(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113825784 B
(45)授权公告日 2024.03.01

(21)申请号 202080036444.4
(22)申请日 2020.05.07
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113825784 A
(43)申请公布日 2021.12.21
(30)优先权数据
19198924.3 2019.09.23 EP
62/847,409 2019.05.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/062781 2020.05.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/229318 EN 2020.11.19

(73)专利权人 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 J·弗洛雷斯 S·乔尔
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 郜红 邵长准

(51)Int.Cl.
*C08G 69/26*(2006.01)
*C08K 7/14*(2006.01)
(56)对比文件
EP 2727951 A1,2014.05.07
EP 3358411 A1,2018.08.08
JP 2010285553 A,2010.12.24
WO 2018172717 A1,2018.09.27
审查员 刘向向
权利要求书3页 说明书14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

本文描述了由反应混合物中单体的缩聚得到的聚酰胺(PA),该反应混合物包含:(1)二胺组分(A),该二胺组分包含20mol%至95mol%的$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺和5mol%至80mol%的双(氨基烷基)环己烷,其中mol%是相对于该二胺组分中所有二胺单体的总摩尔数;和二羧酸组分(B),该二羧酸组分包含:30mol%至99mol%的对苯二甲酸和1mol%至70mol%的环己烷二羧酸,其中mol%是相对于该二羧酸组分中所有二羧酸单体的总摩尔数。出人意料地发现,通过该双(氨基烷基)环己烷和该环己烷二羧酸的特定组合,这些聚酰胺(PA)整体上具有相比于其中该环己烷二羧酸被芳香族二羧酸替代的类似聚酰胺改善的热性能。

CN 113825784 B

1.一种聚酰胺,其由反应混合物中单体的缩聚得到,该反应混合物包含:

-二胺组分(A),该二胺组分包含:

-20mol%至95mol%的$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺,其中该$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺选自下组,该组由以下各项组成:1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、3-甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷,

-5mol%至80mol%的双(氨基烷基)环己烷,其中该双(氨基烷基)环己烷是1,3-双(氨基甲基)环己烷或1,4-双(氨基甲基)环己烷,

其中mol%是相对于该二胺组分中所有二胺的总摩尔数;

-二羧酸组分(B),该二羧酸组分包含:

-30mol%至99mol%的对苯二甲酸,

-1mol%至70mol%的1,4-环己烷二羧酸,

其中mol%是相对于该二羧酸组分中所有二羧酸的总摩尔数。

2.如权利要求1所述的聚酰胺,其中,该$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺是1,6-二氨基己烷。

3.如权利要求1或2所述的聚酰胺,其中,该二羧酸组分进一步包含选自下组的另外的二羧酸,该组由以下各项组成:$C_4$至$C_{12}$脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸和脂环族二羧酸。

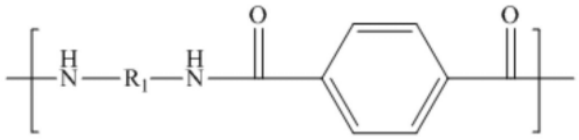
4.如权利要求3所述的聚酰胺,其中:

-该$C_4$至$C_{12}$脂肪族二羧酸选自下组,该组由以下各项组成:琥珀酸[HOOC-$(CH_2)_2$-COOH]、戊二酸[HOOC-$(CH_2)_3$-COOH]、2,2-二甲基-戊二酸[HOOC-$C(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-COOH]、己二酸[HOOC-$(CH_2)_4$-COOH]、2,4,4-三甲基-己二酸[HOOC-$CH(CH_3)$-$CH_2$-$C(CH_3)_2$-$CH_2$-COOH]、庚二酸[HOOC-$(CH_2)_5$-COOH]、辛二酸[HOOC-$(CH_2)_6$-COOH]、壬二酸[HOOC-$(CH_2)_7$-COOH]、癸二酸[HOOC-$(CH_2)_8$-COOH]、1,12-十二烷二酸[HOOC-$(CH_2)_{10}$-COOH];

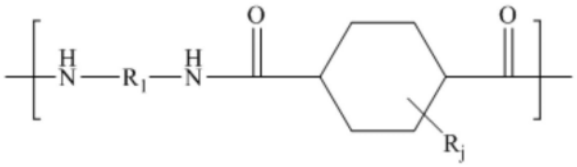
-该芳香族二羧酸选自下组,该组由以下各项组成:苯二甲酸包括间苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'联苯甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、3,5-吡啶二羧酸、2,2-双(4-羧苯基)丙烷、2,2-双(4-羧苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-羧苯基)酮、4,4'-双(4-羧苯基)砜、2,2-双(3-羧苯基)丙烷、2,2-双(3-羧苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羧苯基)酮、双(3-羧基苯氧基)苯;并且

-该脂环族二羧酸选自下组,该组由以下各项组成:环丙烷-1,2-二羧酸、1-甲基环丙烷-1,2-二羧酸、环丁烷-1,2-二羧酸、四氢呋喃-2,5-二羧酸、1,3-金刚烷二羧酸。

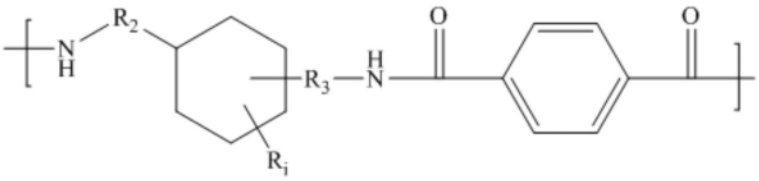
5.如权利要求1或2所述的聚酰胺,其包含分别由下式表示的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$,



