



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665378 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201310221331. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 05

C08G 73/14(2006. 01)

C08L 79/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

12183987. 2 2012. 09. 12 EP

(56) 对比文件

US 3658773 A, 1972. 04. 25,

US 4954577 A, 1990. 09. 04,

(73) 专利权人 EMS 专利股份公司

地址 瑞士埃姆斯

审查员 马博文

(72) 发明人 博托·霍夫曼 海因茨·霍夫

吕克·舍雷尔

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

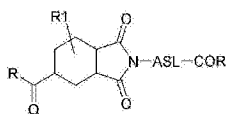
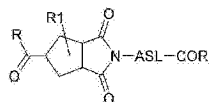
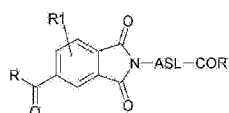
权利要求书7页 说明书23页

(54) 发明名称

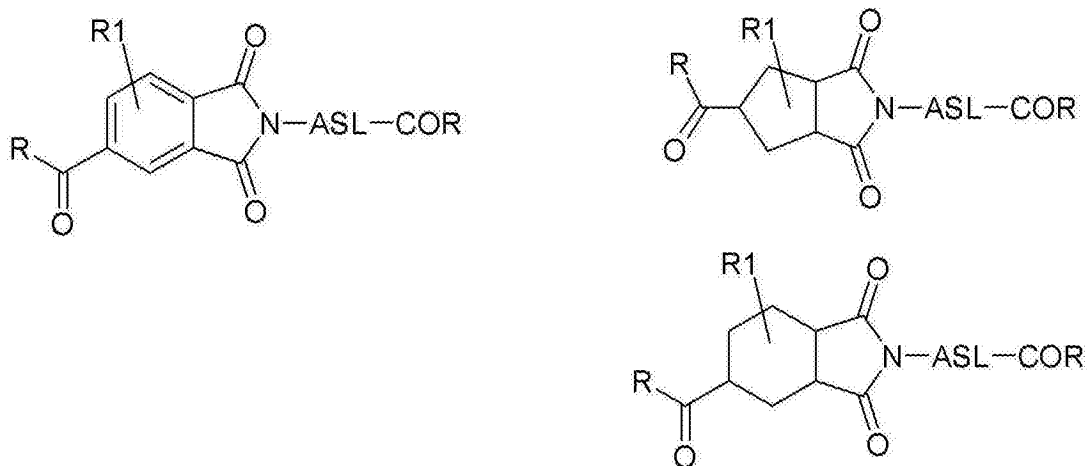
透明的聚酰胺-酰亚胺

(57) 摘要

本发明描述了基于一种或更多种不同亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物和包含 6 至 24 个碳原子的脂环族二胺 (C) 的透明聚酰胺-酰亚胺, 以及基于此的模塑复合物、制备方法和用途, 其中亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸 (AB), 其中: ASL = (CH₂)₅₋₁₁、亚苯基、(ylo 甲基) 苯基、双 (ylo 甲基) 苯、环己烷二基、(ylo 甲基) 环己基、双 (ylo 甲基) 环己烷、环戊烷二基、(ylo 甲基) 环戊基、双 (ylo 甲基) 环戊烷; R = OH、O- 烷基、O- 芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)- 烷基、O-(CO)- 芳基; R₁ = H、甲基、乙基、丙基, 前提是环可被取代一次或两次, 并且对于该环的双取代, 两个取代基可选自所述基团, 但可不同。



1. 一种透明的聚酰胺-酰亚胺,其基于一种或更多种不同的亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物,以及包含6至24个碳原子的脂环族二胺(C),其中所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸(AB):



其中:

ASL = $(\text{CH}_2)_5$ 、亚苯基、(甲基自由基)苯基、双(甲基自由基)苯、环己烷二基、(甲基自由基)环己基、双(甲基自由基)环己烷、环戊烷二基、(甲基自由基)环戊基、双(甲基自由基)环戊烷;

R = OH、O-烷基、O-芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-烷基、O-(CO)-芳基;

R1 = H、甲基、乙基、丙基,前提是该环被取代一次或两次,并且对于该环的双取代,两个取代基选自所述基团,但不同;

前提是所述透明的聚酰胺-酰亚胺不含如下结构单元:其中所述脂环族二胺(C)以其至少一个氨基形成对应于所述亚氨基-二羧酸(AB)的亚氨基-氨基羧酸的亚氨基要素,并且其中所述脂环族二胺(C)替换其中的结构要素N-ASL-COR,

以及前提是所述透明的聚酰胺-酰亚胺不含芳族二胺。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于其排他性地基于:

二酸部分,其排他性地基于

20mol%至100mol%的一种或更多种所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物,

0mol%至80mol%的至少一种不同于所述亚氨基-二羧酸(AB)的其它二酸(D),其中所述二酸部分总计100mol%;

和二胺部分,其排他性地基于

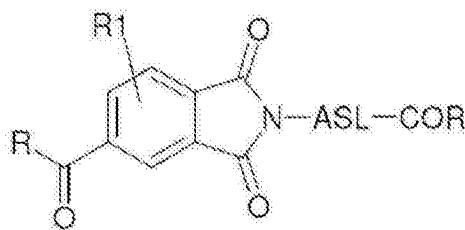
20mol%至100mol%的至少一种含有6至24个碳原子的所述脂环族二胺(C),

0mol%至80mol%的至少一种不同于所述脂环族二胺(C)的其它非芳族二胺(E),

其中所述二胺部分总计100mol%。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于其排他性地基于一种或更多种所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物,以及包含6至24个碳原子的所述脂环族二胺(C)。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中,至少一种亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物对应于以下结构式:



5. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于至少部分形成亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物选自:环戊烷-1,2,4-三羧酸、2-甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、3-甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、3,5-二甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、环己烷-1,2,4-三羧酸、2-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、3-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、4-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、5-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、1,2-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、3,5-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、2,4-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸或其混合物,所述衍生物是酰氯、酯或酸酐的形式。

6. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在总的聚酰胺-酰亚胺中,至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物、或不同的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物的混合物、这些三羧酸的总和,与至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的、形成为包含6至12个碳原子的脂肪族氨基酸或脂肪族内酰胺(B)的氨基酸或内酰胺(B)、或不同的这种氨基酸或内酰胺(B)的混合物、这些体系的总和的摩尔比在1:2.5至1:1的范围内。

7. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在总的聚酰胺-酰亚胺中,至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物、或不同的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物的混合物、这些三羧酸的总和,与至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的、形成为包含6至12个碳原子的脂肪族氨基酸或脂肪族内酰胺(B)的氨基酸或内酰胺(B)、或不同的这种氨基酸或内酰胺(B)的混合物、这些体系的总和的摩尔比在1:2至1:1的范围内。

8. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在总的聚酰胺-酰亚胺中,至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物、或不同的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物的混合物、这些三羧酸的总和,与至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的、形成为包含6至12个碳原子的脂肪族氨基酸或脂肪族内酰胺(B)的氨基酸或内酰胺(B)、或不同的这种氨基酸或内酰胺(B)的混合物、这些体系的总和的摩尔比在1:1.5至1:1的范围内。

9. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在总的聚酰胺-酰亚胺中,至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物、或不同的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物的混合物、这些三羧酸的总和,与至少部分形成所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的、形成为包含6至12个碳原子的脂肪族氨基酸或脂肪族内酰胺(B)的氨基酸或内酰胺(B)、或不同的这种氨基酸或内酰胺(B)的混合物、这些体系的总和的摩尔比在1:1的范围内。

10. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于所述脂环族二胺(C)选自:双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷(MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷(PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷(EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷

(TMDC)、2,6-降茛烷二胺或2,6-双-(氨基甲基)降茛烷、双-(1,3-氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、环己烷二胺、1,4-双-(氨基甲基)环己烷、降茛烷二甲胺、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷(PACP)或这些脂环族二胺的混合物。

11. 根据权利要求10所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于所述环己烷二胺选自1,3-环己基二胺或1,4-环己基二胺。

12. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中,至少一种亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物、或不同的亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的混合物、这些二羧酸的总和,与所述脂环族二胺(C)、不同的脂环族二胺(C)的混合物、这些二胺的总和的摩尔比在1.5:1至1:1.5的范围内,

和/或特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分(AB)的其它二酸(D)形成的,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分(AB)形成的二酸部分占至少20mol%,并且构成100mol%的其余组分是由组分(D)形成的,其中所述组分(D)选自:双官能的脂肪族的二羧酸;双官能的脂环族的二羧酸;或双官能的芳族的二羧酸。

13. 根据权利要求12所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中,至少一种亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物、或不同的亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物的混合物、这些二羧酸的总和,与所述脂环族二胺(C)、不同的脂环族二胺(C)的混合物、这些二胺的总和的摩尔比为1:1。

14. 根据权利要求12所述的聚酰胺-酰亚胺,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分(AB)形成的二酸部分占80mol%至20mol%。

15. 根据权利要求12所述的聚酰胺-酰亚胺,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分(AB)形成的二酸部分占30mol%至70mol%。

16. 根据权利要求12所述的聚酰胺-酰亚胺,其中所述组分(D)选自: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、十七烷二酸、十八烷二酸、C36二聚脂肪酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、顺式和/或反式-环己烷-1,4-二羧酸、顺式和/或反式-环己烷-1,3-二羧酸(CHDA)及其混合物。

17. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分(C)的其它二胺(E)形成的,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分(C)形成的二胺部分占至少20mol%,并且构成100mol%的其余组分是由组分(E)形成的,其中所述组分(E)选自:1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,8-辛二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,15-十五烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,17-十七烷二胺、1,18-十八烷二胺、间-苯二甲胺和对-苯二甲胺或其混合物。

18. 根据权利要求17所述的聚酰胺-酰亚胺,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分(C)形成的二胺部分占80mol%至20mol%。

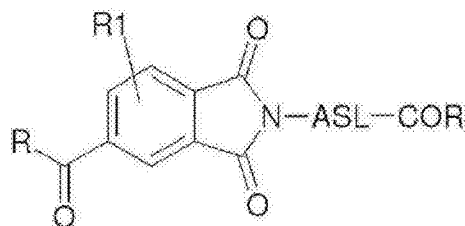
19. 根据权利要求17所述的聚酰胺-酰亚胺,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分(C)形成的二胺部分占30mol%至70mol%。

20. 根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于所述亚氨基-二羧酸(AB)

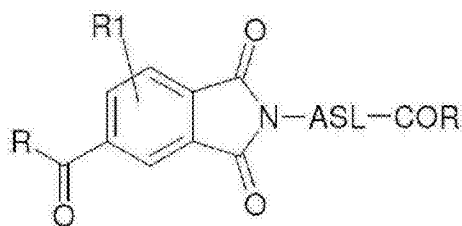
选自：偏苯三甲酸酰亚氨基-己酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十一烷酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十二烷酸或其混合物，并且在于所述脂环族二胺 (C) 选自：双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷 (MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷 (PACM) 或其混合物，其中在所述聚酰胺-酰亚胺中，亚氨基-二羧酸 (AB)、或不同的亚氨基-二羧酸 (AB) 的混合物、这些二羧酸的总和，与所述脂环族二胺 (C) 或不同的脂环族二胺 (C) 的混合物、这些二胺的总和的摩尔比基本为 1 : 1。

21. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分 (AB) 的其它二酸 (D) 形成的，并且该其它二羧酸 (D) 是对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸或环己烷-1,3-二羧酸或其混合物。

22. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中，全部的亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物对应于以下结构式：



23. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中，至少一种亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物对应于以下结构式：



其中， $R1 = H$ 和 / 或 $ASL = (CH_2)_{5-11}$ 和 / 或 $R = OH, NH-ASL-COOH$ 。

24. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于所述亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物选自：偏苯三甲酸酰亚氨基-己酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十一烷酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十二烷酸或其衍生物，在所述衍生物中， $R = O$ -烷基、 O -芳基、 Cl 、 Br 、 $NH-ASL-COOH$ 、 $O-(CO)$ -烷基、 $O-(CO)$ -芳基或其混合物。

25. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分 (AB) 的其它二酸 (D) 形成的，其中，在总的聚酰胺-酰亚胺中，由所述组分 (AB) 形成的二酸部分占至少 20mol%，并且构成 100mol% 的其余组分是由所述组分 (D) 形成的，其中所述组分 (D) 选自：包含 2 至 36 个碳原子的双官能的脂肪族的二羧酸；包含 2 至 36 个碳原子的双官能的脂环族的二羧酸；或包含 2 至 36 个碳原子的双官能的芳族的二羧酸。

26. 根据权利要求 25 所述的聚酰胺-酰亚胺，其中，在总的聚酰胺-酰亚胺中，由所述组分 (AB) 形成的二酸部分占 80mol% 至 20mol%。

27. 根据权利要求 25 所述的聚酰胺-酰亚胺，其中，在总的聚酰胺-酰亚胺中，由所述组分 (AB) 形成的二酸部分占 30mol% 至 70mol%。

28. 根据权利要求 25 所述的聚酰胺-酰亚胺，其中所述组分 (D) 选自：包含 6 至 18 个

碳原子的双官能的脂肪族的二羧酸；包含 6 至 18 个碳原子的双官能的脂环族的二羧酸；或包含 6 至 18 个碳原子的双官能的芳族的二羧酸。

29. 根据权利要求 25 所述的聚酰胺-酰亚胺，其中所述组分 (D) 选自：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、十七烷二酸、十八烷二酸、C36 二聚脂肪酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、顺式和 / 或反式 - 环己烷 -1,4- 二羧酸和 / 或顺式、反式 - 环己烷 -1,3- 二羧酸 (CHDA) 及其混合物。

30. 一种模塑复合物，其基于根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于以下组成：

(F1) 按重量计 30% 至 100% 的至少一种根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺；

(F2) 按重量计 0% 至 70% 的增强剂和 / 或填料；

(F3) 按重量计 0% 至 50% 的添加剂和 / 或不同于所述聚酰胺-酰亚胺的其它聚合物，其中所述组分 (F1) 至 (F3) 总计 100%。

31. 根据权利要求 30 所述的模塑复合物，其中所述增强剂和 / 或填料的含量为按重量计 10% 至 70%。

32. 根据权利要求 30 所述的模塑复合物，其中所述增强剂和 / 或填料的含量为按重量计 20% 至 60%。

33. 根据权利要求 30 所述的模塑复合物，其特征在于，作为组分 (F2)，添加纤维和 / 或粒状的增强剂和 / 或填料，其形式为玻璃纤维、碳纤维、金属或塑料纤维，其中这些增强剂和 / 或填料具有圆或扁的截面，粒状填料基于硅酸盐、二氧化钛、非晶硅酸、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、石灰、长石、硫酸钡、实心或中空的玻璃球或磨砂玻璃、永磁性或可磁化的金属化合物和 / 或合金，其中所述填料是经表面处理的或者未经表面处理的。

34. 根据权利要求 33 所述的模塑复合物，其中所述粒状填料基于滑石、云母、石英、硅灰石或高岭土。

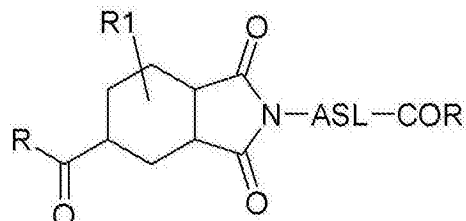
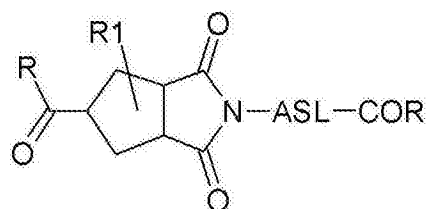
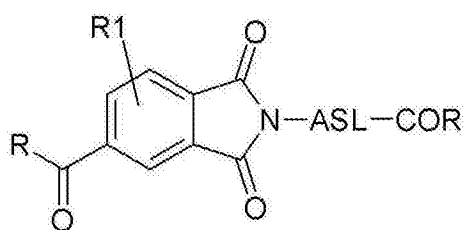
35. 根据权利要求 30 至 34 中任一项所述的模塑复合物，其特征在于，作为组分 (F3)，包含稳定剂、成核剂、加工助剂和 / 或冲击韧性改性剂。

36. 根据权利要求 30 至 34 中任一项所述的模塑复合物，其中作为组分 (F3)，包含按重量计最多 45% 的一种或更多种冲击韧性改性剂。

37. 根据权利要求 30 至 34 中任一项所述的模塑复合物，其中作为组分 (F3)，包含按重量计 5% 至 30% 的一种或更多种冲击韧性改性剂。

38. 一种其至少一个区或层由根据权利要求 30 至 37 中任一项所述的模塑复合物形成的膜、插入部件、型材、管、中空体、光学可变滤波器或光学透镜。

39. 一种用于制备根据权利要求 1 所述的聚酰胺-酰亚胺的方法，其特征在于，在第一反应步骤中，由相应的具有至少两个相邻羧基的脂环族或芳族三羧酸 (A) 或其衍生物和氨基羧酸或内酰胺 (B) 开始形成选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸 (AB) 的亚氨基-二羧酸 (AB)：



其中：

ASL = $(\text{CH}_2)_5$ 、亚苯基、(甲基自由基)苯基、双(甲基自由基)苯、环己烷二基、(甲基自由基)环己基、双(甲基自由基)环己烷、环戊烷二基、(甲基自由基)环戊基、双(甲基自由基)环戊烷；

R = OH、O-烷基、O-芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-烷基、O-(CO)-芳基；

R1 = H、甲基、乙基、丙基，前提是该环被取代一次或两次，并且对于该环的双取代，两个取代基选自所述基团，但不同；

并且在第二后续和分离的步骤中，这些亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物与包含6至24个碳原子的脂环族二胺(C)以及任选的不同于所述组分(AB)的其它二酸(D)和/或不同于所述组分(C)的其它二胺(E)反应，以形成所述聚酰胺-酰亚胺。

40. 一种其至少一个区或层由根据权利要求30至37中任一项所述的模塑复合物形成的光学可变滤波器或光学透镜，并且其中透光率为至少80%。

41. 根据权利要求40所述的光学可变滤波器或光学透镜，其中所述透光率为至少85%。

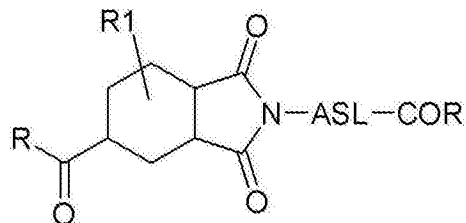
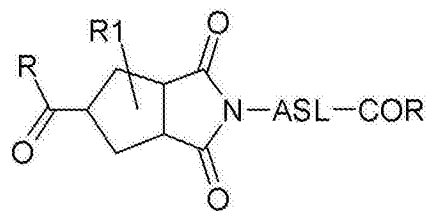
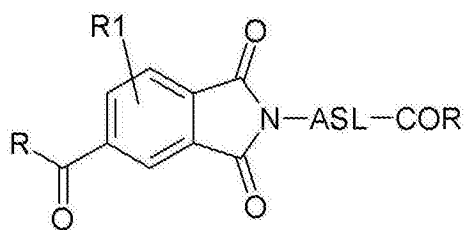
42. 根据权利要求40所述的光学可变滤波器或光学透镜，其中所述透光率为至少88%。

43. 一种其至少一个区或层由根据权利要求30至37中任一项所述的模塑复合物形成的眼科透镜，并且其中透光率为至少80%。

44. 根据权利要求43所述的眼科透镜，其中所述透光率为至少85%。

45. 根据权利要求43所述的眼科透镜，其中所述透光率为至少88%。

46. 一种用于制备根据权利要求1所述的聚酰胺-酰亚胺的方法，其特征在于，在第一反应步骤中，由相应的具有至少两个相邻羧基(A)的脂环族或芳族三羧酸或其衍生物和氨基羧酸或内酰胺(B)开始形成具有选自以下结构式的亚氨基-二羧酸(AB)的亚氨基-二羧酸(AB)：



其中：

ASL = $(\text{CH}_2)_5$ 、亚苯基、(甲基自由基)苯基、双(甲基自由基)苯、环己烷二基、(甲基自由基)环己基、双(甲基自由基)环己烷、环戊烷二基、(甲基自由基)环戊基、双(甲基自由基)环戊烷；

R = OH、O-烷基、O-芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-烷基、O-(CO)-芳基；

R1 = H、甲基、乙基、丙基，前提是该环被取代一次或两次，并且对于该环的双取代，两个取代基选自所述基团，但不同，

并且在第二后续且分离的步骤中，这些亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物与包含6至24个碳原子的脂环族二胺(C)以及任选的不同于所述组分(AB)的其它二酸(D)和/或不同于所述组分(C)的其它非芳族二胺(E)反应，以形成所述聚酰胺酰亚胺。

透明的聚酰胺 - 酰亚胺

技术领域

[0001] 本发明涉及透明的聚酰胺 - 酰亚胺及其与其它聚合物（特别是聚酰胺）的共混物或合金，并且还涉及由此制备或者可以由此制备的模制部件，它们显示出高韧性和良好的溶剂耐受性同时具有高的刚度和热变形温度等。

背景技术

[0002] FR1427087 描述了基于均苯四甲酸酐和氨基酸或内酰胺的二羧酸，还描述了由此制备的缩聚物。这些双酰亚胺二羧酸的制备以及与二胺或二醇的缩聚通常在溶液中进行。在一系列实例中描述了各种聚酯 - 酰亚胺和聚酰胺 - 酰亚胺的制备。其中，提到了基于均苯四甲酸酐和己内酰胺的双酰亚胺二羧酸与己二醇反应形成聚酯或者与六亚甲基二胺反应形成聚酰胺 - 酰亚胺。除可溶性和熔点以外，只特别说明了分解温度。均苯四甲酸或其衍生物特别是在熔体中的交联并因此导致不能再进行热塑加工的模塑化合物，这就是为什么它们只用于经稀释溶液的实例中。为了提高在这些条件下的反应性，使用基于均苯四甲酸的双酰亚胺二羧酸的酰氯。由于其结构，均苯四甲酸衍生物总是形成两个酰亚胺键，2 摩尔的内酰胺总是反应 1 摩尔的均苯四甲酸衍生物，因而玻璃化转变温度因高比例的脂肪族结构单元而显著降低。

[0003] 根据 US4, 161, 477 的用于制备聚酰亚胺的方法，还在与芳族二胺（例如二氨基二苯基醚）的缩聚中使用来自均苯四甲酸或苯甲酮四羧酸和己内酰胺的低分子双酰亚胺作为起始材料。在高于 300℃ 的温度下的聚酰亚胺交换反应中，形成的聚酰胺 - 酰亚胺在中间转化为聚酰亚胺，其中己内酰胺再次裂开。

[0004] US2011/0160407A1 公开了优选在熔体中的本质上是芳族的基于三官能或四官能羧酸的半芳族聚酰胺 - 酰亚胺 (PAI) 的制备方法，其中该方法实际上与 PA66 制备相同。在实施例中使用来自单体己二胺、己二酸、对苯二甲酸和偏苯三甲酸 (TMA) 或均苯四甲酸的不同构成的共聚物。这些共聚物不是透明的，并且不包含内酰胺或氨基酸。另外，公开了 PA66 与聚酰胺 - 酰亚胺 6TMA 的混合物。由于 PAI 的相对高的玻璃化转变温度，所以在 90℃ 测量的弹性模量随共混物 PAI 浓度的增加而升高。

