



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916295 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201610895753.2 *C08L 77/06*(2006.01)
(22)申请日 2016.10.13 *C08K 7/14*(2006.01)
(30)优先权数据 *C08K 5/20*(2006.01)
15189826.9 2015.10.14 EP *C08K 5/526*(2006.01)
(71)申请人 EMS专利股份公司
地址 瑞士埃姆斯
(72)发明人 安德里亚斯·拜尔
曼弗雷德·赫韦尔
(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
代理人 刘晶晶 刘继富
(51)Int.Cl.
C08G 69/26(2006.01)
C08G 69/28(2006.01)
C08G 69/36(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

共聚酰胺、包含共聚酰胺的模塑材料和由其制备的模塑制品

(57)摘要

本发明涉及由二胺成分、二羧酸成分和任选的内酰胺和/或 ω -氨基酸成分形成的共聚酰胺。另外,本发明涉及包含这些共聚酰胺的至少一种的聚酰胺模塑材料。由这些模塑材料生产的模塑制品被用于汽车领域,家用领域,测量、调节和控制技术或机械工程中。

1. 一种共聚酰胺,其由以下成分形成:
二胺成分A),
二羧酸成分B)和
任选的内酰胺和/或 ω -氨基酸成分C),
以相对于二羧酸成分B)基本上等摩尔的方式使用二胺成分A),内酰胺和/或 ω -氨基酸成分C)的量为0至15摩尔%,成分A)至成分C)的总和为100摩尔%,
 - a) 二胺成分A)由以下成分组成:
 - A1) 62至96摩尔比例的1,6-己二胺,
 - A2) 4至38摩尔比例的双(氨甲基)环己烷,
 - A3) 0至30摩尔比例的不同于A2)的一种或更多种脂环族二胺,A2)和A3)的总和为4至38摩尔比例,A1)、A2)和A3)的总和为100摩尔比例,
 - b) 二羧酸成分B)由以下成分组成:
 - B1) 64至100摩尔比例的对苯二甲酸,
 - B2) 0至18摩尔比例的间苯二甲酸,
 - B3) 0至18摩尔比例的具有6至18个C原子的一种或更多种脂肪族二羧酸,B1)、B2)和B3)的总和为100摩尔比例,
 - c) 内酰胺和/或 ω -氨基酸成分C)由一种或更多种内酰胺和/或 ω -氨基酸组成,内酰胺和/或 ω -氨基酸的总和为100摩尔比例。
2. 根据权利要求1所述的共聚酰胺,其特征在於所述二胺成分A)选自:
 - A1) 65至90摩尔比例的1,6-己二胺,
 - A2) 10至25摩尔比例的双(氨甲基)环己烷,
 - A3) 0至25摩尔比例的不同于A2)的一种或更多种脂环族二胺,A2)和A3)的总和为10至35摩尔比例,A1)、A2)和A3)的总和为100摩尔比例。
3. 根据权利要求1所述的共聚酰胺,其特征在於所述二胺成分A)选自:
 - A1) 70至82摩尔比例的1,6-己二胺,
 - A2) 18至30摩尔比例的双(氨甲基)环己烷,
 - A3) 0至12摩尔比例的不同于A2)的一种或更多种脂环族二胺,A2)和A3)的总和为18至30摩尔比例,A1)、A2)和A3)的总和为100摩尔比例。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征在於所述二羧酸成分B)选自:
 - B1) 70至100摩尔比例的对苯二甲酸,
 - B2) 0至15摩尔比例的间苯二甲酸,
 - B3) 0至15摩尔比例的具有6至18个C原子的一种或更多种脂肪族二羧酸,B1)、B2)和B3)的总和为100摩尔比例。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征在於所述二羧酸成分B)选自:
 - B1) 80至100摩尔比例的对苯二甲酸,
 - B2) 0至10摩尔比例的间苯二甲酸,
 - B3) 0至10摩尔比例的具有6至18个C原子的一种或更多种脂肪族二羧酸,B1)、B2)和B3)的总和为100摩尔比例。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征成分C) 的量为0至10摩尔%,优选0至5摩尔%。

7. 根据权利要求1所述的共聚酰胺,其特征成分A2) 双(氨基)环己烷、A3) 脂环族二胺、B2) 间苯二甲酸和B3) 脂肪族二羧酸的摩尔比例总和为至多38摩尔比例,优选至多35摩尔比例,特别地优选至多30摩尔比例。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征成分在于所述共聚酰胺具有至少140°C、优选至少145°C、特别地优选至少150°C的玻璃化转变温度。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征成分在于所述共聚酰胺具有至多350°C、优选至多345°C、特别地优选300°C至340°C的熔融温度。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征成分在于所述共聚酰胺具有至少15J/g、优选至少20J/g、特别地优选至少25J/g的结晶能力,其根据熔融热和结晶热的差值确定。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征成分在于所述共聚酰胺在20°C、在间甲酚中0.5g/dl浓度下测量的相对黏度为1.45至1.95,优选1.50至1.75,特别地优选1.55至1.68。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺,其特征成分在于所述共聚酰胺的拉伸弹性模量为2400MPa至4200MPa,优选2500MPa至4000MPa,特别地优选2600MPa至3900MPa。

13. 一种聚酰胺模塑材料,其包含一种或更多种根据前述权利要求中任一项所述的共聚酰胺。

14. 根据权利要求13所述的聚酰胺模塑材料,其由以下成分组成:

- I) 15至99.95重量%的一种或更多种根据权利要求1至12中任一项所述的共聚酰胺,
 - II) 0.05至25重量%的添加剂,
 - III) 0至70重量%的增强材料和/或填充材料,
 - IV) 0至45重量%的不同于成分I) 的其他聚合物,
- 成分I) 至成分IV) 总计为100重量%。

15. 一种模塑制品,其由权利要求13或14中任一项所述的聚酰胺模塑材料制得,所述模塑制品优选为部件的形式,例如用于汽车、尤其是用于发动机舱室,用于卫生领域、尤其是用于热水应用,用于家用领域、尤其是用于咖啡机、热水器、浸入式盘管、洗碗机、洗衣机,用于测量、调节和控制技术、尤其是用于致动器、传感器、变速器、压缩空气控制器、液压阀门和气动阀门,或用于机械工程中的部件。

