(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117616086 A
(43)申请公布日 2024.02.27

(21)申请号 202280048672.2

(22)申请日 2022.05.11

(30)优先权数据
21305605.4 2021.05.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/062847 2022.05.11

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/238511 EN 2022.11.17

(71)申请人 索尔维特殊聚合物美国有限责任公司
地址 美国乔治亚州

(72)发明人 A·R·H·伯特兰 S·杰尔 J·弗洛雷斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 童春媛 林毅斌

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

权利要求书5页 说明书13页

(54)发明名称

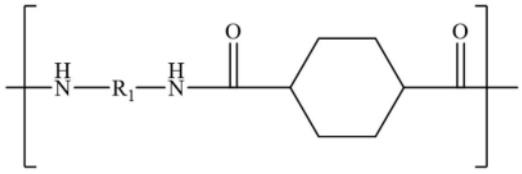
聚酰胺和对应的聚合物组合物及制品

(57)摘要

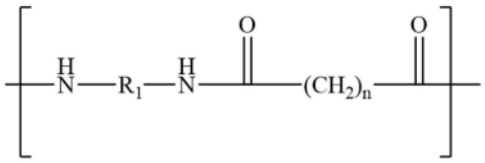
本文中描述的是无定形且透明的脂肪族聚酰胺(PA),其由包含二羧酸组分(DC)和二胺组分(DA)的反应混合物(RM)中的单体的缩聚形成。二羧酸组分(DC)包含25mol%至80mol%的1,4-环己烷二羧酸(“1,4-CHDA”)和20mol%至75mol%的选自壬二酸、癸二酸或其组合的直链脂肪族二羧酸。二胺组分(DA)包含选自由以下项组成的组的脂环族二胺:异佛尔酮二胺(“IPDA”);4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)(“MACM”);4,4'-亚甲基-双-环己胺(“PACM”);1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)、双(氨基甲基)降莰烷(“BAMN”)及其两种或更多种的任何组合。出人意料地发现,聚酰胺(PA)虽然是生物基的(至少部分由于直链脂肪族二羧酸),但具有优异的光学透明度、改善的UV稳定性和理想的高Tg。

CN 117616086 A

1.一种无定形的聚酰胺(PA),其包含分别由下式表示的重复单元R_{PA1}和R_{PA2},



(R_{PA1})



(R_{PA2})

具有以下比例:

-25.0至80.0mol％的R_{PA1};

-20.0至75.0mol％的R_{PA2};

其中:

-R_1为选自由以下项组成的组的二胺的二价基团:异佛尔酮二胺(“IPDA”);4,4’-亚甲基双(2-甲基环己胺)(“MACM”);4,4’-亚甲基-双-环己胺(“PACM”);1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)、双(氨基甲基)降莰烷(“BAMN”)、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺、2-甲基环己烷-1,3-二胺、1,8-二氨基-对薄荷烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷(“PACP”)、4,4’-甲烷二基双(2,6-二甲基环己胺)及其两种或更多种的任何组合;并且

-n是7或8;

并且其中该聚酰胺(PA)具有160℃至260℃、优选160℃至220℃的玻璃化转变温度(“Tg”)。

2.一种无定形的脂肪族聚酰胺(PA),其包含由反应混合物(RM)的缩聚形成的重复单元,该反应混合物包含:

-二羧酸组分(DC),该二羧酸组分包含:

-25mol％至80mol％的1,4-环己烷二羧酸(“1,4-CHDA”)和

-20mol％至75mol％的直链脂肪族二羧酸,其选自由壬二酸、癸二酸及其组合组成的组,

其中mol％是相对于该二羧酸组分(DA)中的二羧酸的总摩尔数;

-二胺组分(DA),该二胺组分包含:

-环脂族二胺,其选自由以下项组成的组:异佛尔酮二胺(“IPDA”);4,4’-亚甲基双(2-甲基环己胺)(“MACM”);4,4’-亚甲基-双-环己胺(“PACM”);1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)、双(氨基甲基)降莰烷(“BAMN”)、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺、2-甲基环己烷-1,3-二胺、1,8-二氨基-对薄荷烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷(“PACP”)、4,4’-甲烷二基双(2,6-二甲基环己胺)及其两种或更多种的任何组合;

该反应混合物中的二胺的总摩尔数优选与该反应混合物中的二羧酸的总摩尔数是基本上等摩尔的,

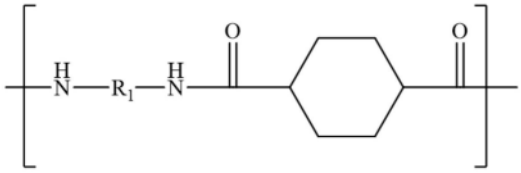
其中该聚酰胺(PA)具有如根据ASTM D3418测量的160℃至260℃、优选160℃至220℃的玻璃化转变温度("Tg");并且前提是:

-该反应混合物(RM)不含叔胺、内酰胺和氨基酸,并且

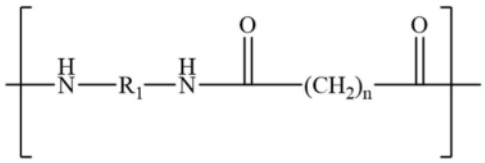
-如果该脂环族二羧酸是PACM,则该PACM包含不超过30%的反式-反式比率。

3.如权利要求1或权利要求2所述的聚酰胺(PA),其中,该脂环族二胺选自由IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC、BAMN及其两种或更多种的任何组合组成的组。

4.如权利要求2或3所述的聚酰胺(PA),其包含分别由下式表示的这些重复单元R_{PA1}和R_{PA2},



(R_{PA1})



(R_{PA2})

其中R_1为该二胺的二价基团,尤其是选自由IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC、BAMN及其两种或更多种的任何组合组成的组,并且n是7或8。

5.如权利要求2至4中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该二羧酸组分(DC)基本上由以下项组成或由以下项组成:1,4-CHDA和直链羧酸。

6.如权利要求2至5中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该二胺组分(DA)基本上由该脂环族二胺组成或由其组成。

7.如权利要求2至6中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该脂环族二胺的浓度为至少80mol%。

8.如权利要求1至7中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该聚酰胺(PA)的生物基碳含量为至少20%。

9.如权利要求1至8中任一项所述的聚酰胺,其中,该二胺为IPDA。

10.如权利要求1至8中任一项所述的聚酰胺,其中,该二胺为IPDA与选自由MACM、PACM、1,3-BAC和BAMN组成的组的至少一种二胺的组合。

11.如权利要求1至8中任一项所述的聚酰胺,其中,该二胺为IPDA与选自由MACM和PACM组成的组的至少一种二胺的组合。

12.如权利要求1至8中任一项所述的聚酰胺,其中,该二胺为IPDA和MACM的组合,或IPDA、MACM和PACM的组合。

13.如与权利要求2组合的权利要求9-12中任一项所述的聚酰胺,其中,摩尔比IPDA/该反应混合物(RM)中除IPDA之外的二胺在50/50与100/0之间。

14.如与权利要求1组合的权利要求9-12中任一项所述的聚酰胺,其中,摩尔比IPDA的二价基团/除IPDA之外的该二胺的二价基团在50/50与100/0之间。

15.如与权利要求1或与权利要求4组合的前述权利要求中任一项所述的聚酰胺,其中,

摩尔比R_{PA1}/R_{PA2}在0.4与2.3之间。

16.如权利要求2至15中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,相对于缩聚以形成该聚酰胺(PA)的该反应混合物(RM)中的单体总数,缩聚以形成该聚酰胺(PA)中的这些重复单元的该反应混合物(RM)中的芳香族单体的浓度小于5mol%、优选小于2mol%、优选小于1mol%或优选小于0.5mol%。