[0005] DE1770416 中示出了通过将取代的邻苯二甲酸酐与内酰胺反应来制备苯二甲酰亚氨基 -N- 羧酸的方法。当吸电子取代基与邻苯二甲酸酐结合时，该反应没有困难地进行。优选的酐是偏苯三甲酸酐 (TMA) 和均苯四甲酸酐，并且优选的内酰胺是己内酰胺和十二内酰胺。该反应在 130℃ 至 250℃ 的温度范围内在溶液或物质中发生。由 TMA 和己内酰胺组成的亚氨基 - 二羧酸例如在 200℃ 下于熔体中制备，并且具有 207℃ 至 210℃ 的熔点范围。提到了双官能亚氨基 - 羧酸与单官能醇的反应为可能的二次反应。

[0006] EP0470464A2 描述了透明的聚醚酯酰胺酰亚胺及其在生产医疗用品中的用途。其目的是开发具有聚氨酯的弹性行为但具有提高的热稳定性的透明聚合物。这些聚合物可以在酯化催化剂的存在下通过双亚氨基 - 二羧酸（可通过将 2 摩尔的 TMA 与 1 摩尔的脂肪族二胺或脂环族二胺反应得到）与聚醚二醇例如聚四氢呋喃和丁二醇的缩聚产生。

[0007] 在 Macromolecules 1991 (24) 2283-2290 中, Staubli 等示出通过水解可完全分解的酸酐-酰亚胺共聚物)。此外, 基于 TMA 和氨基羧酸的亚氨基二羧酸 (其在与较长链二羧酸乙酰酐进一步反应之前转化为乙酸的混合的酸酐) 形成这些共聚物的合成的起点。这些共聚物具有相对低的机械强度和低的玻璃化转变温度。

发明内容

[0008] 因此, 本发明的目的是提供新的透明的聚酰胺-酰亚胺 (PAI) 和基于此的模塑复合物, 其在机械性能方面 (甚至在干燥或湿润的条件下) 以及在热变形温度方面, 与现有技术相比都有改善。另外, 由此制备的模塑复合物或模制部件应显示出高韧性和良好的溶剂耐受性, 同时具有高的刚度和热变形温度。此外, 提供了基于聚酰胺-酰亚胺的模制部件或由聚酰胺-酰亚胺制备的模塑复合物以及用于制备这种类型的聚酰胺-酰亚胺和模塑复合物的方法。

[0009] 因此, 本发明涉及至少基于下述单体制备的透明的聚酰胺-酰亚胺 (PAI) :

[0010] (A) 特别是包含至少两个相邻羧基即邻羧基或 1,2-羧基的脂环族三羧酸或芳族三羧酸或其衍生物, 例如酰氯、酯或酸酐;

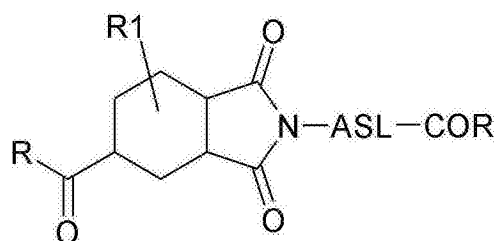
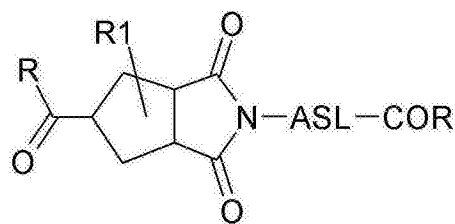
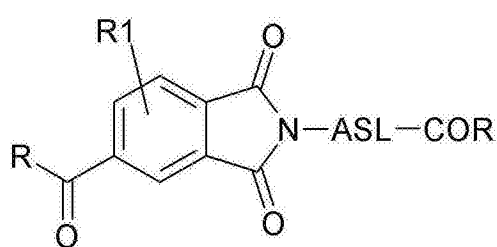
[0011] (B) 氨基羧酸或内酰胺, 特别是包含 6 至 12 个 C 原子的那些;

[0012] (C) 脂环族二胺, 特别是包含 6 至 24 个碳原子的那些。

[0013] 因此, 所提出的聚酰胺-酰亚胺还可包含其它结构单元, 例如如以下在组分 (D)、(E) 或 (F) 中所指出的。

[0014] 特别地, 本发明涉及根据权利要求 1 所述的透明的聚酰胺-酰亚胺 (PAI), 特别是基于一种或更多种 (因而不同的) 亚氨基-二羧酸或其衍生物 (组分 (A) 和 (B), 以下称为二羧酸组分 AB) 和包含 6 至 24 个碳原子的脂环族二胺 (C) 的透明聚酰胺-酰亚胺, 其中所述亚氨基-二羧酸或衍生物选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸:

[0015]



[0016] 其中适用以下定义:

[0017] ASL = $(CH_2)_{5-11}$ 、亚苯基、(ylo 甲基) 苯基、双 (ylo 甲基) 苯、环己烷二基、(ylo 甲基) 环己基、双 (ylo 甲基) 环己烷、环戊烷二基、(ylo 甲基) 环戊基、双 (ylo 甲基) 环戊烷;

[0018] R = OH、O-烷基、O-芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-烷基、O-(CO)-芳基;

[0019] R1 = H、甲基、乙基、丙基,前提是该环能够被取代一次或两次,并且对于该环的双取代,两个取代基选自所述基团并且可以相同或不同,

[0020] 这优选具有以下前提:所述透明的聚酰胺-酰亚胺基本或完全不含如下结构单元:其中所述脂环族二胺(C)以其至少一个氨基形成对应于所述亚氨基-二羧酸(AB)的亚氨基-氨基羧酸的亚氨基要素,并且其中所述脂环族二胺(C)取代其中的结构要素N-ASL-COR,

[0021] 和/或还优选前提是所述透明的聚酰胺-酰亚胺不含芳族二胺。根据本文所述和所要求保护的本发明,芳族二胺表示至少一个氨基与分子的芳族结构直接连接的二胺。在本上下文中,二胺例如MXD或PXD并非芳族二胺,因为在这些情况下,氨基与脂肪族亚甲基结合而非与芳族苯环直接结合。

[0022] 根据IUPAC命名法,如果“Ylo”指定为前缀并表示氢原子的去除,则“Ylo”指代作为取代基的一部分的自由基(参见例如G. Kruse, Nomenklatur der Organischen Chemie, VCH, Weinheim, 1997, 第161页)。

[0023] 根据第一优选实施方案,在一方面,聚酰胺-酰亚胺排他性地基于二酸部分,其排他性地基于:20mol%至100mol%的一种或更多种所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物、0mol%至80mol%的至少一种不同于所述亚氨基-二羧酸(AB)(优选地不为(上述)亚氨基-氨基羧酸)的其它二酸(D),其中所述二酸部分补至100mol%二酸,

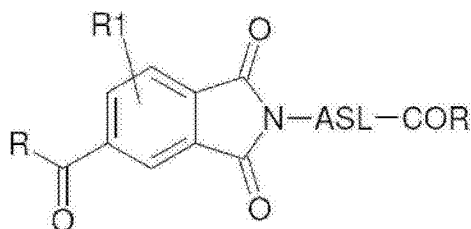
[0024] 在另一方面,基于二胺部分,其排他性地基于:20mol%至100mol%的至少一种含有6至24个碳原子的所述脂环族二胺(C)、0mol%至80mol%的至少一种不同于所述脂环族二胺(C)的其它(优选为非芳族)二胺(E),其中所述二胺部分补至100mol%二胺。

[0025] 根据又一优选实施方案,透明的聚酰胺-亚胺排他性地基于一种或更多种所述亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物,并且所述脂环族二胺(C)含有6至24个碳原子。

[0026] 在上述结构式中在环左边的C=O取代基处出现一次以及在结构式的右边在链-ASL-COR处出现一次的基团R可在这两个位置处选择为相同或者可以不同。结合上述结构式,以及结合下文中给出的其它优选实施方案(其中对R进行了命名),这基本上是真实的。因此,亚氨基-二羧酸或其衍生物由以下形成:上述组分(A),即脂环族三羧酸或芳族三羧酸,优选例如偏苯三甲酸或其衍生物(第一结构),特别是由偏苯三甲酸酐以及氨基酸或包含6至12个碳原子的内酰胺(组分(B))。

[0027] 在聚酰胺-酰亚胺中,至少一种亚氨基-二羧酸或衍生物、优选全部的亚氨基-二羧酸或衍生物优选地对应于以下结构式:

[0028]



[0029] 其中,优选地,R1 = H,和/或ASL = (CH₂)₅₋₁₁,和/或R = OH、NH-ASL-COOH。

[0030] 优选地,下述脂环族三羧酸或芳族三羧酸或其衍生物例如酰氯、酯或酸酐用作组分(A):环戊烷-1,2,4-三羧酸、2-甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、3-甲基-环戊烷-1,2,

4-三羧酸、3,5-二甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、环己烷-1,2,4-三羧酸、2-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、3-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、4-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、5-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、1,2-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、3,5-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、2,4-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸或其混合物。

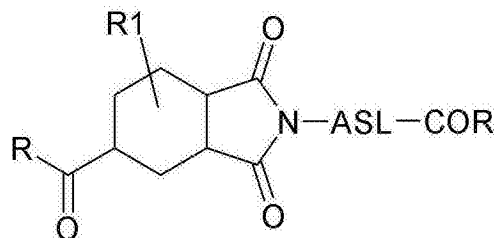
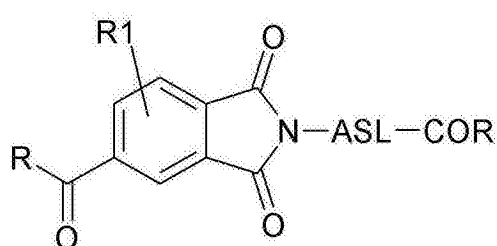
[0031] 特别优选地, 偏苯三甲酸酐 (TMA) 或偏苯三甲酸 (TMS) 或偏苯三甲酸的衍生物例如氯化物、酯或混合的酸酐用作组分 (A)。

[0032] 使用了 α , ω -氨基酸或内酰胺, 特别是包含 6 至 12 个碳原子的那些作为组分 (B), 其中优选选自以下的氨基酸或内酰胺: 间氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸、对-(氨基甲基)苯甲酸、间-(氨基甲基)苯甲酸、氨基苯基乙酸、(氨基甲基)苯基乙酸、3-或 4-氨基环己烷羧酸、3-或 4-(氨基甲基)环己烷羧酸、3-或 4-氨基环己烷乙酸、3-或 4-(氨基甲基)环己烷乙酸、3-氨基环戊烷羧酸、3-(氨基-甲基)环戊烷羧酸、3-氨基环戊烷乙酸、3-(氨基甲基)-环戊烷乙酸、己内酰胺 (CL)、 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、 ω -氨基十一烷酸 (AUA)、十二内酰胺 (LL) 和 ω -氨基十二烷酸 (ADA), 或其混合物。此处, 特别优选己内酰胺、 ω -氨基己酸、十二内酰胺、 ω -氨基十二烷酸和 ω -氨基十一烷酸。

[0033] 特别优选亚氨基-二羧酸、(未取代的) 偏苯三甲酸酐亚氨基己酸、(未取代的) 偏苯三甲酸酐亚氨基十一烷酸或(未取代的) 偏苯三甲酸酐亚氨基十二烷酸或其混合物作为组分 AB。

[0034] 本发明还涉及用于制备聚酰胺-酰亚胺的方法, 特别是如上所列举的聚酰胺-酰亚胺。该方法的特征优选地在于: 在第一反应步骤中, 由对应的具有两个相邻羧基的脂环族三羧酸或芳族三羧酸 (A) 或者其衍生物和氨基酸羧酸或内酰胺 (B) 开始形成选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸的亚氨基-二羧酸 (AB):

[0035]



[0036] 其中适用以下定义:

[0037] ASL = $(CH_2)_{5-11}$ 、亚苯基、(yl o 甲基) 苯基、双 (yl o 甲基) 苯、环己烷二基、(yl o 甲基) 环己基、双 (yl o 甲基) 环己烷、环戊烷二基、(yl o 甲基) 环戊基、双 (yl o 甲基) 环戊烷;

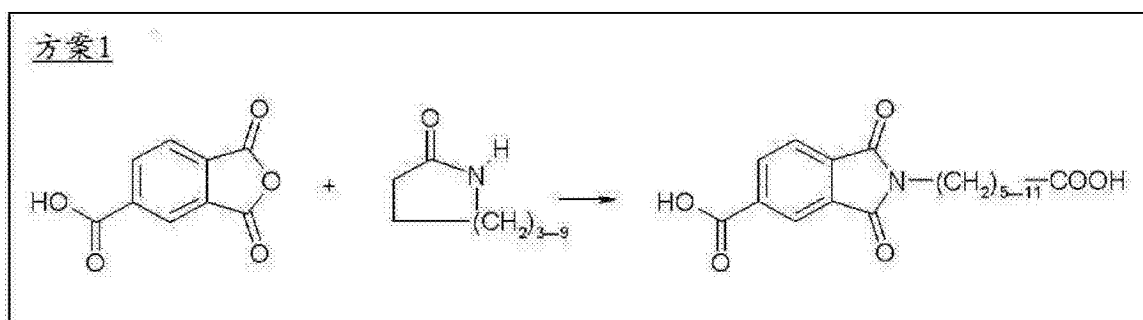
[0038] R = OH、O-烷基、O-芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-烷基、O-(CO)-芳基;

[0039] R1 = H、甲基、乙基、丙基, 前提是该环能够被取代一次或两次, 并且对于该环的双

取代,两个取代基选自所述基团并且可以相同或不同,并且在第二后续和分离步骤中,这些亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物与包含6至24个碳原子的脂环族二胺(C)反应和任选的不同于组分(AB)的其它二酸(D),和/或不同于组分(C)的其它(优选为非芳族)二胺(E)反应形成聚酰胺-酰亚胺。

[0040] 在制备亚氨基-二羧酸或其衍生物时,在第一方法步骤中,二羧酸组分优选地由单体A和B形成,然后其与脂环族二胺以及任选地还与其它二胺、二羧酸及内酰胺缩聚形成高分子聚酰胺-酰亚胺。由单体A和B组成的二羧酸组分由亚氨基-二羧酸或其衍生物形成,在下文中将其称为二羧酸组分AB。方案1示出优选地使用与环状三羧酸相当的偏苯三甲酸酐与优选的C6-C12内酰胺反应形成相应的亚氨基-羧酸。

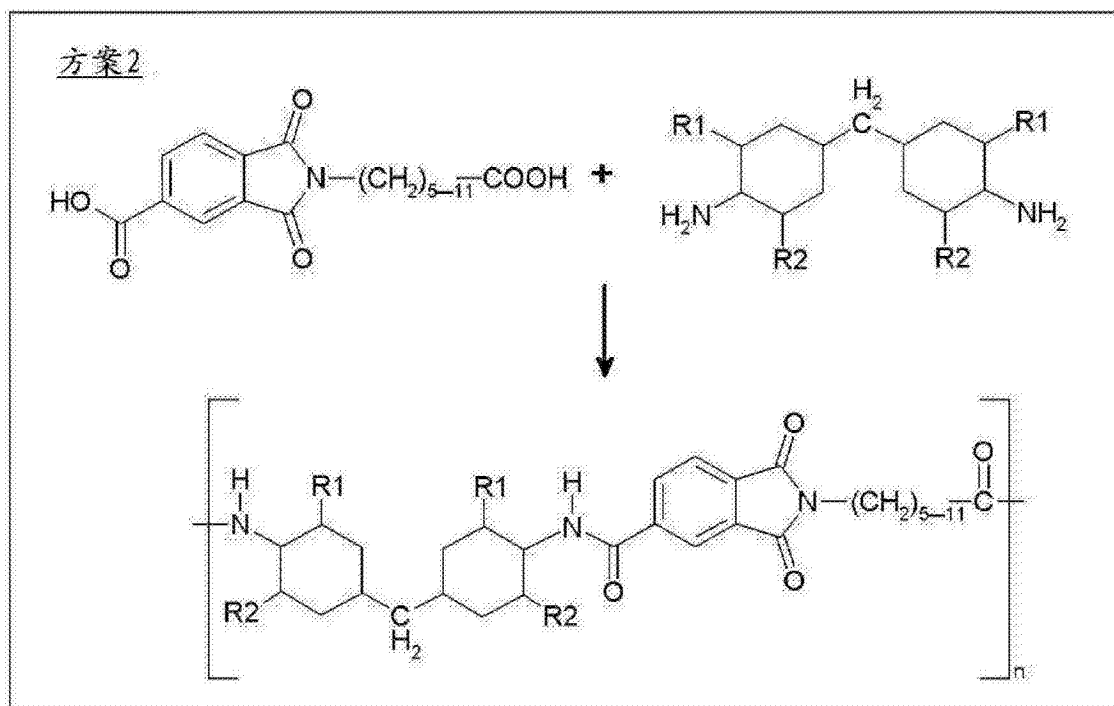
[0041]



[0042] 为此,组分(A)和(B)优选地以1:2.5至1:1的范围内的摩尔比使用。优选使用1:2至1:1的摩尔比(A):(B),特别优选1:1或几乎1:1的摩尔比。这表示单体(A)和(B)特别优选地以彼此几乎1:1的等摩尔比使用。特别地,组分(AB)不包括任何游离的或未反应的脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物。此外,优选组分(AB)包括小于10重量%、特别优选小于5重量%的未反应的内酰胺或氨基羧酸(B)。从缩合反应排除游离的或未反应的组分(A)避免通过脂环族或芳族三羧酸(A)或其衍生物与脂环族二胺(C)的反应形成酰亚胺结构(AC),并且特别是形成双酰亚胺结构(ACA)。

[0043] 在优选的制备方法的第二步骤中,由此产生的二羧酸组分AB与至少一种脂环族二胺(优选为包含6至24个碳原子的脂环族二胺,特别优选与包含12至18个碳原子的脂环族二胺)反应形成聚酰胺-酰亚胺。在方案2中通过举例对该合成步骤进行了说明,再次用于使用优选的C6-C12内酰胺得到的基于偏苯三甲酸酐的亚氨基-二羧酸的情况,但是该方案也可类似地用于权利要求1所包括的其它起始体系,如能够用于以上方案1和以下其它方案。

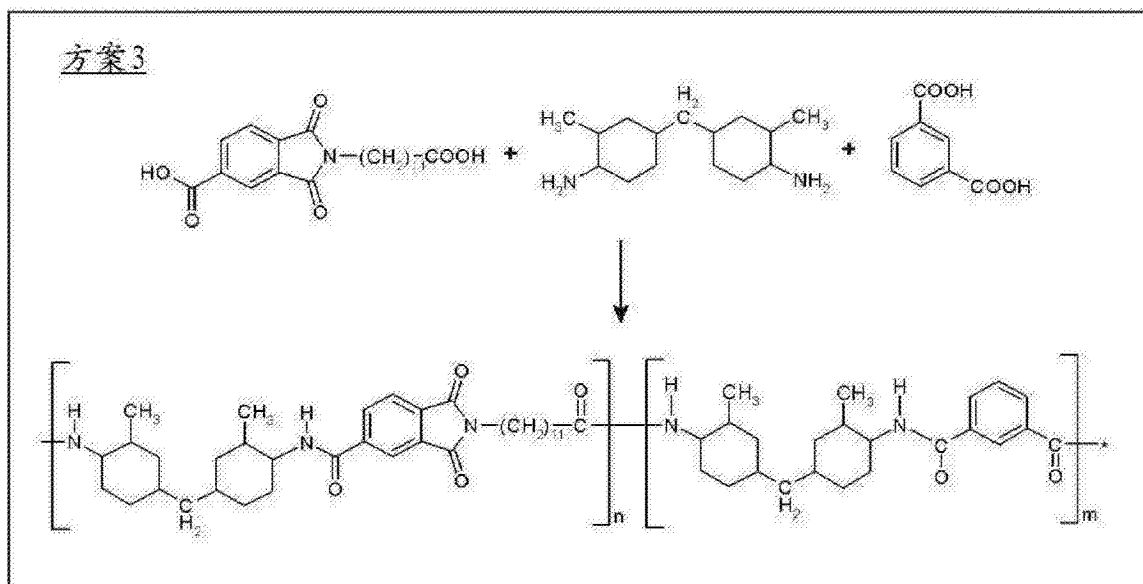
[0044]



[0045] 基于脂环族二胺的聚酰胺-酰亚胺优选地用作组分 (C), 并选自以下基团: 双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷 (MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷 (PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷 (EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷 (TMDC)、2,6-降莰烷二胺或 2,6-双-(氨基甲基)降莰烷或 1,3-环己基二胺、1,4-环己基二胺、双-(1,3-氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、环己烷二胺、1,3-双-(氨基甲基)环己烷、1,4-双-(氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、降莰烷二甲胺、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷 (PACP) 及其混合物。特别地, 优选烷基取代的双-(氨基环己基)甲烷或双-(氨基环己基)丙烷。优选直链和/或支链的 C1-C6 (优选 C1-C4 烷基) 作为烷基取代基, 因此特别是甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基, 特别优选甲基。在一个特别优选的实施方案中, 将双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷 (MACM) 用作烷基取代的双-(氨基环己基)甲烷。根据本发明, 还可以使用 2 种或 3 种不同的脂环族二胺的混合物。

[0046] 在又一优选实施方案中, 除酰亚胺-酰胺体系 CAB 以外, 本发明还包括共聚物, 其包含至少一种其它酰胺体系, 即至少一种不同于组分 AB 的其它二酸 (D), 例如以体系 CD 的形式, 其中组分 (D) 是脂肪族、脂环族酸或芳族的二羧酸。在方案 3 中通过示例说明了基于由偏苯三甲酸酐、十二内酰胺和 MACM 组成的酰胺-酰亚胺体系以及由 MACM 和间苯二甲酸组成的其它酰胺体系 (如组分 D) 的这种优选的共聚酰胺-酰亚胺。此处, 指数 n 和 m 的值在 20mol% 至 80mol% 之间, 并且一起构成 100mol%。

[0047]

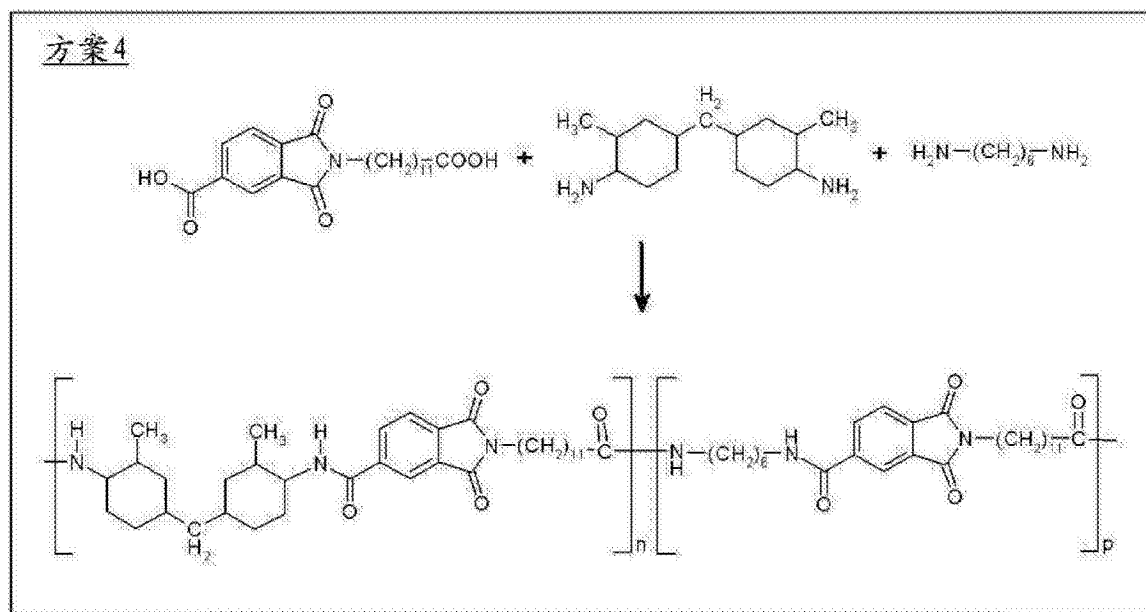


[0048] 基于二羧酸组分 AB、脂环族二胺 (C) 以及其它二羧酸 (组分 D) 的该类型的共聚酰胺-酰亚胺优选地构成 80mol% 至 20mol% 的量、特别是 70mol% 至 30mol% 的量的聚酰胺-酰亚胺单元 CAB 和 20mol% 至 80mol% 的量、特别是 30mol% 至 70mol% 的量的聚酰胺单元 CD。换言之,在这种共聚酰胺-酰亚胺中,二羧酸组分 AB 被另一二羧酸替换了最多 80mol% 的量,其中所有二羧酸一起给出 100mol%。

