



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1974666 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200610145210.5

(22) 申请日 2006.11.17

(30) 优先权数据

05025216.2 2005.11.18 EP

(73) 专利权人 EMS 化学股份公司

地址 瑞士多迈特 /EMS

(72) 发明人 奥纳夫·雷克辛 琼—雅克·林特

曼弗雷德·休沃尔

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

代理人 黄韧敏 徐金国

(56) 对比文件

CN 1104225 A, 1995.06.28, 实施例.

US 20050038171 A1, 2005.02.17, 说明书第
0001-0060 段.

US 6048922 A, 2000.04.11, 实施例 1-7.

审查员 任卫华

(51) Int. Cl.

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

B29C 70/28 (2006.01)

B29B 9/14 (2006.01)

B29B 9/02 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

增强的聚酰胺模塑材料

(57) 摘要

本发明涉及可以由聚酰胺混合物进行制备的增强聚酰胺模塑材料,例如,通过在双螺杆挤压机上配混短纤维或者长丝进行制备,并且其具有通常彼此不相兼容的机械性能,即特别高刚性和强度以及同时良好韧性的结合。此外,根据本发明实现了高热变形温度(HDT)。根据本发明的热塑聚酰胺模塑材料适用于生产模塑以及其它半成品或者成品,上述模塑以及其它半成品或者成品可以通过例如挤压、注射模塑、直接处理或者直接配混得到,其中配混的聚酰胺模制材料通过注射模塑或者其它变形工艺进行直接处理。

1. 一种高刚性并且同时高韧性的增强聚酰胺模塑材料,其特征在于:根据 ISO 75 测量的 1.8MPa 时的热变形温度值 HDT/A 大于 242°C,8MPa 时的 HDT/C 大于 150°C,和含有以下组分混合物的聚酰胺基体:

(A) 聚酰胺 66,

(B) 共聚酰胺,其组成为:

(b1) 50 ~ 80 重量份,由对苯二酸 (T) 与己二胺 (6) 以等摩尔比例衍生得到的单元,

(b2) 50 ~ 20 重量份,由间苯二酸 (I) 与己二胺以等摩尔比例衍生得到的单元,

组分 (b1) 和 (b2) 的重量份总和为 100 重量份,

和含有以下混合物的填料组分:

(C) 玻璃纤维和

(D) 碳纤维,

其中,所述组分 (B) 在 0.5% 间甲酚溶液中测定的相对粘度为 1.4 ~ 1.8;

组分 (A) ~ (D) 的重量百分比总和为 100%,并且上述组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 满足以下条件:

(A)+(B):按重量计 20 ~ 60%,

(A)/(B) 的重量比:50/50 ~ 95/5,

(C)+(D):按重量计 40 ~ 80%,

(C)/(D) 的重量比:80/20 ~ 95/5,

其中,根据 ISO 527 在标准测试样品上进行的测定,所述的高刚性并且同时高韧性的增强聚酰胺模塑材料的最大拉伸强度大于 230MPa,和根据 ISO 527 在标准测试样品上进行的测定,所述的高刚性并且同时高韧性的增强聚酰胺模塑材料的任选断裂伸长率大于 1.4%。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其中根据 ISO 75 测量的 1.8MPa 时的热变形温度值 HDT/A 至少 245°C。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其中 8MPa 时的 HDT/C 大于 170°C。

4. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (b1) 是 50 ~ 70 重量份的单元。

5. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (b2) 是 50 ~ 30 重量份的单元。

6. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其中含有以下组分的混合物作为聚酰胺基体:

(A) 聚酰胺 66,

(B) 共聚酰胺,其组成为:

(b1) 50 ~ 80 重量份,由对苯二酸 (T) 与己二胺 (6) 以等摩尔比例衍生得到的单元,

(b2) 50 ~ 20 重量份,由间苯二酸 (I) 与己二胺以等摩尔比例衍生得到的单元,

组分 (b1) 和 (b2) 的重量份总和为 100 重量份,

和含有以下混合物的填料组分:

(C) 玻璃纤维和

(D) 碳纤维,

组分 (A) ~ (D) 的重量百分比总和为 100%,并且上述组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 满足以下条件:

(A)+(B):按重量计 20 ~ 39%,

- (A)/(B) 的重量比 :50/50 ~ 95/5,
(C)+(D) :按重量计 61 ~ 80%,
(C)/(D) 的重量比 :80/20 ~ 95/5。
7. 根据权利要求 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (b1) 是 50 ~ 70 重量份的单元。
8. 根据权利要求 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (b2) 是 50 ~ 30 重量份的单元。
9. 根据权利要求 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (C)+(D) :按重量计 61 ~ 75%。
10. 根据权利要求 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (C)+(D) :按重量计 64 ~ 75%。
11. 根据权利要求 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中 (C)+(D) :按重量计 66 ~ 75%。
12. 根据权利要求 1 或 6 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其总纤维含量为按重量计 66 ~ 74%,拉伸弹性模量大于 25 500MPa,和任选地断裂伸度为至少 1.5%。
13. 根据权利要求 12 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其拉伸弹性模量大于 27 000MPa。
14. 根据权利要求 12 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其拉伸弹性模量大于 28 000MPa。
15. 根据权利要求 1 或 6 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其总纤维含量为按重量计 66 ~ 74%,和断裂伸度为至少 1.7%。
16. 根据权利要求 15 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其断裂伸度为至少 1.8%。
17. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其总纤维含量为按重量计 46 ~ 54%,拉伸弹性模量大于 18 000MPa,和任选地断裂伸度为至少 2.0%。
18. 根据权利要求 17 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其拉伸弹性模量大于 19 000MPa。
19. 根据权利要求 17 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其拉伸弹性模量大于 20 000MPa。
20. 根据权利要求 1 或 17 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其总纤维含量为按重量计 46 ~ 54%,和断裂伸度为至少 2.3%。
21. 根据权利要求 20 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其断裂伸度为至少 2.5%。
22. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺模塑材料,其中在 0.5% 间甲酚溶液中测定的组分 (B) 的相对粘度为 1.48 ~ 1.7。
23. 根据权利要求 1 或 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中玻璃纤维的直径为 5 ~ 20 μm ,该玻璃纤维的横截面为圆形、椭圆形或者矩形。
24. 根据权利要求 23 所述的聚酰胺模塑材料,其中玻璃纤维的直径为 5 ~ 10 μm 。
25. 根据权利要求 23 所述的聚酰胺模塑材料,其中所述玻璃纤维是 E- 玻璃纤维。
26. 根据权利要求 1 或 6 所述的聚酰胺模塑材料,其中除了上述组分 (A) ~ (D) 之外,所述聚酰胺模塑材料任选地含有添加剂 (E),并且所述添加剂的量为组分 (A) ~ (D) 的总和。
27. 根据权利要求 26 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于其中选自无机稳定剂、有机稳定剂、润滑剂、颜料、金属闪片、金属涂覆粉粒、含卤素防火剂、无卤素防火剂、冲击改性剂、抗静电剂、电导添加剂、脱模剂、荧光增白剂、天然层状硅酸盐、合成层状硅酸盐的添加剂或者所述添加剂的混合物作为模塑材料中的添加剂 (E) 存在。

28. 根据权利要求 27 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于,炭黑和 / 或碳纳米管在所述模塑材料中以按重量计 10% 的含量作为添加剂 (E) 存在。

29. 根据权利要求 27 所述的聚酰胺模塑材料,其特征在于所述添加剂是金属颜料。

30. 一种制备根据权利要求 1 ~ 29 任一项所述的聚酰胺模塑材料的工艺,其中常规配混单元的设定筒管温度为 280°C ~ 320°C,首先将聚合组分熔化,然后将短纤维或者长丝引入其中。

31. 一种制备根据权利要求 1 ~ 29 任一项所述的聚酰胺模塑材料的工艺,其特征在于通过拉挤成型法制造长纤维增强杆状团粒,将环形纤维束完全注入聚合物熔体中,随后进行冷却和切割,从而获得长纤维增强杆状团粒。

32. 一种制造权利要求 1 ~ 29 任一项所述的聚酰胺模塑材料的工艺,其特征在于首先由组分 (A) 和 / 或 (B) 和填料 (C) 和 / 或 (D) 和可选的添加剂 (E) 制造粒化形式的配混物,随后将这些碎粒混合,可选地,其中加入另外量的碎粒组分 (A) 和 / 或 (B),和对上述碎粒进一步处理。

33. 根据权利要求 31 所述工艺获得的长纤维增强杆状团粒,其团粒长度为 4 ~ 25mm。

34. 根据权利要求 33 所述工艺获得的长纤维增强杆状团粒,其团粒长度为 5 ~ 12mm。

35. 权利要求 1 ~ 29、33 或者 34 任一项所述的模塑材料或者长纤维增强杆状团粒在制造成形制品和 / 或空心部件的应用,其中根据 ISO 527 对标准测试样品进行的测定,所述模塑材料或者长纤维增强杆状团粒的最大拉伸强度大于 230MPa,根据 ISO 527 对标准测试样品进行的测定,断裂伸度大于 1.5%,根据 ISO 75 进行测定的 1.8MPa 时的热变形温度值 HDT/A 大于 242°C,根据 ISO 75 进行测定的 8MPa 时的 HDT/C 大于 165°C。

36. 权利要求 35 所述的模塑材料或者长纤维增强杆状团粒在制造成形制品和 / 或空心部件的应用,其中根据 ISO 75 进行测定的 1.8MPa 时的热变形温度值 HDT/A 大于 245°C。

37. 权利要求 35 所述的模塑材料或者长纤维增强杆状团粒在制造成形制品和 / 或空心部件的应用,其中根据 ISO 75 进行测定的 8MPa 时的 HDT/C 大于 190°C。

38. 一种由根据权利要求 1 ~ 29、33 或者 34 任一项所述的聚酰胺模塑材料或者长纤维增强杆状团粒的生产成形制品和 / 或空心部件的方法,其特征在于该生产方法是通过挤压、注射模塑、冲压或者直接配混而达成。

39. 一种成形制品,其特征在于由根据权利要求 1 ~ 29、33 或者 34 任一项所述的聚酰胺模塑材料或者长纤维增强杆状团粒获得的。

增强的聚酰胺模塑材料

技术领域

[0001] 本发明涉及增强的聚酰胺模塑材料,其可以由聚酰胺混合物和例如通过在双螺杆挤压机上配混切割纤维或者长丝进行制备,并且其具有通常彼此不相兼容的机械性能,即特别高刚性和强度以及同时良好韧性的结合。此外,根据本发明实现了高热变形温度(HDT)。

