



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109071801 B

(45) 授权公告日 2021.11.16

(21) 申请号 201780025800.0

(22) 申请日 2017.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109071801 A

(43) 申请公布日 2018.12.21

(30) 优先权数据
62/316835 2016.04.01 US
62/419035 2016.11.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/057199 2017.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/167692 EN 2017.10.05

(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 S. 乔尔 N.J. 辛格尔特里

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李进 周李军

(51) Int. Cl.
C08G 69/26 (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1474843 A, 2004.02.11
CN 1761696 A, 2006.04.19
US 2005165212 A1, 2005.07.28

审查员 高斌

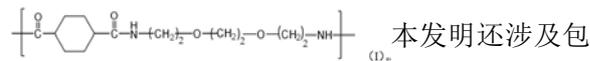
权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

由1,4-环己烷二甲酸和具有式 $H_2N-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-NH_2$ 的二胺可获得的(共)聚酰胺

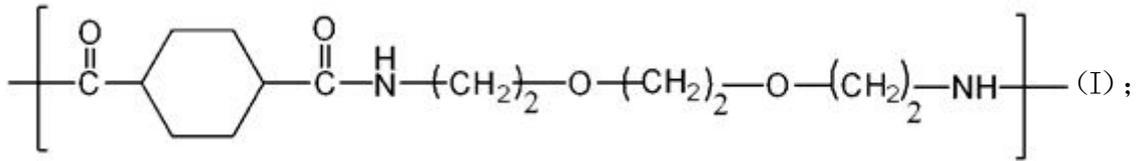
(57) 摘要

本发明涉及(共)聚酰胺,这些(共)聚酰胺包含至少60mol.%的具有式(I)的重复单元:



此类(共)聚酰胺的聚合物组合物,以及包含其的制品和在暴露于水分时需要充分的溶胀或变形的高温应用例如像油和气提取工艺(例如压裂球)中、或作为用于打印三维(3D)零件的支撑材料使用所述制品的方法。

1. 一种(共)聚酰胺,该(共)聚酰胺包含至少60 mol.%的具有式(I)的重复单元:



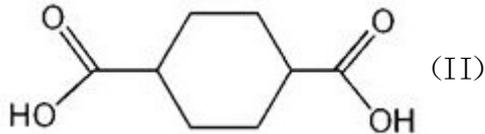
该(共)聚酰胺任选进一步包含以下项的重复单元:

- 选自己二酸、癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸以及5-磺基苯二甲酸中一种或多种的二酸DA;以及

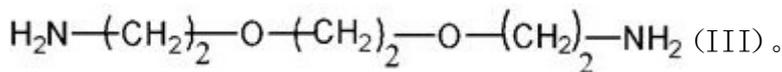
- 选自1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,10-二氨基癸烷、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 以及间苯二甲胺中一种或多种的二胺NN。

2. 如权利要求1所述的(共)聚酰胺,其中,该(共)聚酰胺是包含以下项的混合物的缩合产物:

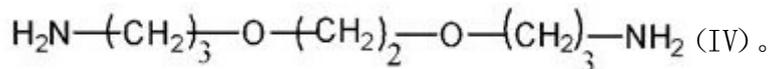
- 具有式(II)的1,4-环己烷二甲酸



- 具有式(III)的二胺:



3. 如权利要求1所述的(共)聚酰胺,其中,该二胺NN具有式(IV):



4. 如权利要求1或2所述的(共)聚酰胺,其中,摩尔比 $n_{\text{酸}}/n_{\text{胺}}$ 在从0.8至1.2的范围内。

5. 如权利要求1或2所述的(共)聚酰胺,其中,该(共)聚酰胺具有至少260°C的熔点,根据ASTM D3418所测定的。

6. 如权利要求1或2所述的(共)聚酰胺,其中,该(共)聚酰胺通过浸入23°C的水中具有至少2 wt.%的饱和水吸收率。

7. 如权利要求1或2所述的(共)聚酰胺,其中,在110°C下在大气压下,该(共)聚酰胺在5 g/L的浓度下具有至少50 wt.%的水溶解度。

8. 如权利要求1或2所述的(共)聚酰胺,其中,该(共)聚酰胺的数均分子量Mn在从1 000至40 000 g/mol的范围内,通过GPC所测定的。

9. 一种(共)聚酰胺组合物,包含:

- 至少一种根据权利要求1至8中任一项所述的(共)聚酰胺,

- 选自下组的组分中的至少一种,该组由以下项组成: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。

10. 一种制品,该制品包含如权利要求1至8中任一项所述的(共)聚酰胺。

11. 如权利要求10所述的制品,该制品以干燥状态提供,该制品具有相对于该制品的总重量小于0.5 wt.%的水分含量。

12. 如权利要求11所述的制品,该制品以干燥状态提供,该制品具有相对于该制品的总

重量小于0.2 wt. %的水分含量。

13. 如权利要求10-12中任一项所述的制品作为支撑材料用于打印3D零件的用途。

14. 如权利要求10-12中任一项所述的制品用于涂覆聚合物纤维或碳纤维的用途。

15. 一种制品, 该制品包含如权利要求9所述的(共)聚酰胺组合物。

16. 如权利要求1-8中任一项所述的(共)聚酰胺作为支撑材料用于打印3D零件的用途。

17. 如权利要求1-8中任一项所述的(共)聚酰胺用于涂覆聚合物纤维或碳纤维的用途。

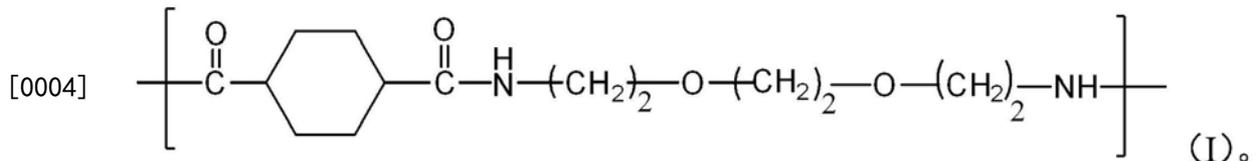
由1,4-环己烷二甲酸和具有式 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ 的二胺可获得的(共)聚酰胺

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2016年4月1日提交的美国临时申请号62/316,835以及2016年11月8日提交的美国临时申请号62/419,035的优先权,出于所有目的这些申请中的每一个的全部内容通过援引方式结合在本申请中。

技术领域

[0003] 本发明涉及(共)聚酰胺,这些(共)聚酰胺包含至少60mol.%的具有式(I)的重复单元:



本发明还涉及包含此类(共)聚酰胺的聚合物组合物,以及包含其的制品和在暴露于水分时需要充分的溶胀或变形的高温应用例如像油和气提取工艺(例如压裂球)中、或作为用于打印三维(3D)零件的支撑材料使用所述制品的方法。

背景技术

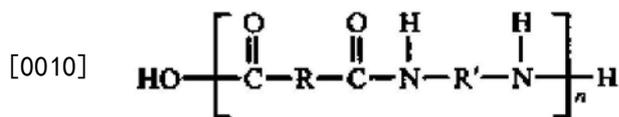
[0005] 具有高熔化温度(例如高于300°C)的(共)聚酰胺是已知的并且在文献中进行了描述。此类型的聚酰胺值得注意地是从美国苏威特种聚合物有限责任公司(Solvay Specialty Polymers USA)以商品名 **Amodel®** PPA已知的。这些聚酰胺还呈现了低吸水性,这在许多应用中是有用的优势,特别是因为产生的强度和刚度稳定性,即使在高水平的湿度下。

[0006] 然而,在一些应用例如以下描述的应用中,需要(共)聚酰胺呈现高熔化温度,但同时呈现吸水行为如在经受高湿度环境时溶胀或变形或甚至在浸入水中时能够溶解。本申请人的功绩是出人意料地识别了制备示出此类有利特性的(共)聚酰胺的组分的组合。更确切地,本申请人现已发现,此类(共)聚酰胺可从具有式 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 的二胺与1,4-环己烷二甲酸(1,4-CHDA)的缩合来获得。

[0007] 若干现有技术文件涉及由脂肪族二胺与短链二羧酸的缩合获得的聚酰胺。

[0008] 其中之一,US 2,939,862(伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)),涉及具有熔化温度的高度聚合的直链成纤共聚酰胺,这些共聚酰胺可以通过使一摩尔比例的反式-1,4-环己烷二甲酸(1,4-CHDA)与一摩尔比例的混合物进行缩合来得到,该混合物含有主要比例的双官能团的具有式 $\text{NH}_2-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-\text{R}-\text{NH}_2$ (其中R是含有从3至6个碳原子的聚亚甲基基团)的醚型二胺和小比例的升级二胺(upgrading diamine)。

[0009] US 4,374,741(辛辛那提米拉克龙公司(Cincinnati Milacron Inc))涉及具有以下式的聚氧亚烷基二胺的水溶性聚酰胺衍生物:



[0011] 其中：

[0012] -R是二价脂肪族的，芳香族的，芳基脂肪族的，烷基芳香族的，脂环族的，具有氧或硫杂链原子的杂脂肪族的，具有一至两个氧、硫或氮杂环原子和从5至6个环原子的杂环的，或二环的基团或所述二价基团的卤化衍生物，

[0013] -R' 是二价聚氧亚烷基均聚物或共聚物基团，并且

[0014] -n是2至10。

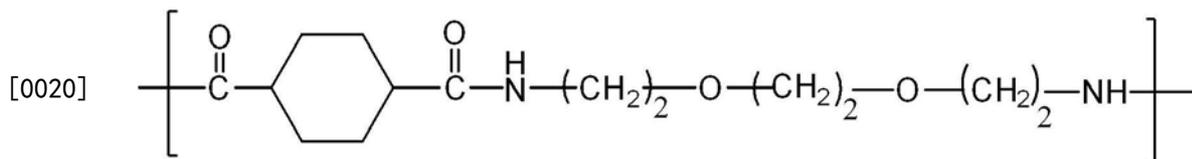
[0015] 此文件的实例34涉及1,4-CHDA和环氧丙烷封端的二胺，即其中胺基具有式-0-CH₂-CH(CH₃)-NH₂ (胺基与仲碳原子结合)的二胺，的共聚酰胺。

[0016] US 4,946,933 (德士古化学公司 (Texaco Chemical Company)) 涉及从以下三种组分的缩聚制备的热塑性粘合剂：(1) 聚氧乙烯二胺，(2) 基于聚合物中存在的总摩尔以约5mol.%至40mol.%的范围存在的具有大于或等于36个碳原子的二聚体脂肪酸，以及(3) 短链二羧酸。优选的聚氧乙烯二胺是具有式H₂N-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂-NH₂的那些，其中n=2或3。该短链二羧酸具有通式：HOOC-R'-COOH，其中R' 是具有从3至约15个碳原子的脂肪族的、脂环族的和芳香族的烃基团。己二酸用于所有实例中。