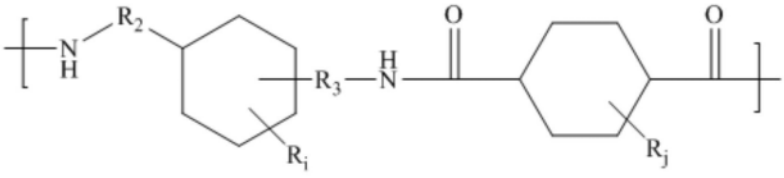
，(4)



，(5)



，(6)和



，(7)

其中：

-$R_1$是$C_4$至$C_{12}$亚烷基，

-$R_2$和$R_3$都是-$CH_2$-，

-$R_i$在每个位置处选自下组，该组由以下各项组成：烷基、芳基、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯和季铵，

-$R_j$在每个位置处选自下组，该组由以下各项组成：烷基、芳基、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯和季铵，

-i和j都是零。

6.如权利要求5所述的聚酰胺，其中$R_1$是-$(CH_2)_m$-，其中m是从5至10。

7.如权利要求5所述的聚酰胺，其中$R_1$是-$(CH_2)_m$-，其中m是从5至9。

8.如权利要求5所述的聚酰胺，其中$R_1$是-$(CH_2)_m$-，其中m是6。

9.如权利要求5所述的聚酰胺，其中聚酰胺中的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$的总浓度是至少50mol％。

10.如权利要求5所述的聚酰胺，其中聚酰胺中的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$的总浓度是至少97mol％。

11.如权利要求5所述的聚酰胺，其中聚酰胺中的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$的总浓度是至少98mol％。

12.如权利要求5所述的聚酰胺，其中聚酰胺中的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$的总浓度是至少99mol％。

13.如权利要求5所述的聚酰胺，其中聚酰胺中的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$的总浓度是至少99.5mol％。

14.如权利要求1或2所述的聚酰胺，其具有使用20℃/分钟的加热速率根据ASTM D3418

测量的至少30J/g的熔化热。

15.如权利要求14所述的聚酰胺,其具有不超过60J/g的熔化热。

16.如权利要求14所述的聚酰胺,其具有不超过55J/g的熔化热。

17.如权利要求1或2所述的聚酰胺,其具有根据ASTM D3418测量的至少145℃的玻璃化转变温度。

18.如权利要求1或2所述的聚酰胺,其具有根据ASTM D3418测量的至少295℃的熔融温度。

19.一种用于制备如权利要求1或2所述的聚酰胺的方法,该方法包括在该反应混合物中使至少该$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺、该双(氨基烷基)环己烷、该对苯二甲酸和该环己烷二羧酸反应以形成该聚酰胺。

20.一种聚合物组合物(C),其包含:

-如权利要求1或2所述的聚酰胺,以及

-至少一种选自下组的组分,该组由以下各项组成: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、成核剂和抗氧化剂。

21.如权利要求20所述的聚合物组合物(C),其包含基于该聚合物组合物(C)的总重量从10wt.%至60wt.%的玻璃纤维或碳纤维。

22.如权利要求20所述的聚合物组合物(C),其包含从40wt.%至70wt.%的该聚酰胺。

23.一种制品,其包含如权利要求20所述的聚合物组合物(C),其中该制品是移动电子装置制品或部件、电气部件、电子部件、汽车部件、食品接触部件、管道部件、以及油气部件、纤维增强热塑性复合材料或3D打印制品。

24.如权利要求23所述的制品,其是选自下组的移动电子装置的制品或部件,该组由以下各项组成:移动电话、个人数字助理、笔记本电脑、平板电脑、可穿戴计算装置、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。

# 聚酰胺和对应的聚合物组合物及制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年5月14日提交的美国临时申请号62/847409以及2019年9月23日提交的欧洲专利申请号19198924.3的优先权,出于所有目的将每个申请的全部内容通过援引并入本文。

## 技术领域

[0003] 本发明涉及具有高热性能的聚酰胺。本发明进一步涉及包含这些聚酰胺的聚合物组合物以及包含这些聚酰胺或聚合物组合物的制品。

## 背景技术

[0004] 热性能(玻璃化转变温度("Tg")、熔融温度("Tm")和结晶度("$\Delta H_f$"))是确定可以希望地使用聚酰胺的应用环境的重要因素。半芳香族聚酰胺由于其相对高的熔融温度("Tm")和结晶度("$\Delta H_f$")而受到显著关注。传统聚酰胺通常具有小于150℃的Tg,这对于传统应用环境是足够的。然而,新的应用和市场使得聚酰胺经受甚至更具挑战性的热条件并且需要150℃以及更高的Tg。将脂环族重复单元引入到半芳香族聚酰胺中在增加所得聚酰胺的Tg方面是成功的,然而代价是不希望地降低Tm和$\Delta H_f$或在一些情况下将聚酰胺的Tm增加至370℃。在前一种情况下,聚酰胺被限于较低温度应用并且具有的特性接近无定形聚酰胺的特性。在后一种情况下,聚酰胺未被适当地熔融加工,至少部分是由于聚合物在熔融加工温度和保留时间下的分解。因此,需要开发这样的聚酰胺,其具有足够高的Tg和Tm以在广泛范围的应用环境中使用、足够低的Tm以被希望地熔融加工、以及希望地足够高的ΔHf以减少注射模制周期时间并改善高温机械特性、耐化学性、热挠曲温度等。