[0049] 优选地将双官能、脂肪族、脂环族或芳族的羧酸 (二羧酸) (优选地包含 2 至 36 个碳原子、特别优选地包含 6 至 18 个碳原子) 用作其它二羧酸,即作为组分 D。与必须的亚氨基-二羧酸 (二羧酸组分 AB) 组合使用的组分 D 的二羧酸是己二酸、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、十七烷二酸、十八烷二酸、C36-二聚脂肪酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、顺式和 / 或反式-环己烷-1,4-二羧酸和 / 或顺式和 / 或环己烷-1,3-二羧酸 (CHDA) 及其混合物。

[0050] 另一实施方案包括这种共聚物作为组分 (E),除酰亚胺-酰胺体系 CAB 之外,其包含至少一种其它酰胺-酰亚胺体系 EAB,即基于不同于组分 (C) 的其它二胺形成,其中组分 (E) 优选为直链或支链的脂肪族二胺。在方案 4 中通过示例说明了由偏苯三甲酸酐和十二内酰胺形成的由六亚甲基二胺 (组分 E) 和二羧酸组分 AB 组成的具有其它酰胺-酰亚胺体系的这样优选的共聚酰胺-酰亚胺。

[0051]



[0052] 基于二羧酸组分 AB、脂环族二胺 (C) 以及其它二胺 (组分 E) 的该类型的共聚酰胺-酰亚胺优选地形成 80mol% 至 20mol%、特别是 70mol% 至 30mol% 的量的聚酰胺-酰亚胺单元 CAB 和 20mol% 至 80mol%、特别是 30mol% 至 70mol% 的量的聚酰胺单元 EAB。

[0053] 组分 E 优选为直链或支链的脂肪族二胺, 优选地包含 4 至 18 个碳原子, 特别优选地包含 6 至 14 个碳原子。总是与组分 C 的必须的二胺组合使用的组分 E 的二胺是 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,8-辛二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,15-十五烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,17-十七烷二胺、1,18-十八烷二胺、间-苯二甲胺和对-苯二甲胺或其混合物。

[0054] 聚酰胺-酰亚胺还可以基于不同于氨基酸/内酰胺 (B) 的其它氨基酸/内酰胺形成。但是, 这种不同于氨基酸/内酰胺 (B) 的其它氨基酸/内酰胺的比例优选地基本为零。除酰胺-酰亚胺体系 CAB 以外, 特定优选的实施方案因此包含其它酰胺-酰亚胺体系或酰胺体系, 其由酰胺-酰亚胺体系 CAB 被 EAB 或 CD 部分替换而产生。其它酰胺-酰亚胺体系是通过添加其它二胺形成的, 即通过脂环族二胺 (组分 C) 被组分 E 的二胺部分替换, 而其它酰胺体系是通过二羧酸组分 AB 被另一二羧酸 (组分 D) 部分替换而产生的。也可以是混合的形式, 其中 CAB 基团与 EAB 和 CD 型的基团一起存在, 因此也可以与 ED 组合。

[0055] 作为缩聚催化剂, 单体混合物可以与按重量计 0.005% 至 1.5% 的磷化合物混合, 所述磷化合物例如磷酸、亚磷酸、次磷酸、苯基磷酸、苯基次磷酸和 / 或含单价至三价阳离子 (例如, Na、K、Mg、Ga、Zn 或 Al) 的其盐和 / 或其酯例如磷酸三苯酯、亚磷酸三苯酯或三-(壬基苯基)-亚磷酸酯。优选基于总单体重量的 100 至 500ppm 磷的量的次磷酸和次亚磷酸氢钠单水合物。

[0056] 为了控制摩尔质量、相对粘度或流动性或 MVR, 可以向批料中添加单羧酸或单胺形式的调节剂。适于作为调节剂的脂肪族、脂环族或芳族单羧酸或单胺是乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、十二烷酸、硬脂酸、2-乙基己酸、环己酸、苯甲酸、丁胺、戊胺、己胺、2-乙基己胺、正辛胺、正十二烷基胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、硬脂胺、环己胺、3-(环己基氨

基)-丙胺、甲基环己胺、二甲基环己胺、苄胺、2-苯乙胺等。调节剂可以单独使用或组合使用。其它单官能化合物也可被用作调节剂,其可以与氨基或酸基例如酐、异氰酸酯、酰卤或酯反应。苯二甲酸是特殊调节剂,其能够与氨基末端基团一起形成酰胺键。调节剂的常规用量为 10 至 200mmol/kg 聚合物。

[0057] 聚酰胺-酰亚胺的折射率优选地大于或等于 1.53,阿贝值大于或等于 25,密度小于或等于 1.3g/cm³。溶液粘度或相对粘度 η_{rel} (根据 DIN EN ISO1628-1) 优选为 1.3 至 2.0,特别是 1.40 至 1.9。此外,透明 PAI 的玻璃化转变点 T_g 优选为大于 100℃,优选大于 120℃,特别优选大于 140℃。

[0058] 厚度为 2mm 的模制部件的透光率为至少 80%,优选至少 85%并且特别优选至少 88%。在这种情况下,雾度为至多 5%,优选至多 4%,并且特别优选至多 3%。在 23℃下,根据 ASTM D-1003(C 型光),使用 Byk-Gardener 的 Haze-Gard 在尺寸测量为 60×60×2 的板上确定这些光学数值。

[0059] 另外,本发明的一些优选实施方案还包括基于前述透明聚酰胺-酰亚胺的模塑复合物。因此在本发明的情况下,特别提出了具有下述组成的聚酰胺模塑复合物:

[0060] (F1) 按重量计 30%至 100%的至少一种前述聚酰胺-酰亚胺或共聚酰胺-酰亚胺

[0061] (F2) 按重量计 0%至 70%的增强剂和 / 或填料

[0062] (F3) 按重量计 0%至 50%的添加剂和 / 或其它聚合物,

[0063] 其中组分 F1 至 F3 一起给出 100%。

[0064] 组分 (F3) 的其它聚合物可以是均聚物和 / 或共聚物,可以是聚酰胺、或者还可以是其它聚合物,例如聚酯、聚碳酸酯等,或者可以是其混合物。优选均聚酰胺和 / 或共聚酰胺。

[0065] 可以改性模塑复合物的按重量计最多 70%、优选按重量计 10%至 70%,并且特别优选使用按重量计 20%至 60%的填料和增强剂(组分 F2),其中可以使用本领域技术人员已知的填料和增强剂。

[0066] 优选玻璃纤维、碳纤维(石墨纤维)、金属纤维或塑料纤维作为增强剂。可以使用短纤维(例如长度为 2 至 12mm 的短切玻璃)或环形纤维(粗纱)实施增强。特别优选玻璃纤维,其中所述玻璃纤维可具有圆形截面或非圆截面。在这种情况下,优选使用具有非圆截面且主截面轴与次截面轴之比大于 2、优选为 2 至 8、特别是 2 至 5 的玻璃纤维。这些“扁平玻璃纤维”具有卵形或椭圆形截面、提供有一个或多个收缩部(称为蚕茧纤维)的椭圆形截面、多边形或矩形截面或者几乎为矩形的截面。

[0067] 根据本发明具有非圆截面的扁平玻璃纤维优选地用作短玻璃纤维(长度为 0.2mm 至 20mm、优选为 2mm 至 12mm 的短切玻璃)。所使用的扁平玻璃纤维的另一标志性特征在于,主截面轴的长度优选地落在 6 μ m 至 40 μ m、特别是 15 μ m 至 30 μ m 的范围内,次截面轴的长度落在 3 μ m 至 20 μ m、特别是 4 μ m 至 10 μ m 的范围内。

[0068] 为了增强根据本发明的模塑复合物,也可以使用具有圆形截面和非圆截面的玻璃纤维的混合物,其中如上所述的扁平玻璃纤维的比例优选为主要的,即占纤维总质量的大于 50%。具有圆形截面的圆形玻璃纤维的直径为 6 μ m 至 20 μ m,优选 6 μ m 至 13 μ m,特别优选 6 μ m 至 10 μ m。玻璃纤维(截面为圆形和 / 或非圆形的玻璃纤维)与碳纤维和 / 或合成纤维(例如芳族聚酰胺纤维)和 / 或玄武岩纤维的组合也可用于增强。

[0069] 根据本发明用作粗纱（填料组分 B）的玻璃纤维的直径为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ ，优选为 $12\ \mu\text{m}$ 至 $18\ \mu\text{m}$ ，其中玻璃纤维的截面可以是圆形的、卵形的、椭圆形的、具有一个或多个收缩部的椭圆形的、多边形的、矩形的或者几乎矩形的。特别优选截面轴之比为 2 至 5 的“扁平玻璃纤维”。

[0070] 在这种情况下，所有前述玻璃纤维可选自：E- 玻璃纤维、A- 玻璃纤维、C- 玻璃纤维、D- 玻璃纤维、M- 玻璃纤维、S- 玻璃纤维和 / 或 R- 玻璃纤维，其中优选 E- 玻璃纤维。此外，玻璃纤维本身（即主截面轴与次截面轴之比大于 2 的圆形纤维、扁平纤维或多边形纤维）还可提供有氨基硅烷涂层或环氧硅烷涂层。

[0071] 用短切纤维增强的聚酰胺 - 酰亚胺模塑复合物可以通过已知复合方法来产生，其中短切纤维（特别是短切玻璃）与模塑复合物的其它组分一起计量进入进料装置中。或者，短切纤维可以通过在挤出机罩中的主动运输分别引入聚合物熔体中，挤出机罩设置为较靠近排出物。

[0072] 用环形纤维增强的聚酰胺 - 酰亚胺模塑复合物可以通过用于产生长纤维增强的棒状颗粒的已知方法、特别是通过拉挤成型方法来产生，其中用聚合物熔体完全饱和所述环形纤维链（粗纱），然后冷却并短切。

[0073] 以这种方式得到的长纤维增强的棒状颗粒（其优选地具有 3mm 至 25mm 、特别是 4mm 至 12mm 的颗粒长度）可以通过常规加工方法（例如注射模塑、压制）进一步加工从而形成模制部件，其中特别地用轻柔加工方法实现模制部分的空（goof）特性。拉挤成型方法所使用的环形碳纤维的直径为 $5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，优选为 $6\ \mu\text{m}$ 至 $8\ \mu\text{m}$ 。环形碳纤维可单独使用或者与环形玻璃纤维（圆形和 / 或非圆截面）组合使用。