[0017] US 2008/0070025涉及某些头发处理/洗发组合物，其包含：交联的聚合物基质，该交联的聚合物基质是具有至少一种并且优选两种或更多种选自下组的官能团的化合物与聚胺化合物在活性液体和任选地水的存在下的反应产物，该组由以下项组成：环氧化物、异氰酸酯、酸酐和丙烯酸酯。该聚胺通常是通过使多元酸与过量的聚醚聚胺 (可能与其他二胺混合) 反应获得的基于醚的聚酰胺聚胺 (“PAPA”)。在室温下是固体的PAPA之中，提及由1,4-环己烷二甲酸 (1,4-CHDA) 的主要的二酸部分、化学计量过量的聚 (亚烷基氧基) 聚胺的反应产生的PAPA，该聚 (亚烷基氧基) 聚胺选自三种特定的环氧丙烷封端的二胺的组，这些二胺即其中胺基具有式-0-CH₂-CH(CH₃)-NH₂ (胺基与仲碳原子结合)的二胺。

[0018] EP 1 857 097 A1涉及乙醇可溶的或可分散的由包含至少一种或多种聚 (亚烷基氧基) 二胺 (PAODA) 和一种或多种二酸的反应混合物形成的聚醚酰胺聚合物，这些聚醚酰胺聚合物在个人护理组合物 (如头发固色剂组合物，例如发胶配制品) 中具有应用。示例性PAODA全都是环氧丙烷封端的二胺，即其中胺基具有式-0-CH₂-CH(CH₃)-NH₂ (胺基与仲碳原子结合)的二胺。

[0019] 以上列出的文件均没有描述包含至少60mol.%的具有式(I)的重复单元的(共)聚酰胺：

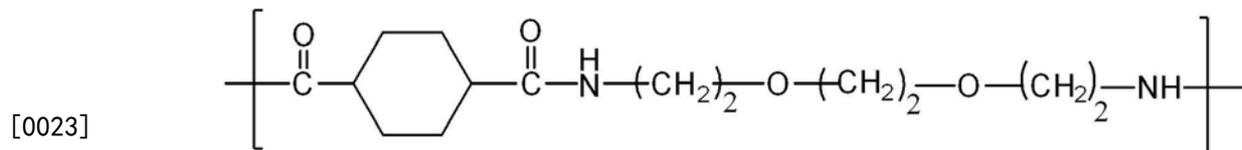


[0021] 例如，从具有式H₂N-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-NH₂的二胺与1,4-环己烷二甲酸 (1,4-CHDA) 的缩合获得的。本申请人出人意料地发现，此类(共)聚酰胺不仅呈现高熔化温度 (即高于260°C)，而且在低于110°C的温度下具有吸水行为、或甚至水溶解性。此类技术特征

使得其不仅能够高温应用或在暴露于水分时需要充分的溶胀或变形的应用中、而且能够在暴露于水分时需要耐高温性和充分的溶胀或变形这二者的应用(例如油和气提取、3D打印)中使用。

发明内容

[0022] 本发明涉及包含至少60摩尔% (mol.%) 的具有式 (I) 的重复单元 (R_{PA}) 的(共)聚酰胺:



(I)。

[0024] 表述“(共)聚酰胺”或“聚酰胺”在此用于指示:

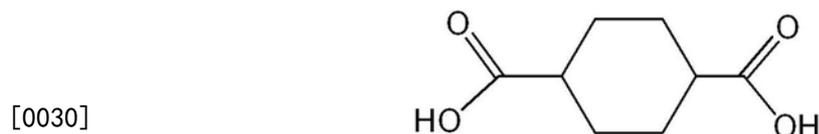
[0025] -均聚酰胺,基本上含有100mol.%的具有式 (I) 的重复单元 (R_{PA}), 和

[0026] -共聚酰胺,包含至少约60mol.%、例如至少约65mol.%、至少约70mol.%、至少约75mol.%、至少约80mol.%、至少约85mol.%、至少约90mol.%、至少约95mol.%或至少约98mol.%的具有式 (I) 的重复单元 (R_{PA})。

[0027] 本发明的(共)聚酰胺可以具有在从1 000g/mol至40 000g/mol、例如从2 000g/mol至35 000g/mol或从4 000g/mol至30 000g/mol的范围内的数均分子量 M_N 。数均分子量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测定。

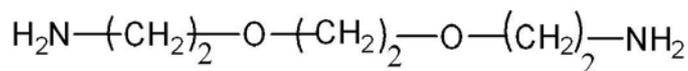
[0028] 根据本发明的实施例,(共)聚酰胺是包含以下项的混合物的缩合产物:

[0029] -具有式 (II) 的1,4-环己烷二甲酸



(II)

[0031] -具有式 (III) 的二胺:



[0032]

(III)