共聚酰胺、包含共聚酰胺的模塑材料和由其制备的模塑制品

技术领域

[0001] 本发明涉及由二胺成分、二羧酸成分和任选的内酰胺和/或 ω -氨基酸成分形成的共聚酰胺。另外,本发明涉及包含这些共聚酰胺的至少一种的聚酰胺模塑材料。由这些模塑材料生产的模塑制品被用于汽车领域,家用领域,测量、调节和控制技术或机械工程中。

背景技术

[0002] 热塑性的、部分芳香的、部分结晶的聚酰胺代表了以其耐高温性为特征的一组聚酰胺。这些聚酰胺可以非常好地用于多种领域的高温应用中。尤其是,在提高的温度下,高强度因此是重要的。

[0003] 由WO 2014/198762已知部分芳香族聚酰胺,其由作为二酸的对苯二甲酸、任选的间苯二甲酸,六亚甲基二胺和其他环二胺作为成分而形成。

[0004] WO 2008/155271描述了聚酰胺的生产方法,其中使用对苯二甲酸和间苯二甲酸的二羧酸混合物,二羧酸混合物的一部分能够被不同的二羧酸替代。可以以特定比例被其他二胺替代的六亚甲基二胺作为二胺成分使用。从该现有技术出发,对于在高温下具有与加工性能以及机械性能相关的改善的性能特征的部分芳香族聚酰胺存在进一步需求。

发明内容

[0005] 因此本发明的目的是提供具有改善的性能的部分芳香族聚酰胺,尤其用于高温应用的具有改善的性能的部分芳香族聚酰胺。

[0006] 该目的通过具有权利要求1特征的共聚酰胺、具有权利要求13特征的聚酰胺模塑材料和具有权利要求15特征的模塑制品来实现。其他从属权利要求显示有利的发展。

[0007] 根据本发明,提供由二胺成分A)、二羧酸成分B)和任选的内酰胺和/或 ω -氨基酸成分C)形成的共聚酰胺。二胺成分A)在此以相对于二羧酸成分B)基本上等摩尔的方式使用。内酰胺和/或 ω -氨基酸成分C)的量为0至15摩尔%。因此成分A)至成分C)的总和为100摩尔%。

[0008] 二胺成分A)因此选自:

[0009] A1) 62至96摩尔比例的1,6-己二胺,

[0010] A2) 4至38摩尔比例的双(氨甲基)环己烷,

[0011] A3) 0至30摩尔比例的不同于A2)的一种或更多种脂环族二胺,

[0012] A2)和A3)的总和为4至38摩尔比例,A1)、A2)和A3)的总和为100摩尔比例。

[0013] 二羧酸成分B)选自:

[0014] B1) 64至100摩尔比例的对苯二甲酸,

[0015] B2) 0至18摩尔比例的间苯二甲酸,

[0016] B3) 0至18摩尔比例的具有6至18个C原子的一种或更多种脂肪族二羧酸,

[0017] B1)、B2)和B3)的总和为100摩尔比例。

[0018] 内酰胺和/或 ω -氨基酸成分C)选自一种或更多种内酰胺和/或 ω -氨基酸,内酰胺

和/或 ω -氨基酸的总和为100摩尔比例。

[0019] 如果根据本发明的共聚酰胺仅包含二羧酸和二胺,则其全部二胺总和的摩尔量最高为50摩尔%,全部二羧酸总和的摩尔量最高为50摩尔%,二胺和二羧酸的量的总和产生100摩尔%的共聚酰胺。

[0020] 如果根据本发明的共聚酰胺除了二羧酸和二胺以外还包含X摩尔%的内酰胺或 ω -氨基酸,则相对于100摩尔%的共聚酰胺,全部二胺的总和仍然仅为(50-0.5X)摩尔%,全部二羧酸的总和为(50-0.5X)摩尔%。

[0021] 关于共聚酰胺的二羧酸和二胺的具体量,其适用于全部二胺摩尔量总和基本上等于全部二羧酸摩尔量总和。因此,基本上等于指二羧酸或二胺最大过量3%,即二羧酸与二胺的摩尔比为1.03:1至1:1.03。优选地,二羧酸或二胺的最大过量为2%,即二羧酸与二胺的摩尔比为1.02:1至1:1.02。

[0022] 关于单体的具体量因此应理解为以使在缩聚中使用的这些单体对应的摩尔比也再次出现在通过缩聚方式产生的共聚酰胺中。

[0023] 在ISO标准1874-1:2010中规定了聚酰胺和其单体的拼写和缩写。本申请中出现了以下单体缩写,BAC为双(氨基甲基)环己烷,1,3-BAC为1,3-双(氨基甲基)环己烷,T为对苯二甲酸,I为间苯二甲酸,6为1,6-己二胺。

[0024] 优选的实施方案提供了二胺成分A)选自:

[0025] A1) 65至90摩尔比例的1,6-己二胺,

[0026] A2) 10至25摩尔比例的双(氨基甲基)环己烷,

[0027] A3) 0至25摩尔比例的不同于A2)的一种或更多种脂环族二胺,

[0028] A2) 和A3) 的总和为10至35摩尔比例,A1)、A2) 和A3) 的总和为100摩尔比例。

[0029] 另外,优选的二胺成分A) 选自:

[0030] A1) 70至82摩尔比例的1,6-己二胺,

[0031] A2) 18至30摩尔比例的双(氨基甲基)环己烷,

[0032] A3) 0至12摩尔比例的不同于A2)的一种或更多种脂环族二胺,

[0033] A2) 和A3) 的总和为18至30摩尔比例,A1)、A2) 和A3) 的总和为100摩尔比例。

[0034] 优选地,二羧酸成分B) 选自:

[0035] B1) 70至100摩尔比例的对苯二甲酸,

[0036] B2) 0至15摩尔比例的间苯二甲酸,

[0037] B3) 0至15摩尔比例的具有6至18个C原子的一种或更多种脂肪族二羧酸,

[0038] B1)、B2) 和B3) 的总和为100摩尔比例。

[0039] 在优选的实施方案中,成分C) 的量为0至10摩尔%,特别地优选0至5摩尔%。

[0040] 优选地,成分C) 是选自吡咯烷-2-酮(4个C原子)、己内酰胺(6个碳原子)、庚内酰胺(7个碳原子)、辛内酰胺(8个碳原子)、月桂内酰胺(12个碳原子)、4-氨基丁酸、6-氨基己酸、7-氨基庚酸、8-氨基辛酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸及其混合物的具有4个、6个、7个、8个、11个、12个C原子的内酰胺或 ω -氨基酸。

[0041] 特别优选的,成分C) 是选自己内酰胺(6个碳原子)、月桂内酰胺(12个碳原子)、6-氨基己酸和12-氨基十二酸的内酰胺或 ω -氨基酸。

[0042] 优选地,成分A3) 是选自双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(4-氨基环己基)甲烷、

双(4-氨基-3-乙基-环己基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二甲基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)丙烷、双(4-氨基环己基)丙烷、异佛尔酮二胺及其混合物的脂环族二胺。

[0043] 特别优选地,双(4-氨基-3-甲基环己基(甲烷)作为成分A3)使用。

[0044] 优选地,成分B3)是选自1,6-己二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,12-十二烷二酸、1,13-十三烷二酸、1,14-十四烷二酸、1,15-十五烷二酸、1,16-十六烷二酸、1,18-十八烷二酸及其混合物的具有6至18个C原子的脂肪族二羧酸。

[0045] 特别地优选1,6-己二酸作为成分B3)使用。

[0046] 优选地,A2)双(氨甲基)环己烷、不同于A2)的A3)脂环族二胺、B2)间苯二甲酸和B3)脂肪族二羧酸的摩尔比例总和为至多38摩尔比例,优选至多35摩尔比例,特别地优选至多30摩尔比例。

[0047] 其他优选的实施方案的提供根据了本发明的共聚酰胺具有至少140°C、优选至少145°C、特别地优选至少150°C的玻璃化转变温度。

[0048] 聚酰胺的机械性能为温度依赖性的。因此,在聚酰胺的玻璃化转变温度以上的温度拉伸弹性模量降低。该效果仅仅在玻璃化转变温度以下开始展现。在更高的玻璃化转变温度下,聚酰胺的机械性能因此保持更长时间不变化。

[0049] 优选地,根据本发明的共聚酰胺具有至多350°C、优选至多345°C、特别地优选300°C至340°C的熔融温度。

[0050] 因为加工温度的顶端由于聚合物的降解而受限,过高的熔融温度使聚酰胺的加工困难,尤其归因于窄的加工窗口。

[0051] 优选地,根据本发明的共聚酰胺具有由熔融热和结晶热的差值确定的结晶能力,其为至少15J/g、优选至少20J/g和特别地优选25J/g。熔融热和结晶热因此根据ISO 11357、通过DSC测量的方式确定,使用了第3次加热的测量值。

[0052] 聚酰胺的结晶能力必须足够高,以实现例如在注塑中或挤出期间可行的加工速度和在成品部件中足够的结晶度。如果结晶能力过低,无法实现典型的高温性能,例如高的热尺寸稳定性。在11J/g至15J/g,其作为高温聚合物的可用性大大受损,如果低于10J/g,则其无法再提供可用性。

[0053] 优选地,根据本发明的共聚酰胺具有在20°C、在间甲酚中0.5g/dl的浓度下测量的相对黏度为1.45至1.95,优选1.50至1.75,特别地优选1.55至1.68。

[0054] 相对黏度的调节和由此的摩尔质量的调节可以以本身已知的方式实现,例如经由单官能团的胺或羧酸,和/或双官能团的二胺或二羧酸作为链调节剂来实现。用于根据本发明的共聚酰胺优选的单官能团的链调节剂为苯甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、月桂酸、硬脂酸、2-乙基己烷酸、环己烷酸、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、2-乙基己胺、正辛胺、正壬胺、正十二胺、正十四胺、正十六胺、十八胺、环己胺、3-(环己基氨基)丙胺、甲基环己胺、二甲基环己胺、苜胺、2-苜乙胺、苜胺或三丙酮二胺。可单独地或组合使用链调节剂。其他可以与氨基基团或酸基团反应的单官能团的化合物,例如酸酐、异氰酸酯(盐)、酸卤化物或酯可以被用作链调节剂。单官能团的链调节剂的正常用量为每千克共聚酰胺10毫摩尔至200毫摩尔。

[0055] 优选地,根据本发明的共聚酰胺具有2400MPa至4200MPa,优选2500MPa至4000MPa,特别地优选2600MPa至3900MPa的拉伸弹性模量。