[0074] 作为另一组分，热塑性模塑复合物可优选地包含粒状填料或者两种或更多种不同填料的混合物，可能与增强剂组合。例如，可以考虑基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、非晶硅酸、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、石灰、长石、硫酸钡、实心或中空的玻璃球或磨砂玻璃、永磁性或可磁化的金属化合物和 / 或合金的粒状填料。填料也可以是经表面处理的。

[0075] 另外，模塑复合物可包含稳定剂、加工助剂和冲击韧性改性剂以及浓度为按重量计最多 50% 的其它添加剂（组分 F3）。在另一实施方案中，根据本发明的模塑复合物包含按重量计最多 45% 的一种或更多种冲击韧性改性剂（ITM）。优选 ITM 的浓度范围为按重量计 5% 至 30%。

[0076] 上述任选的添加剂（组分 F3）可以是无机稳定剂、有机稳定剂、例如紫外线稳定剂、热稳定剂、自由基清除剂和 / 或加工助剂、成核剂、增塑剂、润滑剂、染料、金属颜料、金属斑点、金属涂覆的颗粒、含卤素的阻燃剂、不含卤素的阻燃剂、冲击韧性改性剂、抗静电剂、导电添加剂、脱模剂、光学增白剂、天然层状硅酸盐、合成层状硅酸盐或其它聚合物或者其组合或混合物。此外，模塑复合物可包含纳米级填料和 / 或功能性物质，例如层矿物质或金属氧化物，其增加折射率。例如，碳黑和 / 或碳纳米管、石墨或金属颗粒或金属纤维可在本发明的模塑复合物中用作抗静电剂。例如，高岭土、蛇纹石、滑石、云母、蛭石、伊利石、蒙脱石、胶岭石、锂蒙脱石、双氢氧化物或其混合物可在本发明的模塑复合物中用作层状硅酸盐。层状硅酸盐可以是经表面处理的或者可以是未经处理的。例如，抗氧化剂、抗臭氧剂、光稳定剂、UV 稳定剂、UV 吸收剂或 UV 阻断剂可在本发明的模塑复合物中用作稳定剂或抗老

化剂。

[0077] 本发明还涉及至少一个区或层由本发明的如上所指出的聚酰胺-酰亚胺化合物组成的低雾度物体。此处,所述物体优选为膜、插入部件、型材(profile)、管、中空体或光学可变滤波器或者特别优选光学透镜,特别优选眼科透镜。此处,在本发明的上下文中,透光率为至少 80%,优选为至少 85%,并且特别优选为至少 88%。

[0078] 此处,如以上提到的,在本文的范围内透光率的值通常理解为根据 ASTM D1003 法(CIE-C 型光)确定。此处,透光率在下文中详述的实验中使用 BYK Gardner(DE) 的名称为 Haze Guard Plus 的装置在尺寸测量为 60×60×2mm 的板上测量。透光率值针对根据 CIE-C 限定的可见波长范围指出,即以约 400nm 至 770nm 的基本强度。例如,出于该目的使用抛光模制品中的 Arburg 注射模塑仪产生尺寸测量为 60×60×2mm 的板,其中缸温度为 200℃至 340℃,模制品温度为 20℃至 140℃。

[0079] 特别是对于高质量光学应用而言,例如透镜,已证实如果由聚酰胺-酰亚胺模塑复合物形成的物体的玻璃化转变温度大于 100℃、优选大于 120℃,特别优选大于 140℃,则它是有利的。

[0080] 最后,本发明因此还涉及前述模塑复合物在生产模制品中的用途。在这种情况下,模制品优选地选自:电气工程、电子、动力工程和驱动技术、机械工程、自动化工程、家具、体育、卫生设施、卫生、医学工程、运输、电信、消费电子、家用器具或电子工具领域中通过注射模塑、挤压或其它形成技术生产的可调试部件、可相对于彼此移动的部件、功能性元件、操作性元件、跟踪元件、调节元件、支持元件、框架元件、开关和外壳,例如汽车驾驶舱区域中的仪表板、缝纫机的框架元件、手机外壳或笔记本电脑的外壳或框架部件。所提出的聚酰胺-酰亚胺模塑复合物还可例如用作具有光谱过滤器效应的元件的组分或涂层,例如,柔性焦距透镜、太阳镜的透镜、矫正透镜、光学纤维,以及作为光信号处理、滑雪护目镜、面罩、护目镜、照片记录、显示、光学数据存储介质、建筑物和车辆的窗户等。在另一方面,它们还可与装饰性元件或结构元件联合使用,例如镜框、玩具和盖子,特别是作为手机外壳、电子装置的部件、涂层、特别是包装、装饰性制品、运动设备、衣物,并且优选在自动化领域。其它实施方案在从属权利要求中指出。

具体实施方式

[0081] 将在下文中给出特定实施例(B)并与比较例(VB)进行比较和讨论。所述实施例旨在支持本发明的实用性并且证实发明性步骤,但不应解释为限制权利要求书中所诠释的一般发明。

[0082] 根据下述标准并对下述测试样本获取测量结果。

[0083] 在 23℃ 的温度下,根据 ISO527 以 1mm/ 分钟的应变率确定弹性拉伸模量,根据 ISO527 以 50mm/ 分钟(未增强变体)的应变率或 5mm/ 分钟(增强的变体)的应变率确定屈服应力、撕裂强度和撕裂伸长率,其中使用 ISO 拉伸棒作为测试样本,标准:ISO/CD3167、A1 型、170×20/10×4mm。

[0084] 通过根据 ISO179 的 Charpy 测量 ISO 测试棒的冲击韧性和缺口韧性,标准:ISO/CD3167, B1 型,80×10×4mm,在 23℃。

[0085] 基于 ISO 标准 11357-11-2 确定颗粒的热行为(玻璃化转变温度(Tg))。以 20℃ /

分钟的加热速率实施差示扫描量热 (DSC)。将中间阶段或转变点的温度指定为玻璃化转变温度 (T_g)。

[0086] 在 20℃下,根据 DIN EN ISO307,基于按重量计 0.5%的间甲酚溶液测量相对粘度 (η_{rel})。使用颗粒作为样本。根据 ISO75 确定尺寸测量为 80×10×4mm 的 ISO 冲击棒的热变形温度 HDTA (1.8MPa)。

[0087] 在 23℃下,根据 ASTM D-1003 (C 型光),使用 Byk-Gardener 的 Haze-Gard Plus 确定尺寸测量为 60×60×2mm 的板的雾度和透光率。

[0088] 在白天,使用 Zeiss 的阿贝折射计确定尺寸测量为 50×30×3mm 的彩色板的折射率和阿贝数。将折射率理解为 n_D^{20} 值。借助于列线图来确定阿贝值以确定平均分散和使用阿贝折射仪确定的 K 和折射率 n_D^{20} 的值。

[0089] 在 95℃下于水中贮存 96 小时后,确定张力棒的吸水率。

[0090] 光泽度测量 (光泽度 60°) 根据 ISO2813 使用 Minolta 的 Multi Gloss268 光泽度计以 60° 角进行。

[0091] ISO 张力棒的应力抗裂性能根据 DIN53449,部分 3 “弯形条块法”来确定,标准: ISO/CD3167, A1 型,170×20/10×4mm,在 23℃。在介质中浸润 60 秒之后,将裸眼可见的裂缝处的外层纤维伸长率 (%) 转化为应力,其在列表中给出,通过乘以待测量材料的弹性张力模量 (干燥,MPa)。

[0092] 实施例 B1 至 B7

[0093] 将内酰胺或氨基酸和偏苯三甲酸酐以及稳定剂和水引入 20 升的高压釜中,并加热至 290℃ (在氨基酸的情况下为 260℃) 的产物温度。搅拌 3.5 小时之后,通过将高压釜的压力降低指常压来终止压力阶段。然后将产物温度降至 260℃,并在氮气氛下将熔体搅拌 1.5 小时。然后添加二胺,适当时还添加二羧酸。在氮气下搅拌混合物直至达到预定转矩。然后通过在水浴中经喷嘴冷却来排出聚合物熔体并造粒。在 80℃和 30 毫巴的真空下将缩聚物干燥 24 小时。

[0094] 实施例 B8 至 B10 和 VB3 及 VB4

[0095] 将之前由实施例 B1 和 B2 产生的聚酰胺-酰亚胺以及 Grilamid TR90 与表 3 中给出的组分以预定的加工参数 (缸温度:100℃至 280℃;螺杆转速:200rpm;处理量:10kg/小时) 在 Werner 和 Pfleiderer 的双螺杆挤出机 (螺杆直径为 25mm) 中复合。将产物以束的形式从直径为 3mm 的模头中移出,并在水冷却之后造粒。在 80℃于 30 毫巴的真空下将颗粒干燥 24 小时。

[0096] 加工:

[0097] 使用 Arburg Allrounder320-210-750 注塑机以 240℃至 280℃的 (1 至 4 区) 的缸温度和 80℃的模制温度将来自 B1 至 B7 的聚酰胺-酰亚胺、VB1 和 VB2 中的聚酰胺以及来自 B8 至 B10 和 VB3 及 VB4 的复合物进行注射模塑以形成测试样本。

[0098] 表 1:实施例 B1 至 B5 的组成和特性

[0099]

	单位	B1	B2	B3	B4	B5

摩尔比 A : B : C	—	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 2 : 1	1 : 1 : 1	1 : 2 : 1
TMA	重量%	31.71	31.50	23.86	30.41	23.06
十二内酰胺	重量%	32.57				

[0100]

氨基十二烷酸	重量%					
氨基十一烷酸	重量%		33.01	50.01	31.86	48.32
硬脂胺	重量%	1.00	1.00			
PACM	重量%	34.72	34.49	26.13		
MACM	重量%				37.73	28.62
特性						
溶液粘度 (η_{rel})	—	1.58	1.57	1.63	1.53	1.74
拉伸弹性模量	MPa	1950	2050	1770	2030	1840
屈服应力	MPa	68	71	59	77	64
撕裂强度	MPa	47	57	45	62	46
撕裂伸长率	%	70	80	110	80	100
冲击韧性 23℃	kJ/m ²	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
冲击韧性 -30℃	kJ/m ²	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
缺口韧性 23℃	kJ/m ²	13	12	12	11	11
缺口韧性 -30℃	kJ/m ²	13	10	13	10	10
玻璃化转变温度	℃	140	145	105	159	120
吸水率	%	2.4	2.6	2.7	2.3	2.7
透光率	%	88	90	90	90	90
雾度	%	3.2	1.4	2.5	1.5	3.1
光泽度 60°		143	146	136	145	120

阿贝数		34	33	30	35	40
拆射率		1. 5491	1. 5551	1. 5387	1. 5523	1. 5363
应力裂纹耐受性						
甲醇	MPa	58	59	n. d.	60	n. d.
乙醇	MPa	79	80	n. d.	80	n. d.