[0002] 根据本发明的热塑聚酰胺模塑材料适用于生产模塑以及其它半成品或者成品,上述模塑以及其它半成品或者成品可以通过例如挤出、注射模塑、冲压、直接处理或者直接配混得到形成,其中配混的聚酰胺模制材料通过注射模塑或者其它变形工艺进行直接处理。

背景技术

[0003] 在工业建筑材料领域中,增强聚酰胺混合物起着日益提高的作用,因为它们除了具有高刚性之外,还显示出了良好的韧性和热变形温度。它们的应用领域为,例如汽车行业和其它运输工具领域的内部和外部零件,用于电讯、电子娱乐、家用电器、机械工程、加热行业的设备和装置的外罩材料以及安装的定位部件。

[0004] 增强聚酰胺的具体优点在于在聚合基体和增强材料之间存在特别优异的键接。这同样用于形成高刚性产品的高度增强层的情形。然而,这些产品的韧性并不能满足全部需要。

[0005] 在下文中,应当将聚酰胺理解为是指由二羧酸、二胺、氨基羧酸和 / 或内酰胺衍生得到的那些聚合物。它们可以为均聚酰胺或者共聚酰胺。所述聚酰胺的数平均分子量应当高于 5000,优选高于 10000。

[0006] 日本专利 JP 07-097514(Asahi) 描述了作为电滑动开关绝缘材料的聚酰胺树脂组合物。期望的性能包括:尺寸稳定性、HDT、抗蠕变性、耐电弧性、表面糙度、表面光泽、成形期间模塑中的沉积、摩擦性能和流动性。其特定值与电性质、表面质量和摩擦性能相关。用作基体(按重量计 40 ~ 70%)的聚酰胺混合物的组成为:(a1) 66 单元为按重量计 55 ~ 95% 和 6I 单元和 / 或 6 单元为按重量计 5 ~ 45% 的共聚酰胺和 (a2) 按重量计 0 ~ 50% 的选自 PA6、PA66、PA11、PA12、PA610、PA612、PA46 的脂族聚酰胺 (PA), 和作为填料(按重量计 30 ~ 60%) 的纤维和矿物质混合物(重量比为 1.0 或者更低), 所述混合物选自玻璃纤维、碳纤维、云母、滑石、高岭土、硅灰石、碳酸钙、氧化镁或者钛酸钾。在实施例中,共聚酰胺 66/6I 或者共聚酰胺 66/6 被用作组分 (a1) 和 PA66、PA66/6、PA612 或者 PA6 被用作组分 (a2)。在实施例中获得的最大拉伸强度为 $1070\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 1800\text{kg}/\text{cm}^2$, 即 $105\text{MPa} \sim 176\text{MPa}$ 。获得的 HDT A 值为 $210^\circ\text{C} \sim 241^\circ\text{C}$ 。

[0007] 日本专利 JP 03-269056(Mitsubishi) 在专利权利要求书中描述了非常宽泛的聚酰胺模塑材料,包括混合有 (A) 聚酰胺 6 或者聚酰胺 66, 以及 (Ba) 脂族二胺、间苯二酸和对苯二酸 ((Ba) 为 60 ~ 100%) 和 (Bb) 内酰胺和 / 或脂族二胺和脂族二羧酸 ((Bb) 为 0 ~ 40%) 的共聚酰胺, 填料 (C) 和作为组分 (D) 的饱和脂族羧酸和 / 或其金属盐。根据日本专利 JP 03-269056, 满足条件 (A)+(B) = 40 ~ 95%、(C) = 3 ~ 60%、(D) = 0.005 ~ 1%、和

(B)/(A) 的比例为 0.01 ~ 0.025 (其中 (B) = (Ba)+(Bb)) 的都是适用的比例。然而,根据 JP 03-269056 实施例 2 中使用的实际配方,其中或者将聚酰胺 66 或者将聚酰胺 6 用作脂族聚酰胺,同时将聚酰胺 6I/6T (重量比 66.7/33.3) 或者聚酰胺 6I/6T/6 (重量比 62.6/31.3/6.1) 用作半芳族聚酰胺。其中单独将玻璃纤维,任选地混合硅灰石用作填料,所述填料的最大含量为按重量计 40% (参见实施例 2 和 3)。根据日本专利 JP 03-269056,其意图提供具有突出的热性能和机械性能并且还显示出良好表面性能的模塑材料,即在模塑上不会表现任何变型或者凹痕的模塑材料。然而,根据日本专利 JP 03-269056 (参见实施例 2),使用 6I/6T 获得的 HDT/A 仅仅为 241°C 和 HDT/C 仅仅为 150°C (本发明发明人进行了再次研究,参见对比实施例 11)。此外,获得的最大拉伸强度分别为 182MPa 和 185MPa (参见实施例 2 和 3)。

发明内容

[0008] 本发明的目的就是提供具有高热变形温度 (HDT) 的高刚性并且同时高韧性的增强聚酰胺模塑材料,以便其中特定填料含量可以导致产生通常彼此不相容的机械性能。

[0009] 通过根据权利要求 1 的纤维增强聚酰胺混合物,上述目的得到了实现,所述纤维增强聚酰胺混合物包括聚酰胺 66 (均聚酰胺) 和共聚酰胺 (CoPA) 6T/6I (B) 混合物的聚酰胺基体,和作为增强材料的玻璃纤维与碳纤维的混合物。根据本发明,为了在刚性上获得进一步提高,将部分玻璃纤维替换成碳纤维,从而应用混合的纤维增强配混料。