[0056] 在优选的实施方案的,根据本发明的共聚酰胺不包含内酰胺和/或 ω -氨基酸。

- [0057] 在其他优选的实施方案中,根据本发明的共聚酰胺不包含间苯二甲酸。
- [0058] 在其他优选的实施方案中,根据本发明的共聚酰胺由单体1,6-己二胺A1)、双(氨基甲基)环己烷A2)、对苯二甲酸B1)和具有6至18个C原子的脂肪族二羧酸B3)形成。
- [0059] 在其他优选的实施方案中,根据本发明的共聚酰胺不包含任何脂肪族二羧酸。
- [0060] 在其他优选的实施方案中,根据本发明的共聚酰胺由单体1,6-己二胺A1)、双(氨基甲基)环己烷A2)、不同于A2)的脂环族二胺A3)和对苯二甲酸B1)形成。
- [0061] 在其他优选的实施方案中,根据本发明的共聚酰胺不包含任何除双(氨基甲基)环己烷以外的脂环族二胺。
- [0062] 在非常特别地优选的实施方案中,根据本发明的共聚酰胺由单体1,6-己二胺A1)、双(氨基甲基)环己烷A2)和对苯二甲酸B1)形成。
- [0063] 双(氨基甲基)环己烷A2)选自1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷及其混合物。优选地,使用1,3-双(氨基甲基)环己烷。
- [0064] 根据本发明,同样地提供了包含至少一种前述的共聚酰胺的聚酰胺模塑材料。
- [0065] 优选地,根据本发明的聚酰胺模塑材料由以下成分组成:
- [0066] I) 15重量%至99.95重量%的一种或更多种根据权利要求1至12中一项的共聚酰胺,
- [0067] II) 0.05重量%至25重量%的添加剂,
- [0068] III) 0至70重量%的增强材料和/或填充材料,
- [0069] IV) 0至45重量%的不同于成分I)的其他聚合物,
- [0070] 成分I)至成分IV)总计为100重量%。
- [0071] 添加剂(成分II)优选地选自无机稳定剂、有机稳定剂、特别是抗氧化剂、抗臭氧剂、光保护剂、UV稳定剂、UV吸收剂或UV阻断剂、IR吸收剂、NIR吸收剂、抗阻隔剂、成核剂、结晶促进剂、结晶阻滞剂、缩合催化剂、链调节剂、消泡剂、链延长剂、导电剂、分离剂、润滑剂、着色剂、标记物质、无机颜料、有机颜料、炭黑、石墨、碳纳米管、石墨烯、二氧化钛、硫化锌、氧化锌、硫酸钡、光致变色剂、抗静电剂、脱模剂、光增白剂、无卤素阻燃剂、金属颜料、金属薄片、金属涂覆的颗粒及其混合物。
- [0072] 添加剂还可以以母料形式添加。聚酰胺优选用作母料的基础聚合物。该聚酰胺优选地选自PA6、PA66、PA12、PA1012、PA1212、PA6/12、PA6/66、PA6/69及其混合物或选自根据权利要求1至12本身的共聚酰胺。
- [0073] 增强材料和填充材料(成分III)优选地选自玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、晶须、矿物纤维、合成层状硅酸盐、天然层状硅酸盐及其混合物。
- [0074] 关于玻璃纤维或碳纤维,可以使用短纤维、长纤维或连续纤维(粗纱)。
- [0075] 玻璃纤维或碳纤维具有圆形、卵形、椭圆形、正方形或长方形的横断面。也可以使用具有非圆形横断面的纤维(“扁平纤维”),尤其是卵形、椭圆形、正方形或长方形横断面的纤维。在扁平纤维中,扁平玻璃纤维是特别优选的。
- [0076] 玻璃纤维的外观可以为狭长的或螺旋形的。
- [0077] 可以使用所有玻璃种类,例如A玻璃、C玻璃、D玻璃、E玻璃、M玻璃、S玻璃、R玻璃或其任意混合物制成的玻璃纤维。优选由E玻璃制成的玻璃纤维、或由含有E玻璃的混合物或由含有E玻璃纤维的混合物制成的玻璃纤维。

[0078] 短玻璃纤维优选地具有1mm至25mm、优选1.5mm至20mm、特别地优选2mm至12mm、非常特别地优选2mm至8mm的纤维长度。

[0079] 玻璃纤维优选地具有5 μ m至20 μ m、优选5 μ m至15 μ m、特别地优选6 μ m至12 μ m的直径。

[0080] 如果在拉挤成型过程中,玻璃纤维被用作连续纤维(粗纱),其优选地具有至多20 μ m、优选至多18 μ m、特别地优选5 μ m至14 μ m的直径。

[0081] 碳纤维优选地具有3 μ m至12 μ m、优选4 μ m至10 μ m、特别地优选4 μ m至9 μ m的直径。

[0082] 本领域技术人员已知的所有填充材料作为微粒填充材料是合适的。特别地,本文所包括的微粒填充材料选自矿物、滑石、云母、白云石、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、硅酸、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、研磨玻璃、玻璃薄片、研磨的碳纤维、研磨的矿物纤维、研磨的玻璃纤维、研磨的或沉淀的碳酸钙、石灰、长石、硫酸钡、永久磁性或可磁化的金属或合金、玻璃球、中空玻璃球、空心球硅酸盐填充材料及其混合物。

[0083] 增强材料或填充材料可以是经表面处理的,即其可装配有适当的胶料或黏合剂体系。为了该目的,可以使用例如基于脂肪酸、蜡、硅烷、钛酸盐(酯)、聚酰胺、氨基甲酸乙酯、聚羟基醚、环氧化物、镍或其各自的组合或混合物的体系。优选地,增强材料和填充材料二者均是经表面处理的。

[0084] 其他聚合物(成分IV)优选地选自不同于成分I)的聚酰胺、聚四氟乙烯、聚苯硫醚、聚苯醚和抗冲击改性剂。

[0085] 抗冲击改性剂优选地选自聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃共聚物、丙烯酸酯共聚物、丙烯酸共聚物、乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、其中酸基团与金属离子部分中和的离子型乙烯共聚物、核-壳型抗冲击改性剂及其混合物。

[0086] 抗冲击改性剂优选地用不饱和羧酸、不饱和羧酸衍生物和/或不饱和缩水甘油基化合物官能化,实际上通过共聚和/或接枝来官能化。

[0087] 共聚或接枝发生的条件对本领域技术人员是公知常识。

[0088] 抗冲击改性剂还可以以非官能化的抗冲击改性剂和/或官能化的抗冲击改性剂的混合物或共混物的形式使用。

[0089] 聚烯烃共聚物优选地选自乙烯- α -烯烃共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物及其混合物, α -烯烃优选地具有3至18个碳原子。特别优选地, α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯及其混合物。

[0090] 根据本发明,还提供了由前述的模塑材料或共聚酰胺可生产的模塑制品。这些模塑制品优选地以部件的形式存在,该部件可用于例如汽车、尤其是发动机舱室,卫生领域、尤其是热水应用,用于家用领域、尤其是咖啡机、热水器、浸入式线圈、洗碗机、洗衣机,用于测量、调节和控制技术、尤其是致动器、传感器、变速器、压缩空气控制器、液压阀门和气动阀门,或用于机械工程中。

具体实施方式

[0091] 根据以下方法可以实现共聚酰胺和模塑材料的生产。

[0092] 根据本发明的共聚酰胺的生产

[0093] 将去离子水放置于高压釜中,添加单体和任选的添加剂,例如链调节剂、消泡剂、缩聚催化剂或热稳定剂。随后用吹扫氮气若干次使其成为惰性。加热至250 $^{\circ}$ C至280 $^{\circ}$ C的反

