



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101918482 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200880008974. 7

C08K 3/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 19

C08K 3/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/918, 989 2007. 03. 19 US

(56) 对比文件

CN 101636571 A, 2010. 01. 27, 说明书第 2 页第 4 段 - 倒数第 2 段, 说明书第 11 页第 2 段, 说明书第 13 页倒数第 2 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 09. 18

审查员 刘庆

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/003706 2008. 03. 20

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/115562 EN 2008. 09. 25

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·诺扎基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006. 01)

C08L 77/06 (2006. 01)

C08K 7/14 (2006. 01)

C08K 3/10 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂组合物

(57) 摘要

本发明公开了具有抗水解性的聚酰胺 6, 10 组合物, 所述组合物包含玻璃纤维、铜和成核剂。

1. 聚酰胺组合物,所述组合物包含:

(a) 48.9 至 79.988 重量%的聚癸二酰己二胺;

(b) 20 至 50 重量%的玻璃纤维;

(c) 0.002 至 0.1 重量%的铜;和

(d) 0.01 至 1 重量%的至少一种成核剂,

其中所述聚酰胺组合物依据 JIS K9620 在 25℃所测得的在 98%硫酸中的相对粘度为 2.4 至 3.0,并且

其中所述组合物具有 5 分钟或更短的半结晶点,其中半结晶点是通过 DSC-ISO 热测试测量的,测试条件为:以 20℃/min 的速率加热到聚合物熔点以上 40℃的温度,然后以 100℃/min 的速率冷却至熔点以下 20℃的温度,并且

其中所述重量百分比是按所述组合物的总重量计的。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述成核剂是炭黑。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述成核剂是滑石,或炭黑与滑石的组合。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述铜为铜(I)盐和/或铜(II)盐的形式。

聚酰胺树脂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺组合物,该组合物在高温下具有良好的抗水解性、耐盐性、韧性和蠕变阻力。

[0002] 发明背景

[0003] 玻璃增强聚酰胺 6,6 组合物通常用于制造汽车水冷却系统的组件,例如散热器端槽、储水箱、加热器芯、热储罐、水泵、水阀等。这些应用通常需要使用具有良好抗水解性、能很好地抵抗因接触道路上的盐而引起的应力裂纹、并具有良好的韧性的树脂。虽然增强聚酰胺 6,6 组合物通常在此类应用中具有良好的抗水解性,但是它们易于发生应力开裂。包含由聚酰胺 6,6 和 6,12 组成的共混物的组合物可具有改善的抗应力开裂性,因此常常用于这些应用。

[0004] 然而,由于需要燃料利用率更高的汽车,因此在一些设计中,发动机冷却液以更高的温度流动。升高的温度可通过水解聚酰胺冷却系统组件来加快降解速率。因此,包含聚酰胺 6,6 以及聚酰胺 6,6 和 6,12 共混物的组合物在许多情况下可能没有足够的抗水解性来用于这些应用。另外,各部件可能在发动机启动之前经历一个相对冷的状态,然后在发动机操作期间长时间地暴露在高温下。还需要抗应力性和韧性,并且必须避免聚合材料发生不期望的变形(例如蠕变)。

[0005] 因此,所期望的是,获得满足如下条件的聚酰胺组合物:该组合物相对于包含聚酰胺 6,6 以及聚酰胺 6,6 和 6,12 共混物的组合物具有改善的抗水解性、耐盐性、抗蠕变性和韧性。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明的一个实施方案是一种聚酰胺组合物,所述组合物包含:

[0008] (a) 约 48.9 至约 79.988 重量%的聚癸二酰己二胺;

[0009] (b) 20 至 50 重量%的玻璃纤维;