[0101] n. d. :未确定

[0102] n. b. :未裂

[0103] 表 2 :实施例 B6 和 B7 以及比较例 VB1 和 VB2 的组成和特性

[0104]

	单位	B6	B7	VB1	VB2
摩尔比 A:B:C	-	A:B:D:C = 0.7:0.7:0.3:1	A:B:C = 1:1:1		
TMA	重量%	23.98	29.29	Grilamid TR90	Grilamid TR55
十二内酰胺	重量%	24.63	30.08		
氨基十二烷酸	重量%				
氨基十一烷酸	重量%				
间苯二甲酸	重量%	8.89			
TMDC	重量%		40.63		
MACM	重量%	42.51			
特性					
溶液粘度 (η_{rel})	-	1.53	1.50	1.78	1.75
拉伸弹性模量	MPa	2250	2130	1600	2200
屈服应力	MPa	72	58	60	75
撕裂强度	MPa	70	55	45	50
撕裂伸长率	%	> 50	> 50	> 50	> 50
冲击韧性 23℃	kJ/m ²	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
冲击韧性 -30℃	kJ/m ²	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
缺口韧性 23℃	kJ/m ²	11	12	13	8
缺口韧性 -30℃	kJ/m ²	10	10	12	7
玻璃化转变温度	°C	173	166	155	160
热变形温度 HDT/A	°C	140	135	115	130
吸水率	%	2.6	2.4	2.6	2.2
透光率	%	90	90	93	90

[0105]

雾度	%	2.2	1.8	1	1
应力裂纹耐受性					
甲醇	MPa	n.d.	60	60	0
乙醇	MPa	n.d.	85	60	0

[0106] n. d. :未确定

[0107] n. b. :未裂

[0108] 表 3 :实施例 B8 至 B10 和比较例 VB3 和 VB4 的组成和特性

[0109]

	单位	B8	VB3	B9	B10	VB4
PAI B1	重量%			30.5		
PAI B2	重量%	79.65			30.5	
Grilamid TR90	重量%		79.65			30.5
玻璃纤维 10 μm	重量%	20.0	20.0			
玻璃纤维 6 μm	重量%			53.0	53.0	53.0
Grilamid L20	重量%			12.5	12.5	12.5
Irganox1098	重量%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Hostanox PAR24	重量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
白色颜料	重量%			3.65	3.65	3.65
特性						
拉伸弹性模量	MPa	5900	5100	16100	16000	14300
屈服应力	MPa	119	106	179	183	169
撕裂强度	MPa	118	106	179	183	169
撕裂伸长率	%	4.1	4.0	2.2	2.2	2.5
冲击韧性 23℃	kJ/m ²	48	52	49	54	62
冲击韧性 -30℃	kJ/m ²	40	45	42	36	54
缺口韧性 23℃	kJ/m ²	11	12	12	12	14

缺口韧性 -30℃	kJ/m^2	10	10	10	10	11
-----------	-----------------	----	----	----	----	----

[0110]

玻璃化转变温度	℃	145	155	140	145	155
热变形温度 HDT/A	℃	110	95	115	120	104
透光率	%	77	70	n. d.	n. d.	n. d.

[0111] n. d. :未确定

[0112] n. b. :未裂

[0113] Grilamid TR90 :透明的聚酰胺 PA MACM12 (EMS-CHEMIE)

[0114] Grilamid TR55 :透明的聚酰胺 PA MACMI/12 (EMS-CHEMIE)

[0115] Grilamid L20 :平均粘度的聚酰胺 PA12 (EMS-CHEMIE)

[0116] 玻璃纤维 10 μm :Vetrotex995EC10-4.5, 直径为 10 μm 且平均长度为 4.5mm 的具有圆形截面的玻璃纤维 (Vetrotex)

[0117] 玻璃纤维 6 μm :OC Micromax771-6, 直径为 6 μm 且平均长度为 3mm 的具有圆形截面的玻璃纤维 (Owens Corning)

[0118] 白色颜料 :硫化锌 Sachtolith HDS (Sachtleben)

[0119] Irganox1098 :酚抗氧化剂 (BASF)

[0120] Hostanox PAR24 :含亚磷酸酯的抗氧化剂 (Clariant)

[0121] 与透明的聚酰胺例如 VB1 相比, 本发明的聚酰胺-酰亚胺 B1 至 B5 具有较大刚度和与之相当的韧性 (冲击韧性、缺口韧性、撕裂伸长率), 但是玻璃化转变温度较低。

[0122] 当将聚酰胺-酰亚胺 B6 和 B7 与类似的刚性透明聚酰胺 VB2 相比较时, 可以注意到, 本发明的聚酰胺-酰亚胺具有较高的缺口韧性和大大提高的应力裂纹耐受性。

[0123] 在用玻璃纤维增强的模塑复合物 (例如 B8、B9 和 B10) 的情况下, 发现与基于透明聚酰胺 VB3 和 VB4 的模塑复合物相比, 所提出的基于聚酰胺-酰亚胺的模塑复合物具有较大的刚度、较大的强度和较高的热变形温度 HDT/A, 但玻璃化转变温度较低。此处, 同时获得了透明聚酰胺的高韧性。

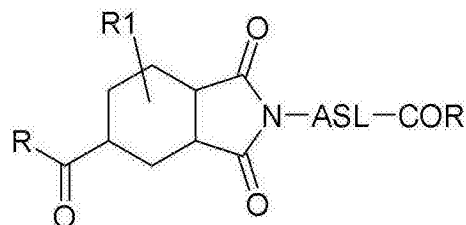
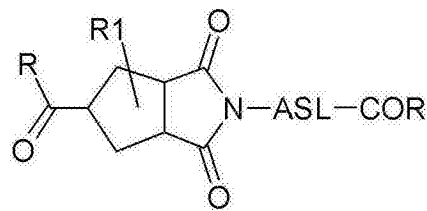
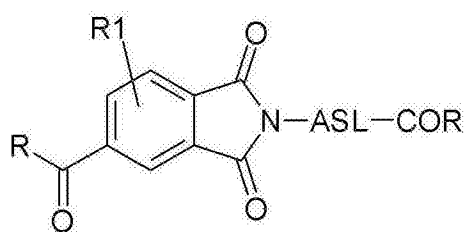
[0124] 未经增强的聚酰胺-酰亚胺 B1 至 B7 在 2mm 厚的板上测量的透光率为最多 90%, 并且因此完全在透明聚酰胺 VB1 和 VB2 的水平。使用实验室体系产生的聚酰胺-酰亚胺的雾度值稍微高于以工业规模生产的透明聚酰胺的水平。生产工艺的进一步优化使得所提出的聚酰胺-酰亚胺达到与透明聚酰胺类似的雾度值。

[0125] 特别地, 对于只在小程度上增强的模塑复合物, 由于基于聚酰胺-酰亚胺的模塑复合物的基质与玻璃纤维的折射率之间的较小差异, 产生了较大的透光率 (B8 与 VB3 的比较)。

[0126] 本发明还涉及以下实施方案。

[0127] 1. 一种透明的聚酰胺-酰亚胺, 其基于一种或更多种不同的亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物, 以及包含 6 至 24 个碳原子的脂环族二胺 (C), 其中所述亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸 (AB) :

[0128]



[0129] 其中：

[0130] ASL = $(CH_2)_5$ 、亚苯基、(ylo 甲基) 苯基、双 (ylo 甲基) 苯、环己烷二基、(ylo 甲基) 环己基、双 (ylo 甲基) 环己烷、环戊烷二基、(ylo 甲基) 环戊基、双 (ylo 甲基) 环戊烷；

[0131] R = OH、O-烷基、O-芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-烷基、O-(CO)-芳基；

[0132] R1 = H、甲基、乙基、丙基，前提是该环能够被取代一次或两次，并且对于该环的双取代，两个取代基可选自所述基团，但可不同；

[0133] 前提是所述透明的聚酰胺-酰亚胺不含如下结构单元：其中所述脂环族二胺 (C) 以其至少一个氨基形成对应于所述亚氨基-二羧酸 (AB) 的亚氨基-氨基羧酸的亚氨基要素，并且其中所述脂环族二胺 (C) 替换其中的结构要素 N-ASL-COR，

[0134] 以及前提是所述透明的聚酰胺-酰亚胺不含芳族二胺。

[0135] 2. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于其排他性地基于：

[0136] 二酸部分，其排他性地基于

[0137] 20mol% 至 100mol% 的一种或更多种所述亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物，

[0138] 0mol% 至 80mol% 的至少一种不同于所述亚氨基-二羧酸 (AB) 的其它二酸 (D)，其中所述二酸部分补至 100mol%；

[0139] 和二胺部分，其排他性地基于

[0140] 20mol% 至 100mol% 的至少一种含有 6 至 24 个碳原子的所述脂环族二胺 (C)，

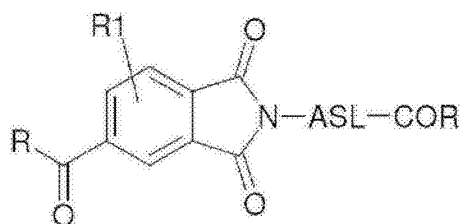
[0141] 0mol% 至 80mol% 的至少一种不同于所述脂环族二胺 (C) 的其它非芳族二胺 (E)，

[0142] 其中所述二胺部分补至 100mol%。

[0143] 3. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于其排他性地基于一种或更多种所述亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物，以及包含 6 至 24 个碳原子的所述脂环族二胺 (C)。

[0144] 4. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中，至少一种亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物对应于以下结构式：

[0145]



[0146] 5. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于至少部分形成亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸 (A) 或其衍生物选自:环戊烷-1,2,4-三羧酸、2-甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、3-甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、3,5-二甲基-环戊烷-1,2,4-三羧酸、环己烷-1,2,4-三羧酸、2-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、3-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、4-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、5-甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、1,2-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、3,5-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸、2,4-二甲基-环己烷-1,2,4-三羧酸或其混合物,所述衍生物能够是酰氯、酯或酸酐的形式。

[0147] 6. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在总的聚酰胺-酰亚胺中,至少部分形成所述亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物的脂环族或芳族三羧酸 (A) 或其衍生物、或不同的脂环族或芳族三羧酸 (A) 或其衍生物的混合物、这些三羧酸的总和,与至少部分形成所述亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物的、形成为包含 6 至 12 个碳原子的脂肪族氨基酸或脂肪族内酰胺 (B) 的氨基酸或内酰胺 (B)、或不同的这种氨基酸或内酰胺 (B) 的混合物、这些体系的总和的摩尔比落在 1 : 2.5 至 1 : 1 的范围内,或者在 1 : 2 至 1 : 1 的范围内,或者在 1 : 1.5 至 1 : 1 的范围内,或者落在 1 : 1 的范围内。

[0148] 7. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于所述脂环族二胺 (C) 选自:双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷 (MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷 (PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷 (EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷 (TMDC)、2,6-降莰烷二胺或 2,6-双-(氨基甲基)降莰烷或 1,3-环己基二胺、1,4-环己基二胺、双-(1,3-氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、环己烷二胺、1,3-双-(氨基甲基)环己烷、1,4-双-(氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、降莰烷二甲胺、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷 (PACP) 或这些脂环族二胺的混合物。

[0149] 8. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于在所述聚酰胺-酰亚胺中,至少一种亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物、或不同的亚氨基-二羧酸 (AB) 或其衍生物的混合物、这些二羧酸的总和,与所述脂环族二胺 (C)、不同的脂环族二胺 (C) 的混合物、这些二胺的总和的摩尔比落在 1.5 : 1 至 1 : 1.5 的范围内或为 1 : 1

[0150] 和 / 或特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分 (AB) 的其它二酸 (D) 形成的,其中,在总的聚酰胺-酰亚胺中,由所述组分 (AB) 形成的二酸部分占至少 20mol%,或者在 80mol%至 20mol%、或 30mol%至 70mol%的范围内,并且构成 100mol%的其余组分是由组分 (D) 形成的,其中所述组分 (D) 选自以下基团:双官能的、脂环族的或芳族的二羧酸,优选地选自: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、十七烷二酸、十八烷二酸、C36-二聚脂肪酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、顺式和 / 或反式-环己烷-1,4-二羧酸和 / 或顺式和 / 或反式-环己烷-1,3-二羧酸 (CHDA) 及其混合物。

[0151] 9. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺,其特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一

种不同于所述组分 (C) 的其它二胺 (E) 形成的, 其中, 在总的聚酰胺-酰亚胺中, 由所述组分 (C) 形成的二胺部分占至少 20mol%, 或者在 80mol% 至 20mol%、或 30mol% 至 70mol% 的范围内, 并且构成 100mol% 的其余组分是由组分 (E) 形成的, 其中所述组分 (E) 选自: 1, 4-丁二胺、1, 5-戊二胺、2-甲基-1, 5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、2, 2, 4-三甲基六亚甲基二胺、2, 4, 4-三甲基六亚甲基二胺、1, 8-辛二胺、2-甲基-1, 8-辛二胺、1, 9-壬二胺、1, 10-癸二胺、1, 11-十一烷二胺、1, 12-十二烷二胺、1, 13-十三烷二胺、1, 14-十四烷二胺、1, 15-十五烷二胺、1, 16-十六烷二胺、1, 17-十七烷二胺、1, 18-十八烷二胺、间-苯二甲胺和对-苯二甲胺或其混合物。