## 发明内容

[0005] 在第一方面,本发明涉及一种由反应混合物中单体的缩聚得到的聚酰胺(PA),该反应混合物包含(1)二胺组分(A),该二胺组分包含20mol%至95mol%的$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺和5mol%至80mol%的双(氨基烷基)环己烷,其中mol%是相对于二胺组分中所有二胺的总摩尔数;和(2)二羧酸组分(B),该二羧酸组分包含:30mol%至99mol%的对苯二甲酸和1mol%至70mol%的环己烷二羧酸,其中mol%是相对于二羧酸组分中所有二羧酸的总摩尔数。

[0006] 在一些实施例中,该聚酰胺(PA)具有如使用20℃/分钟的加热速率根据ASTM D3418测量的至少30J/g的熔化热("$\Delta H_f$")。在一些实施例中,该聚酰胺(PA)具有如根据ASTM D3418测量的至少145℃的玻璃化转变温度("Tg")。在一些实施例中,该聚酰胺(PA)具有如根据ASTM D3418测量的至少295℃的熔融温度("Tm")。

[0007] 在第二方面,本发明涉及一种用于制备该聚酰胺(PA)的方法,该方法包括在反应混合物中使至少$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺、双(氨基烷基)环己烷、对苯二甲酸和环己烷二羧酸反应以形成该聚酰胺(PA)。

[0008] 在第三方面,本发明涉及一种聚合物组合物(C),其包含该聚酰胺(PA)和至少一种选自下组的组分,该组由以下各项组成: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、成核剂以及抗氧化剂。

[0009] 在第四方面,本发明涉及一种包含该聚合物组合物(C)的制品,其中该制品是移动电子装置制品或部件、电气部件、电子部件、汽车部件、食品接触部件、管道部件、以及油气部件、连续纤维增强热塑性复合材料或3D打印制品。

## 具体实施方式

[0010] 本文描述了由反应混合物中单体的缩聚得到的聚酰胺(PA),该反应混合物包含:(1)二胺组分(A),该二胺组分包含20mol%至95mol%的$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺和5mol%至80mol%的双(氨基烷基)环己烷,其中mol%是相对于该二胺组分中所有二胺单体的总摩尔数;和二羧酸组分(B),该二羧酸组分包含:30mol%至99mol%的对苯二甲酸和1mol%至70mol%的环己烷二羧酸,其中mol%是相对于该二羧酸组分中所有二羧酸单体的总摩尔数。出人意料地发现,通过该双(氨基烷基)环己烷和该环己烷二羧酸的特定组合,这些聚酰胺(PA)整体上具有相比于其中该环己烷二羧酸被芳香族二羧酸替代的类似聚酰胺改善的热性能。本文所述的聚酰胺具有至少145℃的玻璃化转变温度(“Tg”)、至少295℃的熔融温度(“Tm”)和至少30J/g的熔化热(“$\Delta H_f$”)。

[0011] 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。当将元素或组分说成是包含在和/或选自所列举元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,该元素或组分还可以是这些列举出的独立元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元素或组分中的任何两种或更多种组成的组;在元素或组分的清单中列举的任何元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括在所列举范围内包含的所有数字以及所述范围的端点和等效物。

[0012] 除非另外明确地限制,否则如本文所使用的术语“烷基”以及衍生术语如“烷氧基”、“酰基”和“烷硫基”在其范围内包括直链、支链和环状部分。烷基的实例是甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、1,1-二甲基乙基和环丙基。除非另外明确地指明,否则每个烷基和芳基可以是未取代的或被一个或多个选自但不限于以下项的取代基取代:卤素、羟基、磺基、$C_1$-$C_6$烷氧基、$C_1$-$C_6$烷硫基、$C_1$-$C_6$酰基、甲酰基、氰基、$C_6$-$C_{15}$芳氧基或$C_6$-$C_{15}$芳基,前提是这些取代基是空间上相容的,并且满足化学键合和应变能的规则。术语“卤素”或“卤基”包括氟、氯、溴和碘,其中氟是优选的。

[0013] 术语“芳基”是指苯基、茚满基或萘基。芳基可以包含一个或多个烷基,并且在这种情况下有时被称为“烷基芳基”;例如可以由环芳香族基团和两个$C_1$-$C_6$基团(例如甲基或乙基)构成。芳基还可以包含一个或多个杂原子(例如N、O或S),并且在这种情况下有时被称为“杂芳基”;这些杂芳香族环可以稠合到其他芳香族体系。此类杂芳香族环包括但不限于呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、三唑基、异噁唑基、噁唑基、噻唑基、异噻唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基和三嗪基环结构。芳基或杂芳基取代基可以是未取代的或被一个或多个选自但不限于以下项的取代基取代:卤素、羟基、$C_1$-$C_6$烷氧基、磺基、$C_1$-$C_6$烷硫基、$C_1$-$C_6$酰基、甲酰基、氰基、$C_6$-$C_{15}$芳氧基或$C_6$-$C_{15}$芳基,前提是这些取代基是空间上相容的,并