17.如权利要求2至16中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该1,4-CHDA浓度为:

-25.0mol%至80.0mol%;或者

-30.0mol%至80.0mol%;或者

-25.0mol%至75.0mol%;或者

-30.0mol%至75.0mol%;或者

-25.0mol%至60.0mol%;或者

-30.0mol%至60.0mol%;或者

-25.0mol%至65.0mol%;或者

-45.0mol%至65.0mol%;或者

-25.0mol%至35.0mol%;或者

-45.0mol%至55.0mol%;或者

-55.0mol%至65.0mol%。

18.如权利要求1或权利要求8-15中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,重复单元(R_{PA1})的比例为:

-25.0mol%至80.0mol%;或者

-30.0mol%至80.0mol%;或者

-25.0mol%至75.0mol%;或者

-30.0mol%至75.0mol%;或者

-25.0mol%至60.0mol%;或者

-30.0mol%至60.0mol%;或者

-25.0mol%至65.0mol%;或者

-45.0mol%至65.0mol%,或者

-25.0mol%至35.0mol%;或者

-45.0mol%至55.0mol%;或者

-55.0mol%至65.0mol%,

该比例是基于该聚合物中的重复单元的总数。

19.如与权利要求1或与权利要求4组合的前述权利要求中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该聚酰胺(PA)的这些重复单元基本上由这些重复单元R_{PA1}和R_{PA2}组成或由其组成。

20.如前述权利要求中任一项所述的聚酰胺(PA),其表现出至少185℃或至少195℃的Tg。

21.如前述权利要求中任一项所述的聚酰胺(PA),其表现出小于5.0焦耳/克(“J/g”)、优选小于3.0J/g、更优选小于2.0J/g、最优选小于1.0J/g的熔解热(“ΔH_f”)。

22.如前述权利要求中任一项所述的聚酰胺(PA),其具有范围为1,000g/mol至40,000g/mol的数均分子量(“Mn”),该数均分子量Mn通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用ASTM

D5296以PMMA标准确定。

23.如前述权利要求中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,该聚酰胺(PA)的这些重复单元基本上不含任何芳香族部分。

24.如前述权利要求中任一项所述的聚酰胺(PA),其中,这些重复单元不包含任何芳香族部分。

25.一种聚合物组合物(C),其包含以下项、基本上由以下项组成或由以下项组成:

-如权利要求1至24中任一项所述的聚酰胺(PA),和

-选自由以下项组成的组的组分:增强剂、增韧剂、增塑剂、着色剂、颜料、抗静电剂、染料、润滑剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、加工助剂、及其两种或更多种的任何组合。

26.如权利要求25所述的聚合物组合物(C),其包含选自由玻璃纤维和碳纤维组成的组的增强剂。

27.如权利要求25所述的聚合物组合物(C),其包含至少一种增强纤维或增强填料。

28.如权利要求25-27所述的聚合物组合物(C),其包含无卤阻燃剂。

29.如权利要求25-28所述的聚合物组合物(C),其包含至少一种增韧剂。

30.如权利要求25至29中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,聚酰胺(PA)的总量为:

-大于30.0wt.%;或者

-大于35.0wt.%;或者

-大于40.0wt.%;或者

-大于45.0wt.%,或者

-大于50.0wt.%;或者

-大于60.0wt.%;

该量是基于该聚合物组合物(C)的总重量。

31.如权利要求25至30中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,聚酰胺(PA)的总量为:

-小于99.95wt.%;

-小于99.0wt.%;或者

-小于95.0wt.%;或者

-小于90.0wt.%;或者

-小于80.0wt.%;

该量是基于该聚合物组合物(C)的总重量。

32.一种制品,其包含如权利要求1至24中任一项所述的聚酰胺(PA)或如权利要求25至31中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,该制品选自由缝合线、血液透析膜、血管导管、支架、导管球囊、伤口敷料、呼吸面罩和医用管材组成的组。

33.一种制品,其包含如权利要求1至24中任一项所述的聚酰胺(PA)或如权利要求25至31中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,该制品是长丝或粉末。

34.一种制品,其包含如权利要求1至24中任一项所述的聚酰胺(PA)或如权利要求25至31中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,该制品是移动电子装置部件。

35.一种制品,其包含如权利要求1至24中任一项所述的聚酰胺(PA)或如权利要求25至31中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,该制品是汽车部件。

36.一种制品,其包含如权利要求1至24中任一项所述的聚酰胺(PA)或如权利要求25至31中任一项所述的聚合物组合物(C),其中,该制品是炊具部件。

聚酰胺和对应的聚合物组合物及制品

[0001] 本申请要求于2021年5月11日提交的欧洲专利申请EP 21305605.4的优先权,出于所有的目的将该专利申请的内容通过引用完全并入本申请。如果在本申请与该PCT申请之间有影响术语或表述清晰度的任何不一致,应该仅参考本申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种聚酰胺,该聚酰胺包括由壬二酸或癸二酸形成的重复单元并具有高玻璃化转变温度和生物含量。本发明进一步涉及包括聚酰胺的聚合物组合物和制品。

背景技术

[0003] 鉴于聚酰胺在许多应用环境的广泛普及,利用可再生资源开发聚酰胺的行业需求不断增长。虽然在开发此类基于例如十二烷酸的聚酰胺方面已取得进展,但此类聚酰胺具有相对低的Tg,并且因此它们对高热应用的适用性受到限制。

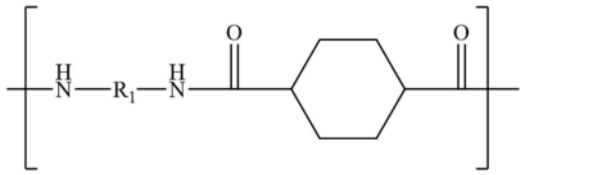
[0004] CN 107383369披露了包含芳香族酸(间苯二甲酸)的重复单元的聚酰胺。没有提及聚酰胺的Tg。JP 2003/261766披露了包含芳香族酸(间苯二甲酸)的重复单元的聚酰胺。聚酰胺的Tg不在要求保护的范围内。DE 1520924没有披露所要求保护的聚酰胺。US 2,965,616没有披露无定形的聚酰胺。