应温度并伴随搅拌。这在至多40bar的压力下实现。在反应温度下,将该批次保持在压力相中0.5小时至4小时,随后经由喷嘴排出蒸汽。在100℃至120℃以及10mbar至50mbar的真空下,将预缩合物干燥12小时至36小时。

[0094] 将预缩合物在双螺杆挤出机中后缩合。为了该目的,在第一3至4区域设置机筒温度为10℃至170℃,其余区域的机筒温度设置为300℃至380℃,并使用反复升高和降低的温度曲线。在喷嘴之前通过氮气流2至3区域使熔体脱气。螺杆的转速设置为130rpm至300rpm。聚酰胺经由喷嘴且在喷嘴温度实际设置为310℃至370℃下作为线状物排出。该线状物在10℃至80℃的水浴中冷却,然后造粒。在100℃至120℃和10mbar至50mbar的真空下或在氮气下将颗粒干燥12小时至36小时,直至水含量低于0.1重量%。

[0095] 用于促进缩聚反应的适当的催化剂为含磷的酸,例如 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、其盐或有机衍生物。催化剂以相对于聚酰胺的0.01重量%至0.5重量%、优选0.03重量%至0.1重量%的量添加。

[0096] 用于避免在脱气期间形成泡沫的适当的消泡剂为10%的含水乳液,其含有硅酮或硅酮衍生物,并以相对于聚酰胺的0.01重量%至1.0重量%、优选0.01重量%至0.10重量%的量使用。

[0097] 根据本发明的聚酰胺模塑材料的生产

[0098] 根据本发明的共聚酰胺在缩聚期间已经可以装配有添加剂,添加剂通常涉及在缩聚期间旨在改进其效果的物质,例如链调节剂、消泡剂、缩合催化剂或热稳定剂。

[0099] 根据本发明的共聚酰胺还可以通过复合与添加剂、增强材料、填充材料和/或其他聚合物装配。为了该目的,将干燥的共聚酰胺颗粒I)、添加剂II)和任选的增强材料和/或填充材料III)和/或其他聚合物IV)在常规的复合机上混合(复合)于聚合物熔体中,复合机例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或螺杆捏合机。成分因而被单独地计量,并实际上进入进料器或进入侧进料器。成分I)、II)和任选的成分IV)也可以以干混料的形式供应。通常,将增强材料或填充材料经由重量计量秤或侧进料器分别计量进入熔体。

[0100] 关于干混料生产,将干燥的共聚酰胺颗粒I)、添加剂II)和任选的其他聚合物IV)在封闭容器中混合。通过滚筒搅拌机、偏心搅拌机或滚筒烘干机将该混合物均匀化10分钟至40分钟。为避免水分吸收,其可以在干燥的保护气体下实现。

[0101] 复合在第一外壳为70℃至100℃和其余外壳为300℃至380℃的设定机筒温度下实现。可以在喷嘴前应用真空,脱气可以在大气中或在氮气下进行。螺杆的转速设置为130rpm至300rpm。将熔体以线状物形式排出,在10℃至80℃的水浴中冷却,然后造粒。在100℃至120℃和10mbar至50mbar的真空下或在氮气下将颗粒干燥12小时至36小时,直至水含量低于0.1重量%。

[0102] 在本申请的范围内使用以下测量方法:

[0103] 相对黏度:

[0104] ISO 307

[0105] 颗粒

[0106] 在100ml间甲酚中的0.5g

[0107] 温度20℃

[0108] 按照该标准的第11节,根据 $RV = t/t_0$,计算相对黏度(RV)。

- [0109] 玻璃化转变温度 (T_g)、结晶热、熔融热和熔点:
- [0110] ISO 11357
- [0111] 颗粒
- [0112] 在20K/分钟的速率下,在三次加热的各次中实施差示扫描量热法 (DSC)。在第一次加热后以20K/分钟进行冷却。在第二次加热后,将试样在干冰中骤冷。
- [0113] 在第三次加热期间测定玻璃化转变温度 (T_g)、结晶热、熔融热和熔点。
- [0114] 在最大峰值处显示的温度为熔点。
- [0115] 根据“半高度”法测定显示为玻璃化转变温度 (T_g) 的玻璃化转变范围的平均值。
- [0116] 拉伸弹性模量:
- [0117] ISO 527以1毫米/分钟的拉伸速率
- [0118] ISO拉伸棒,标准:ISO/CD 3167、类型A1、170×20/10×4mm,
- [0119] 温度23°C
- [0120] 撕裂强度和断裂伸长率:
- [0121] ISO 527就非增强材料以50毫米/分钟的拉伸速率,就增强材料以5毫米/分钟的拉伸速率
- [0122] ISO拉伸棒,标准:ISO/CD 3167、类型A1、170×20/10×4mm,
- [0123] 温度23°C
- [0124] Charpy冲击强度:
- [0125] ISO 179/*eU
- [0126] ISO试样,标准:ISO/CD 3167,类型B1、80×10×4mm、温度23°C
- [0127] *1=非仪器化的,2=仪器化的
- [0128] Charpy缺口冲击强度:
- [0129] ISO 179/*eA
- [0130] ISO试样:标准ISO/CD 3167、类型B1、80×10×4mm、温度23°C
- [0131] *1=非仪器化的,2=仪器化的
- [0132] 参照后续的实施例旨在更详细地解释根据本发明的主题,而不希望将所述主题限制为本文提供的具体实施方案。
- [0133] 表2、表3和表4中的实施例1至15和表5、表6和表8中的比较例16至26和29至31中的共聚酰胺包含0.13重量%的作为缩合催化剂的次磷酸 (CAS号6303-21-5,制造商Honeywell Specialty Chemicals,德国) 和0.04重量%的作为消泡剂的Antifoam RD 10重量%乳液 (CAS号9004-62-0,制造商Dow Corning S:A:,比利时),该量的数据是相关于共聚酰胺的。
- [0134] 表7中实施例28和比较例29的聚酰胺模塑材料包含:作为玻璃纤维的Vetrotex 995EC10-4.5 (直径10μm,长度4.5mm,圆形横截面,制造商Saint-Gobain Vetrotex,法国),作为热稳定剂1的Irganox 1098 (N,N'-己烷-1,6-二基双[3(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酰胺],CAS号23128-74-7,制造商BASF SE,德国) 和作为热稳定剂2的Irgafos 168 (三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯,CAS号31570-04-4,制造商BASF SE,德国)。
- [0135] 试样的制备:
- [0136] 在Arburg Company的Model Allrounder 420C 1000-250注塑成型机上制备试样。随着机筒温度从320°C升至340°C,制备由非增强的共聚酰胺制成的试样。随着机筒温度从

