

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 69/18 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510064143.X

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100412107C

[22] 申请日 2005.3.2

[21] 申请号 200510064143.X

[30] 优先权

[32] 2004.3.2 [33] FR [31] 04/02125

[73] 专利权人 阿肯马公司

地址 法国皮托

[72] 发明人 K·卢瓦延 H·森夫

F·-X·保利

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

具有高熔点的聚酰胺 12 粉末的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及通过月桂基内酰胺在所述内酰胺溶剂中的溶液的阴离子聚合反应来制备聚酰胺 12 粉末的方法，该聚酰胺 12 粉末不溶于这种溶剂，所述的聚合反应在下述条件下进行：在催化剂和活化剂存在下；在细粒有机或无机填料存在下，这种填料的比例低于或等于 1.5g/每 1000g 月桂基内酰胺；以及在式 $R1-NH-CO-R2$ 的酰胺存在下，式中 R1 可以用 $R3-CO-NH-$ 或 $R3-O-$ 基替换，式中 R1、R2 和 R3 代表芳基、烷基或环烷基，这种化合物的比例是 0.001 - 0.030 摩尔/每 1000g 月桂基内酰胺。本发明还涉及这种粉末的应用与使用这种粉末生产物品的方法。

1、通过月桂基内酰胺在所述内酰胺的溶剂中的溶液的阴离子聚合反应制备聚酰胺 12 粉末的方法，该聚酰胺 12 粉末不溶于这种溶剂，所述的聚合反应在下述条件下进行：

- 在催化剂和活化剂存在下，
- 在尺寸为 0.01-30 μm 的有机或无机填料存在下，这种填料的比例低于或等于 1.5g/每 1000g 月桂基内酰胺，以及

• 在式 R1-NH-CO-R2 的酰胺存在下，式中 R1 可以用 R3-CO-NH- 或 R3-O- 基替换，式中 R1、R2 和 R3 代表芳基、烷基或环烷基，这种酰胺化合物的比例是 0.001-0.030 摩尔/每 1000g 月桂基内酰胺。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的细粒有机或无机填料是二氧化硅。

3、根据上述权利要求中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的细粒有机或无机填料的比例是 0.05-1.5g/每 1000g 月桂基内酰胺。

4、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的细粒有机或无机填料的比例是 0.2-1.5g/每 1000g 月桂基内酰胺。

5、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的细粒有机或无机填料的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-1.3g。

6、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的细粒有机或无机填料的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-0.9g。

7、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的酰胺选自亚乙基双硬脂酰胺和亚乙基双油酰胺。

8、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的酰胺的比例是 0.002-0.022 摩尔/每 1000g 月桂基内酰胺。

9、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中所述的酰胺的比例是 0.005-0.020 摩尔/每 1000g 月桂基内酰胺。

10、根据权利要求 1 或 2 中任意一项权利要求所述的方法，其中在溶剂处于内酰胺饱和状态的温度下引发该聚合反应。

11、根据权利要求1或2中任意一项权利要求所述的方法，其特征在于在着色颜料、 TiO_2 、玻璃纤维、碳纤维、纳米填料、纳米粘土、碳纳米管、吸收红外光的颜料、炭黑、无机填料或防火添加剂的存在下进行所述的聚合反应。

12. 能够通过权利要求1-11中任意一项的方法得到的聚酰胺12粉末，其特征在于它的熔化温度是 180°C 至 184°C ，第一次加热的熔化焓是 $114\pm 4\text{J/g}$ ，它的结晶温度是 $135\pm 1^\circ\text{C}$ 。

13. 根据权利要求12的聚酰胺12粉末，其特征在于它的熔化温度是 $183^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 。

14 根据权利要求12或13的聚酰胺12粉末，其特征在于粉末颗粒的平均尺寸为 $25\text{-}60\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求12的聚酰胺12粉末，它能够被循环很多次而不改变其性能。