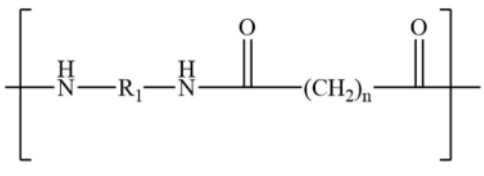
[0005] 技术问题

[0006] 需要一种具有高Tg的聚酰胺,其表现出光学透明度和UV稳定性的良好组合并且其可以是生物基的。本发明的聚酰胺旨在解决这个技术问题。

[0007] 发明简要说明

[0008] 本发明在所附权利要求书中进行阐述。因此,本发明的一个目的是如权利要求1-24中任一项所定义的聚酰胺。聚酰胺(PA)或无定形的脂肪族聚酰胺(PA)包含重复单元R_{PA1}和R_{PA2},其分别由下式表示,

[0009] 
(R_{PA1})


(R_{PA2})

[0010] 具有以下比例:

[0011] -25.0至80.0mol%的R_{PA1};

[0012] -20.0至75.0mol%的R_{PA2};

[0013] 其中:

[0014] -R_1为选自由以下项组成的组的二胺的二价基团:异佛尔酮二胺(“IPDA”);4,4’-亚甲基双(2-甲基环己胺)(“MACM”);4,4’-亚甲基-双-环己胺(“PACM”);1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)、双(氨基甲基)降莰烷(“BAMN”)、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺、2-甲基环己烷-1,3-二胺、1,8-二氨基-对薄荷烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷(“PACP”)、4,4’-甲烷二基双(2,6-二甲基环己胺)及其两种或更多种的任何组合;该二胺更具体地选自由IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC、BAMN及其两种或更多种的任何组合组成的组;并且

[0015] -n是7或8;

[0016] 并且其中该聚酰胺(PA)具有160℃至260℃、优选160℃至220℃的玻璃化转变温度(“Tg”)。

[0017] 本发明的另一个目的是如权利要求25-29中任一项所定义的组合物。本发明的另一个目的是如权利要求30-34中任一项所定义的制品。下文提供了关于这些目的的更多精确信息和细节。

发明内容

[0018] 在第一方面,本发明涉及一种无定形的脂肪族聚酰胺(PA),其包含由反应混合物(RM)的缩聚形成的重复单元,该反应混合物包含:二羧酸组分(DC)和二胺组分(DA)。二羧酸组分(DC)包含25mol%至80mol%的1,4-环己烷二羧酸(“1,4-CHDA”)和20mol%至75mol%的直链脂肪族二羧酸,该直链脂肪族二羧酸选自以下项组成的组:壬二酸(HOOC-$(CH_2)_7$-COOH)、癸二酸(HOOC-$(CH_2)_8$-COOH)及其组合,其中mol%是相对于二羧酸组分(DA)中二羧酸的总摩尔数。二胺组分(DA)包含选自由以下项组成的组的脂环族二胺:异佛尔酮二胺(“IPDA”);4,4’-亚甲基双(2-甲基环己胺)(“MACM”);4,4’-亚甲基-双-环己胺(“PACM”);1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)、双(氨基甲基)降莰烷(“BAMN”)、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺、2-甲基环己烷-1,3-二胺、1,8-二氨基-对薄荷烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷(“PACP”)、4,4’-甲烷二基双(2,6-二甲基环己胺)及其两种或更多种的任何组合;其中mol%是相对于该二胺组分(DA)中二胺的总摩尔数。聚酰胺(PA)具有如根据ASTM D3418测量的160℃至260℃、优选160℃至220℃的玻璃化转变温度(“Tg”)。反应混合物(RM)不含叔胺、内酰胺和氨基酸。另外,如果脂环族二羧酸是PACM,则PACM包含不超过30%的反式-反式比率。在一些实施例中,聚酰胺(PA)是透明的。

[0019] 在一些实施例中,脂环族二胺选自由IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC、BAMN及其两种或更多种的任何组合组成的组。在一些实施例中,二羧酸组分(DC)基本上由1,4-CHDA和直链羧酸组成。在一些实施例中,二胺组分(DA)基本上由脂环族二胺组成。在一些实施例中,脂环族二胺的浓度为至少80mol%。在一些实施例中,聚酰胺(PA)的生物基碳含量为至少20%。

[0020] 在另一方面,本发明涉及一种聚合物组合物(C),其包含聚酰胺(PA)和选自由以下项组成的组的组分:增强剂、增韧剂、增塑剂、着色剂、颜料、抗静电剂、染料、润滑剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、加工助剂、及其两种或更多种的任何组合。

[0021] 在一些实施例中,聚合物组合物(C)包含选自由玻璃纤维和碳纤维组成的组的增强剂。

[0022] 在一些实施例中,聚合物组合物(C)包含无卤阻燃剂。

[0023] 在另一方面,本发明涉及一种包含聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)的制品,其中该制品选自由以下项组成的组:缝合线、血液透析膜、血管导管、支架、导管球囊、伤口敷料、呼吸面罩和医用管材。

[0024] 在另一方面,本发明涉及一种包含聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)的制品,其中该制品是长丝或粉末。

[0025] 在另一方面,本发明涉及一种包含聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)的制品,其中该制品是移动电子装置部件。

[0026] 在另一方面,本发明涉及一种包含聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)的制品,其中该制品是汽车部件。

[0027] 在另一方面,本发明涉及一种包含聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)的制品,其中该制品是炊具部件。

具体实施方式

[0028] 本文中描述的是无定形的脂肪族聚酰胺(PA),其由包含二羧酸组分(DC)和二胺组分(DA)的反应混合物(RM)中的单体的缩聚形成。二羧酸组分(DC)包含25mol%至80mol%的1,4-环己烷二羧酸(“1,4-CHDA”)和20mol%至75mol%的选自壬二酸、癸二酸或其组合的直链脂肪族二羧酸。二胺组分(DA)包含选自由以下项组成的组的脂环族二胺:异佛尔酮二胺(“IPDA”);4,4’-亚甲基双(2-甲基环己胺)(“MACM”);4,4’-亚甲基-双-环己胺(“PACM”);1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)、双(氨基甲基)降莰烷(“BAMN”)及其两种或更多种的任何组合。出人意料地发现,聚酰胺(PA)虽然是生物基的(至少部分由于直链脂肪族二羧酸),但相对于业内已知的无定形的聚酰胺,具有优异的光学透明度、改善的UV稳定性和理想的高Tg,这些业内已知的无定形的聚酰胺由脂环族二胺、芳香族二酸和含有至少12个碳原子的脂肪族直链长链二酸制备。如本文所使用的,术语脂肪族还包括提及脂环族,除非另外明确指出。