340℃升至360℃,制备由实施例28和比较例29的增强聚酰胺模塑材料制成的试样。

[0137] 模具温度一直为150℃。

[0138] 以干燥状态使用试样;为了该目的,其在注塑成型后在室温下的干燥环境中,即在硅胶上保存至少48小时。

[0139] 表1中,列出了用于制备实施例和比较例中共聚酰胺的单体。

[0140] 表1

[0141]

单体	CAS 号	熔化范围[°C]	商品名	制造商
1,6-己二胺 A1)	124-09-4	39 至 42	-	BASF SE, 德国
1,3-双(氨甲基)-环己烷 A2)	2579/-20/-6	< -70	1,3BAC	Mitsubishi Gas Chemical Company, 日本
双(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷 A3a)	6864-37-5	-7 至 -0.6*	Laromin C260	BASF SE, 德国
双(4-氨基-环己基)甲烷 A3b)	1761-71-3	-16 至 46	4,4'-二氨基-二环己基-甲烷	BASF SE, 德国
对苯二甲酸 B1)	100-21-0	> 400	-	CEPSA, 西班牙
间苯二甲酸 B2)	121-91-5	345 至 348	-	Flint Hills Resources, 瑞士
1,6-己二酸 B3)	124-04-9	151	-	BASF SE, 德国
己内酰胺 Ca)	105-60-2	68 至 71	-	BASF SE, 德国
12-氨基十二酸 Cb)	693-57-2	185 至 187	-	UBE Industries, 日本

[0142] *根据ASTM D1015-55的凝固范围

[0143] 实施例1的共聚酰胺PA 6T/1,3-BACT的制备

[0144] 将3.48kg去离子水放置于20L的高压釜中,添加2.62kg的1,6-己二胺A1)、0.80kg的1,3-双(氨甲基)环己烷A2)、4.55kg的对苯二甲酸B1)和作为缩合催化剂的10.2g次磷酸(50重量%的水溶液),和作为消泡剂的3.2g的Antifoam RD 10重量%乳液。其后,用氮气吹扫六次使混合物成为惰性。加热至260℃的反应温度并伴随搅拌。这在32bar的压力下实现。将该批次在该反应温度下的压力相中保持1.5小时,然后经由喷嘴排出蒸汽。将预缩合物在110℃和30mbar的真空下干燥24小时。

[0145] 在Werner&Pfleiderer公司的ZSK 25型号双螺杆挤出机中后缩合预缩合物。为了该目的,在反复升高和降低的温度曲线中,第一4区域中设置机筒温度为10°C至150°C,其余区域中机筒温度使用为300°C至370°C。熔体通过氮气流在喷嘴之前的第二区域排气。螺杆的转速为250rpm,产量为6kg/h。聚酰胺经由喷嘴以线状物排出,喷嘴温度设置为320°C。线状物在80°C水浴中冷却,然后造粒。在120°C和30mbar的真空下将颗粒干燥24小时,直至水含量低于0.1重量%。

[0146] 实施例28的聚酰胺模塑材料的制备

[0147] 将共聚酰胺I)的干燥颗粒与两种热稳定剂一起混合以形成干混料,实际上以表7中所示的比例混合。通过滚筒搅拌机将该混合物(40kg)均匀化大约20分钟。

[0148] 在Werner&Pfleiderer公司的ZSK 25型号双螺杆挤出机中制备聚酰胺模塑材料。因此,干混料经由计量称计量进入进料器。经由在喷嘴前的侧进料器6外壳单元将玻璃纤维输送至熔体中。

[0149] 第一外壳的温度设置为80°C,其余外壳的温度设置为300°C至350°C。使用250rpm的转速和10kg/h的产量,在喷嘴之前的第三区域的氮气流中进行脱气。聚酰胺模塑材料以线状物排出,并在80°C水浴中冷却,造粒,将获得的颗粒在120°C和30mbar的真空中干燥24小时至水含量低于0.1重量%。

[0150] 在表2至表4中,列出了根据本发明实施例1至15的组合物。同时示出这些实施例确定的测量值。

[0151] 表2

[0152] 实施例1至10:由50摩尔%的成分A)和50摩尔%的成分B)制成的根据本发明的共聚酰胺

[0153]

组分	单位	实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A1) 1,6-己二胺	摩尔比例	80	65	70	70	65	78	64	70	82.5	85
A2) 1,3-双(氨基)-环己烷	摩尔比例	20	35	26	15	10	11	18	4	17.5	15
A3a) 双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷	摩尔比例	-	-	4	15	25	11	18	26	-	-
B1) 对苯二甲酸	摩尔比例	100	100	100	100	100	100	100	100	82.5	85
B2) 间苯二甲酸	摩尔比例	-	-	-	-	-	-	-	-	17.5	15
测量值											
相对黏度(RV)*	-	1.72	1.65	1.70	1.70	1.63	1.63	1.77	1.64	1.62	1.63
玻璃化转变温度**	°C	153	161	159	160	159	151	167	161	152	150
熔点**	°C	337	322	323	332	331	343	319	335	325	335
熔融热 ΔH_f **	J/g	57	45	51	47	38	60	43	48	47	54
结晶热 ΔH_c **	J/g	30	20	33	24	11	21	26	8	31	31
$(\Delta H_f - \Delta H_c)$ **	J/g	27	25	18	23	27	39	17	40	19	23
拉伸弹性模量	MPa	3500	3300	3040	2660	3350	3120	2650	2890	3600	3850
撕裂强度	MPa	92	98	100	79	60	76	58	58	63	65
断裂伸长率	%	4.2	6.3	4.7	4.1	3.3	3.0	2.5	2.5	2.6	2.8
冲击强度 Charpy 23°C	kJ/m ²	75	102	133	115	62	72	85	55	-	-
缺口冲击强度 Charpy 23°C	kJ/m ²	7	9	7	10	7	8	11	6	-	-