[0010] 本发明的目的另外通过根据权利要求 12、13 或者 14 所述的制造模塑材料的工艺,根据权利要求 15 所述的长纤维增强杆状团粒,根据权利要求 16 所述的应用,根据权利要求 17 所述的成形制品和 / 或空心部件以及根据权利要求 18 所述的成形制品得到了实现。

[0011] 附属权利要求包含本发明的优点,但是并非本发明的唯一实施方案。

[0012] 由此,根据本发明的聚酰胺模塑材料是具有高热变形温度 (HDT) 的高刚性并且同时高韧性的增强聚酰胺模塑材料,其含有作为聚酰胺基体的以下组分的混合物:

[0013] (A) 聚酰胺 66,

[0014] (B) 共聚酰胺,其组成为:

[0015] (b1) 50 ~ 80 重量份,特别是 50 ~ 70 重量份的由对苯二酸 (T) 与己二胺 (6) 以近似等摩尔比例衍生得到的单元,

[0016] (b2) 50 ~ 20 重量份,特别是 50 ~ 30 重量份的由间苯二酸 (I) 与己二胺以近似等摩尔比例衍生得到的单元,

[0017] 组分 (b1) 和 (b2) 的重量份总和为 100 重量份,

[0018] 和含有以下混合物作为填料组分:

[0019] (C) 玻璃纤维和

[0020] (D) 碳纤维,

[0021] 组分 (A) ~ (D) 的重量百分比总和为 100%, 并且上述组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 满足以下条件:

[0022] (A)+(B): 按重量计 20 ~ 60%, 特别是按重量计 20 ~ 39%,

[0023] (A)/(B) 的重量比: 50/50 ~ 95/5,

[0024] (C)+(D): 按重量计 40 ~ 80%,

[0025] (C)/(D) 的重量比: 80/20 ~ 95/5,

[0026] 除了上述组分 (A) ~ (D) 之外,所述聚酰胺模塑材料任选地含有添加剂 (E),并且所述添加剂的量为组分 (A) ~ (D) 的总和。

[0027] 在本发明具体实施方案中,填料的量,即玻璃纤维和碳纤维的量为按重量计 61 ~ 75%,尤其优选为按重量计 64 ~ 75%,特别优选为按重量计 66 ~ 75%。

[0028] 根据本发明获得的增强模塑材料的机械性能和热性能包括,最大拉伸强度大于 230MPa(根据 ISO 527 以标准试验样品进行测定),断裂伸度大于 1.4%(根据 ISO 527 以标准试验样品进行测定),热变形温度值 HDT/A(1.8MPa)(根据 ISO 75 进行测定)大于 242°C,优选至少为 245°C, HDT/C(8MPa)(根据 ISO 75 进行测定)大于 165°C,优选大于 190°C。

[0029] 根据本发明,将共聚酰胺 6T/6I(组分 (B))用作共聚酰胺。聚酰胺 6T/6I 与聚酰胺 66 的比例是特别重要的。

[0030] 通过调整比例使 6T > 6I,熔点和 HDT 可以得到提高。在 0.5%间甲酚溶液中,共聚酰胺表现的相对粘度为 1.4 ~ 1.8,优选为 1.48 ~ 1.7。

[0031] 根据本发明用作填料组分 (C) 的玻璃纤维的直径为 5 ~ 20 μm ,优选 5 ~ 10 μm ,其中玻璃纤维的横截面为圆形、椭圆形或者角形。特别是,根据本发明使用 E 玻璃纤维。然而,也可以应用所有其它类型的玻璃纤维,比如 A、C、D、M、S、R 玻璃纤维或者其组合或者它们与 E 玻璃纤维的组合。

[0032] 然而,根据本发明的模塑材料还可以含有添加剂 (E),比如选自无机稳定剂、有机稳定剂、润滑剂、颜料、金属颜料、金属片、金属涂层颗粒、含卤素的防火剂、无卤素的防火剂、冲击改性剂、抗静电剂、电导添加剂、脱模剂、荧光增白剂、天然层状硅酸盐、合成层状硅酸盐或者上述添加剂的混合物。

[0033] 可以用于根据本发明的模塑材料中的抗静电剂为,例如炭黑和 / 或碳纳米管。

[0034] 然而,除了存在碳纤维之外,炭黑的应用还可以增加模塑材料的黑色。

[0035] 可以用于根据本发明的模塑材料中的层状硅酸盐为,例如高岭土、蛇纹石、滑石、云母蛭石、伊利石、蒙脱石、蒙脱土、锂蒙脱石、双氢氧化物或者其混合物。所述层状硅酸盐可以是经过表面处理或者未经过表面处理的。

[0036] 可以用于根据本发明的模塑材料中的稳定剂或者抗老化剂为,例如抗氧化剂、抗臭氧剂、光稳定剂、紫外稳定剂、紫外吸收剂或者紫外阻断剂。

[0037] 由此,本发明涉及纤维增强聚酰胺混合物,其具有通常彼此不兼容的机械性能,即具有特别高刚性和高 HDT 并且同时具有良好韧性的组合。现已惊人地发现,上述目的可以通过联合应用以下两种手段得到实现:加入部分芳香性的共聚酰胺 6T/6I 和除玻璃纤维之外应用碳纤维。由此,应用了混合纤维增强配混物,考虑到机械性能和成本效益,发现 PA66 含量为按重量计 15 ~ 30%、CoPA 6T/6I 含量为按重量计 4 ~ 17%、玻璃纤维含量为 61 ~ 65%和碳纤维含量为按重量计 5 ~ 9%的组合是根据本发明模塑材料特别优选的组合。按重量计百分比共计 100%。任何添加剂的量为加入后使上述值达到 100%。