[0029] 聚酰胺(PA)具有相对高的玻璃化转变温度(“Tg”),使得它们可以理想地并入聚酰胺(PA)暴露于高温的应用环境中,如下文更详细地描述。聚酰胺(PA)具有160℃至260℃的Tg。该相对高的Tg至少部分是由于二羧酸组分(DC)中的环状脂肪族二羧酸,以及反应混合物(RM)中缺乏氨基酸和内酰胺。相对于直链脂肪族二羧酸,它不仅为聚酰胺(PA)提供生物基含量,而且还缓解在潮湿气氛中调节之前和/或之后Tg的降低。也就是说,相对于其中二羧酸组分(DC)含有具有9个或10个碳原子的直链脂肪族二羧酸的相应反应混合物(RM),当直链脂肪族二羧酸具有小于9个碳原子或大于10个碳原子时,在潮湿气氛中调节之前和/或之后所得聚酰胺的Tg降低。类似地,包含由包括氨基酸、内酰胺如己内酰胺或叔胺的反应混合物缩聚形成的重复单元的聚酰胺相对于由不含此类单体的反应混合物(RM)形成的类似聚酰胺通常具有增加的吸湿性。因此,当存在于暴露于周围环境的应用环境中时,增加的吸湿性会导致Tg降低。因此,反应混合物(RM)不含氨基酸、内酰胺和叔胺。如本文所使用的且除非另外明确说明,否则“不含”意指相对于反应混合物(RM)中进行缩聚以形成聚酰胺(PA)的组分--二羧酸组分(DC)或二胺组分(视情况而定)--的总摩尔数,指定单体的浓度小于5mol%、小于3mol%、小于2mol%、小于1mol%、小于0.5mol%或小于0.1mol%。例如,不含

内酰胺意指内酰胺的浓度相对于反应混合物(RM)中单体的总摩尔数在上述范围内。作为另一个实例,不含指定的二羧酸意指指定的二羧酸的浓度相对于二羧酸组分(DC)中的二羧酸的总摩尔数在上面给出的范围内。作为又另一个实例,不含指定的二胺意指指定的二胺的浓度相对于二胺组分(DA)中的二胺的总摩尔数在上面给出的范围内。

[0030] 壬二酸和癸二酸赋予聚酰胺(PA)显著的生物基含量。具体地,壬二酸可以由油酸的臭氧分解产生,油酸是存在于动物和植物脂肪和油中的天然存在的脂肪酸。癸二酸也由生物来源生产。具体地,癸二酸是由蓖麻油生产的。因此,聚酰胺(PA)不仅具有显著的生物基含量,而且该生物基含量另外促进聚酰胺(PA)中的Tg升高,如上面详细描述的。生物基含量(本文也称为生物基碳含量)可以如实例中那样计算。在一些实施例中,聚酰胺(PA)具有至少15%或至少20%的生物基碳含量。

[0031] 由于特性的组合,尤其是因为它们是无定形和透明的(例如具有高光学透明度),聚酰胺(PA)适用于这些应用,如炊具窗户或容器,这些应用需要良好的耐热水/蒸汽性,同时能够透过其看到成分。

[0032] 本发明的聚酰胺(PA)是脂肪族的(特别是脂环族的),这对于确保抗UV性和限制副反应(如支化)特别重要。即,反应混合物(RM)不含缩聚以形成聚酰胺(PA)中的重复单元的芳香族单体(含有芳基的单体)。即,相对于缩聚以形成聚酰胺(PA)的反应混合物(RM)中的单体总数,缩聚以形成聚酰胺(PA)中的重复单元的芳香族单体的浓度小于5mol%、小于2mol%、小于1mol%或小于0.5mol%。在一些此类实施例中,在相应二羧酸组分(DC)和二胺组分(DA)中芳香族二羧酸单体的浓度和芳香族二胺单体的浓度分别为小于5mol%、小于2mol%、小于1mol%或小于0.5mol%。

[0033] 根据实施例,聚酰胺(PA)的重复单元基本上不含任何芳香族部分(例如芳环或苯环),更具体地不包含任何芳香族部分。

[0034] 在一些实施例中,反应混合物(RM)基本上由以下项组成或由以下项组成:二羧酸组分(DC)和二胺(DA)组分,如上所述。在此类实施例中,相对于反应混合物(RM)中缩聚以形成聚酰胺(PA)的单体的总摩尔数,反应混合物(RM)中二羧酸和二胺的总浓度为至少95mol%、至少97mol%、至少98mol%、至少99mol%或至少99.5mol%。

[0035] 在本申请中,即使是关于具体实施例描述的任何描述可适用于本披露的其他实施例并且可与其互换。当将要素或组分说成是包含在和/或选自所列举要素或组分的清单中时,应理解的是在本文明确考虑到的相关实施例中,该要素或组分还可以是这些列举出的独立要素或组分中的任何一种,或者还可以选自由所明确列举出的要素或组分中的任何两种或更多种组成的组;在要素或组分的清单中列举的任何要素或组分都可以从这个清单中省去;并且本文通过端点对数值范围的任何列举都包含在所列举范围内包含的所有数字以及该范围的端点和等效物。

[0036] 二羧酸组分(DC)

[0037] 二羧酸组分(DC)包含反应混合物(RM)中的所有二羧酸,包含25mol%至80mol%的1,4-CHDA和20mol%至75mol%的选自壬二酸、癸二酸或其组合的直链脂肪族二羧酸。当提及二羧酸组分的浓度时,应理解,除非另外明确指出,否则浓度是相对于二羧酸组分(DC)中的所有二羧酸的总摩尔数。

[0038] 1,4-CHDA的浓度

[0039] 在一些实施例中,1,4-CHDA的浓度为25mol％至80mol％、或30mol％至80mol％。在一些实施例中,1,4-CHDA的浓度为25mol％至75mol％、或30mol％至75mol％。在一些实施例中,1,4-CHDA的浓度为25mol％至60mol％、或30mol％至60mol％。在一些实施例中,1,4-CHDA的浓度为25.0mol％至65.0mol％。

[0040] 在一些实施例中,1,4-CHDA的浓度为45.0mol％至65.0mol％。在此浓度范围内,Tg可以为至少185℃或甚至至少195℃。1.4-CHDA的浓度可以是如权利要求17中所定义的。

[0041] 技术人员理解,对于1,4-CHDA给出的这些浓度也对应于聚酰胺(PA)中重复单元R_{PA1}的比例。因此,聚酰胺(PA)中重复单元R_{PA1}的比例可以是如权利要求18中所定义的。

[0042] 直链脂肪族二羧酸的浓度

[0043] 在一些实施例中,直链脂肪族二羧酸的浓度为20mol％至75mol％、或30mol％至75mol％。在一些实施例中,直链脂肪族二羧酸的浓度为25mol％至60mol％、或30mol％至60mol％。在一些实施例中,直链脂肪族二羧酸的浓度为35.0mol％至75.0mol％。本领域普通技术人员将认识到在明确说明的范围内的另外的直链脂肪族二羧酸的浓度范围被考虑并且在本披露的范围内。

[0044] 技术人员理解,用于直链脂肪族二羧酸的这些浓度也对应于聚酰胺(PA)中重复单元R_{PA2}的比例。

[0045] 在一些实施例中,二羧酸组分(DC)基本上由以下项组成或由以下项组成:1,4-CHDA和直链脂肪族二羧酸。在此类实施例中,1,4-CHDA和直链脂肪族二羧酸的总浓度为至少95mol％、至少97mol％、至少98mol％、至少99mol％或至少99.5mol％。