16. 通过由辐射引起的熔化使权利要求12-15中任意一项的聚酰胺12粉末附聚的方法。

17. 权利要求16所述的方法，其中所述的辐射是激光束、红外线或紫外线。

18. 根据权利要求16或17的附聚方法，其特征在于没有附聚的粉末可以被再用于下一次操作中。

19. 根据权利要求12-15中任意一项所述的粉末在生产物品中的应用。

20. 根据权利要求12-15中任意一项所述的粉末在通过由辐射引起的熔化使所述的粉末附聚而生产物品中的应用。

21. 权利要求20所述的应用，其中所述的辐射是激光束、红外线或紫外线。

22. 通过权利要求1-11中任意一项的方法得到的聚酰胺12粉末的组合物。

23. 根据权利要求22的组合物，其特征在于所述的组合物包含碳纳米管。

具有高熔点的聚酰胺 12 粉末的制备方法

本发明涉及一种具有高熔点的聚酰胺 12 粉末的制备方法。涉及使用月桂基内酰胺作为原料的阴离子型合成方法。所得到的这些粉末的直径是 15-100 μm ，熔化温度至少是 180 $^{\circ}\text{C}$ 。这些聚酰胺 12 粉末在许多应用中，特别是在采用辐射，例如像激光束(激光烧结)、红外光辐射或紫外光辐射(紫外光固化)熔化的聚酰胺粉末附聚技术中都是有用的。

采用激光束的聚酰胺粉末附聚技术用于生产三维物品，例如原型和模型。在保持水平的板上放一层很薄的聚酰胺粉末，将该板置于温度处在聚酰胺粉末的结晶温度 T_c 至熔化温度 T_f 之间的加热容器中。这种激光可按照相应于物品的几何形状，例如使用能记录物品形状并获得断面形式的形状的计算机，使在粉末层不同点的粉末微粒附聚。然后，将水平板减小到相应于粉末层厚度的值(例如为 0.05-2 毫米，一般地为约 0.1 毫米)，再放一层新的粉末，这种激光可按照相应于这个新的物品断面几何形状而使粉末微粒附聚，以此类推。重复这个步骤直到生产出整个物品。得到一个其内有物品的粉末块。因此没有附聚的这些部分仍是粉末状态。然后，缓慢冷却整个物品，该物品在其温度降低结晶温度 T_c 以下时固化。在完全冷却后，将物品与粉末分离，粉末可再用于其它的操作。

建议这种粉末的 T_f-T_c 差尽可能大些，以便避免在生产时出现变形(或蜷曲)现象。事实上，在时间 t_0 ，在激光束作用后不久，试样的温度高于粉末的结晶温度(T_c)，而加入较冷的新粉末层会快速地使这个温度降低到低于 T_c ，于是引起变形。

另外，为了使生产零件具有非常确定的几何形状，要求熔化焓(ΔH_f)尽可能高。事实上，如果这个零件太小，激光提供的能量会足以通过热传导使靠近结构壁的这些粉末微粒烧结，于是零件的几何形状精度就不再会令人满意。

很清楚的是，无论引起熔化的辐射怎样，但对于在激光束下对聚酰胺粉末附聚作用所作的所有这些解释都是颇有价值的。

专利 US 6 245 281 描述了在使用激光束的粉末附聚工艺中聚酰胺 12(PA12)粉末的应用。这些粉末的 T_f 为 185-189 $^{\circ}\text{C}$ ， T_c 为 138-143 $^{\circ}\text{C}$ ， ΔH_f 为 112 $\pm$ 17J/g。

这些粉末是根据专利 DE 2906647(=US 4 334 056)描述的方法生产的。在后一情况下, 首先生产 PA12, 再将其溶于 130-150°C 的乙醇中, 然后在搅拌下缓慢冷却到 125°C 以下。PA12 以粉末形式沉淀。

专利 EP 192 515 描述了在搅拌的反应器中, 在溶剂中, 在 N,N'-亚烷基双酰胺和有机或无机填料(例如二氧化硅粉末)存在下进行的内酰胺阴离子聚合反应。二氧化硅的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 1.7-17g。反应温度是 100-120°C。采用倾析法从反应器底部回收聚酰胺 12 粉末。得到的聚酰胺 12 粉末的熔化温度是 177±1°C。这个温度对于采用上述附聚方法生产物品的应用是不够的。

现在发现, 当将有机或无机填料的比例调整到低于或等于每 1000g 月桂基内酰胺 1.5g, 式 R1-NH-CO-R2 的酰胺(优选地, 酰胺是 N,N'-亚烷基双酰胺)的量低于每 1000g 月桂基内酰胺 0.030 摩尔时, 式中 R1 可以用 R3-CO-NH-或 R3-O-基替代, 式中 R1、R2 和 R3 代表芳基、烷基或环烷基, 得到的聚酰胺 12 粉末的熔化温度至少是 180°C。有利地, 有机或无机填料的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.05-1.5g。优选地, 其比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.2-1.5g, 甚至更有利地是每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-1.3g。甚至更优选地是每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-0.9g。