[0154] *RV: 相对黏度, 在20°C下的0.5g聚酰胺的100ml间甲酚溶液中测量

[0155] **第三次加热的值

[0156] 与比较例16的共聚酰胺相比, 实施例1至10的根据本发明的共聚酰胺全部包含1, 3-双(氨基)环己烷A2)、部分还包含双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷A3a) (作为其他的脂环族二胺), 部分还包含少量的间苯二甲酸B2)。由于这些组成的改变, 根据本发明的共聚酰胺相对于比较例16的共聚酰胺, 具有大幅增加的玻璃化转变温度, 和普遍改善的结晶能力。

[0157] 表3

[0158] 实施例11至13: 由50摩尔%的成分A) 和50摩尔%的成分B) 制成的根据本发明的共聚酰胺

[0159]

组分	单位	实施例		
		11	12	13
A1) 1,6-己二胺	摩尔比例	80	80	75
A2) 1,3-双(氨甲基)-环己烷	摩尔比例	20	20	25
B1) 对苯二甲酸	摩尔比例	90	95	95
B3) 1,6-己二酸	摩尔比例	10	5	5
测量值				
相对黏度 (RV)*	-	1.61	1.62	1.61
玻璃化转变温度**	°C	144	147	149
熔点**	°C	322	334	325
熔融热 ΔH_f^{**}	J/g	47	60	60
结晶热 ΔH_c^{**}	J/g	7	11	28
$(\Delta H_f - \Delta H_c)^{**}$	J/g	40	49	32
拉伸弹性模量	MPa	3350	3380	3290

[0160] *RV相对黏度,在20°C下的100ml间甲酚中的0.5g聚酰胺溶液中测量

[0161] **第三次加热的值

[0162] 与比较例16的共聚酰胺相比,实施例11至13的根据本发明的共聚酰胺包含1,3-双(氨甲基)环己烷A2)、1,6-己二酸B3) (作为脂肪族二酸) 且不含间苯二甲酸B2)。由于这些组成的改变,根据本发明的共聚酰胺相对于比较例16的共聚酰胺,具有大幅增加的玻璃化转变温度和大幅改善的结晶能力。

[0163] 表4

[0164]

组分	单位	实施例			
		14		15	
A1) 1,6-己二胺	摩尔比例	80	成分 A) 48 摩尔%	80	成分 A) 48 摩尔%
A2) 1,3-双(氨甲基)- 环己烷	摩尔比例	20		20	
B1) 对苯二甲酸	摩尔比例	100	成分 B) 48 摩尔%	100	成分 B) 48 摩 尔%
Ca) 己内酰胺	摩尔比例	100	成分 C) 4 摩 尔%	-	-
Cb) 12-氨基十二酸	摩尔比例	-	-	100	成分 C) 4 摩 尔%
测量值					
相对黏度 (RV)*	-		1.62		1.59
玻璃化转变温度**	°C		149		141
熔点**	°C		329		325
熔融热 ΔH_f **	J/g		50		50
结晶热 ΔH_c **	J/g		32		31
$(\Delta H_f - \Delta H_c)$ **	J/g		18		19
拉伸弹性模量	MPa		3300		3200

[0165] *RV: 相对黏度, 在20°C下的0.5g聚酰胺的100ml间甲酚溶液中测量

[0166] **第三次加热的值

[0167] 与比较例16的共聚酰胺相比, 实施例14和15的根据本发明的共聚酰胺包含1,3-双(氨甲基)环己烷A2)、己内酰胺Ca)或12-氨基十二酸Cb) (作为成分C), 且不含间苯二甲酸B2)。根据本发明通过组成的选择, 根据本发明的共聚酰胺相对于比较例16中的共聚酰胺, 具有大幅增加的玻璃化转变温度, 和略微改善的结晶能力。

[0168] 实施例1至15的根据本发明的所有共聚酰胺包含总计至多38摩尔比例的成分A2) 双(氨甲基)环己烷、A3) 其他脂环族二胺、B2) 间苯二甲酸和B3) 脂肪族二酸。

[0169] 表5和表6显示了比较例16至26的组成以及相关的测量值。

[0170] 表5

[0171] 比较例15至23:

[0172] 由50摩尔%的成分A) 和50摩尔%的成分B) 制成的共聚酰胺

[0173]

组分	单位	比较例							
		16	17	18	19	20	21	22	23
A1) 1,6-己二胺	摩尔比例	100	100	60	80	58	75	73	76
A2) 1,3-双(氨基)-环己烷	摩尔比例	-	-	40	20	12	20	-	-
A3a) 双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷	摩尔比例	-	-	-	-	30	30	27	24
B1) 对苯二甲酸	摩尔比例	70	55	100	80	100	75	73	76
B2) 间苯二甲酸	摩尔比例	30	-	-	20	-	25	27	24
B3) 1,6-己二酸	摩尔比例	-	45	-	-	-	-	-	-
测量值									
相对黏度*	-	1.58	1.72	1.70	1.60	1.66	1.58	1.79	1.76
玻璃化转变温度**	°C	130	94	166	148	170	151	154	142
熔点**	°C	325	302	301	318	317	310	314	324
熔融热 ΔH_f **	J/g	46	49	36	40	18	37	35	42
结晶热 ΔH_c **	J/g	29	18	33	36	13	31	33	34
$(\Delta H_f - \Delta H_c)$ **	J/g	17	31	3	4	5	6	2	8
拉伸弹性模量	MPa	3300	3100	2840	-	-	-	2580	2600
撕裂强度	MPa	100	73	103	-	-	-	74	74
断裂伸长率	%	5.0	15	9.5	-	-	-	66	70
冲击强度 Charpy 23°C	kJ/m ²	80	80	116	-	-	-	124	128
缺口冲击强度 Charpy 23°C	kJ/m ²	6	7	10	-	-	-	15	15