[0046] 因此,本发明更具体地涉及一种聚酰胺(PA),其重复单元基本上由重复单元R_{PA1}和R_{PA2}组成或由其组成。

[0047] 二胺组分(DA)

[0048] 二胺组分(DA)包含反应混合物(RM)中的所有二胺,包括选自由以下项组成的组的脂环族二胺:IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC、BAMN、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺、2-甲基环己烷-1,3-二胺、1,8-二氨基-对薄荷烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷(“PACP”)、4,4’-甲烷二基双(2,6-二甲基环己胺)及其两种或更多种的任何组合。优选地,脂环族二胺选自由IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC、BAMN及其两种或更多种的任何组合组成的组。最优选地,脂环族二胺选自由IPDA、MACM、PACM或两种或更多种的任何组合组成的组。

[0049] 根据优选实施例(E),二胺组分(DA)包含IPDA。根据该优选实施例(E),二胺是IPDA或IPDA与至少一种选自由MACM、PACM、1,3-BAC和BAMN组成的组的二胺的组合或IPDA与至少一种选自由MACM和PACM组成的组的二胺的组合。甚至更具体地,二胺是IPDA或IPDA与MACM的组合或IPDA、MACM和PACM的组合。根据该实施例(E),摩尔比IPDA/反应混合物(RM)中除IPDA之外的二胺可以优选地在50/50与100/0之间。对于该优选实施例(E),聚酰胺表现出良好的特性组合。

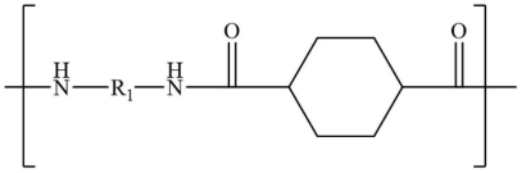
[0050] 如上所述,聚酰胺(PA)是无定形的。因此,当二胺组分(DA)中的脂环族二胺为PACM时,如通过气相色谱法测量的,反式-反式异构体比率小于异构体总含量(包括顺式-顺式、反式-反式、顺式-反式)的30mol％。当反式-反式异构体比率为30mol％或更大时,所得聚酰胺通常是半结晶的。对于构成PACM分子的两个环己烷环而言,反式-反式异构体对应于其中

环己烷取代基(即-NH_2和-CH_2-)位于环己烷环的相对面上的立体异构体。

[0051] 在一些实施例中,脂环族二胺的浓度是至少75mol%、至少80mol%、至少85mol%、至少90mol%、至少95mol%或至少99mol%。在一些实施例中,二胺组分(DA)基本上由脂环族二胺组成。在此类实施例中,脂环族二胺的浓度是至少95mol%、至少97mol%、至少98mol%、至少99mol%或至少99.5mol%。当提及二胺的浓度时,应理解,除非另外明确指出,否则浓度是相对于二胺组分(DA)中的所有二胺的总摩尔数。

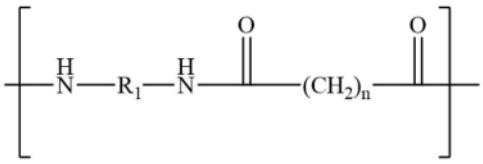
[0052] 本发明的聚酰胺(PA)

[0053] 聚酰胺(PA)由二胺组分和二羧酸组分中的单体的缩聚形成,如上所述。聚酰胺(PA)包括或包含重复单元R_{PA1}和R_{PA2},其分别由下式表示:



(1) 和

[0054]



, (2)

[0055] 其中R_1为二胺的二价基团,其选自由IPDA、MACM、PACM、1,3-BAC和BAMN组成的组,并且n是7或8。为了清楚起见,二胺的二价基团是通过除去指定二胺的两个胺而形成的二价基团。另外,当二羧酸组分(DC)包含壬二酸时,n为7,并且当二羧酸组分(DC)包含癸二酸时,n为8。

[0056] 如先前所提及的,脂肪族二羧酸选自由壬二酸(HOOC-$(CH_2)_7$-COOH)、癸二酸(HOOC-$(CH_2)_8$-COOH)及其组合组成的组。因此,在上式中,n可以是7。n也可以是8。聚酰胺(PA)还可能含有n=7的重复单元和n=8的重复单元。

[0057] 根据优选实施例(E),重复单元R_{PA1}和R_{PA2}包含IPDA的二价基团。根据该优选实施例(E),R1为IPDA或IPDA与至少一种选自由MACM、PACM、1,3-BAC和BAMN组成的组的二胺的组合或IPDA与至少一种选自由MACM和PACM组成的组的二胺的组合的二价基团。甚至更具体地,R1为IPDA或IPDA与MACM的组合或IPDA、MACM和PACM的组合的二价基团。根据实施例(E),摩尔比IPDA的二价基团/除IPDA之外的二胺的二价基团可优选地在50/50与100/0之间。

[0058] 在一些实施例中,聚酰胺(PA)中的重复单元R_{PA1}和R_{PA2}的总浓度是至少50mol%、至少60mol%、至少70mol%、至少80mol%、至少90mol%、至少95mol%、至少97mol%、至少98mol%、至少99mol%或至少99.5mol%。当提及重复单元的mol%时,应理解,除非另外明确指出,否则浓度是相对于指示聚合物中重复单元的总数。本发明还更具体地涉及一种聚酰胺(PA),其重复单元基本上由重复单元R_{PA1}和R_{PA2}组成或由其组成。

[0059] 在一些实施例中,重复单元R_{PA1}与R_{PA2}的数目之比为2.3至0.4。

[0060] 如上详细解释的,聚酰胺(PA)具有相对高的Tg。更具体地,聚酰胺(PA)具有160℃至260℃、优选160℃至220℃的Tg。Tg可以是至少185℃、甚至至少195℃。Tg可以根据ASTM D3418测量。Tg可以通过DSC(差示扫描量热法)测量,尤其是通过40℃与320℃之间的DSC测

量。可以使用实验部分中披露的方法。该方法包括在40℃与320℃之间通过DSC评估Tg,其中在第一次加热升温、第一次冷却和第二次加热(全部以10℃/min)之后,在第三次加热(40℃/min)时测量Tg。

[0061] 另外,如上所解释的,聚酰胺(PA)是无定形的。如本文所使用的,无定形的聚酰胺具有小于5焦耳/克(“J/g”)、优选小于3J/g、更优选小于2J/g、最优选小于1J/g的熔解热(“ΔH_f”)。ΔH_f可以根据ASTM D3418使用20℃/分钟的加热速率测量。

[0062] 在一些实施例中,聚酰胺(PA)具有范围为1,000g/mol至40,000g/mol,例如2,000g/mol至35,000g/mol、4,000至30,000g/mol、或5,000g/mol至20,000g/mol的数均分子量(“Mn”)。数均分子量Mn可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用ASTM D5296用PMMA标准物来确定。

[0063] 聚酰胺(PA)的制备方法

[0064] 本文所描述的聚酰胺(PA)可以通过任何适用于合成聚酰胺和聚苯二甲酰胺的常规方法来制备。用于制备聚酰胺(PA)的常规途径是缩聚。这涉及在至少高于Tg+50℃的温度T*下加热反应混合物(RM)。