[0038] 在本发明总纤维含量为按重量计 66 ~ 74%的实施方案中,模塑材料表现出的拉伸弹性模量大于 25500,优选大于 27000MPa,特别优选大于 28000MPa,并且其断裂伸度特别是为至少 1.5%。

[0039] 根据本发明总纤维含量为按重量计 66 ~ 74%的模塑材料的断裂伸度优选至少为 1.7%,特别优选至少为 1.8%。

[0040] 特别是,根据本发明总纤维含量为按重量计 66 ~ 74% 的模塑材料的冲击强度(Charpy New, 23°C) 为至少 50kJ/m², 优选为至少 60kJ/m², 特别优选为至少 70kJ/m²。

[0041] 在本发明的另一实施方案中,根据本发明填料含量(总纤维含量)为按重量计 46 ~ 54% 的模塑材料的拉伸弹性模量大于 18000MPa, 优选大于 19000MPa, 特别优选大于 20000MPa, 并且其断裂伸长率特别是至少为 2.0%。

[0042] 根据本发明总纤维含量为按重量计 46 ~ 54% 的模塑材料的断裂伸长率特别优选至少为 2.3%, 更特别优选为至少 2.5%。

[0043] 根据本发明总纤维含量为按重量计 46 ~ 54% 的模塑材料的冲击强度(Charpy New, 23°C) 尤其是至少为 65kJ/m², 优选至少为 80kJ/m², 特别优选至少为 90kJ/m²。

[0044] 拉伸弹性模量值极大程度上取决于总纤维含量、玻璃纤维 / 碳纤维的混合比例和两种聚酰胺 PA66 与 PA6T/6I 的混合比例。

[0045] 特别高度增强的配混物通常非常脆,并不适用于实际应用。现已惊人地发现,可以存在尽管具有高纤维含量,高刚性和高 HDT 但仍给予配混物特别优良韧性(即断裂伸长率或者冲击强度)的共混组合物。

[0046] 根据本发明现已发现,特别是相对粘度为 2.3 ~ 2.7(在 H₂SO₄ 中测定,1%) 的脂族 PA 和比例为 70 : 30 的部分芳香性 CoPA 6T/6I 的混合物是具有极高刚性、良好韧性和高 HDT 的特别优选结合。最后,根据本发明,公开了比迄今为止玻璃纤维增强材料更类似金属性能的产品。

[0047] 通过使用直径小于 10 μm 的特别细玻璃纤维,可以获得甚至更高的韧性以及由此获得更类似金属的性能。

[0048] 如果不是使用常规的直径为 15 ~ 19 μm 的环形玻璃纤维,而是使用直径为 10 ~ 14 μm 的玻璃纤维,优选直径为 10 ~ 12 μm 的玻璃纤维时,那么在长纤维增强模塑材料中可以获得更高的韧性并且由此具有更类似金属的性能。

[0049] 根据本发明的聚酰胺模塑材料的制备可以在常规的配混机器上实现,比如,单螺杆或者双螺杆挤压机或者螺杆混捏机。通常,首先将聚合组分熔化,然后可以在挤压机的相同位置或者不同位置上将增强材料(玻璃纤维和碳纤维)引入其中,例如通过副进料器引入。优选所述配混在 280°C ~ 320°C 的设定筒管温度下进行。然而,还可以将聚合组分与增强材料一起计量加入进料器中。

[0050] 根据本发明的聚酰胺模塑材料另外可以通过制造长纤维增强杆状团粒的已知方法进行制备,特别是通过拉挤方法进行制备,其中使环形纤维辫(粗线)充满聚合物熔体,然后冷却和剪切。优选粒化长度为 4 ~ 25mm,特别是 5 ~ 12mm 的按照上述方法获得的长纤维增强杆状团粒可以通过常规处理方法(比如注射模塑法、冲压法)进行处理,从而得到成形制品,其中成形制品的特别精细性能可以通过温和和处理方法获得。在上下文中,温和是指与其相关的过度纤维断裂和纤维长度的强烈减少基本得到了避免。对于注射模塑法,上述温和是指优选使用大直径和低压缩比(特别是小于 2)的螺杆以及尺寸为最大水平的喷嘴和 Angus 管。另外,必须确保,所述杆状团粒在高柱温下流动迅速(接触式加热)和不允许所述纤维由于过度剪切应力而受到很大损坏。考虑到上述措施,成形制品可以根据本发明获得,其平均纤维长度大于由短纤维增强模塑材料制造的成形制品的平均纤维长度。藉此,还获得了另外的性能改进,特别是拉伸弹性模量、最大拉伸强度和楔口冲击韧性的性能

改进。

[0051] 由根据本发明模塑材料制造的聚合物挤出物可以通过所有已知的造球方法进行处理,从而给出团粒,例如通过使挤出物在水浴中冷却和随后对其进行切割的造球方法。对于纤维含量高于按重量计 60% 的模塑材料,为了改良团粒性能,可以适当应用水下造球法或者在水下进行热端面车削,将聚合物熔体直接冲压入型板和在水流中通过旋转刀片进行造球。