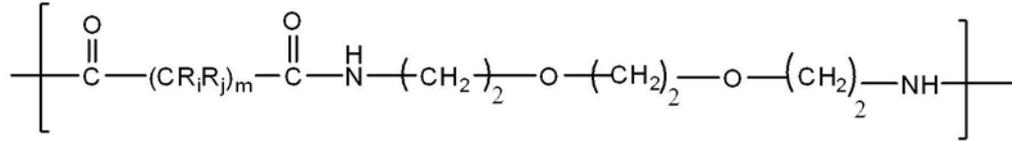
[0033] -任选至少一种不同于具有式 (II) 的二酸的二酸[酸 (DA)] (或其衍生物), 和

[0034] -任选至少一种不同于具有式 (III) 的二胺的二胺[胺 (NN)] (或其衍生物)。

[0035] 根据此实施例,该二酸[酸 (DA)]可以选自各种各样的包含至少两个酸部分-COOH的脂肪族的或芳香族的组分,并且可以值得注意地包含杂原子(例如O、N或S)。根据此实施例,该二胺[胺 (NN)]可以选自各种各样的包含至少两个胺部分-NH₂的脂肪族的或芳香族的组分,并且可以值得注意地包含杂原子(例如O、N或S)。

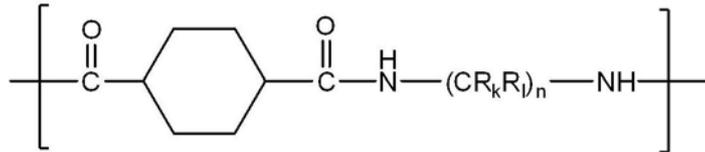
[0036] 本发明的(共)聚酰胺可以包含小于约40mol.%的至少一种不同于具有式(I)的重复单元(R_{PA})的重复单元(R_{PA*})。

[0037] 根据本发明的实施例,这些重复单元(R_{PA*})选自由以下项组成的组:

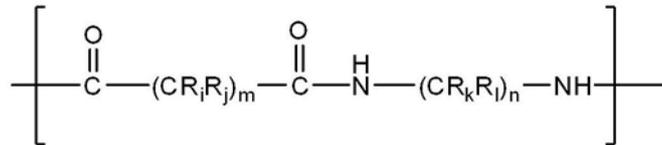


(E1),

[0038]



(E2), 和



(E3),

[0039] 其中:

[0040] -每个碳原子上的每个 R_i 、 R_j 、 R_k 和 R_l 独立地选自氢、卤素、烷基、烯基、醚、硫醚、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸盐、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸盐、胺、季铵及其任何组合;

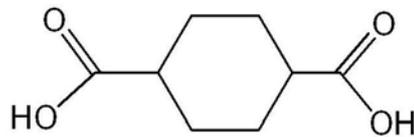
[0041] -m是从0至10的整数;

[0042] -n是从6至12的整数;

[0043] 根据另一个实施例,共聚酰胺是包含以下项的混合物的缩合产物:

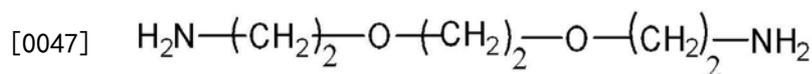
[0044] -具有式(II)的1,4-环己烷二甲酸

[0045]



(II),

[0046] -具有式(III)的二胺:



[0048] (III)以及

[0049] -以下项中至少一项:

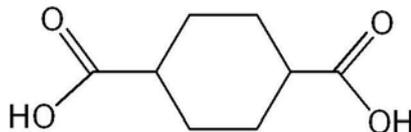
[0050] -脂肪族二酸(DA_{a1})或其衍生物(酸卤化物特别是氯化物、酸酐、酸式盐、酸酰胺)或

[0051] -芳香族二胺(NN_{ar})或其衍生物。

[0052] 根据此实施例,共聚酰胺可例如是包含1,4-CHDA(II)、具有式(III)的二胺、至少一种脂肪族二酸(DA_{a1})以及至少一种芳香族二胺(NN_{ar})的混合物的缩合产物。

[0053] 根据另一个实施例,共聚酰胺是包含以下项的混合物的缩合产物:

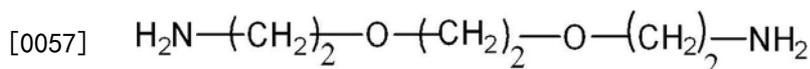
[0054] -具有式(II)的1,4-环己烷二甲酸



[0055]

(II),

[0056] -具有式(III)的二胺:



[0058] (III),以及

[0059] -以下项中至少一项:

[0060] -芳香族二酸(DA_{ar}),或其衍生物或

[0061] -脂肪族二胺(NN_{a1}),或其衍生物。

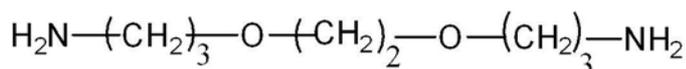
[0062] 根据此实施例,共聚酰胺可例如是包含1,4-CHDA(II)、具有式(III)的二胺、至少一种芳香族二酸(DA_{ar})以及至少一种脂肪族二胺(NN_{a1})的混合物的缩合产物。

[0063] 芳香族二胺(NN_{ar})的非限制性实例值得注意地是间苯二胺(MPD)、对苯二胺(PPD)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、对苯二甲胺(PXDA)以及间苯二甲胺(MXDA)。