且满足化学键合和应变能的规则。

[0014] 二胺组分(A)

[0015] 二胺组分(A)组分包含反应混合物中的所有二胺,包括20mol%至95mol%的$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺和5mol%至80mol%的双(氨基烷基)环己烷。当提及二胺组分(A)中的单体的浓度时,应理解,除非另外明确指出,否则浓度是相对于二胺组分(A)中所有二胺的总摩尔数。

[0016] 在一些实施例中,$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺由下式表示:

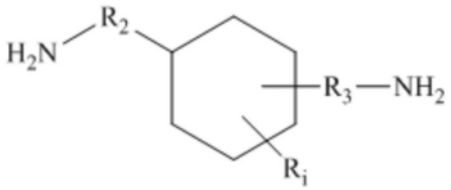
[0017] $H_2N\text{-}R_1\text{-}NH_2$,(1)

[0018] 其中$R_1$是$C_4$至$C_{12}$烷基,优选$C_6$至$C_{10}$烷基。在一些实施例中,$R_1$是-$(CH_2)_m$-,其中m是从5至10、优选从5至9、最优选6。

[0019] 在一些实施例中,$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺选自下组,该组由以下各项组成:1,4-二氨基丁烷(腐胺)、1,5-二氨基戊烷(尸胺)、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、六亚甲基二胺(或1,6-二氨基己烷)、3-甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,2,4-三甲基-六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基-六亚甲基二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、2,2,7,7-四甲基八亚甲基二胺、1,9-二氨基壬烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷、5-甲基-1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷和1,12-二氨基十二烷。优选地,$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺选自下组,该组由以下各项组成:1,6-二氨基己烷、3-甲基六亚甲基二胺、2,2,4-三甲基-六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基-六亚甲基二胺、1,9-二氨基壬烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷、5-甲基-1,9-二氨基壬烷和1,10-二氨基癸烷。优选地,$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺是$C_5$至$C_{10}$脂肪族二胺或$C_5$至$C_9$脂肪族二胺。最优选地,$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺是1,6-二氨基己烷。

[0020] 在一些实施例中,$C_6$至$C_{12}$脂肪族二胺的浓度是从25mol%至95mol%、从30mol%至95mol%、从35mol%至95mol%、从40mol%至95mol%、从45mol%至95mol%或从50mol%至95mol%。在一些实施例中,$C_6$至$C_{12}$二胺的浓度是从20mol%至90mol%、从25mol%至90mol%、从30mol%至90mol%、从35mol%至90mol%、从40mol%至90mol%、从45mol%至90mol%或从50mol%至90mol%。

[0021] 双(氨基烷基)环己烷由下式表示:

[0022] 

(2),

[0023] 其中$R_2$和$R_3$是独立地选择的$C_1$至$C_{10}$烷基;$R_i$在每个位置处选自下组,该组由以下各项组成:烷基、芳基、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯和季铵;并且i是从0至10的整数。-$R_3$-$NH_2$基团相对地位于间位(1,3-)或对位(1,4-)。优选地,i是0,并且$R_2$和$R_3$都是-$CH_2$-。最优选地,双(氨基烷基)环己烷选自1,3-双(氨基甲基)环己烷(“1,3-BAC”)和1,4-双(氨基甲基)环己烷(“1,4-BAC”)。当然,双(氨基烷基)环己烷可以呈顺式或反式构象。因此,二胺组分(A)可以包括仅顺式-双(氨基烷基)环己烷、仅反式-双(氨基烷基)环己烷或顺式-和反式-双(氨基烷基)环己烷的混合物。

[0024] 在一些实施例中,双(氨基烷基)环己烷的浓度是从5mol%至75mol%、从5mol%至

70mol％、从5mol％至65mol％、从5mol％至60mol％、从5mol％至55mol％或从5mol％至50mol％。在一些实施例中,双(氨基烷基)环己烷的浓度是从10mol％至75mol％、从10mol％至70mol％、从10mol％至65mol％、从10mol％至60mol％、从10mol％至55mol％或从10mol％至50mol％。

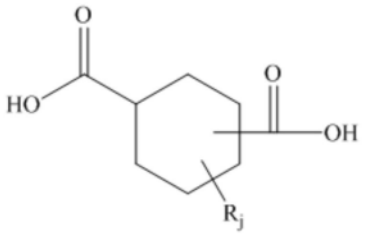
[0025] 如上所述,在一些实施例中,二胺组分(A)包含一种或多种另外的二胺。这些另外的二胺不同于$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺并且不同于双(氨基烷基)环己烷。在一些实施例中,这些另外的二胺中的一种、一些或全部由式(1)表示,各自彼此不同并且不同于$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺。在一些实施例中,每种另外的二胺选自下组,该组由以下各项组成:1,2二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、亚丙基-1,3-二胺、1,3二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、3-甲基六亚甲基二胺、2,5二甲基六亚甲基二胺、2,2,4-三甲基-六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基-六亚甲基二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、2,2,7,7四甲基八亚甲基二胺、1,9-二氨基壬烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷、5-甲基-1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,13-二氨基十三烷、2,5-双(氨基甲基)四氢呋喃以及N,N-双(3-氨基丙基)甲胺。此类别中还包括脂环族二胺,如异佛尔酮二胺、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、双-对氨基环己基甲烷。在一些实施例中,二胺组分不含除双(氨基烷基)环己烷以外的脂环族二胺。如本文所使用的,不含单体(例如,双(氨基烷基)环己烷)意指对应组分(例如,二胺组分(A))中的单体的浓度小于1mol％、优选小于0.5mol％、更优选小于0.1mol％、甚至更优选小于0.05mol％、最优选小于0.01mol％。