[0052] 为了制备根据本发明的模塑材料,其它可能方法是将团粒与例如不同的基体和 / 或填料混合,从而得到随后进行进一步处理的干混物。例如,在各种情形中,可以首先由组分 (A) 和 / 或 (B) 和填料 (C) 和 / 或 (D) 以及任选的添加剂 (E) 制备团粒形式的配混物,随后将这些团粒混合,从而得到干混物,任选向其中加入更多量的团粒形式的组分 (A) 和 / 或 (B)。然后,对按照上述方式制备的干混物进行进一步处理(参见权利要求 13)。

[0053] 在加工设备,例如,螺杆注射模塑机中对上述均匀化的团粒混合物(干混物)进行处理,从而得到混合纤维增强模塑和 / 或空心团,还可以向其中加入另外量的团粒形式的组分 (A) 和 / 或 (B)。

[0054] 随着对干混物的处理,有助于获得更佳的机械性能。然而,干混物的混合引起了另外的生产步骤,这会提高生产成本并且由此不利地影响成本效益。此外,运送期间的振动可能会导致团粒由于各种团粒之间的密度差异而产生分离。

[0055] 由根据本发明的模塑材料生产的模塑用于生产内部和外部零件,优选电气工程、家具工程、运动工程、机械工程、卫生和保健领域、药品工艺、能量和驱动工艺、汽车行业和相关的其它运输工具行业的具有支撑或者机械功能的内部和外部零件,或者电讯、电子娱乐、家用电器、机械工程、加热行业的设备和装置外罩材料,或者设施和容器的定位零件和所有类型的通风部件。

[0056] 特别是,期望极高刚性以及良好韧性的金属压型铸件替换件领域可能可以应用由根据本发明模塑材料生产的模塑。

[0057] 处理方法

[0058] 除了常规处理方法,比如挤压或者注射模塑法之外,以下处理方法也是适宜的:

[0059] - 混合部件的共注射 / 双重注射或者组合注射,其中将根据本发明的聚酰胺模塑材料与其它相容的或者不相容的材料结合起来,所述相容或者不相容的材料,例如热塑性塑料、热固性塑料或者弹性体。

[0060] - 接插器件,例如对含有根据本发明聚酰胺模塑材料的轴承零件或者螺纹嵌件涂覆其它相容的或者不相容的材料,所述相容或者不相容的材料,例如热塑性塑料、热固性塑料或者弹性体。

[0061] - 射出部件,注射含有其它相容或者不相容材料的功能元件到比如含有根据本发明聚酰胺模塑材料的框架、罩或者支撑器,所述相容或者不相容材料,例如热塑性塑料、热固性塑料或者弹性体。

[0062] - 混合部件(包括根据本发明的聚酰胺模塑材料以及其它相容或者不相容材料的元件,所述相容或者不相容材料,例如热塑性塑料、热固性塑料或者弹性体),其通过夹层注射模塑、注料焊接、组合注射模塑、超声波、摩擦或者激光焊接、粘结、镶边或者铆接形成。

[0063] - 半成品和靠模(例如,通过挤压、拉挤成型、成层布置或者分层布置形成)。

[0064] - 表面涂覆、分层、化学或者物理喷镀金属、絮团,根据本发明的聚酰胺模塑材料可以为基质自身或者为基质支撑,或者在混合 / 双重注射部件的情形中为限定的基质区域,其还可以通过随后的化学处理(例如,蚀刻)或者物理处理(例如,切削或者激光切除)形成表面。

[0065] - 印刷、传输打印、3-D 印刷、激光铭刻。

[0066] 应用

[0067] 电气设备行业

[0068] - 具有或者不具有集成电力功能的电动手工工具的停止和 / 或细调元件(模塑互连设备, MID)

[0069] - 均质设计的,即包括一种材料的风钻连接条材和 / 或活塞,或者为复合部件,即包括组合材料

[0070] - 罩,均质设计的具有或者不具有集成电力功能(MID)的直角粉碎机、钻、电刨或者研磨机的罩、齿轮箱,或者为复合部件,其可以含有其它相容或者不相容的材料(例如,用于目标分层或者变形、预定断裂点、作用力或者扭矩限度的材料)以用于某些功能领域(例如,作用力传递表面、滑动面、装饰层区域、啮合区域)

[0071] - 夹持器,例如卡盘或者固定元件

[0072] - 具有或者不具有集成电力功能(MID)的缝纫机罩、滑台

[0073] 卫生和保健行业

[0074] - 均质设计的具有或者不具有集成电力功能(MID)的洗口器、牙刷、便用盥洗室、淋浴柜、卫生中心的罩和 / 或功能元件(例如,泵、齿轮、阀门的功能元件),或者为复合部件

[0075] 家用电器行业

[0076] 用于以下的具有或者不具有集成电力功能(MID)的机械、电力、电力机械闭合系统、锁定系统或者传感器的罩和 / 或功能元件:

[0077] - 致冷器,卧式致冷器,卧式冻结柜

[0078] - 烘箱,炊具,蒸煮锅

[0079] - 洗碗机

[0080] 汽车行业

[0081] 均质设计的具有或者不具有集成电力功能(MID)的罩和 / 或保持器,或者为复合部件,用于:

[0082] - 控制器 / 开关(例如,用于车外后视镜调节、座椅位置调整、光线、驱动方向指示)

[0083] - 内部传感器,例如座椅位置的内部传感器

[0084] - 外部传感器(例如,用于停车辅助设备、超声波距离计量或者雷达距离计量)