在溶剂处于内酰胺饱和状态的温度下引发该聚合反应也是有利的。

本发明还涉及通过月桂基内酰胺在所述内酰胺溶剂中的溶液的阴离子型聚合反应来制备聚酰胺 12 粉末的方法, 该聚酰胺 12 粉末不溶于这种溶剂, 所述的聚合反应在下述条件下进行:

- 在催化剂和活化剂存在下,
- 在细粒有机或无机填料存在下, 这种填料的比例低于或等于每 1000g 月桂基内酰胺 1.5g, 以及
- 在式 R1-NH-CO-R2 酰胺存在下, 式中 R1 可以用 R3-CO-NH-或 R3-O-基取代, 式中 R1、R2 和 R3 代表芳基、烷基或环烷基, 这种化合物的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.001-0.030 摩尔。

根据一种实施方式, 细粒有机或无机填料是二氧化硅。

根据一种实施方式, 细粒有机或无机填料的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.05-1.5g。它还可以是每 1000g 月桂基内酰胺 0.2-1.5g, 甚至每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-1.3g, 甚至更是每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-0.9g。

根据一种实施方式, 这种酰胺选自亚乙基双硬脂酰胺(EBS)和亚乙基双油酰胺(EBO)。

根据一种实施方式, 酰胺的比例是每 1000g 月桂基内酰胺 0.002-0.022 摩尔, 甚至每 1000g 月桂基内酰胺 0.005-0.020 摩尔。

根据一种实施方式, 在溶剂处于内酰胺饱和状态的温度下引发该聚合反应。

根据一种实施方式, 在着色颜料、 TiO_2 、玻璃纤维、碳纤维、纳米填料、纳米粘土、碳纳米管、吸收红外光的颜料、炭黑、无机填料或防火添加剂的存在下进行该聚合反应。

本发明还涉及通过采用辐射熔化的粉末附聚作用, 来生产聚酰胺 12 物品的方法, 这些粉末是根据前面描述的方法制得的。

本发明还涉及采用前面描述的用于生产物品的制备方法所制得 PA12 粉末的应用。

聚酰胺 12 粉末的熔化温度至少是 180°C , 有利地是 $183\pm 1^\circ\text{C}$ (采用 DSC 测量的第一次加热温度, DSC 为差示扫描量热法的缩写, 根据标准 ISO11357, 以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 进行)。熔化焓(第一次加热)约为 $114\pm 4\text{J/g}$ 。结晶温度约为 $135\pm 1^\circ\text{C}$ 。这些粉末微粒的平均尺寸是 $15\text{-}100\ \mu\text{m}$, 有利地是 $25\text{-}60\ \mu\text{m}$ 。

这种方法可以使用搅拌反应器进行, 该反应器配备了用加热套或盘管加热的设备、抽空系统(例如底部阀)和用于干燥氮气吹扫的反应物加料设备。可以连续或间歇(批量)地操作。

这种方法有许多优点。无须再处理或溶解/沉淀的补充步骤便可直接得到这种粉末。通过这些方法参数可以调节粉末微粒的尺寸, 窄的粒度分布使得有可能在使用这种粉末时不出现粉尘现象。

观察到 EP 192 515 所述 Orgasol 方法的灵活性, 这是另一个优点: 一方面, 可以通过专利 EP 192 515 所述方法的经典参数(参见表 1)调节这种粉末的平均尺寸; 另一方面, 可以调节分子量, 同时保持这种应用的粒度分布和高熔点(参见表 2)。

这种直接法的另一个优点是有可能把添加剂加到本体中, 所述添加剂的作用是改善这种粉末的应用性能。例如可以列举用于着色的颜料、 TiO_2 、吸收红外光的填料或颜料、炭黑、降低内应力的无机填料和防火添加剂。还可以再添

