。

[0125] 相反,表述“反应性组合物”意味着所述反应性组合物的分子量在其施用期间会改变,这是由于反应性预聚物通过缩合或与扩链剂通过加成聚合,且在没有去除挥发性副产物的情况下一起反应,得到热塑性基质的最终聚酰胺聚合物。

[0126] 1,3-BAC(或1,3双(氨基甲基)环己烷,CAS No.2579-20-6)为脂环族二胺单体,其特别地通过间二甲苯二胺(MXDA)的氢化获得。1,3-BAC以两种异构体的形式存在,顺式和反式,其中CAS No.2579-20-6对应于异构体的混合物。

[0127] 1,4-BAC(或1,4双(氨基甲基)环己烷,CAS No.2549-07-9)为脂环族二胺单体,其特别地通过对二甲苯二胺(PXDA)的氢化获得。1,4-BAC以两种异构体的形式存在,顺式和反式,其中CAS No.2549-07-9对应于异构体的混合物。

[0128] 有利地,BACT单元中所使用的1,3BAC或1,4BAC为各自比例为0/100至100/0、特别是75/25至25/75的顺式和反式异构体的混合物。

[0129] 有利地,1,3BAC中顺式异构体的比例大于60%,优选大于70%,特别是大于80%,特别是大于90%。

[0130] 有利地,1,4BAC中反式异构体的比例大于60%,优选大于70%,特别是大于80%,特别是大于90%。

[0131] 彼此独立地,最高达30摩尔%的BAC和/或X可被以上限定的其他二胺替代,特别是被直链或支链的脂族二胺,脂环族二胺或芳基芳族二胺比如间二甲苯二胺(MXDA)替代。

[0132] 作为实例,直链或支链的脂族二胺选自1,4-丁二胺,1,5-戊二胺,2-甲基-1,5-戊二胺(MPMD),1,6-己二胺,1,8-辛二胺(OMDA),1,9-壬二胺(NMDA),2-甲基-1,8-辛烷-二胺(MODA),2,2,4-三甲基六亚甲基二胺(TMMD),2,4,4-三甲基六亚甲基二胺(TMMD),5-甲基-1,9-壬二胺,1,11-十一烷二胺,2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺,1,12-十二烷二胺,1,13-十三烷,1,14-十四烷二胺,1,16-十六烷二胺和1,18-十八烷二胺。

[0133] 脂环族二胺可选自异佛尔酮二胺(isophoronediamine),降冰片烷二甲基胺(norbornanedimethylamine),4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM),2,2-(4,4'-二氨基-二环己基)丙烷(PACP),和3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基乙烷(MACM)。

[0134] 最高达30摩尔%的T可被以上限定的其他羧酸二元酸替代,特别是被其它芳族、脂

族或脂环族二元羧酸替代。

[0135] 芳族羧酸二元酸可选自萘二甲酸(NDA)和间苯二甲酸(IPA)。

[0136] 脂族羧酸二元酸可选自辛二酸,壬二酸,癸二酸,十一烷二酸,十二烷二酸,十三烷二酸,十四烷二酸,十五烷二酸,十六烷二酸,十八烷二酸和二聚脂肪酸。

[0137] 脂环族羧酸二元酸可选自顺式-和/或反式-环己烷-1,4-二甲酸和/或顺式-和/或反式-环己烷-1,3-二甲酸(CHDA)。

[0138] 彼此独立地,最高达30摩尔%的BAC和/或X和/或T可被内酰胺或氨基酸替代。

[0139] 内酰胺和氨基酸可选自 α, ω -氨基壬酸, α, ω -氨基十一烷酸(AUA),月桂基内酰胺(LL)和 α, ω -氨基十二烷酸(ADA)。

[0140] 相对于BAC、X和T单体的总和,最高30摩尔%被其他二胺、其他二元酸、内酰胺或氨基酸或这些的任意混合物替代是可能的。

[0141] 有利地,相对于BAC、X和T单体的总和,最高20摩尔%被其他二胺、其他二元酸、内酰胺或氨基酸或这些的任意混合物替代是可能的。

[0142] 有利地,相对于BAC、X和T单体的总和,最高10摩尔%被其他二胺、其他二元酸、内酰胺或氨基酸或这些的任意混合物替代是可能的。

[0143] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以下定义的用于热塑性材料的组合物中No.1至12的一种,所述组合物包含半结晶聚酰胺聚合物、任选的短强化纤维,所述半结晶聚酰胺聚合物包含以下表I中限定比例的BACT/XT 共聚酰胺:

组合物 No.	半结晶聚酰胺聚合物重量%	短强化纤维重量%	BACT 摩尔%	XT 摩尔%
1	30-100	0-70	15-90	10-85
2	30-100	0-70	20-85	15-80
3	30-100	0-70	25-85	15-75
4	40-80	0-70	15-90	10-85
[0144] 5	40-80	0-70	20-85	15-80
6	40-80	0-70	25-85	15-75
7	30-100	20-60	15-90	10-85
8	30-100	20-60	20-85	15-80
9	30-100	20-60	25-85	15-75
10	40-80	20-60	15-90	10-85
11	40-80	20-60	20-85	15-80
12	40-80	20-60	25-85	15-75