[0065] 优选地,通过使单体在小于30wt.%(优选小于20wt.%、甚至更优选小于10wt.%)的水的存在下、在最高达至少Tg+50℃的温度T*下反应(通过加热)来制备本发明的聚酰胺(PA),其中wt.%是相对于反应混合物的总重量。

[0066] T*优选是至少250℃、甚至至少275℃。

[0067] 缩聚有利地在充分搅拌的容器(如搅拌反应器、挤出机或捏合机)中进行。缩聚优选地在搅拌反应器中进行。该容器还有利地配备有除去反应的挥发性产物的装置。随着反应混合物的粘度随时间增加,搅拌器适合于在聚合开始时和当缩聚转化几乎完成时向反应混合物提供充分的搅拌。

[0068] 实例1中披露的条件可以方便地用于制备本发明的聚酰胺。

[0069] 在一些实施例中,反应混合物中的二胺的总摩尔数与反应混合物中的二羧酸的总摩尔数是基本上等摩尔的。如本文所使用的,基本上等摩尔表示指示摩尔数的±15%的值。例如,在反应混合物中的二胺和二羧酸浓度的情况下,反应混合物中的二胺的总摩尔数是反应混合物中的二羧酸的总摩尔数的±15%。聚酰胺(PA)可以含有链限制剂,其是能够与胺或羧酸部分反应的单官能分子,并且用于控制聚酰胺(PA)的分子量。例如,链限制剂(其被添加到反应混合物中)可以是乙酸、丙酸、苯甲酸和/或苄胺。

[0070] 还可以方便地使用催化剂。催化剂的实例是亚磷酸、正磷酸、偏磷酸、碱金属次磷酸盐如次磷酸钠、以及苯基次膦酸。还可以使用稳定剂,如亚磷酸盐。

[0071] 聚合物组合物(C)

[0072] 聚合物组合物(C)包含本发明的聚酰胺(PA)。聚酰胺(PA)可以以基于聚合物组合物(C)的总重量大于30wt.%、大于35wt.%、大于40wt.%或大于45wt.%的总量存在于组合物(C)中。该量可以大于50.0wt.%或甚至大于60.0wt.%。

[0073] 聚酰胺(PA)可以以基于聚合物组合物(C)的总重量小于99.95wt.%、小于99wt.%、小于95wt.%、小于90wt.%、小于80wt.%、小于70wt.%或小于60wt.%的总量存在于组合物(C)中。聚酰胺(PA)可以例如以基于聚合物组合物(C)的总重量范围在35与70wt.%之间、例如在40与55wt.%之间的量存在于组合物(C)中。

[0074] 组合物(C)还可以包含选自由以下项组成的组的组分:增强剂、增韧剂、增塑剂、着色剂、颜料、抗静电剂、染料、润滑剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、加工助剂、及其两种或更多种的任何组合。

[0075] 可以将大量选定的增强剂(还称为增强纤维或增强填料)添加到根据本发明的组合物中。它们可以选自纤维状增强剂和微粒状增强剂。纤维状增强填料在本文中被认为是具有长度、宽度和厚度的材料,其中平均长度显著地大于宽度和厚度二者。总体上,此种材料具有至少5、至少10、至少20或至少50的长径比(aspect ratio)(定义为长度与宽度和厚度中最大者之间的平均比率)。在一些实施例中,增强纤维(例如玻璃纤维或碳纤维)具有3mm至50mm的平均长度。在一些此类实施例中,增强纤维具有3mm至10mm、3mm至8mm、3mm至6mm、或3mm至5mm的平均长度。在替代实施例中,增强纤维具有10mm至50mm、10mm至45mm、10mm至35mm、10mm至30mm、10mm至25mm或15mm至25mm的平均长度。增强纤维的平均长度可以取为在结合到聚合物组合物(C)中之前的增强纤维的平均长度或可以取为在聚合物组合物(C)中的增强纤维的平均长度。

[0076] 增强填料可以选自矿物填料(如滑石、云母、高岭土、碳酸钙、硅酸钙、碳酸镁)、玻璃纤维、碳纤维、合成聚合物纤维、芳纶纤维、铝纤维、钛纤维、镁纤维、碳化硼纤维、岩棉纤维、钢纤维和硅灰石。

[0077] 在纤维状填料之中,玻璃纤维是优选的;它们包括短切原丝A-、E-、C-、D-、S-和R-玻璃纤维,如在John Murphy[约翰墨菲]的Additives for Plastics Handbook[塑料添加剂手册],第2版的第5.2.3章第43-48页中描述的。优选地,填料选自纤维状填料。它更优选地是能够经受高温应用的增强纤维。

[0078] 增强剂可以以基于聚合物组合物(C)的总重量大于15wt.%、按重量计大于20wt.%、大于25wt.%或大于30wt.%的总量存在于组合物(C)中。增强剂可以以基于聚合物组合物(C)的总重量小于65wt.%、小于60wt.%、小于55wt.%或小于50wt.%的总量存在于组合物(C)中。

[0079] 增强填料可以例如以基于聚合物组合物(C)的总重量范围在20与60wt.%之间、例如在30与50wt.%之间的量存在于组合物(C)中。

[0080] 组合物(C)还可以包含增韧剂。增韧剂通常表现出低Tg,其中Tg例如低于室温、低于0℃或甚至低于-25℃。由于其低的Tg,增韧剂在室温下典型地是弹性体的。增韧剂可以是官能化的聚合物骨架。

[0081] 增韧剂的聚合物骨架可以选自弹性体骨架,这些弹性体骨架包括聚乙烯及其共聚物,例如,乙烯-丁烯;乙烯-辛烯;聚丙烯及其共聚物;聚丁烯;聚异戊二烯;乙烯-丙烯-橡胶(EPR);乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM);乙烯-丙烯酸酯橡胶;丁二烯-丙烯腈橡胶、乙烯-丙烯酸(EAA)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA);丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶(ABS)、嵌段共聚物苯乙烯乙烯丁二烯苯乙烯(SEBS);嵌段共聚物苯乙烯丁二烯苯乙烯(SBS);甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)型的核-壳弹性体,或以上中的一种或多种的混合物。

[0082] 当增韧剂被官能化时,骨架的官能化可以由包含官能化的单体的共聚产生,或由用另一种组分接枝聚合物骨架产生。

[0083] 官能化的增韧剂的具体实例值得注意地是乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物,乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物;乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯

的共聚物;乙烯-马来酸酐共聚物;接枝有马来酸酐的EPR;接枝有马来酸酐的苯乙烯共聚物;接枝有马来酸酐的SEBS共聚物;接枝有马来酸酐的苯乙烯-丙烯腈共聚物;接枝有马来酸酐的ABS共聚物。

[0084] 增韧剂可以以基于组合物(C)的总重量大于1wt.%、大于2wt.%或大于3wt.%的总量存在于组合物(C)中。增韧剂可以以基于聚合物组合物(C)的总重量小于30wt.%、小于20wt.%、小于15wt.%或小于10wt.%的总量存在于组合物(C)中。