[0026] 二羧酸组分(B)

[0027] 二羧酸组分(B)包含反应混合物中的所有二羧酸,包括30mol％至99mol％的对苯二甲酸和1mol％至70mol％的环己烷二羧酸。当提及二羧酸组分(B)中的单体的浓度时,应理解,除非另外明确指出,否则浓度是相对于二羧酸组分(A)中所有二羧酸的摩尔数。

[0028] 在一些实施例中,对苯二甲酸的浓度是从30mol％至99mol％、从40mol％至99mol％、从45mol％至99mol％、从50mol％至99mol％。在一些实施例中,对苯二甲酸的浓度是从35mol％至97mol％、从40mol％至97mol％、从45mol％至97mol％、从50mol％至97mol％。

[0029] 环己烷二羧酸由下式表示:

[0030] 

, (3)

[0031] 其中$R_j$选自下组,该组由以下各项组成:烷基、芳基、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯和季铵;并且j是从0至10的整数。可见的-COOH基团相对地位于间位(1,3-)或对位(1,4-),优选对位。优选地,环己烷二羧酸是1,4-环己烷二羧酸(“CHDA”)(j是0)。当然,环己烷二羧酸可以呈顺式或反式构象。因此,二羧酸组分(B)可以包括仅顺式-环己烷二羧酸、仅反式-环己烷二羧酸或顺式-和反式-环己烷二羧酸的混合物。

[0032] 环己烷二羧酸的浓度是从1mol％至70mol％。在一些实施例中,环己烷二羧酸的浓度是从1mol％至65mol％、从1mol％至60mol％、从1mol％至55mol％或从1mol％至50mol％。

[0033] 如上所述,在一些实施例中,二羧酸组分(B)包含一种或多种另外的二羧酸。各种另外的二羧酸彼此不同并且不同于对苯二甲酸和环己烷二羧酸。在一些实施例中,这些另外的二羧酸中的一种、一些或全部由式(3)表示,各自彼此不同并且不同于环己烷二羧酸。

[0034] 在一些实施例中,一种或多种另外的二羧酸独立地选自下组,该组由以下各项组成:$C_4$至$C_{12}$脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸和脂环族二羧酸。希望的$C_4$至$C_{10}$脂肪族二羧酸的实例包括但不限于琥珀酸[HOOC-$(CH_2)_2$-COOH]、戊二酸[HOOC-$(CH_2)_3$-COOH]、2,2-二甲基-戊二酸[HOOC-C$(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-COOH]、己二酸[HOOC-$(CH_2)_4$-COOH]、2,4,4-三甲基-己二酸[HOOC-CH$(CH_3)$-$CH_2$-C$(CH_3)_2$-$CH_2$-COOH]、庚二酸[HOOC-$(CH_2)_5$-COOH]、辛二酸[HOOC-$(CH_2)_6$-COOH]、壬二酸[HOOC-$(CH_2)_7$-COOH]、癸二酸[HOOC-$(CH_2)_8$-COOH]、1,12-十二烷二酸[HOOC-$(CH_2)_{10}$-COOH]。

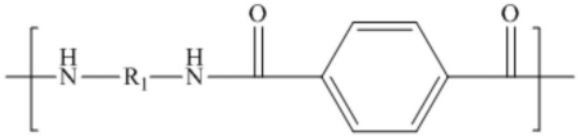
[0035] 希望的芳香族二羧酸的实例包括但不限于苯二甲酸(包括间苯二甲酸(IA))、萘二羧酸(例如,萘-2,6-二羧酸)、4,4'联苯甲酸、2,5-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、3,5-吡啶二羧酸、2,2-双(4-羧苯基)丙烷、2,2-双(4-羧苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-羧苯基)酮、4,4'-双(4-羧苯基)砜、2,2-双(3-羧苯基)丙烷、2,2-双(3-羧苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羧苯基)酮、双(3-羧基苯氧基)苯。

[0036] 希望的脂环族二羧酸的实例包括但不限于环丙烷-1,2-二羧酸、1-甲基环丙烷-1,2-二羧酸、环丁烷-1,2-二羧酸、四氢呋喃-2,5-二羧酸、1,3-金刚烷二羧酸。

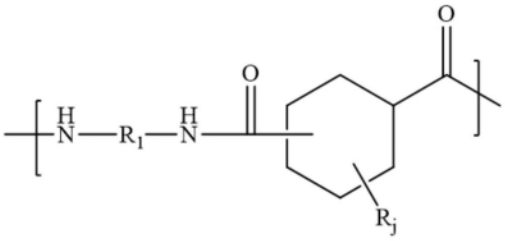
[0037] 在其中聚酰胺(PA)包含一种或多种另外的二羧酸的一些实施例中,一种或多种另外的二羧酸的总浓度不超过20mol％。

[0038] 聚酰胺(PA)

[0039] 由单体在如上所述的二胺组分和二羧酸组分中的缩聚形成的聚酰胺(PA)包含分别由下式表示的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$。