[0145] 表I

[0146] 组合物1至12涉及来自C4-C5至C7-C8的XT。

[0147] 当X为C6脂族二胺时,那么本发明涉及以下限定的用于热塑性材料的组合物

no.1'、2'、4'、5'、7'、8'、10'、11'中的一种：

[0148]	组合物 No.	半结晶聚酰胺聚合物 重量%	短强化纤维 重量%	BACT 摩尔%	XT 摩尔%
	1'	30-100	0-70	15-90	10-60
	2'	30-100	0-70	20-85	10-40
	4'	40-80	0-70	15-90	10-60
	5'	40-80	0-70	20-85	10-40
	7'	30-100	20-60	15-90	10-60
	8'	30-100	20-60	20-85	10-40
	10'	40-80	20-60	15-90	10-60
	11'	40-80	20-60	20-85	10-40

[0149] 有利地,组合物1至12或组合物1'、2'、4'、5'、7'、8'、10'、11' 包含0至50重量%的添加剂和/或其他聚合物。

[0150] 有利地,所述组合物由半结晶聚酰胺聚合物、任选的短强化纤维和0至50重量%的添加剂和/或其他聚合物组成,所述半结晶聚酰胺聚合物包含表I 中限定的比例的BACT/XT 共聚酰胺。

[0151] 有利地,所述组合物由半结晶聚酰胺聚合物、任选的短强化纤维和0至 50重量%的添加剂和/或其他聚合物组成,所述半结晶聚酰胺聚合物由表I 中限定的比例的BACT/XT 共聚酰胺组成。

[0152] 有利地,以上限定的组合物中的添加剂和/或其他聚合物的比例为高于0 至50重量%。

[0153] 有利地,在以上限定的组合物中,X为C4、C5或C6二胺,特别是C6。

[0154] 发明人已经因此以预料不到的方式发现本发明的组合物与现有技术的组合物相比,具有更好的结晶能力,更好的高T_g/低T_m的折衷和尤其是更高的焓(且因此在热的情况下具有更高的模量)。

[0155] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的结构体,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度T_m为290℃至340℃,优选300℃至340℃,更优选310℃至340℃,如根据标准ISO 11357-3 (2013) 所测定。

[0156] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其中所述半结晶聚酰胺聚合物的玻璃化转变温度T_g>130℃,优选>140℃,更优选>150℃,根据标准ISO 11357-2: 2013测定。

[0157] 有利地,T_g为130至180℃。

[0158] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的结构体,其中所述半结晶聚酰胺聚合物熔化温度和结晶温度之间的差T_m-T_c<40℃,优选<30℃,根据标准ISO 11357-3: 2013测定。

[0159] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于半结晶聚

酰胺聚合物的结晶焓大于40J/g,优选大于45J/g,且甚至更优选大于50J/g,根据标准ISO 11357-3:2013通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0160] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为290℃至340℃且 $T_g > 130^\circ\text{C}$ 。

[0161] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为290℃至340℃且 $T_g > 140^\circ\text{C}$ 。

[0162] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为290℃至340℃且 $T_g > 150^\circ\text{C}$ 。

[0163] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为300℃至340℃且 $T_g > 130^\circ\text{C}$ 。

[0164] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为300℃至340℃且 $T_g > 140^\circ\text{C}$ 。

[0165] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为300℃至340℃且 $T_g > 150^\circ\text{C}$ 。

[0166] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为310℃至340℃且 $T_g > 130^\circ\text{C}$ 。

[0167] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为310℃至340℃且 $T_g > 140^\circ\text{C}$ 。

[0168] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物的熔化温度: T_m 为310℃至340℃且 $T_g > 150^\circ\text{C}$ 。

[0169] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的结构体,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物具有以下特性(表II):

[0170]	组 合 物	初始组合物	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m - T_c$ ($^{\circ}\text{C}$)	DeltaH c(J/g)
	No.					

[0171]

13	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C		
14	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C		
15	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C		
16	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C		
17	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C		
18	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C		
19	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C		
20	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C		
21	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C		
22	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<40	

[0172]

23	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<40	
24	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<40	
25	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<40	
26	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<40	
27	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<40	
28	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340°C	>130°C	<40	
29	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<40	
30	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<40	
31	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<30	
32	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<30	

[0173]

33	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<30	
34	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<30	
35	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<30	
36	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<30	
37	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<30	
38	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<30	
39	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<30	
40	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<40	>40
41	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<40	>40
42	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<40	>40

[0174]

43	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<40	>40
44	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<40	>40
45	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<40	>40
46	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<40	>40
47	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<40	>40
48	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<40	>40
49	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<30	>40
50	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<30	>40
51	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<30	>40
52	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<30	>40

[0175]

53	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<30	>40
54	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<30	>40
55	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<30	>40
56	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<30	>40
57	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<30	>40
58	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<40	>45
59	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<40	>45
60	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<40	>45
61	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<40	>45
62	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<40	>45

[0176]

63	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<40	>45
64	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<40	>45
65	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<40	>45
66	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<40	>45
67	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<30	>45
68	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<30	>45
69	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<30	>45
70	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<30	>45
71	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<30	>45
72	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<30	>45