[0085] - 主机舱内传感器(例如,振动或者碰撞传感器)

[0086] - 内部和外部光线

[0087] - 内部和外部区域的电动机和 / 或驱动元件(例如,用于座椅舒适功能、车外后视镜调节、前灯调节和 / 或统调、弯曲光线)

[0088] - 车辆驱动的监控和 / 或控制系统(例如,用于介质运送和 / 或例如燃料、空气、冷却剂、润滑油调整)

[0089] - 用于以下的具有或者不具有集成电力功能 (MID) 的机械功能元件和 / 或传感器箱 :

[0090] - 关闭系统, 锁定, 牵引系统, 例如在车辆转门、滑动门、主机舱皮片或者遮光板、后挡板、车窗的情形中

[0091] 机械工程

[0092] - 标准尺寸或者具体应用设计或者均质设计的 ISO 标准零件和 / 或机械元件 (例如, 螺丝、螺母、栓、楔形物、轴、牙齿轮)

[0093] - ISO 标准零件和 / 或机械元件, 例如标准尺寸或者具体应用设计的螺丝、螺母、栓、楔形物、轴或者作为复合部件, 其可以含有其它相容或者不相容材料 (例如, 用于目标分层、预定断裂点、作用力 / 扭矩限度) 以用于某些功能领域, 例如作用力传递表面、滑动面、装饰层区域。

[0094] - 加工机械的支撑、架台、底座, 例如立式钻床、台钻床、切割机或者金属和 / 或木材加工的组合机器

[0095] - 接插部件, 例如螺纹套管

[0096] - 自攻螺杆

[0097] 能量和驱动工艺行业

[0098] - 均质设计的具有或者不具有集成电力功能 (MID) 的太阳能电池框架、罩、支撑部件 (基质) 和 / 或固定元件, 或者为复合部件

[0099] - 用于集电极的跟踪和 / 或细调元件 (例如, 用于轴承、枢纽、接头、拉杆、减震器)

[0100] - 均质设计的具有或者不具有集成电力功能 (MID) 的泵壳体 and / 或阀罩, 或者为复合部件。

[0101] 医疗设备行业

[0102] - 均质设计的具有或者不具有集成电力功能 (MID) 的框架、罩、支撑部件或者为复合部件, 用于支撑生命机能的监控装置和 / 或设备

[0103] - 均质设计的可任意处理器件 (比如, 例如为剪刀、夹钳、钳子、刀把手) 或者其复合部件

[0104] - 均质设计的短期或者应急固定骨折的结构或者为复合部件

[0105] - 均质设计的具有或者不具有集成电力功能 (MID) 的助走器和 / 或负载监控传感器, 或者为复合部件。

[0106] 卫生行业

[0107] - 均质设计的具有或者不具有集成电力功能 (MID) 的泵壳体、阀罩或者水表箱, 或者为复合部件。

具体实施方式

[0108] 以下实施例用来说明本发明, 并不对其进行限定。

[0109] 实施例

[0110] 实施例和对比实施例中使用的材料在表 1 中进行了说明。

[0111] 表 1

材料	商品名	相对粘度 20℃ 间甲酚, 0.5%	组分 按重量计 %	制造商
PA66	Radipol A45	在 1% 的 H ₂ SO ₄ 中为 2.7	---	Radici Chimica, Italy
PA6T/6I	XE 3733NK	1.56	70/30	EMS-CHEMIE AG, Switzerland
GF	Vetrotex EC10-4.5M M 99B	---	---	Saint-Gobain Vetrotex, France
CF	Tenax HTA 5N51 6MM	---	---	Toho Tenax Europe GmbH, Germany
PA6I/6T	GRIVORY G21	1.52	2/1	EMS-CHEMIE AG, Switzerland
PA6	GRILON A23	在 1% H ₂ SO ₄ 中为 2.47	---	EMS-CHEMIE AG, Switzerland

[0112] GF 玻璃纤维

[0113] CF 碳纤维

[0114] 具有表 2 中组分的模塑材料在来自 Werner and Pfleiderer 的 ZSK 25 型双螺杆挤压机上进行制备。将 PA66 和 PA6T/6I 团粒计量加入供料段中。在冲模之前,像碳纤维一样,经副进料器 3 筒管单元将玻璃纤维计量加入聚合物熔体中。

[0115] 将筒管温度设定为高达 310℃ 的上升曲线。在 150 ~ 200rpm 下,应用 10kg 的吞吐量。在水浴中将挤出物冷却和随后进行造球以及在 120℃ 下干燥 24 小时之后,对团粒性能进行测定。

[0116] 在 Arburg 注射模塑单元上生产测试样品,将柱温设定为 310℃ ~ 320℃ 和将切向螺杆速度设定为 15m/min。将模塑温度选定为 110℃。

[0117] 根据 ISO 527,通过在标准测试样品上进行拉伸测试对机械性能、拉伸弹性模量、最大拉伸强度和断裂伸度进行测定。基于 ISO 179/2-1eU,在 23℃ 下根据 Charpy 进行冲击强度 (IS) 测定。