加一些添加剂,以改善采用熔化法得到的零件的机械性能。这些填料例如是玻璃纤维、碳纤维、纳米填料、纳米粘土和碳纳米管。在合成时加入这些填料能够改善其分散性和效率。这些粉末的粒度分布很窄,有利于它们在采用辐射(红外光、紫外光固化等)附聚法生产零件中的应用,因为这种分布能得到确定的非常精美的零件,在使用这种粉末时还能减少生成粉尘的问题。此外,这种聚合物的分子量没有增加,甚至长时间暴露在接近或低于该粉末熔化温度的温度后也是如此(参见小表 3)。这涉及在采用辐射附聚生成零件时,这种粉末可以循环很多次而不改变其性能,所述零件的这些性能在其加工时也没有改变。另外,这种方法允许采用粉末附聚法生产具有良好机械性能的物品(参见下面表 2)。

本发明还涉及采用辐射,通过熔化粉末附聚作用生产聚酰胺 12 物品的方法,根据前面列举的方法预先得到 PA12 粉末。作为辐射实例,可以列举激光束提供的辐射方法(这时称之“激光烧结”方法)。还可以列举一种方法,其中把掩蔽剂放在粉末层与辐射源之间,用掩蔽剂防止辐射的粉末微粒不附聚。

关于溶剂,是指内酰胺的溶剂,相反地,聚酰胺粉末不溶于这种溶剂中。专利 EP 192 515 列举了这样一些溶剂。这些溶剂有利地是石蜡烃馏分,其沸程位于 140-170℃内。

关于催化剂,是指一种碱,其碱性强到足以产生内酰胺酸盐。作为催化剂的实例,可以列举钠、钾、碱金属氢化物和氢氧化物、碱金属醇化物,例如甲醇钠或乙醇钠。

关于活化剂,是指能引起和/或加速该聚合反应的任何产品。作为实例,可以列举内酰胺-N-羧基酰替苯胺、异氰酸酯、碳化二酰亚胺、氰酰亚胺、酰基-内酰胺、三嗪、脲、N-取代的酰亚胺、酯。这种活化剂可以就地生成,例如把异氰酸烷基酯加到这种内酰胺中可得到酰基-内酰胺。

催化剂与活化剂的摩尔比可以是 0.2-2,优选地是 0.8-1.2。内酰胺内的催化剂比例可以是每 100 摩尔内酰胺 0.1-5 摩尔,优选地是 0.3-1.5 摩尔。

关于细粒有机或无机填料,其尺寸可以是 0.01-30 μm ,优选地是 0.01-10 μm 。可以在加入溶剂后往反应器中添加每种填料。这种填料例如是二氧化硅。这种填料的比例有利地是每 1000g 月桂基内酰胺 0.35-0.9g。有机或无机填料的比例越小,聚酰胺 12 粉末的尺寸也就越高。

关于酰胺,一般而言,在式 R1-NH-CO-R2 的酰胺存在下进行共聚合作用,

式中 R1 可以用 R3-CO-NH-或 R3-O-基替代, 式中 R1、R2 和 R3 代表芳基、烷基或环烷基, 特别地是 N,N'-亚烷基双酰胺, 例如 EP 192 515 描述的亚乙基双硬脂酰胺(EBS)和亚乙基双油酰胺(EBO)。

更具体地, 关于式 R1-NH-CO-R2 的酰胺和 R1、R2 和 R3 基团, 芳基的实例可以是苯基、对甲苯基、 α -萘基。烷基的实例可以是甲基、乙基、正-丙基和正-丁基, 而环烷基的实例是环己基。这些优选的酰胺是这样一些酰胺, 其中相同或不同的R1和R2为苯基或含有至多5个碳原子的烷基, R1可以用R3-O-基替代, R3 是含有至多 5 个碳原子的烷基。例如可以列举乙酰替苯胺、苯酰替苯胺、N-甲基-乙酰替苯胺、N-乙基-乙酰替苯胺、N-甲基-甲酰替苯胺和(4-乙氧基-苯基)乙酰替苯胺。其它的优选酰胺是亚烷基双酰胺, 例如亚乙基双硬脂酰胺(EBS)和亚乙基双油酰胺(EBO)。在两种或多种酰胺存在下进行聚合反应也没有超出本发明的范围。酰胺的比例越低, 该粉末的分子量就越高。这种粉末的分子量越高, 用这些粉末生产的物品的机械性能就越好, 断裂伸长率尤其越好。