[0174] *RV: 相对黏度, 在20°C下0.5g聚酰胺的100ml间甲酚溶液中测量

[0175] **第三次加热的值

[0176] 比较例17的共聚酰胺具有45摩尔比例的1,6-己二酸B3), 并显示仅为94°C的非常低的玻璃化转变温度。含有40摩尔比例的1,3-双(氨基)环己烷A2)的比较例18的共聚酰胺显示了极度低的结晶能力。

[0177] 比较例19至23的共聚酰胺也已知为极度低的结晶能力, 其中成分A2) 双(氨基)环己烷、A3) 其他脂环族二胺、B2) 间苯二甲酸和B3) 脂环族二羧酸的摩尔比例总计为40至54摩尔比例。

[0178] 表6

[0179] 比较例24到26:

[0180] 由50摩尔%成分A)和50摩尔%成分B)制成的共聚酰胺

[0181]

组分	单位	比较例		
		24	25	26
A1) 1,6-己二胺	摩尔比例	70	75	80
A2) 1,3-双(氨甲基)-环己烷	摩尔比例	30	25	20
B1) 对苯二甲酸	摩尔比例	80	80	80
B3) 1,6-己二酸	摩尔比例	20	20	20
测量值				
相对黏度 (RV)*	-	1.60	1.61	1.63
玻璃化转变温度**	°C	139	137	133
熔点**	°C	290	291	300
熔融热 ΔH_f **	J/g	30	37	40
结晶热 ΔH_c **	J/g	29	28	29
$(\Delta H_f - \Delta H_c)$ **	J/g	1	9	11
拉伸弹性模量	MPa	3110	3160	3180

[0182] *RV: 相对黏度, 在20°C下0.5g聚酰胺的100ml间甲酚溶液中测量

[0183] **第三次加热的值

[0184] 相对于比较例16的共聚酰胺, 比较例24至26的共聚酰胺普遍具有仅略微增加的玻璃化转变温度, 以及具有低的至极度低的结晶能力。比较例24至26的共聚酰胺中, 成分A2) 1,3-双(氨甲基)环己烷、B2) 间苯二甲酸和B3) 脂环族二羧酸的摩尔比例总计为40至50摩尔比例。

[0185] 表7显示了实施例27和比较例28的组成和相关测量值。

[0186] 表7

[0187] 含有玻璃纤维的材料

[0188]

组分	单位	实施例	比较例
		27	28
PA 6T/1,3-BACT (70/30 摩尔%) 实施例 1 的共聚酰胺	重量%	59.7	-
PA 6T/6I (70/30 摩尔%) 比较例 16 的共聚酰胺	重量%	-	59.7
玻璃纤维	重量%	40	40
热稳定剂 1	重量%	0.15	0.15
热稳定剂 2	重量%	0.15	0.15
测量值			
相对黏度 (RV)*	-	1.62	1.63
在 23°C 的拉伸弹性模量	MPa	14080	14350
在 100°C 的拉伸弹性模量	MPa	11610	11920
在 110°C 的拉伸弹性模量	MPa	11580	11230
在 120°C 的拉伸弹性模量	MPa	11520	10520
在 140°C 的拉伸弹性模量	MPa	9460	6130

[0189] *RV: 相对黏度, 在 20°C 下 0.5g 聚酰胺的 100ml 间甲酚溶液中测量

[0190] 相比于以比较例 16 的共聚酰胺为基础的比较例 28 的增强聚酰胺模塑材料, 以实施例 1 的根据本发明的共聚酰胺为基础的实施例 27 的增强聚酰胺模塑材料从 110°C 的温度显示了较高的拉伸弹性模量。

[0191] 表 8 显示了比较例 29 至 31 的组成以及相关的测量值。

[0192] 表 8

[0193] 比较例 29 至 31: 由 50 摩尔%的成分 A) 和 50 摩尔%的成分 B) 制成的共聚酰胺

[0194]

组分	单位	比较例		
		29	30	31
A1) 1,6-己二胺	摩尔比例	77	83	79
A3a) 双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷	摩尔比例	23	17	-
A3a) 双(4-氨基环己基)甲烷	摩尔比例	-	-	21
B1) 对苯二甲酸	摩尔比例	100	83	79
B2) 间苯二甲酸	摩尔比例	-	17	21
测量值				
相对黏度*	-	1.50	1.56	1.66
玻璃化转变温度**	°C	137	142	161
熔点**	°C	342	324	310
熔融热 ΔH_f **	J/g	54	34	26
结晶热 ΔH_c **	J/g	14	42	26
$(\Delta H_f - \Delta H_c)$ **	J/g	40	8	0
拉伸弹性模量	MPa	-	2600	2870
撕裂强度	MPa	-	88	72
断裂伸长率	%	-	28	3.2
冲击强度 Charpy 23°C	kJ/m^2	-	nb***	85
缺口冲击强度 Charpy 23°C	kJ/m^2	-	14	9

[0195] *RV: 相对黏度, 在20°C下0.5g聚酰胺的100ml间甲酚溶液中测量

[0196] **第三次加热的值

[0197] ***nb: 无破损

[0198] 比较例29和31的共聚酰胺具有如在WO 2014/198762中要求保护的组成。相对于比较例16, 具有38.5摩尔%的1,6-己二胺A1)、11.5摩尔%的双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷A3a) 和50摩尔%的对苯二甲酸B1) 的组成得比较例29的共聚酰胺显示出仅略微增加的玻璃化转变温度, 没有达到根据本发明实施例1至15的玻璃化转变温度。

[0199] 比较例30的共聚酰胺具有41.5摩尔%的1,6-己二胺A1)、8.5摩尔%的双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷A3a)、41.5摩尔%对苯二甲酸B1) 和8.5摩尔%的间苯二甲酸B2) 的组成, 并实际上显示出显著增加的玻璃化转变温度, 但是其具有极度低的结晶能力。比较例31具有39.5摩尔%的1,6-己二胺A1)、10.5摩尔%的双(4-氨基环己基)甲烷A3b)、39.5摩尔%对苯二甲酸B1) 和10.5摩尔%的间苯二甲酸B2) 的组成, 其适于相同的情况。