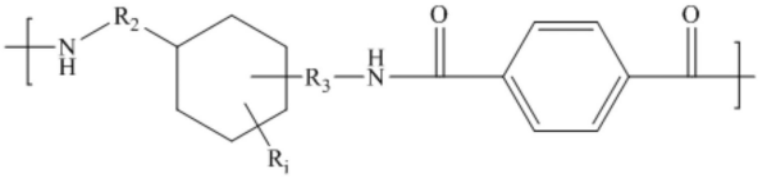


，(4)

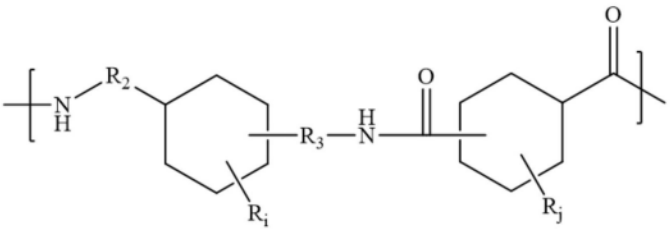


，(5)

[0040]



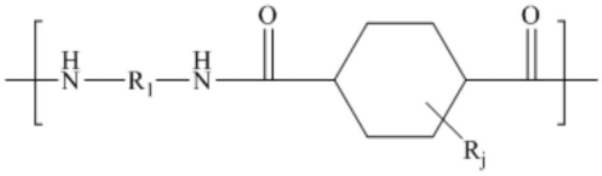
，和(6)



，(7)

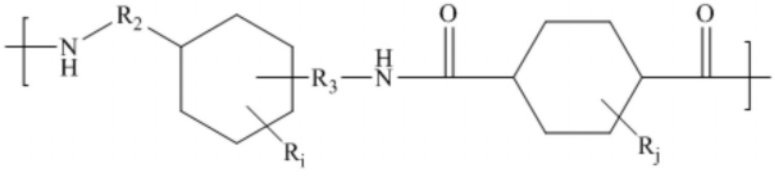
[0041] 其中$R_1$至$R_3$、$R_i$、$R_j$、i和j是如以上定义的。本领域的普通技术人员将认识到，重复单元$R_{PA1}$由$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺与对苯二甲酸的缩聚形成，重复单元$R_{PA2}$由$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺与环己烷二羧酸的缩聚形成，重复单元$R_{PA3}$由双(氨基烷基)环己烷与对苯二甲酸的缩聚形成，并且重复单元$R_{PA4}$由双(氨基烷基)环己烷与环己烷二羧酸的缩聚形成。优选地，$R_{PA2}$和$R_{PA4}$分别由下式表示：

[0042]



和(8)

[0043]



(9)。

[0044] 其中$R_1$至$R_3$、$R_i$、$R_j$、i和j是如以上定义的。在一些实施例中，$R_1$是$-(CH_2)_m-$，其中m是从5至10、优选从5至9、最优选6。另外或可替代地，在一些实施例中，$R_2$和$R_3$都是$-CH_2-$，并且i和j都是零。优选地，在所有式(4)至(9)中，$R_1$是$-(CH_2)_6-$，$R_2$和$R_3$都是$-CH_2-$，并且i和j都是零。

[0045] 在一些实施例中，聚酰胺(PA)中的重复单元$R_{PA1}$至$R_{PA4}$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。

[0046] 聚酰胺(PA)是半结晶聚酰胺。如本文所使用的，半结晶聚酰胺是具有至少5焦耳/克(“J/g”)的熔化热(“$\Delta H_f$”)的聚酰胺。在一些实施例中，本文所述的聚酰胺(PA)具有至少30J/g或至少35J/g的$\Delta H_f$。另外或可替代地，在一些实施例中，聚酰胺(PA)具有不超过60J/g或不超过55J/g的$\Delta H_f$。在一些实施例中，聚酰胺(PA)具有从30J/g至60J/g或从35J/g至60J/g、从30J/g至55J/g或从35J/g至55J/g的$\Delta H_f$。$\Delta H_f$可以使用20℃/分钟的加热速率根据ASTM D3418测量。

[0047] 聚酰胺(PA)具有至少145℃、优选至少150℃的Tg。在一些实施例中，聚酰胺(PA)具有不超过190℃、不超过180℃或不超过170℃的Tg。在一些实施例中，聚酰胺(PA)具有从145℃至190℃、从145℃至180℃、从145℃至170℃、从150℃至190℃、从150℃至180℃或从150℃至170℃的Tg。Tg可以根据ASTM D3418测量。

[0048] 聚酰胺(PA)具有至少295℃、优选至少300℃的Tm。在一些实施例中，聚酰胺(PA)具有不超过360℃、不超过350℃或不超过340℃的Tm。在一些实施例中，聚酰胺(PA)具有从295℃至360℃、从295℃至350℃、从295℃至340℃、300℃至360℃、从300℃至350℃或从300℃至340℃的Tm。Tm可以根据ASTM D3418测量。

[0049] 本发明的聚酰胺(PA)可以具有范围从1,000g/mol至40,000g/mol、例如从2,000g/mol至35,000g/mol、从4,000至30,000g/mol或从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用聚苯乙烯标准物来确定。

[0050] 本文所述的聚酰胺(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。优选地，本发明的聚酰胺(PA)通过以下制备：在小于60wt.％、优选小于50wt.％的水的存在下，在高达至少Tm+10℃的温度下使单体反应(通过加热)，Tm是聚酰胺(PA)的熔融温度，其中wt.％是相对于反应混合物的总重量。