[0010] (c) 0.002 至 0.1 重量%的铜;和

[0011] (d) 0.01 至 1.5 重量%的至少一种成核剂,

[0012] 其中聚酰胺组合物依据 JIS K9620 在 25℃ 所测得的在 98% 硫酸中的相对粘度为 2.4 至 3.0,并且

[0013] 其中组合物具有 5 分钟或更短的半结晶点,其中半结晶点通过 DSC-ISO 热测试测量的,测试条件为:以 20℃/min 的速率加热到聚合物熔点以上 40℃ 的温度,然后以 100℃/min 的速率冷却至熔点以下 20℃ 的温度,并且其中重量百分比是按组合物的总重量计的。半结晶点是通过 DSC-ISO 热测试进行测量的,测试条件为:以 20℃/min 的速率加热到聚合物熔点以上 40℃,然后以 100℃/min 的速率冷却至熔点以下 20℃。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明的组合物包含:(a) 约 48.9 至约 79.988 重量%的聚癸二酰己二胺(聚酰胺 6,10)。

[0016] 本发明的组合物中的玻璃纤维 (b) 以 20 至 50 重量%存在。玻璃纤维的直径优选

为约 5 至 15 微米。优选地,本发明的组合物中的玻璃纤维的含量为 25 至 40 重量%。

[0017] 本发明的组合物中的铜 (c) 以 0.002 至 0.1 重量%存在;优选为 0.005 至 0.032 重量%。本发明的铜为选自 Cu(I)、Cu(II)、或它们的混合物的物质的形式。优选为铜 (I) 盐。在一个实施方案中,铜物质选自碘化铜、溴化铜、氯化铜、氟化铜;硫氰酸铜、硝酸铜、乙酸铜、环烷酸铜、癸酸铜、月桂酸铜、硬脂酸铜、乙酰丙酮酸铜、和氧化铜。在另一个实施方案中,铜物质是卤化铜,选自碘化铜、溴化铜、氯化铜、和氟化铜。优选的铜物质是碘化铜,并且优选为碘化铜 (I)。另一个实施方案是上述公开的组合物,另外包含约 0.01 至约 5.0 重量%的金属卤化物盐,该盐选自 LiI、NaI、KI、MgI₂、KBr 和 CaI₂。在另一个实施方案中,金属卤化物是 KI 或 KBr。

[0018] 本发明的组合物中的成核剂 (d) 以 0.01 至 1.5 重量%存在;优选为 0.1 至 1.0 重量%。可用于本发明的成核剂选自:炭黑;无机材料,例如滑石、高岭土、氮化硼、硅石、和矾土;以及有机材料,例如有机亚磷酸盐化合物,例如苯基次膦酸或其金属盐,以及聚酰胺低聚物。它们均可单独使用,也可以使用上述材料的混合物。优选的成核剂是炭黑、滑石,或炭黑与本领域内已知的其他(尤其是滑石)的组合。滑石能非常有效地成核并加速本发明的组合物的结晶过程。优选的是,按照 ASTM D-3849 测量,炭黑具有 10 纳米至 100 纳米的平均直径。优选的是,按照激光衍射法测量,滑石具有 1 微米至 10 微米的平均直径。

[0019] 这些成核剂可用于控制组合物的结晶,以获得更短的注模循环,同时保持所需的性能均衡。上述是优选的,因为模塑制品的生产具有很高的成本效益。

[0020] 重量百分比是按组合物的总重量计的。

[0021] 按照 JIS K9626,组合物在 98%硫酸中测得的相对粘度介于 2.4 和 3.0(包括 3.0)之间。

[0022] 组合物具有 5 分钟或更短的半结晶点。

[0023] 只要它们不影响上述各成分 (a)-(d) 的优选性能,其他成分可存在于本发明的组合物中。其他成分是润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、冲击改性剂、无机填料、和除玻璃纤维以外的纤维形态增强剂。润滑剂也是一种优选的成分,能加快循环。典型的润滑剂是脂肪酸金属盐、脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸醚、甘油酯、有机单或双酰胺、和氧化的或非氧化的聚乙烯蜡、或它们的混合物。

[0024] 本发明的组合物是熔融混合的共混物。任何熔融共混方法均可用来制备该组合物。例如,可将聚合物组分和非聚合物成分加入到熔融搅拌器中,例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、搅拌机;混合机;或班伯里密炼机。可以通过单步加料一次性完成,也可以分步进行,然后进行熔融混合。以分步的方式加入聚合物组分和非聚合物成分时,首先加入部分聚合物组分和/或非聚合物成分并进行熔融混合,随后再加入剩余的聚合物组分和非聚合物成分,进一步进行熔融混合,直至获得充分混合的组合物。