[0177]

73	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<30	>45
74	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<30	>45
75	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<30	>45
76	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<40	>50
77	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<40	>50
78	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<40	>50
79	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<40	>50
80	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<40	>50
81	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<40	>50
82	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<40	>50

[0178]

83	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<40	>50
84	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<40	>50
85	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>130°C	<30	>50
86	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>140°C	<30	>50
87	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	290 至 340	>150°C	<30	>50
88	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>130°C	<30	>50
89	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>140°C	<30	>50
90	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	300 至 340	>150°C	<30	>50
91	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>130°C	<30	>50
92	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>140°C	<30	>50

[0179]

93	组合物 1 至 12 和组合物 1', 2', 4', 5', 7', 8', 10', 11'	310 至 340	>150°C	<30	>50
----	--	-----------	--------	-----	-----

[0180] 表II

[0181] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于 BAC为1,3BAC。

[0182] 有利地,1,3BAC为顺式和反式异构体各自比例为0/100至100/0、特别是75/25至25/75的混合物。

[0183] 有利地,1,3BAC中顺式异构体的比例大于60%,优选大于70%,特别是大于80%,特别是大于90%。

[0184] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其中BAC 为1,3BAC且XT选自4T、5T和6T,更优选6T。

[0185] 有利地,XT为10T,10对应于1,10癸二胺。

[0186] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其中替代对苯二甲酸、BAC和X的单体的总和等于0。在此后一实施方式中,因此在以上限定的组合物1至93中不再存在可能的单体的取代。

[0187] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述半结晶聚酰胺聚合物为根据b)的非反应性组合物。

[0188] 这意味着所述组合物与所述热塑性材料的基质的聚合物(聚酰胺)的组合物相同,因为该组合物中不存在反应,该组合物在其被加热用于施用本发明的热塑性材料时保持稳定且在分子量方面不变化。该组合物中的聚酰胺聚合物的特征,其中如以上已经限定的 T_m 、 T_g 、 T_m-T_c 和 ΔH_c ,与最终聚合物的那些是相同的。

[0189] 根据b)的聚酰胺通过经典的缩聚反应由二胺、二元酸和任选的氨基酸或内酰胺的单体组分,特别是在单体的替代的范围中的单体组分获得。

[0190] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于所述聚酰胺组合物为根据a)的反应性预聚物组合物以及热塑性材料的所述基质的所述聚酰胺聚合物的前体。

[0191] 根据反应性组合物a),可区分三种可能性,详情如下:

[0192] 有利地,所述组合物a)包含至少一种在同一链上带有两个末端官能团 X' 和 Y' 的反应性预聚物,或由至少一种在同一链上带有两个末端官能团 X' 和 Y' 的反应性预聚物组成,该官能团分别地以缩合方式一起反应,其中 X' 和 Y' 分别为胺和羧基或羧基和胺。

[0193] 预聚物为在同一链上(即在相同的预聚物上)带有两个末端官能团 X' 和 Y' 的反应性聚酰胺,该官能团分别地以缩合方式一起反应。

[0194] 该缩合(或缩聚)反应可引起副产物的消除。其可通过实施优选地根据使用敞开模具技术的方法而被去除。在用封闭模具的方法的情况中,存在对由反应消除的副产物脱气的步骤(优选在真空下)以阻止最终热塑性材料中的副产物的微泡的形成,如果微泡在此未被去除,其(微泡)可影响所述材料的机械性能。

[0195] 术语“反应性”因此意味着在自身反应或与其他预聚物或通过扩链反应后,预聚物的 M_n 变化超过50%。

[0196] 在缩合之后,在该组合物中所获得的最终聚酰胺聚合物的特性是相同的,其中 T_m 、 T_g 、 T_m-T_c 和 ΔH_c 已经如上限定。

[0197] 有利地,所述反应性组合物a)包含至少两种聚酰胺预聚物,其一起反应且各自分

别带有两个相同的末端官能团X' 或Y' ,其中预聚物的所述官能团 X' 只可以与另一种预聚物的所述官能团Y' 反应,特别是通过缩合,更特别地其中X' 和Y' 分别为胺和羧基或羧基和胺。

[0198] 以相同的方式,该缩合(或缩聚)反应可引起副产物的消除,其可如以上限定的那样被去除。

[0199] 在缩合之后,在该组合物中所获得的最终聚酰胺聚合物的特性是相同的,其中Tm、Tg、Tm-Tc和Delta Hc已经如上限定。

[0200] 有利地,所述组合物a)或前体组合物,包含或由以下组成:

[0201] a1) 所述热塑性聚酰胺聚合物的至少一种预聚物,其带有n个反应性末端官能团X' ,选自: -NH₂, -CO₂H和-OH,优选NH₂和-CO₂H,其中n为 1至3,优选1至2,更优选1或2,更特别是2

[0202] a2) 至少一种扩链剂Y-A' -Y,其中A' 为具有非聚合物型结构的、带有 2个相同的末端反应性官能团Y的双取代的烃基,其与所述预聚物a1) 的至少一种官能团X' 通过加成聚合反应,优选其分子量小于500,更优选小于 400。