[0064] 脂肪族二酸(DA_{a1})的非限制性实例值得注意地是草酸(HOOC-COOH)、丙二酸(HOOC-CH₂-COOH)、丁二酸[HOO-C-(CH₂)₂-COOH]、戊二酸[HOO-C-(CH₂)₃-COOH]、2,2-二甲基-戊二酸[HOO-C(CH₃)₂-(CH₂)₂-COOH]、己二酸[HOO-C-(CH₂)₄-COOH]、2,4,4-三甲基-己二酸[HOO-C(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-COOH]、庚二酸[HOO-C-(CH₂)₅-COOH]、辛二酸[HOO-C-(CH₂)₆-COOH]、壬二酸[HOO-C-(CH₂)₇-COOH]、癸二酸[HOO-C-(CH₂)₈-COOH]、十一烷二酸[HOO-C-(CH₂)₉-COOH]、十二烷二酸[HOO-C-(CH₂)₁₀-COOH]以及十四烷二酸[HOO-C-(CH₂)₁₁-COOH]。

[0065] 脂肪族二胺(NN_{a1})的非限制性实例值得注意地是1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、丙烯-1,3-二胺、1,3-二氨基丁烷、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、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、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、1,12-二氨基十二烷以及N,N-双(3-氨基丙基)甲胺。

[0066] 该脂肪族二胺(NN_{a1})还可以在聚醚二胺的组中选择。这些聚醚二胺可以是基于乙氧基化的(EO)骨架和/或丙氧基化的(PO)骨架,并且它们可以是环氧乙烷封端的、环氧丙烷封端的或环氧丁烷封端的二胺。此类聚醚二胺是例如以商品名Jeffamine®和Elastamine®(亨斯迈公司(Hunstman))出售的。此种聚醚二胺的具体实例是具有式(IV)的二胺:



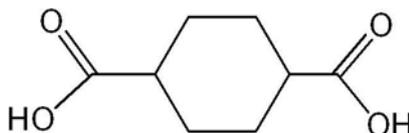
[0067]

(IV)。

[0068] 芳香族二酸 (DA_{ar}) 的非限制性实例值得注意地是苯二甲酸类 (包括间苯二甲酸 (IPA)、对苯二甲酸 (TPA))、萘二甲酸类 (例如萘-2,6-二甲酸)、2,5-吡啶二甲酸、2,4-吡啶二甲酸、3,5-吡啶二甲酸、2,2-双(4-羧苯基)丙烷、双(4-羧苯基)甲烷、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)砒、2,2-双(3-羧苯基)丙烷、双(3-羧苯基)甲烷、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。

[0069] 根据本发明的实施例, (共) 聚酰胺是包含以下项的混合物的缩合产物:

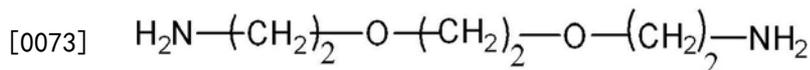
[0070] -具有式 (II) 的 1,4-环己烷二甲酸



[0071]

(II)

[0072] -具有式 (III) 的二胺:



[0074] (III) 以及以下项中的至少一项:

[0075] -选自下组的二胺 (NN), 该组由以下项组成: 1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,10-二氨基癸烷、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 以及间苯二甲胺, 或

[0076] -选自下组的二酸 (DA), 该组由以下项组成: 己二酸、癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸以及5-磺基苯二甲酸。

[0077] 根据此实施例, 该共聚酰胺可以例如是包含以下项的混合物的缩合产物: 1,4-CHDA (II)、具有式 (III) 的二胺、至少一种二酸 (DA) (选自下组, 该组由以下项组成: 己二酸、癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸以及5-磺基苯二甲酸)、以及至少一种二胺 (NN) (选自下组, 该组由以下项组成: 1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,10-二氨基癸烷、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 以及间苯二甲胺)。

[0078] 根据实施例, 摩尔比 $n_{\text{二酸}}/n_{\text{二胺}}$ 在从 0.8 至 1.2 的范围内。在本发明的上下文中, 术语“ $n_{\text{二酸}}$ ”意指例如包含在缩合过程中的二酸物种的总摩尔数。类似地, 术语“ $n_{\text{二胺}}$ ”意指例如包含在缩合过程中的二胺物种的总摩尔数。作为举例, 如果缩合过程包含一种除具有式 (II) 的 1,4-CHDA 之外的额外的二酸物种, 则 $n_{\text{二酸}} = n_{1,4\text{-CHDA}} + n_{\text{DA}}$ 。根据本发明, 摩尔比 $n_{\text{二酸}}/n_{\text{二胺}}$ 可以在 0.8 与 1.2 之间、在 0.9 与 1.1 之间、在 0.95 与 1.05 之间或在 0.98 与 1.02 之间的范围内。

[0079] 根据实施例, 本发明的 (共) 聚酰胺具有至少约 260°C 的熔点, 如根据 ASTM D3418 测定的。根据此实施例, 本发明的 (共) 聚酰胺可以具有例如至少约 270°C、至少约 280°C 或至少约 290°C 的熔点。

[0080] 根据实施例, 本发明的 (共) 聚酰胺通过浸入 23°C 的水中, 具有至少 2wt.% 的饱和水吸收率。根据此实施例, 本发明的 (共) 聚酰胺通过浸入 23°C 的水中, 可以具有例如至少