[0085] 聚合物组合物(C)还可以包含本领域常用的其他常规添加剂,包括增塑剂、着色剂、颜料(例如黑色颜料,如炭黑和苯胺黑)、抗静电剂、染料、润滑剂(例如线性低密度聚乙烯、硬脂酸钙或硬脂酸镁或褐煤酸钠)、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂(例如无卤阻燃剂)、成核剂以及抗氧化剂。无卤阻燃剂的实例包括但不限于次膦酸铝盐。

[0086] 组合物(C)可以包括至少一种无卤阻燃剂,尤其是磷基阻燃剂。磷基阻燃剂可选自由金属烷基次膦酸盐组成的组。金属烷基次膦酸盐的实例是二乙基次膦酸铝,例如,来自Clariant(科莱恩公司)以商品名Exolit®已知的产品。下面披露了确保良好阻燃性水平的磷基阻燃剂的另一个实例:

[0087] 

[0088] 聚合物组合物(C)还可以包含一种或多种其他聚合物,优选不同于本发明的聚酰胺(PA)的聚酰胺。可以值得注意地提及半结晶或无定形的聚酰胺,如脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺,以及更一般地,通过在芳香族或脂肪族饱和二酸与脂肪族饱和的或芳香族伯二胺、内酰胺、氨基酸或这些不同单体的混合物之间的缩聚而获得的聚酰胺。

[0089] 聚合物组合物(C)的制备

[0090] 本发明进一步涉及一种制备如上详述的组合物(C)的方法,所述方法包括熔融共混聚酰胺(PA)和具体组分,例如填料、增韧剂、稳定剂以及任何其他可选的添加剂。

[0091] 在本发明的上下文中,可以使用任何熔融共混方法以混合聚合物成分和非聚合物成分。例如,可以将聚合物成分和非聚合物成分进料到熔融混合器(如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、搅拌器、单螺杆或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机)中,并且该添加步骤可以是将所有成分一次添加或分批逐步添加。当分批逐步添加聚合物成分和非聚合物成分时,首先添加这些聚合物成分和/或非聚合物成分的一部分,并且然后与随后添加的剩余聚合物成分和非聚合物成分熔融混合直到获得充分混合的组合物。如果增强剂呈现出长的物理形状(例如,长纤维以及连续纤维),则可以使用拉伸挤出或拉挤来制备增强组合物。

[0092] 制品和应用

[0093] 本发明还涉及包含本发明的聚酰胺(PA)的制品和包含以上所述的共聚物组合物(C)的制品。这些制品可以理想地并入保健应用中,包括但不限于缝合线、血液透析膜、血管导管、支架(例如,用于韧带和肌腱修复)、导管球囊、伤口敷料、呼吸面罩(例如面罩组件)、和医用管材。

[0094] 这些制品还可以理想地并入炊具部件中,包括但不限于咖啡机部件、餐饮容器、真空容器和厨房用具。

[0095] 该制品尤其可用于移动电子产品、LED封装、油气部件、食品接触部件(包括但不限

于食品膜和外壳、婴儿奶瓶、饮用水瓶)、电气和电子部件(包括但不限于用于计算、数据系统和办公设备的电源装置部件以及表面安装技术兼容的连接器和触点)、医疗设备部件(包括但不限于用于助听器和耳机的部件、用于防护面罩的观察窗)、消费类部件(家用电器、用于处方眼镜和太阳镜的光学眼镜架、安全眼镜框架、防晒镜片/眼镜镜片、化妆品包装、牙刷)、建筑部件(包括但不限于管道、连接器、歧管和阀门,用于冷却和加热系统;锅炉和仪表部件;气体系统管道和配件;和用于小型断路器、接触器、开关和插座的电气保护装置)、工业部件、管道部件(包括但不限于管道、阀门、配件、歧管、淋浴龙头和淋浴阀门)、汽车部件以及航空航天部件(包括但不限于内部客舱部件)。

[0096] 该制品例如可以是移动电子装置部件。如本文所使用的,“移动电子装置”是指旨在方便地被运输并且用于不同场所的电子装置。移动电子装置可以包括但不限于移动电话、个人数字助理(“PDA”)、笔记本电脑、平板电脑、可穿戴计算装置(例如,智能手表、智能眼镜等)、相机、便携式音频播放器、便携式收音机、全球定位系统接收器、以及便携式游戏机。

[0097] 移动电子装置部件可以例如包括无线电天线和组合物(C)。在这种情况下,无线电天线可以是WiFi天线或RFID天线。移动电子装置部件还可以是天线壳体。移动电子装置部件的另外实例包括但不限于微型扬声器、微型开关、微型接收器、连接器、相机模块、相机镜头保护器、后壳体、电池盖、底座和框架。

[0098] 在一些实施例中,移动电子装置部件是天线壳体。在一些此类实施例中,无线电天线的至少一部分布置在聚合物组合物(C)上。另外或可替代地,无线电天线的至少一部分可以从聚合物组合物(C)移开(例如,不接触)。在一些实施例中,装置部件可以是具有安装孔或其他紧固装置的安装部件,包括但不限于在其本身与移动电子装置的另一部件之间的卡扣配合连接器,该另一部件包括但不限于电路板、麦克风、扬声器、显示器、电池、盖、外壳、电气或电子连接器、铰链、无线电天线、开关或开关垫(switchpad)。在一些实施例中,移动电子装置可以是输入装置的至少一部分。

[0099] 油气部件的实例包括但不限于压缩机环、提升阀、备用密封环、电气连接器、迷宫密封件、电机端板、轴承、衬套、抽油杆导向器和井下管件。

[0100] 汽车部件的实例包括但不限于热管理系统中的部件(包括但不限于恒温器壳体、进水/出水阀门、水泵、水泵叶轮和加热器芯和端盖)、空气管理系统部件(包括但不限于涡轮增压器致动器、涡轮增压器旁通阀、涡轮增压器软管、EGR阀门、CAC壳体、废气再循环系统、电子控制节流阀以及热空气管道)、变速器部件和启动装置部件(包括但不限于双离合变速器、自动化手动变速器、连续可变变速器、自动变速器、扭矩转换器、双质量飞轮、动力输出装置、离合器缸、密封环、止推垫圈、止推轴承、滚针轴承和止回球)、汽车电子部件、汽车照明部件(包括但不限于电机端盖、传感器、ECU壳体、线轴和螺线管、连接器、电路保护/继电器、致动器壳体、Li离子电池系统和熔丝盒)、牵引电机和电力电子部件(包括但不限于电池组)、燃料和选择性催化还原(“SCR”)系统(包括但不限于SCR模块壳体和连接器、SCR模块壳体和连接器、燃料法兰、翻车安全阀、快速接头、过滤器壳体、燃料轨、燃料递送模块、燃料软管、燃料泵、燃料喷射器o形环和燃料软管)、流体系统部件(例如,燃料系统部件)(包括但不限于入口和出口阀门以及流体泵部件)、内部部件(例如,仪表盘部件、显示器部件和座椅部件)以及结构和轻量化部件(例如,齿轮和轴承、天窗、支架和底座、电气电池壳体、热管