[0051] 本文所述的聚酰胺(PA)可以例如通过单体和共聚单体的水溶液的热缩聚(也称为缩聚或缩合)来制备。在一个实施例中，聚酰胺(PA)通过以下形成：在反应混合物中使至少$C_4$至$C_{12}$脂肪族二胺、双(氨基烷基)环己烷、对苯二甲酸和环己烷二羧酸反应。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％。反应混合物可以含有链限制剂，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，链限制剂可以是乙酸、丙酸、苯甲酸和/或苄胺。还可以使用催化剂。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。

[0052] 聚合物组合物(C)

[0053] 聚合物组合物(C)包含以上描述的本发明的聚酰胺(PA)。

[0054] 聚酰胺(PA)可以以基于聚合物组合物(C)的总重量大于30wt.％、按重量计大于35wt.％、大于40wt.％或大于45wt.％的总量存在于组合物(C)中。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 组合物(C)还可以包含一种选自下组的组分,该组由以下各项组成: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、抗氧化剂和其他加工助剂。

[0058] 可以将大量选定的增强剂(还称为增强纤维或增强填充剂)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。纤维状增强填充剂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(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)具有从3mm至50mm的平均长度。在一些此类实施例中,增强纤维具有从3mm至10mm、从3mm至8mm、从3mm至6mm、或从3mm至5mm的平均长度。在可替代的实施例中,增强纤维具有从10mm至50mm、从10mm至45mm、从10mm至35mm、从10mm至30mm、从10mm至25mm或从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聚合物组合物(C)中的增强纤维的平均长度。

[0059] 增强填充剂可以选自矿物填充剂(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。

[0060] 在纤维状填充剂之中,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,填充剂选自纤维状填充剂。它更优选地是能够经受高温应用的增强纤维。

[0061] 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。

[0062] 增强填充剂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。

[0063] 本发明的组合物(C)还可以包含增韧剂。增韧剂通常是低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。

[0064] 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。

[0065] 当增韧剂被官能化时,骨架的官能化可以由包括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。

[0066] 官能化的增韧剂的具体实例尤其是乙烯、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。

[0067] 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。

[0068] 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、成核剂以及抗氧化剂。

[0069] 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。可以尤其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。

[0070] 聚合物组合物(C)的制备

[0071] 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,例如填充剂、增韧剂、稳定剂以及任何其他任选的添加剂。

[0072] 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。

[0073] 制品和应用

[0074] 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。

[0075] 该制品尤其可以用于移动电子器件、LED包装、油气部件、食品接触部件(包括但不限于食品膜和外包装)、电气和电子部件(包括但不限于用于计算的电源单元部件、数据系统和办公室设备和表面安装技术相容的连接器和接触器)、医疗器械部件、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)。

[0076] 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。

[0077] 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、后壳体、电池盖、底座和框架。

[0078] 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,该其他紧固装置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、壳体、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。

[0079] 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。

[0080] 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)。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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:

[0086] -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

[0087] -由该零件材料打印该三维物体的层。

[0088] 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))。

[0089] 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)。

[0090] 聚酰胺(PA)、组合物(C)和制品的用途

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 如果通过援引并入本文的任何专利、专利申请和公开物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应优先。

[0094] 实例

[0095] 本发明的实例说明了聚酰胺的合成和热性能。

[0096] 用于形成样品的原料在下面列出:

[0097] -六亚甲基二胺(70wt%,来自奥升德功能材料公司(Ascend Performance Materials))

[0098] -1,3-双(氨基甲基)环己烷(来自三菱瓦斯化学公司(Mitsubishi Gas Chemical Company))

[0099] -对苯二甲酸(来自弗林特希尔斯资源公司(Flint Hills Resources))

[0100] -1,4-环己烷二羧酸(来自伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company))

[0101] -间苯二甲酸(来自弗林特希尔斯资源公司)

[0102] -己二酸(来自英威达公司(Invista))

[0103] -2,6-萘二羧酸(来自因多拉玛公司(Indorama))

[0104] -联苯甲酸(来自西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich))

[0105] -5-羟基间苯二甲酸(来自西格玛奥德里奇公司)

[0106] -乙酸(来自西格玛奥德里奇公司)

[0107] -磷酸(来自西格玛奥德里奇公司)

[0108] 聚酰胺的合成

[0109] 此实例说明了聚酰胺的合成。

[0110] 根据类似的方法,在配备有装配了压力控制阀的馏出物管线的高压釜反应器中制备所有聚酰胺。作为一个实例,在聚酰胺E1的制备中,向反应器装入179.3g的70%六亚甲基二胺、102.4g的1,3-双(氨基甲基)环己烷、266.4g的对苯二甲酸、30.7g的1,4-环己烷二羧酸、206g的去离子水、2.2g的冰乙酸以及0.2g的磷酸。将反应器密封,用氮气吹扫并加热至260℃。缓慢释放产生的蒸气以将内压保持在120psig下。使温度增加至320℃。将反应混合物保持在320℃下,并且将反应器压力降低至大气压。再保持20min之后,将聚合物从反应器