[0118] 根据 ISO 75,进行 HDT/A(1.8MPa) 和 HDT/C(8MPa) 的测定。

[0119] 表 2

实施例	No.									
性能	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PA66 按重量计 %	25	33	25	33	18	22.7	18	24	16	20
PA6T/6I 按重量计 %										1
玻璃纤维按重量计 %	5	7	5	7	4	3	2		4	0
碳纤维按重量计 %	42	42	43.5	43.5	58	62	62	64	64	64
拉伸弹性模量 MPa	20500	20000	19100	19400	28800	28600	28800	28300	28200	28300
最大拉伸强度 MPa	250	250	250	250	240	260	250	245	245	245
断裂伸长度 %	2.5	2.5	2.5	2.5	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.7
Charpy New 冲击 23°C kJ/m ²	80	90	90	95	65	70	70	60	60	65
HDT A °C	245	255	245	245	245	245	245	245	245	245
HDT C °C	185	190	185	200	215	215	215	195	200	195

[0120] 表 3

对比实施例	No.					
性能	11	12	13	14	15	16
PA66 按重量计 %	50	37		28		23
PA6T/6I 按重量计 %			50			
PA6I/6T 按重量计 %	10	12		10		7
PA6 按重量计 %					35	
玻璃纤维按重量计 %	40	50	50	60	65	70
拉伸弹性模量 MPa	14000	17000	17600	20000	22600	25000
最大拉伸强度 MPa	215	250	250	250	210	240
断裂伸长度 %	2.8	2.5	2.0	2.2	1.6	1.5
Charpy New 冲击 23°C kJ/m ²	65	90	80	70	45	60
Charpy New 切口冲击 23°C kJ/m ²	11	12	10	14	12	10
HDT A °C	240	235	285	235	210	240
HDT C °C	150	165	210	175	180	190

[0121] 同具有相应填料含量的对比实施例 11 ~ 16 相比,根据本发明的实施例 1 ~ 10 显

示了更平衡的性能分布,即更平衡的高拉伸弹性模量和高 HDT 并且同时良好断裂伸度的结合。

[0122] 含有按重量计 50%填料的对比实施例 13 的模塑材料显示了非常高的 HDT 值,同根据本发明实施例 1~4 的模塑材料相比,其具有显著更低的拉伸弹性模量和显著更低的断裂伸度。

[0123] 含有按重量计 70%填料的对比实施例 16 的模塑材料的所有测定值都低于根据本发明实施例 6~10 的模塑材料。

[0124] 通过使用直径小于 10 μm 的特别细玻璃纤维,获得了特别良好的机械性能。按照上述方式,尤其可以使材料韧性提高高达 15%。

[0125] 表 4

实施例	No.				
	17	18	19	20	21
性能					
PA66 按重量计%	37.5	30	26.25	22.5	26.25
PA6T/6I 按重量计%	12.5	10	8.75	7.5	8.75
玻璃纤维按重量计%	43	52	56	60	56
碳纤维按重量计%	7	8	9	10	9
拉伸弹性模量 MPa	20400	25200	30700	33400	29500
最大拉伸强度 MPa	310	320	290	260	320
断裂伸度%	1.9	1.7	1.8	1.5	1.6
Charpy New 冲击 23°C kJ/m ²	85	90	85	90	120
Charpy New 切口冲击 23°C kJ/m ²	30	45	50	45	60

[0126] 表 4 中所列实施例都通过拉挤成型法进行制造。拉挤成型条件列于下表中:

温度设置 挤压机和注入室	°C	280-370
翻转团粒	kg/h	100-180
输出速度	m/min	5-11
纤维预热	°C	无
团粒长度	mm	11

[0127] 同对比实施例中的变量相比,由长纤维增强杆粒化(粒化长度为 11mm)制造的具有适当纤维含量的测试样品在拉伸弹性模量、最大拉伸强度和楔口冲击韧性方面具有更大的改良。对于冲击韧性,获得了相等或者更高的值。

[0128] 楔口冲击韧性的测定按照 ISO 179/2-1eA,在 23°C 下根据 Charpy 进行测定。

[0129] 用于拉挤成型法中的玻璃纤维为粗纱形式,其直径为 10~20 μm ,优选 12~

18 μm , 其中玻璃纤维的横截面为圆形、椭圆形或者角形。特别是, 根据本发明使用 E 玻璃纤维。然而, 也可以应用所有其它类型的玻璃纤维, 比如 A、C、D、M、S、R 玻璃纤维或者其组合或者它们与 E 玻璃纤维的组合。用于拉挤成型法中的环形碳纤维的直径为 5 ~ 10 μm , 优选 6 ~ 8 μm 。

[0130] 为了增加纤维注入速度, 可以经适宜的 IR- 预热、接触 - 预热、辐射 - 预热或者高温气 - 预热将纤维预热至高达 400°C 的温度。在注入室内具有延伸表面的装置使得纤维和聚合物熔体得到完全注入。离开注入装置的芯线可以通过受控圆筒系统形成, 从而得到具有圆形、椭圆形或者矩形横截面的团粒。

[0131] 为了改良基体连接和纤维手感, 如本领域目前熟知的玻璃纤维和碳纤维一样, 可以对纤维涂覆不同的化学层。

[0132] 对于实施例 17 ~ 20, 其中使用了得自于 firm PPG Industries Fibre Glass 的直径为 17 μm 的玻璃纤维 PPG 4588。

[0133] 对于实施例 21, 其中使用了得自于 firm Saint Gobain Vetrotex 的直径为 12 μm 的玻璃纤维 Vetrotex Roving R099。

[0134] 在实施例 17 ~ 21 中, 其中将得自于 the firm Toho Tenax Europe GmbH 的直径为 7 μm 的粗纱形式的 Tenax HTA 5131 用作碳纤维。