前面描述的方法以间歇方式(批量)进行有利: 加入溶剂, 然后同时或相继地加入内酰胺、酰胺、细填料、催化剂和活化剂。推荐首先加入溶剂和内酰胺(或内酰胺在溶剂中的溶液), 然后除去任何微量的水, 当介质完全干燥时加入催化剂。可以采用共沸蒸馏来除去这些微量的水。然后添加活化剂。例如在加入内酰胺后可以加入细填料。例如在加入内酰胺后可以加入酰胺。在大气压下, 在 20°C 至溶剂的沸腾温度的温度下操作。建议这种溶剂处于内酰胺饱和的状态, 即建议在低于内酰胺在这种溶剂中的结晶温度的温度下操作。超过这个温度, 内酰胺是可溶的, 低于这个温度, 则出现内酰胺晶种: 因此这样能够提高聚酰胺 12 粉末的熔化温度。可根据通常的技术来确定这个饱和温度。在专利 EP 303 530 中描述了这种溶剂的内酰胺饱和度。这个反应时间是随温度而改变的, 温度升高时则降低。反应时间通常是 1-12h。该反应是完全的, 消耗了全部的内酰胺。反应后, 采用过滤或脱水方法将溶剂与粉末分离, 然后再干燥粉末。

根据本发明的一个有利方式, 首先分别或同时加入溶剂和内酰胺, 然后在除去可能的水后加入催化剂。然后或者以连续方式, 或者以小包方式加入活化剂。尽管该方法的这些步骤是连续的, 但能以“间歇方式”进行量化, 因为该方法分成多个循环, 从溶剂加入反应器开始, 到 PA 粉末和溶剂分离结束。

在下面的实施例 1、2、4 和 5 中，这些实施例的目的是说明本发明，而不是限制其发明，在一个容量为 5 升的反应器中进行了这些试验，该反应器配备了桨式搅拌器、加热油循环的夹套、从底部抽空的系统和用于干燥氮气吹扫反应物的加入包。真空共沸蒸馏设备能够从反应介质中除去任何微量的水。EP 192 515 的实施例 3 构成了对比实施例。

实施例 1

在氮气下，往该反应器中加入 2800ml 溶剂，然后相继地加入 899g 无水月桂基内酰胺、14.4g EBS 和 0.72g 细粒脱水二氧化硅。在以 300t/min 进行搅拌后，逐渐加热直到 110℃，然后在真空下蒸去 290ml 溶剂，以便通过共沸作用除去可能存在的任何微量的水。

在返回到大气压后，这时在氮气气氛下快速地加入阴离子催化剂、1.44g 在油中的氢化钠，其纯度为 60%，在氮气与 110℃ 的条件下以 350t/min 继续搅拌 30min。

然后，将温度调到 100℃，再借助小型剂量泵，按照下述程序往反应介质中连续地注入选择的活化剂，即异氰酸硬脂基酯：

- 在 60min 内注入 10.7g 异氰酸酯；

- 在 132min 内注入 17.7g 异氰酸酯。

同时，在前 60min 期间，将该温度保持在 100℃，然后在加完异氰酸酯后，在 30min 内升温到 120℃，再在 120℃ 保持 2 小时。

这时结束聚合反应。在冷却到 80℃、倾析与干燥后，得到的聚酰胺 12 粉末具有下述特征：

- 特性粘度: 0.99,

- 粒度是 14-40 μm ，微粒平均直径是 24 μm ，无附聚物，

并且该反应器几乎是清洁的。

实施例 2

在氮气下，往该反应器中加入 2800ml 溶剂，然后相继地加入 899g 无水月桂基内酰胺、7.2g EBS 和 0.36g 细粒脱水二氧化硅。在以 300t/min 进行搅拌后，逐渐加热直到 110℃，然后在真空下蒸去 290ml 溶剂，以便通过共沸作用除去可能存在的任何微量的水。

在返回到大气压后，这时在氮气下快速地加入阴离子催化剂、1.44g 在油

中的氢化钠,其纯度为60%,在氮气与110℃条件下以350t/min继续搅拌30min。

然后,将温度调节到100.2℃,再借助小型剂量泵,按照下述程序往反应介质中连续地注入选择的活化剂,即异氰酸硬脂基酯:

- 在60min内注入10.7g异氰酸酯;