理部件、制动系统元件以及泵和EGR系统)。

[0101] 聚酰胺(PA)、聚合物组合物(C)和由其制备的制品还可以在单层或多层制品中用作用于包装应用的气体阻隔材料。

[0102] 聚酰胺(PA)、聚合物组合物(C)和由其制备的制品还可以用于汽车应用,例如用于进气系统、冷却和加热系统、传动系统和燃料系统、梁和结构支撑件、托盘和盖板。

[0103] 制品可以由本发明的聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)通过任何适合于热塑性塑料的方法(例如挤出、注射模制、吹塑模制、旋转模制或压缩模制)来模制。聚酰胺(PA)和聚合物组合物(C)还可以用于包覆模制预成形的形状以构造混合结构。

[0104] 制品可以由本发明的聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)通过包括挤出材料(其例如呈长丝形式)的步骤、或包括激光烧结材料(其在这种情况下呈粉末形式)的步骤的方法来打印。

[0105] 本发明还涉及一种用于用增材制造系统制造三维(3D)物体的方法,其包括:

[0106] -提供包含本发明的聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)的零件材料,以及

[0107] -由该零件材料打印该三维物体的层。

[0108] 因此,聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)可以呈线或长丝的形式以用于3D打印过程,例如熔丝制造(也被称为熔融沉积成型(FDM))。

[0109] 聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)还可以呈粉末(例如基本上球形的粉末)形式以用于3D打印过程,例如选择性激光烧结(SLS)。

[0110] 聚酰胺(PA)或聚合物组合物(C)还可以理想地掺入具有连续玻璃纤维或碳纤维的热塑性复合材料(例如带)中。

[0111] 聚酰胺(PA)、组合物(C)和制品的用途

[0112] 本发明涉及上述聚酰胺(PA)、组合物(C)或制品用于制造如上所述的移动电子装置部件的用途。

[0113] 本发明还涉及上述聚酰胺(PA)或组合物(C)用于3D打印物体的用途。

[0114] 如果通过引用并入本文的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0115] 实验部分

[0116] 本发明的实例说明了聚酰胺的合成、热性能和机械性能。用于形成样品的原料在下面提供:

[0117] -IPDA(从奥德里奇公司(Aldrich)获得)

[0118] -1,4-CHDA(从奥德里奇公司获得)

[0119] -1,6-己二酸(从奥德里奇公司获得)(表1中的“C6”),也称为己二酸。

[0120] -1,10-癸二酸(从奥德里奇公司获得)(表1中的“C10”),也称为癸二酸。该单体具有10个生物基碳原子。

[0121] -1,9-壬二酸(从奥德里奇公司获得)(表1中的“C9”),也称为壬二酸。该单体具有9个生物基碳原子。

[0122] -1,12-十二烷二酸(从奥德里奇公司获得)

[0123] -1,15-十五烷二酸(从凯赛公司(Cathay)获得)(表1中的“C15”)。

[0124] -MACM(从奥德里奇公司获得)

[0125] -PACM(从阿克罗斯公司(Acros)获得)

[0126] 聚酰胺的合成

[0127] 该实例说明了聚酰胺的合成。每种反应混合物的样品参数在表1中提供。聚合物中的生物基碳含量定义为聚合物中生物基碳原子(来自生物基单体)的数目与聚合物中所有碳原子(来自生物基和非生物基单体)的比率。

[0128] 表1

[0129]

实例	二胺组分(mol%)	二羧酸组分(mol%)	无定形的(是/否)	Tg(℃)	生物基碳含量(%)	透明度(是/否)
E1	IPDA(100)	C10(70) CHDA(30)	是	170	36	是
E2	IPDA(100)	C10(40) CHDA(60)	是	204	21	是
CE1	IPDA(100)	CHDA(100)	是	242	0	是
CE2	IPDA(100)	C10(100)	是	131	53	是
E3	IPDA(50) MACM(50)	C10(50) CHDA(50)	是	196	23	是
E4	MACM(100)	C9(70) CHDA(30)	是	187	27	是

[0130]

CE3	MACM(100)	C9(100)	是	145	38	是
CE4	MACM(100)	CHDA(100)	否	N.M.	0	否
CE5	MACM(100)	CHDA(70) C6(30)	否	N.M.	0	否
CE6	MACM(100)	C12(70) CHDA(30)	是	176	0	是
CE7	MACM(100)	C15(70) CHDA(30)	是	162	0	是
E5	IPDA(50) MACM(25) PACM(25)	CHDA(50) C10(50)	是	188	24	是

[0131] 实例1:

[0132] 将105.7g(0.62mol)的IPDA、86.4g(0.43mol)的1,10-癸二酸、31.5g(0.18mol)的1,4-CHDA、4.1g的次磷酸钠一水合物的水溶液(5%wt、2mmol)和30g去离子水引入到配备有机械搅拌器的不锈钢高压釜中。用氮气吹扫高压釜,然后密封并将反应器中的温度逐渐升高至300℃。同时,压力增加并允许达到最大11巴,高于该压力则蒸馏掉多余的蒸气。然后释放压力并将高压釜置于真空(约100mbar)下持续20min。然后将所得聚合物作为线料排出并造粒。

[0133] 实例2、3、4、5和所有对比实例CE1、CE2、CE3、CE4、CE5、CE6和CE7使用与实例3相同

的程序制备,但使用表1中提供的适当的单体组合和摩尔浓度。

[0134] 热性能

[0135] 为了说明热性能,如上所述测量Tg。更具体地,对于每种样品,在40℃与320℃之间通过DSC测量评估Tg。在第一次加热升温、第一次冷却和第二次加热(全部以10℃/min)之后,在第三次加热(40℃/min)时测量Tg。Tg示于表1中。

[0136] E1和E2与CE1和CE2的比较说明,出人意料的是,由至少脂环族二胺(IPDA)、CHDA和C10二酸(1,10-癸二酸)的组合形成的聚酰胺导致Tg高于160℃,而同时具有至少20%的生物基碳含量。类似地,E4与CE3、CE4、CE5、CE6和CE7的比较出人意料地说明,由至少脂环族二胺(MACM)、CHDA和C9二酸(1,9-壬二酸)的组合形成的聚酰胺产生无定形且透明的聚酰胺,其Tg>160℃且生物基碳含量为至少20%。

[0137] 此外,E4和E5出人意料地说明,由至少脂环族二胺、CHDA和C10二酸(1,10-癸二酸)的组合形成的聚酰胺,所得聚酰胺是无定形且透明的聚合物,同时其Tg>180℃且生物基碳含量为至少20%。

[0138] 以上实施例旨在是说明性的而不是限制性的。另外的实施例在发明构思内。此外,尽管参考具体实施例描述了本发明,但是本领域技术人员将认识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行改变。任何通过引用对以上文件的并入是受限制的,使得没有并入与本文的明确披露内容相反的主题。