[0025] 可使用本领域的技术人员已知的方法将本发明的组合物成形为制品,例如注模、注坯吹塑、吹模、挤出、热成型、熔融浇铸、旋转模塑等。

[0026] 优选的制品包括机动车水冷却系统组件,例如散热器端槽、储水箱、加热器芯、热储罐、水泵、水阀等。

实施例

[0027] 样本的制备：

[0028] 通过在双螺杆挤出机中熔融配混表 1 所示的成分来制备实施例（表中表示为“实施例”）和比较实施例（表中表示为“比较实施例”）的组合物。加入 CuI 形式的铜。表中给出的量对应于所含的铜的实际重量。将具有五种不同相对粘度的聚酰胺 6,10（表 1 中表示为 PA6,10A-E）用于实施例 1-14 和比较实施例 1-7。相对粘度如下：

[0029] 聚酰胺 6,10A： 2.9

[0030] 聚酰胺 6,10B： 2.8

[0031] 聚酰胺 6,10C： 2.6

[0032] 聚酰胺 6,10D： 2.5

[0033] 聚酰胺 6,10E： 2.3

[0034] 将聚酰胺 6,6 (PA 6,6) 用于比较实施例 4 和 5, 并将聚酰胺 6,6 和聚酰胺 6,12 的共混物 (PA 6,6/6,12) 用于比较实施例 6。

[0035] 对配混好的样本组合物进行如下测试：

[0036] 测试方法：

[0037] 相对粘度：按照 JIS K9620, 在 25℃、98% 的硫酸中测量。

[0038] 缺口却贝冲击强度 (Notched Charpy Impact Strength)：根据 ISO179 测量。

[0039] 液浸试验-拉伸强度：将样本注模成尺寸为 120×140×2.5mm 的小板，然后沿与玻璃纤维取向相反的方向从小板的中心将其机械加工成 ASTM1 拉力试棒的形状。将试棒浸入 130℃ 的 50/50（体积 / 体积）的水和 Toyota genuine LLC 的混合物中持续 888 或 1800 小时。测量试棒的拉伸强度 (TS)，结果列于表 2 中。

[0040] 液浸试验-抗应变性：将样本注模成尺寸为 120×140×2.5mm 的小板，然后沿与玻璃纤维取向相反的方向从小板的中心将其机械加工成尺寸为 120×40×2.5mm 的小板。将试棒浸入 130℃ 的 50/50（体积 / 体积）的水和 Toyota genuine LLC 的混合物中持续 888 或 1800 小时。通过将小板弯曲在曲型壶上并测量产生裂纹时的应变百分数来测量抗应变性，结果列于表 2 中。百分数越大，表明抗应变性越强。

[0041] 热空气老化 (AOA) 试验：将样本注模成尺寸为 120×140×2.5mm 的小板，然后沿与玻璃纤维取向相反的方向从小板的中心将其机械加工成 ASTM 1 拉力试棒的形状。将试棒放在 160℃ 的干燥箱中老化 1000 小时，随后测量拉伸强度。结果列于表 2 中。

[0042] 氯化钙抗性试验：将样本注模成尺寸为 120×140×2.5mm 的小板，然后沿与玻璃纤维取向相反的方向从小板的中心将其机械加工成尺寸为 120×12.7×2.5mm 的小板。将试棒暴露在相对湿度为 50% 的环境中，直到它们的含水量达到平衡。垂直悬挂每个样本并使之接触纱布，负荷为 20MPa。纱布被 35% 的氯化钙溶液（室温）浸透，使样本接触纱布和溶液 1 小时。将样本放在 100℃ 的烘箱中 2 小时，然后冷却 1 小时至室温。反复循环，直到在样本表面上观察到裂纹。

[0043] 结晶速率 1：以 20℃ / 分钟的速率将样本加热至聚合物熔点以上 40℃，然后以 100℃ / 分钟的速率冷却至熔点以下 20℃。结果列于表 1 和 2 中。