3wt.%、至少4wt.%、至少5wt.%或至少10wt.%的饱和水吸收率。在23℃下的水吸收率可以例如通过以下方式来确定：提供根据ISO527成形的呈其干燥状态（水分含量小于0.2wt.%）的样品，将该样品浸入23℃的去离子水中，直到达到恒重。根据以下公式计算水吸收率：

$$[0081] \quad \text{水吸收率} = \frac{W_{\text{之后}} - W_{\text{之前}}}{W_{\text{之前}}} \times 100$$

[0082] 其中 $W_{\text{之前}}$ 是呈其初始干燥状态的成形样品的重量并且 $W_{\text{之后}}$ 是水吸收之后该成形样品的重量。

[0083] 根据实施例，本发明的（共）聚酰胺在110℃下、在大气压下、在5g/L的浓度下具有至少50wt.%、至少60wt.%、至少70wt.%、至少80wt.%、至少90wt.%或100wt.%的水溶解度。根据此实施例，本发明的（共）聚酰胺在90℃下、在大气压下、在5g/L的浓度下可以具有例如至少50wt.%、至少60wt.%、至少70wt.%、至少80wt.%、至少90wt.%或100wt.%的水溶解度，或在70℃下、在大气压下、在5g/L的浓度下至少50wt.%、至少60wt.%、至少70wt.%、至少80wt.%、至少90wt.%或100wt.%的水溶解度。

[0084] 可以使用一种或多种封端剂并将其添加到以上所述的缩合混合物中。该封端剂可以例如选自自由包含仅一个羧酸官能团的酸和包含仅一个胺官能团的胺组成的组。封端剂的实例是乙酸、丙酸、苯甲酸、苄胺、1-氨基己烷以及1-氨基十二烷。

[0085] 根据本发明的实施例，（共）聚酰胺不包含具有大于或等于36个碳原子的二酸，或包含基于用于制备该（共）聚酰胺的总摩尔数不超过5mol.%、4mol.%或3mol.%的量的此种二酸。

[0086] 本发明的（共）聚酰胺可以通过任何常规方法，例如通过溶液中的热缩聚来制备。

[0087] 聚酰胺组合物

[0088] 聚酰胺组合物(C)包含以上所述的本发明的（共）聚酰胺。

[0089] 这些（共）聚酰胺可以以基于该聚合物组合物(C)的总重量大于30wt.%、按重量计大于35wt.%、大于40wt.%或大于45wt.%的总量存在于该组合物(C)中。这些（共）聚酰胺可以以基于该聚合物组合物(C)的总重量小于90wt.%、小于80wt.%、小于70wt.%或小于60wt.%的总量存在于该组合物(C)中。

[0090] 这些（共）聚酰胺可以例如以基于该聚酰胺组合物(C)的总重量在35wt.%与60wt.%之间、例如在40wt.%与55wt.%之间的范围内的量存在于该组合物(C)中。

[0091] 该组合物(C)还可以包含一种选自下组的组分，该组由以下项组成：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。

[0092] 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。它们可以选自纤维增强剂和微粒增强剂。纤维增强填充剂在此被认为是具有长度、宽度和厚度的材料，其中平均长度显著地大于宽度和厚度两者。总体上，此类材料具有至少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）。

[0093] 该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、以及硅灰石。

[0094] 在纤维填充剂之中,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,如在约翰墨菲的塑料添加剂手册,第2版(Additives for Plastics Handbook, 2nd ed., John Murphy)的第5.2.3章第43-48页中所述的。优选地,该填充剂选自纤维填充剂。它更优选地是能够经受高温应用的增强纤维。

[0095] 该增强剂可以以基于该聚合物组合物(C)的总重量大于15wt.%、按重量计大于20wt.%、大于25wt.%或大于30wt.%的总量存在于该组合物(C)中。该增强剂可以以基于该聚合物组合物(C)的总重量小于65wt.%、小于60wt.%、小于55wt.%或小于50wt.%的总量存在于该组合物(C)中。

[0096] 该增强填充剂可以例如以基于该聚酰胺组合物(C)的总重量在20wt.%与60wt.%之间、例如在30wt.%与50wt.%之间的范围内的量存在于该组合物(C)中。

[0097] 本发明的组合物(C)还可以包含增韧剂。增韧剂通常是低玻璃化转变温度(T_g)聚合物,其中 T_g 例如低于室温、低于0°C或甚至低于-25°C。由于其低的 T_g ,该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。

[0098] 该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-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,或以上的一种或多种的混合物。

[0099] 当该增韧剂被官能化时,骨架的官能化可以由包括该官能化的单体的共聚产生,或由用另一种组分接枝该聚合物骨架来产生。

[0100] 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-马来酰亚胺共聚物;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。

[0101] 该增韧剂可以以基于该组合物(C)的总重量大于1wt.%、大于2wt.%或大于3wt.%的总量存在于该组合物(C)中。该增韧剂可以以基于该聚合物组合物(C)的总重量小于30wt.%、小于20wt.%、小于15wt.%或小于10wt.%的总量存在于该组合物(C)中。

[0102] 该组合物(C)还可以包括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。

[0103] 该组合物(C)还可以包括一种或多种其他聚合物,优选不同于本发明的(共)聚酰胺的(共)聚酰胺。可以值得注意地提及半晶质或无定形的聚酰胺,如脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺,以及更一般地说,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。