- 在132min内注入17.7g异氰酸酯。

同时,在前60min期间该温度保持在100.2℃,然后在加完异氰酸酯后,在30min内升温到120℃,再在120℃保持2小时。

这时结束聚合反应。在冷却到80℃、倾析与干燥后,得到的聚酰胺12粉末具有下述特征:

- 特性粘度:1.12,

- 粒度为3.5-170 μm,微粒的平均直径是51 μm,无附聚物,

并且该反应器几乎是清洁的。

实施例4

在氮气下,往该反应器加入2800ml溶剂,然后相继地加入899g无水月桂基内酰胺、4.95g EBS和0.36g细粒脱水二氧化硅。在以300t/min进行搅拌后,逐渐加热直到110℃,然后在真空下蒸去290ml溶剂,以便通过共沸作用除去可能存在的任何微量的水。

在返回到大气压后,这时在氮气下快速地加入阴离子催化剂、1.79g在油中的氢化钠,其纯度为60%,在氮气与110℃条件下以400t/min继续搅拌30min。然后,将温度调节到100.5℃,再借助小型剂量泵,按照下述程序往反应介质连续地注入选择的活化剂,即异氰酸硬脂基酯:

- 在60min内注入3.6g异氰酸酯;

- 在132min内注入5.9g异氰酸酯。

同时,在前60min期间该温度保持在100.5℃,然后在加完异氰酸酯后,在30min内升温到120℃,再在120℃保持2小时。

这时结束聚合反应。在冷却到80℃、倾析与干燥后,得到的聚酰胺12粉末具有下述特征:

- 特性粘度:1.48,

- 粒度是15-120 μm,微粒的平均直径是30 μm,无附聚物,

并且该反应器几乎是清洁的。

实施例 5

在氮气下，往该反应器加入 2800ml 溶剂，然后相继地加入 899g 无水月桂基内酰胺、9.0g EBS 和 0.36g 细粒脱水二氧化硅。在以 300t/min 进行搅拌后，逐渐加热直到 110℃，然后在 50mbar 真空下蒸去 290ml 溶剂，以便通过共沸作用除去可能存在的任何微量的水。

在返回到大气压后，这时在氮气下快速地加入阴离子催化剂、1.44g 在油中的氢化钠，其纯度为 60%，在氮气与 110℃ 条件下以 400t/min 继续搅拌 30min。然后，将温度调到 100.4℃，再借助小型剂量泵，按照下述程序往反应介质连续地注入选择的活化剂，即异氰酸硬脂基酯：

-在 60min 内注入 10.7g 异氰酸酯；

-在 132min 内注入 17.7g 异氰酸酯。

同时，在前 60min 期间该温度保持在 100.4℃，然后在加完异氰酸酯后，在 30min 内升温到 120℃，再在 120℃ 保持 2 小时。

这时结束聚合反应。在冷却到 80℃、倾析与干燥后，得到的聚酰胺 12 粉末具有下述特征：

-特性粘度:1.10,

-粒度是 15-120 μm，微粒的平均直径是 40 μm，无附聚物，

并且该反应器几乎是清洁的。

这些结果汇集在下表 1-3 中。

表 1

粉末	熔化温度 Tf 第一次加热 (°C)	熔化焓 第一次加 热(J/g)	结晶温度 Tc (°C)	分子量 $\bar{M}_w$ (g/mol)	粉末微粒的 平均尺寸 (μm)
EP192515 实 施例 3	177±1	110	#	26000	30
实施例 5	184±1	117	135±1	25500	40
实施例 4	183±1	112	135±1	47500	55
实施例 1	183±1	109	135±1	23000	24
实施例 2	184±1	118	135±1	30500	51

表2

	EP192515 的实施例 3	实施例 4 的粉末
零件的断裂应力或最大应力	43-44MPa	40 MPa
断裂伸长率	8%	30%

根据标准 ISO 527-2 以 50mm/min 的拉伸速率测量了机械性能。

表3

粉末	分子量 $\overline{M}_w$ (g/mol)	在 150°C8h 后的分子量 $\overline{M}_w$ (g/mol)
聚酰胺 12(通过共缩合方法得到的)	32780	45750
EP192515 的实施例 3	25150	22550
实施例 1	23000	21500

采用空间排阻色谱法测量了这些平均分子量。在 130°C 下在苯甲醇中进行了分析。这些平均分子量 $\overline{M}_w$ 以聚酰胺 12 的当量表示。