[0203] 随着所述半结晶聚酰胺预聚物a1) 所带有的X' 官能团变化的适宜的扩链剂a2) 的实例包括以下:

[0204] -当X' 为NH₂或OH,优选NH₂时:

[0205] ○扩链剂Y-A' -Y对应于

[0206] ■Y选自以下基团:马来酰亚胺,任选封端的异氰酸酯,咪唑酮,咪唑啉酮和环氧基,

[0207] 且

[0208] ■A' 为烃间隔基团,其任选地含有一个或多个杂原子,并且将Y官能团相连,特别地A' 为带有官能团或反应性基团Y的碳取代基或烃间隔基团,其选自:

[0209] • 在Y=咪唑酮和咪唑啉酮的情况中,A' 为两个官能团(基团)Y之间的共价键,或

[0210] • 脂族烃链或芳族和/或脂环族烃链,后两者包含至少一个具有5或6 个碳原子的任选被取代的环,其中任选地,所述脂族烃链任选地具有14至 400g.mol⁻¹的分子量

[0211] ○或扩链剂Y-A' -Y对应于,Y为己内酰胺基团且A' 能够为羰基取代基比如羰基双己内酰胺或A' 能够为对苯二甲酰基或间苯二甲酰基,

[0212] ○或所述扩链剂Y-A' -Y带有环状酸酐基团Y且优选该扩链剂选自羧基脂环族和/或芳族二酐,且更优选的选自:乙烯四羧酸二酐,均苯四甲酸二酐,3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐,1,4,5,8-萘四甲酸二酐,花四甲酸二酐,3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐,1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,六氟异丙烯双邻苯二甲酸二酐,9,9-双(三氟甲基)咕吨四羧酸二酐,3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐,双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐,1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐,3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐或其混合物

[0213] 和

[0214] -当X' 为COOH时:

[0215] ○所述扩链剂Y-A' -Y对应于:

[0216] ■Y选自以下基团:环氧基,咪唑啉,咪唑,咪唑啉或氮杂环丙烷,如 1,1'-间-或

对-苯二甲酰-双(2-甲基氮杂环丙烷)

[0217] ■A' 为如以上限定的碳间隔基团(取代基)。

[0218] 更特别地,当在所述扩链剂Y-A'-Y中,所述官能团Y选自咪唑酮、咪唑啉酮、咪唑、咪唑啉或咪唑啉时,在该情况中,在由Y-A'-Y所表示的扩链剂中,A'可表示亚烷基,比如-(CH₂)_m-其中m为1至14且优选2至10或A'可表示亚环烷基和/或取代的(烷基,alkyle)或未取代的亚芳基,如苯亚芳基,比如邻-、间-、对-亚苯基或萘亚芳基且优选A'为亚芳基和/或亚环烷基。

[0219] 在羰基-或对苯二甲酰基-或间苯二甲酰基-双己内酰胺作为扩链剂 Y-A'-Y的情况下,当熔化时,在所述聚合和施用期间,优选的条件避免了去除副产物,如己内酰胺。

[0220] 在Y表示封端的异氰酸酯官能团的最终提及的情况中,该封端可通过用于异氰酸酯官能团的封端试剂实现,如ε-己内酰胺,甲基乙基酮肟,二甲基吡唑,丙二酸二乙酯。

[0221] 类似地,在扩链剂为与预聚物P(X')_n(其中X'=NH₂)反应的二酐的情况中,当熔化时,在所述聚合和施用期间,优选的条件避免了任何酰亚胺环的形成。

[0222] 适宜用于本发明的施用的具有反应性官能团Y=环氧基的扩链剂的实例包括任选地被取代的脂族、脂环族或芳族二环氧化物。脂族二环氧化物的实例包括脂族二醇的二缩水甘油醚,作为芳族二环氧化物,双酚A的二缩水甘油醚,比如双酚A二缩水甘油醚(BADGE)以及作为脂环族二环氧化物,脂环族二醇或氢化双酚A的二缩水甘油醚。更一般地,根据本发明的二环氧化物的适宜的实例包括双酚A二缩水甘油醚(BADGE)及其氢化衍生物(脂环族),双酚F二缩水甘油醚,四溴双酚A二缩水甘油醚或对苯二酚二缩水甘油醚,乙二醇二缩水甘油醚,丙二醇二缩水甘油醚,丁二醇二缩水甘油醚,新戊二醇二缩水甘油醚,1,4-丁二醇二缩水甘油醚,1,6-己二醇二缩水甘油醚,环己烷二甲醇二缩水甘油醚,Mn<500的聚乙二醇二缩水甘油醚,Mn<500的聚丙二醇二缩水甘油醚,Mn<500的聚四亚甲基二醇二缩水甘油醚,间苯二酚二缩水甘油醚,新戊二醇二缩水甘油醚,Mn<500的双酚A聚乙二醇二缩水甘油醚,Mn<500的双酚A聚丙二醇二缩水甘油醚,二元羧酸二缩水甘油酯,如对苯二甲酸的缩水甘油酯或环氧化的二烯烃(二烯)或具有双键环氧化的烯属不饱和度的脂肪酸,二缩水甘油基1,2环己烷二羧酸酯以及所提及的二环氧化物的混合物。