[0104] 组合物(C)的制备

[0105] 本发明进一步涉及一种制作如以上详述的组合物(C)的方法,所述方法包括熔融

共混(共)聚酰胺和具体组分,例如填充剂、增韧剂、稳定剂以及任何其他任选的添加剂。

[0106] 任何熔融共混方法可以用于将在本发明的上下文中的聚合成分与非聚合成分混合。例如,可以将聚合成分与非聚合成分进料到熔体混合器中,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,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成分与非聚合成分时,将这些聚合成分和/或非聚合成分的一部分首先加入,并且然后与随后加入的其余聚合成分和非聚合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,长玻璃纤维),则可以使用拉伸挤出模制来制备增强组合物。

[0107] 制品

[0108] 本发明还涉及包含以上所述的本发明的(共)聚酰胺或以上所述的本发明的(共)聚酰胺组合物的制品。

[0109] 根据实施例,将包含本发明的(共)聚酰胺或本发明的组合物(C)的制品以干燥状态提供,并且该制品具有相对于该制品的总重量小于0.5wt.%、或小于0.2wt.%的水分含量。

[0110] 该制品可以值得注意地是用于油和气提取的水力压裂球(压裂球(fracturing ball或frac ball)),例如插入井中以在地下积聚压力。它们被放置在各种条件下,并且尤其应经受高温和高压。压裂球可用于在地下地层区域中产生裂缝的方法。

[0111] 由本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物制成的制品还可以用于医学领域,例如作为可再吸收的缝合线或可溶解植入物。

[0112] 该制品可以由本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物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)模制。

[0113] 由本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物制成的制品还可以以线或长丝的形式用于3D打印过程(例如熔丝制造)。

[0114] (共)聚酰胺、组合物(C)和制品的用途

[0115] 本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物可以作为支撑材料用于打印3D零件。3D打印过程中需要支撑材料,以在所需要的较高的操作条件下为高温零件材料(例如要求约360°C-400°C的加工温度的PEEK)提供竖直和/或横向支撑。3D打印支撑材料呈现耐高温性,以便不会在高温操作条件下软化。支撑材料还呈现吸水行为,使得在暴露于水分时能够充分溶胀和变形。本发明的呈现在高操作温度下的热稳定性并且呈现足够的水溶解度以从打印零件中分离出来的(共)聚酰胺特别适合于作为用于制备3D-打印可分离的支撑材料的材料。

[0116] 本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物可以用于油和气提取应用中,例如,用于制备制品,所述制品呈现在高操作温度下的热稳定性并且呈现足够的水溶解度以在该过程中需要时(例如提取后)溶解。

[0117] 本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物还可以作为上胶剂,例如用于处理/涂覆聚合物纤维(例如聚酰胺纤维)或碳纤维。

[0118] 本发明的(共)聚酰胺或(共)聚酰胺组合物还可以用于医学领域,例如用于制备可再吸收的或可溶解材料,例如以线或可植入制品的形式。

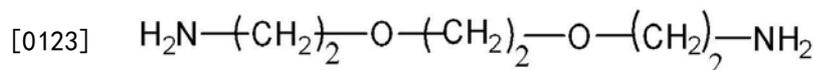
[0119] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请、以及公开物的披露内容与

本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

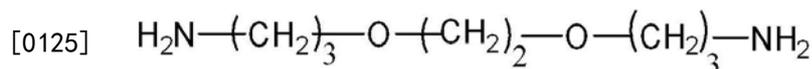
[0120] 实例

[0121] 原材料

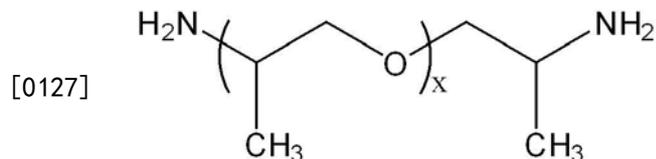
[0122] Jeffamine® EDR-148聚醚胺,2,2'-(亚乙二氧基)双(乙胺),具有以下式:



[0124] Jeffamine® EDR-176聚醚胺,乙二醇双(3-氨丙基)醚,具有以下式:



[0126] Jeffamine® D-230聚醚胺,聚(丙二醇)双(2-氨丙基醚),具有以下式:



[0128] 其中x是2.5。

[0129] 对苯二甲酸(弗林特希尔斯资源公司(Flint Hills Resources))

[0130] 1,4-环己烷二甲酸(伊士曼化工产品公司(Eastman Chemical Products))

[0131] 己二酸(科氏工业公司(Koch Industries))

[0132] 癸二酸(奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company))

[0133] 间苯二甲酸(弗林特希尔斯资源公司)

[0134] 5-羟基间苯二甲酸(奥德里奇化学公司)

[0135] 5-磺基间苯二甲酸钠盐(奥德里奇化学公司)

[0136] 5-磺基间苯二甲酸单锂盐(奥德里奇化学公司)

[0137] (共)聚酰胺制备

[0138] 所有的(共)聚酰胺C1-C3和1-8是根据相似的方法在配备有搅拌器的电加热反应器和配备有压力调节阀的馏出物管线中制备的。对于组合物1,将9.08g(0.053mol)的1,4-环己烷二甲酸、7.86g(0.053mol)的2,2'-(亚乙二氧基)双(乙胺)、0.0052g H₃PO₃和11g的去离子水装入该反应器中。密封该反应器,将泄压阀设置到17巴,并将该反应混合物在45分钟内加热至260℃。在将内部温度升高至300℃的同时,将压力渐增地降低至大气压。将该反应混合物在300℃下保持15分钟,并且然后在1小时内冷却至200℃,并且然后冷却至室温。