[0044] 结晶速率 2：以 20℃ / 分钟的速率将样本加热至聚合物熔点以上 40℃，然后以 100℃ / 分钟的速率冷却至熔点以下 10℃。结果列于表 2 中。

[0045] 通过使用炭黑和滑石的组合而不是仅仅使用炭黑来实现结晶成核并加快本发明

的组合物结晶过程的方法显示出了其优点：比较例如实施例 4、比较实施例 4 和 7、以及实施例 12-14。

[0046] 就所表现出的物理性能而言，满足本发明的相对粘度要求的组合物大大优于相对粘度在所述范围之外的组合物。例如，比较实施例 3 具有 2.3 的相对粘度，其表现出的抗应变性出乎意料地差。

[0047] 表 1

[0048] 以炭黑和滑石作为成核剂的聚酰胺组合物

[0049]

物质	实施 例 1	比较 实施 例 1	比较 实施 例 2	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8
聚酰胺 6, 10	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
聚酰胺 6, 6										
聚酰胺 6, 6/6, 12										
玻璃纤维	25	33	33	33	33	33	33	40	33	33
炭黑	0.25	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
滑石	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
铜	0.01	0.01	0	0.005	0.008	0.01	0.032	0.01	0.01	0.01
性能										
缺口却贝冲击 强度 (kJ/m ²)	12.3	15.1		14.8		14.6	14.3	18.2	14.3	13.6
液浸试验 拉伸强度 (MPa)										
888 小时	47	50	47	48	49	48	48	49	45	43
1800 小时	24	35	24	25	27	26	26	27	25	25
抗应变性 (%)										
888 小时	2.3	2.6	2.2	2.4	2.3	2.4	1.9	1.8	1.7	1.3
1800 小时	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
AOA TS % 保留			52	82	83	83	84			
氯化钙抗性 (循环)	> 200					> 200		> 200		
结晶速率 (分钟)		> 5 分钟				3.6				

[0050] 成分的量是按组合物总重量计的重量百分比给出的；其中其余成分是聚酰胺，加入聚酰胺后达到 100 重量%。

[0051] 测定了代表性实施例的结晶速率，例如使用炭黑的实施例 4、实施例 10、实施例 11 和比较实施例 1。

[0052] 表 2

[0053] 以炭黑和滑石作为成核剂的聚酰胺组合物

[0054]

物质	实施 例 9	比较 实施 例 3	比较 实施 例 4	比较 实施 例 5	比较 实施 例 6	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	比较 实施 例 7
聚酰胺 6, 10	D	E				A	A	A	A	C	A
聚酰胺 6, 6			Y	Y							
聚酰胺 6, 6/6, 12					Y						
玻璃纤维	33	33	25	33	33	33	33	33	33	33	33
炭黑	0.25	0.25	0.02	0	0	0.01	1.00	0.25	0.25	0.25	0.25
滑石	0	0	0	0	0	0	0	0.6	1.2	0.6	2
铜	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
性能											
缺口却贝冲 击强度 (kJ/m ²)	13.2	12.1	8.7	10.5	11.4	14.8	12.7	12.8	12.5	12.7	11.4
液浸试验 拉伸强度 (MPa)											
888 小时	40	40	15	14	19	49	46	46	48	46	46
1800 小时	25	22	6	6	14	29	27	27	29	29	28
抗应变性 (%)											
888 小时	1.0	0.85	0.37	0.35	0.35	2.5	2.0	2.6	2.3	2.3	2.1

[0055]

1800 小时	0.4	0.25				0.6	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4
AOA TS %											
保留			82	80	48						
CaCl ₂ 抗性 (循环)	>200		7	6	97		>200		>200	>200	
结晶速率 1 (分钟)			2.0			4.3	2.6				
速率 2 (分钟)								3.6	3.1	3.1	3.2

[0056] 成分的量是按组合物总重量计的重量百分比给出的；其中其余成分是聚酰胺，加入聚酰胺后达到 100 重量%。