[0223] 适宜用于本发明的施用的带有咪唑啉或咪唑酮反应性官能团Y的扩链剂的实例包括那些我们可参考的,在申请EP0,581,642的第7页上标为“A”、“B”、“C”和“D”的那些,以及那些我们可参考的其制备方法和那些我们可参考的其中所描述的反应模式。在该文献中“A”为双咪唑啉,“B”为双咪唑酮,“C”为1,3亚苯基双咪唑啉以及“D”为1,4-亚苯基双咪唑啉。

[0224] 适宜用于在本发明中施用的带有咪唑啉反应性官能团Y的扩链剂的实例包括那些我们可参考的,在申请EP0,739,924的第7至8页上以及第10页的表1中所描述的(“A”至“F”),以及那些我们可参考的其制备方法和那些我们可参考的其中所描述的反应模式。

[0225] 适宜用于本发明的施用的带有反应性官能团Y=咪唑酮或咪唑啉酮的扩链剂的实例包括那些我们可参考的,在申请EP0,581,641的第7至8页中作为标号“A”至“D”所描述的那些,以及那些我们可参考的其制备方法和那些我们可参考的其中所描述的反应模式。

[0226] 适宜的咪唑酮(6元环)和咪唑啉酮(5元环)Y基团的实例包括以下的Y基团衍生物:苯并咪唑酮咪唑酮或咪唑啉酮,其中作为间隔基团A'能够是单共价键,其中对应的分

别的(各自的)扩链剂为:双(苯并**噁**嗪酮),双**噁**嗪酮和双**噁**唑啉酮。 A' 还可为 C_1 至 C_{14} 亚烷基,优选 C_2 至 C_{10} ,但优选 A' 为亚芳基且更特别地,其可为亚苯基(在1,2或1,3或1,4位被Y取代)或萘取代基(被Y 双取代)或邻苯二甲酰基(间-或对苯二甲酰基)或 A' 可为亚环烷基。

[0227] 对于如**噁**嗪(6元环)、**噁**唑啉(5元环)和咪唑啉(5元环)的Y官能团而言,取代基 A' 可为以上描述的那样,其中 A' 可为单共价键并且其中对应的分别的(各自的)扩链剂为:双**噁**嗪,双**噁**唑啉和双咪唑啉。 A' 还可为 C_1 至 C_{14} 亚烷基,优选 C_2 至 C_{10} 。取代基 A' 优选为亚芳基且,更特别地,其可为亚苯基(在1,2或1,3或1,4位被Y取代)或萘取代基(被Y双取代)或邻苯二甲酰基(间-或对苯二甲酰基)或 A' 可为亚环烷基。

[0228] 在Y=氮杂环丙烷(具有3个原子的氮杂环,其相当于用-NH-替代醚-O- 的环氧乙烷)的情况下,取代基 A' 可为邻苯二甲酰基(1,1' 间-或对苯二甲酰基),其中作为此类扩链剂的实例为1,1' 间苯二甲酰基-双(2-甲基氮杂环丙烷)。

[0229] 以相对于两种共反应物的总重量的0.001至2%、优选0.01至0.5%的水平存在的用于所述预聚物 $P(X')_n$ 和所述扩链剂Y- A' -Y之间的反应的催化剂可加速加成(聚合)反应且相应地缩短生产周期。

[0230] 取决于所述扩链剂的选择的特定情况, A' 可表示亚烷基,比如 $-(CH_2)_m-$ 其中m为1至14且优选2至10或表示烷基取代的或未取代的亚芳基,如苯亚芳基(如邻-、间-、对-亚苯基)或萘基(对于亚芳基:亚萘基)。优选地, A' 表示亚芳基,其可为取代或未取代的萘或苯。

[0231] 如已经说明地,所述扩链剂(a2)具有非聚合物型结构且优选地分子量小于或等于500,更优选小于或等于400。

[0232] 根据以上提及的三种选择,所述反应性组合物a)的所述反应性预聚物的数均分子量 M_n 为500至10000,优选1000至6000。所有质量 M_n 均通过电位或NMR测定(Postma等(Polymer,47,1899-1911(2006)))。

[0233] 在根据定义a)的本发明的反应性组合物的情况中,所述反应性预聚物通过对应的二胺和二元酸组分之间的以及任选的(取决于替代)氨基酸或内酰胺的经典缩聚反应制备。在同一链上带有 X' 和 Y' 胺和羧基官能团的预聚物可例如通过加入具有总计等量的胺和羧基部分的单体(氨基酸,二胺,二元酸) 的组合但不使反应进行至完全转化而获得。另一种获得这些带有一个官能团 X' 和一个 Y' 的预聚物的方式为,例如,通过将带有2个相同的官能团 $X' =$ 胺的预聚物与带有 $Y' :$ 羧基的二元酸预聚物相组合,其中酸官能团的整体(global)水平与初始胺官能团 X' 的相等。

[0234] 为了获得在同一链上以相同的官能团(胺或羧基) 官能化的预聚物,允许过量的二胺(或整体上,胺官能团)足以用于具有末端胺官能团,或允许过量的二元酸(或整体上,羧基官能团)以具有末端羧基官能团。