[0152] 10. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺, 其特征在于所述亚氨基-二羧酸 (AB) 选自: 偏苯三甲酸酰亚氨基-己酸 (AB)、偏苯三甲酸酰亚氨基-十一烷酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十二烷酸或其混合物, 并且在于所述脂环族二胺 (C) 选自: 双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷 (MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷 (PACM) 或其混合物, 其中在所述聚酰胺-酰亚胺中, 亚氨基-二羧酸 (AB)、或不同的亚氨基-二羧酸 (AB) 的混合物、这些二羧酸的总和, 与所述脂环族二胺 (C) 或不同的脂环族二胺 (C) 的混合物、这些二胺的总和的摩尔比基本为 1 : 1。

[0153] 11. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺, 其特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分 (AB) 的其它二酸 (D) 形成的, 并且该其它二羧酸 (D) 是对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸或环己烷-1, 3-二羧酸或其混合物。

[0154] 12. 一种模塑复合物, 其基于根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺, 其特征在于以下组成:

[0155] (F1) 按重量计 30% 至 100% 的至少一种根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺;

[0156] (F2) 按重量计 0% 至 70% 或按重量计 10% 至 70% 或按重量计 20% 至 60% 的增强剂和 / 或填料;

[0157] (F3) 按重量计 0% 至 50% 的添加剂和 / 或不同于所述聚酰胺-酰亚胺的其它聚合物,

[0158] 其中所述组分 A 至 C 一起给出 100%。

[0159] 13. 根据 12 所述的模塑复合物, 其特征在于, 作为组分 (F2), 添加纤维和 / 或粒状的增强剂和 / 或填料, 其形式为玻璃纤维、碳纤维、金属或塑料纤维, 其中这些增强剂和 / 或填料具有圆或扁的截面, 粒状填料基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、非晶硅酸、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、石灰、长石、硫酸钡、实心或中空的玻璃球或磨砂玻璃、永磁性或可磁化的金属化合物和 / 或合金, 其中所述填料是经表面处理的或者未经表面处理的。

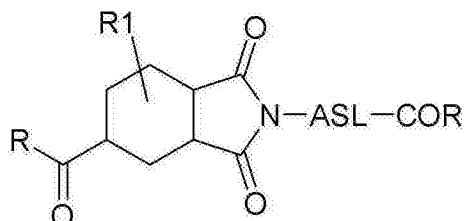
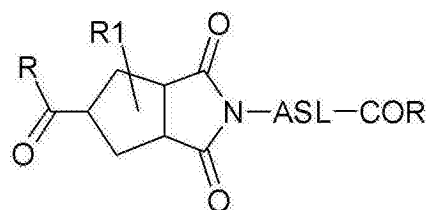
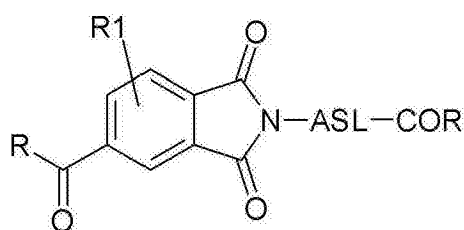
[0160] 14. 根据 12 或 13 所述的模塑复合物, 其特征在于, 作为组分 (F3), 包含稳定剂、成核剂、加工助剂和 / 或冲击韧性改性剂。

[0161] 15. 一种物体, 其至少一个区或层由根据 12 至 13 中任一项所述的模塑复合物形成, 其中所述物体是膜、插入部件、型材、管、中空体、光学可变滤波器或光学透镜。

[0162] 16. 一种用于制备根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺的方法, 其特征在于, 在第一反应步骤中, 由相应的具有至少两个相邻羧基的脂环族或芳族三羧酸 (A) 或其衍生物和氨基羧酸或内酰胺 (B) 开始形成选自具有以下结构式的亚氨基-二羧酸 (AB) 的亚氨基-二羧酸

(AB) :

[0163]



[0164] 其中 :

[0165] ASL = $(CH_2)_{5-11}$ 、亚苯基、(ylo 甲基) 苯基、双 (ylo 甲基) 苯、环己烷二基、(ylo 甲基) 环己基、双 (ylo 甲基) 环己烷、环戊烷二基、(ylo 甲基) 环戊基、双 (ylo 甲基) 环戊烷 ;

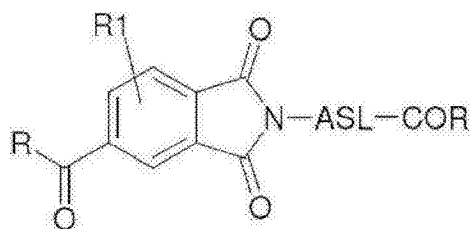
[0166] R = OH、O- 烷基、O- 芳基、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)- 烷基、O-(CO)- 芳基 ;

[0167] R1 = H、甲基、乙基、丙基, 前提是该环能够被取代一次或两次, 并且对于该环的双取代, 两个取代基可选自所述基团, 但可不同 ;

[0168] 并且在第二后续和分离的步骤中, 这些亚氨基 - 二羧酸 (AB) 或其衍生物与包含 6 至 24 个碳原子的脂环族二胺 (C) 以及任选的不同于所述组分 (AB) 的其它二酸 (D) 和 / 或不同于所述组分 (C) 的其它二胺 (E) 反应, 以形成所述聚酰胺 - 酰亚胺。

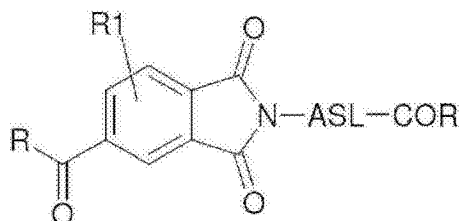
[0169] 17. 根据 1 所述的聚酰胺 - 酰亚胺, 其特征在于在所述聚酰胺 - 酰亚胺中, 全部的亚氨基 - 二羧酸 (AB) 或其衍生物对应于以下结构式 :

[0170]



[0171] 18. 根据 1 所述的聚酰胺 - 酰亚胺, 其特征在于在所述聚酰胺 - 酰亚胺中, 至少一种亚氨基 - 二羧酸 (AB) 或其衍生物对应于以下结构式 :

[0172]



[0173] 其中, R1 = H 和 / 或 ASL = $(CH_2)_{5-11}$ 和 / 或 R = OH、NH-ASL-COOH。

[0174] 19. 根据 1 所述的聚酰胺 - 酰亚胺, 其特征在于所述亚氨基 - 二羧酸 (AB) 或其衍

生物选自：偏苯三甲酸酰亚氨基-己酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十一烷酸、偏苯三甲酸酰亚氨基-十二烷酸或其衍生物，其中 $R = O\text{-烷基}$ 、 $O\text{-芳基}$ 、 Cl 、 Br 、 $NH\text{-ASL-COOH}$ 、 $O\text{-(CO)-烷基}$ 、 $O\text{-(CO)-芳基}$ 或其混合物。

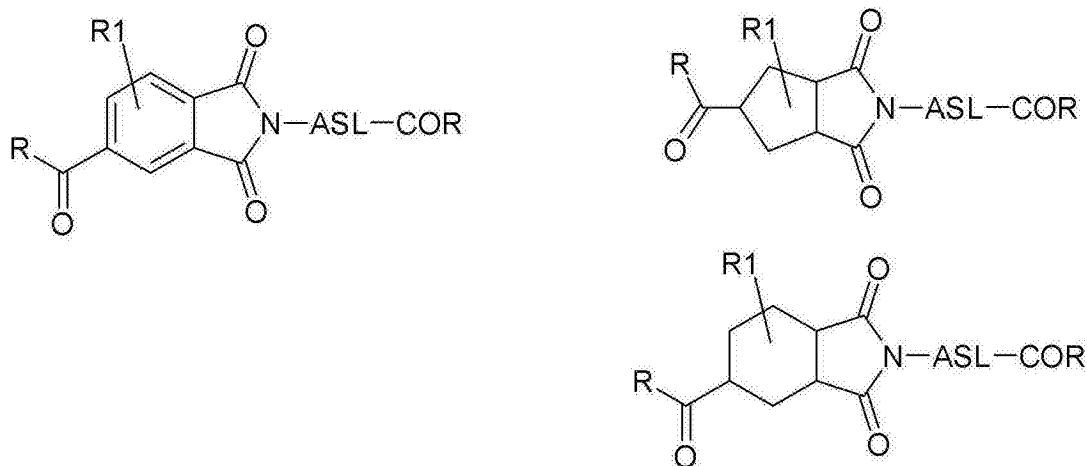
[0175] 20. 根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺，其特征在于所述聚酰胺-酰亚胺是基于至少一种不同于所述组分 (AB) 的其它二酸 (D) 形成的，其中，在总的聚酰胺-酰亚胺中，由所述组分 (AB) 形成的二酸部分占至少 20mol%，或者在 80mol% 至 20mol%、或 30mol% 至 70mol% 的范围内，并且构成 100mol% 的其余组分是由所述组分 (D) 形成的，其中所述组分 (D) 选自以下基团：包含 2 至 36 个碳原子或者包含 6 至 18 个碳原子的双官能的、脂环族的或芳族的二羧酸，或者其中所述组分 (D) 选自以下基团：己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、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、十七烷二酸、十八烷二酸、C36-二聚脂肪酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、顺式和 / 或反式-环己烷-1,4-二羧酸和 / 或顺式和 / 或反式-环己烷-1,3-二羧酸 (CHDA) 及其混合物。

[0176] 21. 根据 12 或 13 所述的模塑复合物，其特征在于，作为组分 (F3)，包含稳定剂、成核剂、加工助剂和 / 或冲击韧性改性剂，和 / 或其中包含按重量计最多 45%、或者按重量计 5% 至 30% 的一种或更多种冲击韧性改性剂。

[0177] 22. 一种物体，其至少一个区或层由根据 12 至 13 中任一项所述的模塑复合物形成，其中所述物体是光学可变滤波器、光学透镜或眼科透镜，并且其中透光率为至少 80%、或至少 85% 或至少 88%。

[0178] 23. 一种用于制备根据 1 所述的聚酰胺-酰亚胺的方法，其特征在于，在第一反应步骤中，由相应的具有至少两个相邻羧基 (A) 的脂环族或芳族三羧酸或其衍生物和氨基羧酸或内酰胺 (B) 开始形成具有选自以下结构式的亚氨基-二羧酸 (AB) 的亚氨基-二羧酸 (AB)：

[0179]



[0180] 其中：

[0181] $ASL = (CH_2)_5$ 、亚苯基、(ylo 甲基) 苯基、双 (ylo 甲基) 苯、环己烷二基、(ylo 甲基) 环己基、双 (ylo 甲基) 环己烷、环戊烷二基、(ylo 甲基) 环戊基、双 (ylo 甲基) 环戊烷；

[0182] $R = OH$ 、 $O\text{-烷基}$ 、 $O\text{-芳基}$ 、 Cl 、 $NH\text{-ASL-COOH}$ 、 Br 、 $O\text{-(CO)-烷基}$ 、 $O\text{-(CO)-芳基}$ ；

[0183] $R1 = H$ 、甲基、乙基、丙基，前提是该环能够被取代一次或两次，并且对于该环的双

取代,两个取代基可选自所述基团,但可不同,

[0184] 并且在第二后续且分离的步骤中,这些亚氨基-二羧酸(AB)或其衍生物与包含6至24个碳原子的脂环族二胺(C)以及任选的不同于所述组分(AB)的其它二酸(D)和/或不同于所述组分(C)的其它非芳族二胺(E)反应,以形成所述聚酰胺酰亚胺。