中排出。

[0111] 以下方法用于制备更大量的聚酰胺(作为一个实例,在此是聚酰胺CE9的制备):向搅拌的批次容器装入12.25kg去离子水、由28.7kg的70％六亚甲基二胺组成的二胺组分以及由19.3kg的对苯二甲酸和8.3kg的间苯二甲酸组成的二羧酸组分。还向反应器装入13.1g磷酸和252g冰乙酸。通过在150℃下加热上述混合物获得盐溶液。将内容物连续泵送到维持在约180psig和220℃下的反应器区,然后泵送到维持在300℃下的高压区,并且然后泵送通过加热至350℃的在100psig下的管式反应器。将熔化物进料到配备有正向真空排气口的双螺杆挤出机中。将最终聚合物通过线料模口挤出到水浴中并切成粒料。

[0112] 样品参数在表1中示出。在表1中,HMDA是指六亚甲基二胺,TA是指对苯二甲酸,IA是指间苯二甲酸,AA是指己二酸,NDA是指2,6-萘二羧酸,BBA是指4,4'-联苯二羧酸,并且HIA是指5-羟基间苯二甲酸。

[0113] 表1

[0114]

| 样品编号 | 单体 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 二胺 (mol%) | | 二羧酸 (mol%) | | | | | | |
| | HMDA | 1,3-BAC | TA | CHDA | IA | AA | NDA | BBA | HIA |
| CE1 | 25 | 75 | 25 | 75 | | | | | |
| CE2 | 50 | 50 | 25 | 75 | | | | | |
| E1 | 60 | 40 | 90 | 10 | | | | | |
| E2 | 60 | 40 | 80 | 20 | | | | | |
| CE3 | 60 | 40 | 90 | | | | 10 | | |

[0115]

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CE4 | 60 | 40 | 90 | | | | | 10 | |
| E3 | 70 | 30 | 97 | 3 | | | | | |
| E4 | 70 | 30 | 93 | 1 | | 6 | | | |
| E5 | 70 | 30 | 90 | 10 | | | | | |
| CE5 | 70 | 30 | 90 | | | | 10 | | |
| CE6 | 70 | 30 | 90 | | | | | | 10 |
| E6 | 70 | 30 | 70 | 30 | | | | | |
| E7 | 70 | 30 | 50 | 50 | | | | | |
| CE7 | 80 | 20 | 5 | 95 | | | | | |
| CE8 | | 100 | 100 | | | | | | |
| CE9 | 100 | | 70 | | 30 | | | | |
| CE10 | 100 | | 50 | | 50 | | | | |
| CE11 | 100 | | 65 | | | 35 | | | |

[0116] 热性能

[0117] 为了说明热性能,如上所述测量Tm、Tg和$\Delta H_f$。热测试的结果在表2中展示。

[0118] 表2

[0119]

| 样品编号 | 特性 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Tg (℃) | Tm (℃) | $\Delta H_f$ (J/g) | Tc (℃) |
| CE1 | 187 | 327 | 10 | 183 |
| CE2 | 142 | 302 | 30 | 248 |
| E1 | 166 | 304 | 31 | 225 |
| E2 | 167 | 305 | 33 | 225 |
| CE3 | 167 | 290 | 30 | 208 |
| CE4 | 165 | 272 | 40 | |
| E3 | 162 | 326 | 46 | 279 |
| E4 | 159 | 320 | 43 | 270 |
| E5 | 167 | 320 | 35 | 249 |
| CE5 | 134 | 273 | 33 | 220 |

[0120]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| CE6 | 177 | 301 | 9 | |
| E6 | 157 | 322 | 38 | 267 |
| E7 | 159 | 313 | 31 | 275 |
| CE7 | 156 | 383 | 45 | >330 |
| CE8 | 145 | 267 | 25 | |
| CE9 | 133 | 319 | 53 | 271 |
| CE10 | 130 | 269 | 24 | 186 |
| CE11 | 105 | 325 | 68 | 287 |

[0121] 参考表2,掺入脂环族二羧酸的样品整体上具有相比于包含芳香族二羧酸的样品显著改善的热性能。具体地,根据本发明的每种样品E1至E7具有至少145℃的Tg、至少295℃的Tm和至少30J/g的$\Delta H_f$。另一方面,除了CE7之外,对比样品(CE)中的每一种具有分别小于145℃、295℃和30J/g的Tg、Tm和$\Delta H_f$中的至少一种。关于CE7,Tm显著高于360℃,其不能在没有降解的情况下被熔融加工(例如,注射模制)。

[0122] 此外,E1与CE3和CE4的比较说明了,出乎意料地,掺入1,4-CHDA的聚酰胺整体上具有相比于其中1,4-CHDA被芳香族二羧酸替代的对应聚酰胺改善的热性能。例如,E1(包含1,4-CHDA)具有大于145℃的Tg、大于295℃的Tm和大于30J/g的$\Delta H_f$。另一方面,CE3(包含NDA)和CE4(包含BBA)都具有小于295℃的Tm。作为另一个实例,与E1类似,E5(包含1,4-CHDA)具有大于145℃的Tg、大于295℃的Tm和大于30J/g的$\Delta H_f$。另一方面,CE5(包含NDA)具有小于145℃的Tg和小于295℃的Tm,并且CE6(包含HIA)具有小于30J/g的$\Delta H_f$。这些实例说明了使用双(氨基烷基)环己烷,出人意料地,所得聚酰胺整体上具有相比于其中CHDA被芳香族二羧酸替代的对应聚酰胺改善的热性能。

[0123] 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。任何通过援引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。