[0235] 在具有n个相同的 X' 官能团的预聚物 $P(X')_n$ 的情况下,官能度1可在单官能封端组分(一元酸或一元胺,取决于 $X' =$ 胺或羧基的性质)的存在下获得。

[0236] 官能度 $n=2$ 可从以下双官能组分获得:二胺和二元酸,其中之一是过量的(取决于该过量)以与 X' 结合。

[0237] 对于 $n=3$,例如,对于预聚物 $P(X')_n$,三官能组分的存在是必要的,例如在与二元酸的反应中存在三胺(每个预聚物的链一摩尔)与二胺。 $P(X')_n$ 的优选的官能度为 $n=2$ 。

[0238] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,所述组合物 a) 或前体组合物,包含或由以下组成:

[0239] a1) 所述热塑性聚酰胺聚合物的至少一种预聚物,其带有n个反应性末端官能团X',和

[0240] a2) 至少一种扩链剂Y-A'-Y,

[0241] 其中X' 为NH₂或OH,特别是NH₂且Y选自酸酐,特别是四羧酸二酐 3,3',4,4'-二苯甲酮,噁嗪酮,噁唑啉酮和环氧化物。

[0242] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,所述组合物 a) 或前体组合物,包含或由以下组成:

[0243] a1) 所述热塑性聚酰胺聚合物的至少一种预聚物,其带有n个反应性末端官能团X',和

[0244] a2) 至少一种扩链剂Y-A'-Y,

[0245] 其中X' 为CO₂H且Y选自环氧化物和噁唑啉。

[0246] 有利地,X' 为CO₂H且Y-A'-Y选自亚苯基双噁唑啉,优选1,3-亚苯基-双(2-噁唑啉)或1,4-亚苯基-双(2-噁唑啉)(PBO)。

[0247] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于其包含a1) 基质的所述热塑性聚合物的至少一种胺预聚物(带有-NH₂),特别地其中至少50%且更特别是100%的所述预聚物a1) 的末端基团为伯胺官能团 -NH₂,和a2) 至少一种带有环羧酸酐基团的非聚合物型扩链剂,优选由芳族环所带,其具有作为取代基的包含乙烯或乙炔不饱和度的基团,优选乙炔,其中所述羧酸酐基团可为酸、酯、酰胺或酰亚胺形式,其中所述扩链剂a2) 以对应于a2) / (-NH₂) 的摩尔比小于0.36、优选0.1至0.35、更优选0.15至0.35 且甚至更优选0.15至0.31的水平存在,并且其特征在于基质的所述热塑性聚合物为所述预聚物a1) 通过所述扩链剂a2) 的扩链的聚合反应的产物。

[0248] 通过选择组分a1) 和a2) 以及其特定摩尔比的所述反应得到没有交联的最终热塑性聚合物。

[0249] 所述预聚物a1) 带有由-NH₂表示的伯胺基团。更特别地,必须注意以每个预聚物a1) 的分子计的伯胺基团的平均数量,换言之伯胺基团的平均官能度,可在1至3且优选1至2变化。特别地,至少50%的所述预聚物a1) 的末端基团的所述预聚物a1) 的官能度为伯胺官能团-NH₂,这意味着可能一部分为羧基基团或不存在反应性基团的封端的链末端基团,且在该情况中,平均-NH₂官能度可相应地在1至3且优选1至2变化。

[0250] 在本发明的情况中,术语“热塑性”意味着得自预聚物a1) 和扩链剂a2) 的反应的聚合物基本上是热塑性的,这意味着其含有的不溶或不熔的交联的聚合物小于其重量的15%,优选小于其重量的10%且更优选小于其重量的5%且甚至更优选为其重量的0% (在0.5%以内或在1%以内)。

[0251] 所述扩链剂a2) 可选自:

[0252] -以下物质的酸酐和以下物质的酸、酯、酰胺或酰亚胺形式的酸酐衍生物:乙炔基邻苯二甲酸,甲基乙炔基邻苯二甲酸,苯基乙炔基邻苯二甲酸,萘基乙炔基邻苯二甲酸,4-(邻苯二甲酰基乙炔基)邻苯二甲酸或4-(苯基乙炔基酮)邻苯二甲酸,最后一个也是称为4-

(苯基乙炔基)偏苯三酸,

[0253] -以下物质的酸或酯或酰胺:乙炔基间苯二甲酸,甲基乙炔基间苯二甲酸,苯基乙炔基间苯二甲酸,萘基乙炔基间苯二甲酸,4-(邻苯二甲酰基乙炔基)间苯二甲酸,4-(苯基乙炔基酮)间苯二甲酸,乙炔基对苯二甲酸,甲基乙炔基对苯二甲酸,苯基乙炔基对苯二甲酸,萘基乙炔基对苯二甲酸,4-(邻苯二甲酰基乙炔基)对苯二甲酸,乙炔基苯甲酸,甲基乙炔基苯甲酸,苯基乙炔基苯甲酸,萘基乙炔基苯甲酸,4-(邻苯二甲酰基乙炔基)苯甲酸。