[0139] 组合物9在配备有双螺旋带搅拌器的夹套不锈钢反应器中生产,并通过Therminol 66循环来加热。将1.876kg(12.66mol)2,2'-(亚乙二氧基)双(乙胺)、1.525kg(8.857mol)1,4-环己烷二甲酸、0.555kg(3.798mol)己二酸和1.726kg水装入该反应器中,用氮气吹扫并加热至220℃,其中将泄压阀设置在17巴。达到17巴和213℃之后,将温度在100分钟内升高至280℃。然后将压力降低到大气压力,并且将温度在35分钟的时间段内升高至295℃。在10分钟内引入真空,并且然后将反应混合物在400毫巴下保持20min。将聚合物排出,并且在不锈钢托盘(在干冰上冷却)上淬火,以产生3.3kg聚合物。将该固化的聚合物研磨并在真空下在90℃下干燥16h。将聚合物使用DSM XPlore®小型混料机和微型模制机模制成流变圆盘。

[0140] 测试

[0141] 熔化温度 (T_m)

[0142] 根据ASTM D3418使用差示扫描热量法采用20°C/min的加热和冷却速率测量各种(共)聚酰胺的熔化温度。每个DSC测试使用三次扫描:第一次加热至330°C,随后第一次冷却至50°C,随后第二次加热至330°C。该 T_m 被从第二次加热测定为熔融吸热时的峰温度。本发明的(共)聚酰胺以及对比实例的熔化温度列表于表1和2中。

[0143] 溶解/溶解度测试

[0144] 溶解度是通过溶液透明度或通过显著的聚合物分散作为细颗粒的悬浮液来展示的。

[0145] 溶解度测试在以下三种溶剂中进行:蒸馏水、补充有0.1M H_3PO_4 的水和补充有0.1M NaOH的水。将0.05g的样品置于配备有回流冷凝器和磁力搅拌棒的闪烁瓶中,该闪烁瓶具有10mL的这三种溶剂中的一种。在室温下进行搅拌持续30分钟,随后目视检查。然后将温度升高10°C,随后目视检查。重复这些步骤直到样品完全溶解,或直到加热块温度达到110°C。当该溶液是透明的或是混浊的(具有细悬浮颗粒)时,认为溶解完成。

[0146] 结果:

[0147] 表1

[0148]

		C1	C2	C3	1	2	3
二胺 n (mol)	EDR-148	1	-	-	1	1	0.9
	EDR-176	-	1	-	-	-	0.1
	D-230	-	-	1	-	-	
二酸 n (mol)	对苯二甲酸	1	-	-		-	-
	1,4-CHDA	-	1	1	1	0.95	1
	己二酸	-	-	-	-	-	-
	癸二酸	-	-	-	-	0.05	-
T_m (°C)		251	257	191	311	300	296
在给定溶剂 中溶解的 $T^\circ C$	蒸馏水	110	90	Ins	110 (80 wt.%)	100	110
	0.1 M H_3PO_4	90	80	70	90	110	100
	0.1 M NaOH	110	80	90	80	100	80
M_N (g/mol)		7,200	13,000	6,900	10,000	11,000	7,700

[0149] Ins意指在110°C下溶解度小于或等于50wt.%

[0150] 表2

[0151]

		4	5	6	7	8	9
二胺 n (mol)	EDR-148	1	1	1	1	1	1
二酸 n (mol)	1,4-CHDA	0.95	0.95	0.95	0.9	0.85	0.7
	己二酸	-	-	-	0.1	-	0.3
	癸二酸	-	-	-	-	-	-
	间苯二甲酸	-	-	-	-	0.15	-
	5-羟基间苯二甲酸	0.05	-	-	-	-	-
	5-磺基间苯二甲酸钠盐	-	-	0.05	-	-	-
	5-磺基间苯二甲酸单锂盐	-	0.05	-	-	-	-
T _m (°C)		289	276	282	305	283	265
在给定溶剂中溶解的 T°C	蒸馏水	50	60	60	110 (80 wt.%)	70	60
	0.1 M H ₃ PO ₄	60	50	90	90	40	50
	0.1 M NaOH	50	40	50	80	50	25
M _N (g/mol)		8,500	7,300	10,000	11,000	7,700	10,000

[0152] C1的聚酰胺,由对苯二甲酸和EDR-148制备,在110°C下、在大气压下、在5g/L下,在蒸馏水中呈现100%的溶解度,但呈现低于260°C的熔点。C2的聚酰胺,由1,4-CHDA和EDR-176制备,呈现低于260°C的熔点。C3的聚酰胺,由1,4-CHDA和D-230制备,呈现显著低于260°C的熔点,并且在110°C下、在大气压下、5g/L下,在蒸馏水中是不可溶的。聚酰胺C1、C2和C3不适合于在暴露于水分时需要充分的溶胀或变形的高温应用,例如像油和气提取工艺(例如压裂球),或作为用于打印三维(3D)零件的支撑材料。另一方面,聚酰胺1至9呈现了高于260°C的熔点和在110°C或甚至更低温度下到水(蒸馏水、补充有0.1M H₃PO₄的水和补充有0.1M NaOH的水)中足够的溶解度这二者。实例1和7的聚酰胺在110°C下是80wt.%可溶解的。实例1-9的所有聚酰胺都很好地适合于前述应用。