[0254] 有利地,所述扩链剂a2)选自芳族酸酐化合物,优选邻苯二甲酸酐化合物,其在芳族环的4位被由 $R-C\equiv C-(R')_x$ -基团限定的取代基取代,其中R为C1-C2烷基或H或芳基,特别是苯基,或R为芳族羧酸酐的残基,优选邻苯二甲酸酐的残基,其通过芳族环的4位的碳与乙炔三键结合且x等于0或1,并且对于x等于1,R'为羰基。

[0255] 有利地,所述扩链剂a2)选自芳族邻苯二甲酸酐化合物,其在4位上带有选自以下的取代基:甲基乙炔基,苯基乙炔基,4-(邻苯二甲酰基)乙炔基,苯基乙炔基酮,也称为苯乙炔基偏苯三酸酐,并且优选在4位上带有选自甲基乙炔基和苯基乙炔基酮的取代基。

[0256] 有利地,所述扩链剂a2),如以上限定地且无论其结构如何,具有小于或等于500,优选小于或等于400的分子量。

[0257] 有利地,如以上限定地且无论其结构如何,所述扩链剂a2)在所述聚酰胺聚合物中的水平在1至20%,特别是5至20%变化。

[0258] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的组合物,其特征在于其为模塑组合物。

[0259] 根据另一特点,本发明涉及用以上限定的组合物的用于热塑性材料的生产方法,特别是用于含有所述材料的机械部件或结构部件的生产方法,其特征在于其包括至少一个使至少一种根据本发明的以上限定的反应性组合物a)聚合的步骤,或模塑或通过挤出、注射或模塑施用至少一种以上限定的非反应性组合物b)的步骤。

[0260] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及用于以上限定的热塑性材料的生产方法,其特征在于其包含以下步骤:

[0261] i) 任选地在没有纤维增强物的情况下,在敞开或封闭的模具中或在没有模具的情况下,注射以上限定的组合物,

[0262] ii) 在以上限定的反应性聚酰胺组合物a)的情况下,通过加热来自步骤i)的所述组合物的聚合反应,其中根据该情况,当熔化时,在物料(mass)中通过缩聚反应或通过加成反应扩链,其中任选地在缩聚的情况下,当其为封闭模具时,使用真空下的提取系统,在真空下去除缩合产物,否则且优选地,其中缩聚在敞开模具中或没有模具的情况下进行,

[0263] iii) 在非反应性聚酰胺组合物b)的情况下,施用或模塑来自步骤i)的所述组合物以在模具中或用另一种施用系统形成最终部件以及,在反应性组合物a)的情况下,通过模塑或通过另一种施用系统并且与聚合步骤ii)同时的施用步骤。

[0264] 根据另一特点,本发明涉及半结晶聚酰胺聚合物,其特征在于其对应于(或其为)以上限定的所述热塑性材料的热塑性基质的聚合物,所述聚合物为如根据所述组合物b)限定的非反应性聚合物或可从如根据所述组合物a)限定的反应性组合物获得的聚合物。

[0265] 该热塑性聚合物按定义为本发明的热塑性材料的组合物的必要组分并且因此作为具有面对解决相同的技术问题的相同的共同发明构思的与本发明相结合的产品而属于

本发明的一部分。本发明因此还涵盖根据本发明的所述热塑性聚合物作为用于含有以上描述的纤维增强物的热塑性材料的热塑性基质的用途。

[0266] 根据另一特点,本发明涉及以上限定的组合物或如根据所述组合物b)限定的非反应性聚合物或可从如根据所述组合物a)限定的反应性组合物获得的聚合物,用于制造含有所述热塑性材料的机械或结构部件(单层或多层管,或膜)的用途。

[0267] 在一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的用途,其特征在于所述热塑性材料的所述机械或结构部件涉及以下领域的应用:汽车,铁路,船舶(海运),风力发电,光伏,太阳能,包括太阳能面板和用于太阳能电站的组件,体育、航空和太空,公路交通(涉及卡车),建筑,土木工程,标志以及休闲。

[0268] 根据另一特点,本发明涉及从使用至少一种如以上限定的组合物得到的热塑性材料。

[0269] 在另一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的用途,其特征在于用于汽车中的应用的所述机械部件为引擎盖下方的用于输送流体的部件,特别是在用于进气、冷却(例如通过空气、冷却液体等)的装置中,用于输送或转移燃料或流体(特别是油、水等)的装置中。

[0270] 在另一个有利的实施方式中,本发明涉及以上限定的用途,其特征在于用于电器或电子物品中的应用的所述机械或结构部件为用于电器或电子设备的物品,比如封装螺线管,泵,电话,计算机,打印机,传真机,调制解调器,显示器,遥控器,相机,断路器,电缆保护管,光纤,开关,多媒体系统。

[0271] 测定所提及的特性的方法

[0272] -本征粘度或固有粘度在间甲酚中测量。该方法对本领域技术人员是公知的。遵循标准ISO 307:2007但将溶剂改变(使用间甲酚而不是硫酸,且温度为20℃)。

[0273] -根据标准ISO 11357-2:2013,在第二次加热道次之后,使用示差扫描热量计(DSC)测量玻璃化转变温度 T_g 。加热和冷却速率为20℃/min。

[0274] -根据标准ISO 11357-3:2013,通过DSC测量熔化温度 T_m 和结晶温度 T_c 。加热和冷却速率为20℃/min。

[0275] -所述聚合物基质的结晶焓使用差示扫描量热法(DSC)根据标准 ISO11357-3:2013测量。

实施例:

[0276] A-通过直接方法制备(不存在扩链)聚酰胺聚合物

[0277] 以下程序是制备方法的实例,且不是限制性的。其是根据本发明的所有组合物的代表:

[0278] 向14升的高压反应釜,加入5kg的以下原材料:

[0279] -500g水,

[0280] -二胺,

[0281] -氨基酸(任选的),

[0282] -对苯二甲酸和任选的一种或多种其他二元酸,

[0283] -单官能链调节剂:对于目标 M_n 而言适宜的量的且(苯甲酸)在50至 100g变化的苯

甲酸,

[0284] -35g的溶液中的次磷酸钠,

[0285] -0.1g的WACKER AK1000消泡剂(来自Wacker Silicones)。

[0286] 分子部分和聚酰胺的结构(每个标号的测试)的性质和摩尔比提供在以下表III中。

[0287] 在封闭的反应器中吹扫其残留的氧气,然后相对于加入的材料加热至230℃的温度。在这些条件下搅拌30分钟后,在反应器中在压力下形成的蒸气在60分钟的期间渐进地释放,同时渐进地提高材料温度以便在大气压下将温度建立在 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ 。

[0288] 随后聚合在20L/h的氮气吹扫下继续进行直到获得特性表中指明的目标质量 M_n 。

[0289] 随后通过底部阀门将聚合物排出,随后在水浴中冷却,随后成型为粒料。

[0290] 结果示于以下表III-IV中。这些从具有75/25摩尔%的顺式/反式比的 1,3BAC得到。

标号	6T	BACT	T_m	T_c	T_m-T_c	DeltaHc	T_g
	摩尔%	摩尔%	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g	$^{\circ}\text{C}$
[0291] C 6T*	100.0	0.0	371	-	-	-	-
II	25.0	75.0	306	272	34	-	176.0
C BACT* *	0.0	100.0	349	-	-	-	187

[0292] C表示对比

[0293] I表示发明

[0294] *根据Nylon Plastic Handbook(由Melvin I.Kohan编辑,1995,p71)

[0295] **根据JP2015017177

[0296] 表III

[0297] 表III中的结果显示对于15至90摩尔%的摩尔分数的BACT而言,熔化温度为290℃至340℃(优选300℃至340℃)。

[0298] 同时, T_g 为高的,>130℃。

[0299]

标号	实验类型	分子结构/ 分子组成	T _m	T _c	T _m -T _c	Delta H _c	T _g	固有粘 度
			°C	°C	°C	J/g	°C	
C1	对 比 , EP1,988,113	10T/6T(59/4 1)	281	236	45	44	122	1.12
C2	对 比 , EP1,988,113	10T/6T/11(6 0/24/16)	269	220	49	39	111	1.25
C3	对 比 , (WO2011/00 393)	10T/TMDT (59/41)	263	197	66	35	133	1.15
C10 T	对比	10T(100)	314	279	35	63	120	不溶
C4	对比	10T/11(67/3 3)	269	232	37	50	84	1.19
C5	对比	10,T/11(59/4 1)	261	213	48	39	78	1.15
C6	对比	10T/10I(67/3 3)	269	205	64	32	110	1.12
C7	对比	MXDT/11(5 9/41)	211	(*)	>100	12	111	1.25
C8	对比	MPMDT/11(59/41)	-	(*)	-	-	84	1.14
C9	对比	10T/MXDT(50/50)	262	211	51	17	137	0.99
C10	对比	10T/MPMD T(59/41)	264	219	45	40	126	1.11
C11	对比	10T/MPMD	245	185	60	22	127	1.12

[0300]

		T(50/50)						
C12	对比	10T/12T/11(60/24/16)	271	246	25	56	105	0.98
C13	对比	18T/MXDT(71/29)	264	242	22	47	95	0.86
C14	对比	1,3BACT/10T(60/40)	275.6	241.7	33.9	60.8	134.0	0.92
C15	对比	1,3BACT/10T(60/40)	281.7	248.3	33.4	53.5	153.4	1.05
C16	对比	1,3BACT/10T(45/55)	279.4	242.5	36.9	55.5	146.0	0.93
C17	对比	1,3BACT/10T(45/55)	279.8	252.0	27.8	62.2	142.7	0.87
C18	对比	1,3BACT/10T(40/60)	282.0	253.5	28.5	49.7	160.2	1.09
C19	对比	1,3BACT/10T(40/60)	286.1	250.4	35.7	57.0	163.9	0.94

[0301] (*) :冷却时没有结晶。

[0302] 表IV

[0303] 表IV的结果显示BAC或6T部分的全部替代得到这样的组合物,其不具有所需要的T_m、T_g、T_m-T_c和 ΔH_c 的值中的至少一个。