



(21) 申请号 202210353188.2

C08L 77/00 (2006.01)

(22) 申请日 2014.10.21

C08K 5/134 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/918286 2013.12.19 US

(62) 分案原申请数据

201480068593.3 2014.10.21

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M. 卡托

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 马蔚钧 彭昶

(51) Int. Cl.

C08L 59/02 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

热稳定的聚甲醛组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种热稳定的聚甲醛组合物, 所述聚甲醛组合物基本上由以下组成: 聚甲醛聚合物; 至少pme胺聚合物, 其选自聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸酐、聚氨基烷基丙烯酸酯、聚氨基烷基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基胺和这些物质的混合物; 以及至少pme聚酰胺, 其具有在(a)的熔点以下20℃至聚甲醛聚合物的熔点以上20℃的范围内的熔点。

1. 一种聚甲醛组合物,其基本上由以下组成:

(a) 95.85重量%至99.94重量%的聚甲醛聚合物;

(b) 0.4重量%至0.6重量%的胺聚合物,所述胺聚合物选自:聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸酐、聚氨基烷基丙烯酸酯、聚氨基烷基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基烷基胺和这些物质的混合物;以及

(c) 0.008重量%至0.08重量%的聚酰胺,其具有在 (a) 的熔点以下40℃至 (a) 的熔点以上40℃的范围内的熔点,

其中所述聚甲醛组合物在模塑时表现出:

- 如根据ASTM D2990所测定,在90℃和25MPa压力下,至少0.32分钟的达10%应变的拉伸蠕变;以及

- 至少12小时的产生模具沉积物的时间。

2. 根据权利要求1所述的聚甲醛组合物,其中所述聚甲醛组合物在模塑时还表现出小于0.50%的TEF-T,如在250℃下持续0.5小时的时间段所测量。

3. 一种聚甲醛组合物,其基本上由以下组成:

(a) 95.85重量%至99.94重量%的聚甲醛聚合物;以及

(b) 0.4重量%至0.6重量%的胺聚合物,所述胺聚合物选自:聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸酐、聚氨基烷基丙烯酸酯、聚氨基烷基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基烷基胺和这些物质的混合物,

其中所述聚甲醛组合物在模塑时表现出:

- 如根据ASTM D2990所测定,在90℃和25MPa压力下,至少0.32分钟的达10%应变的拉伸蠕变;

- 至少12小时的产生模具沉积物的时间;以及

- 如在250℃下持续0.5小时的时间段所测量,小于0.55%的热逸出甲醛。

4. 根据权利要求1、2或3所述的聚甲醛组合物,其另外基本上由0.01重量%至4.0重量%的抗氧化剂组成。

5. 根据权利要求1、2或4所述的聚甲醛组合物,其中 (c) 是脂族聚酰胺。

6. 根据权利要求5所述的聚甲醛组合物,其中 (c) 是聚酰胺66/610/6三元共聚物。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚甲醛组合物,其中 (b) 选自聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚乙烯基烷基胺以及它们的混合物。

8. 根据权利要求4、5、6或7所述的聚甲醛组合物,其中所述抗氧化剂是受阻酚类抗氧化剂。

热稳定的聚甲醛组合物

[0001] 本申请是一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为2014年10月21日、申请号为201480068593.3 (PCT/US2014/061469)、发明名称为“热稳定的聚甲醛组合物”。

技术领域

[0002] 本文涉及一种热稳定的聚甲醛树脂组合物,该组合物模塑后具有在一定时间内产生模具沉积物和达10%应变的一定拉伸蠕变的组合特性。

背景技术

[0003] 聚甲醛 (POM, 也称为聚缩醛) 具有润滑性、硬度、刚度、中等韧性、摩擦系数、耐溶剂性和能够快速结晶的特性,特别适合生产使用条件苛刻的制品。然而,在熔融加工过程中,聚甲醛可降解并释放出甲醛。以热逸出甲醛 (TEF-T) 测量的甲醛逸出,是对POM组合物的热稳定性的间接测量方式。

[0004] 虽然热稳定剂的多种组合可以提供如通过TEF-T测定的热稳定性,但其它性能问题经常出现,比如在更长循环使用时间内产生模具沉积物。许多热稳定剂也会减损拉伸蠕变性能。在由POM组合物制造模塑制品例如齿轮期间,单螺杆挤出机和双螺杆挤出机被模塑组合物的沉积物覆盖,最终会干扰制品的生产,因为模塑设备必须停机清洁。如果必须经常清洗,则会增加制造成本并降低效率。

[0005] 美国专利5,011,890公开了一种聚缩醛组合物,其包含具有甲醛反应性氨基团的聚合物,例如聚丙烯酰胺。美国专利5,106,888公开了一种聚缩醛组合物,其包含与聚酰胺一起用作热稳定剂的微晶纤维素 (MCC)。使用环氧脂肪酸稳定剂作为聚甲醛稳定剂已公开于US 2005/0288438。

[0006] 需要的是这样的聚甲醛组合物,由该聚甲醛组合物模塑得到的制品显示具有下列组合特性:熔融加工期间的热稳定性,在长期循环使用时间内有很少或没有模具沉积物,以及在高温下使用时具有相对低的达一定应变的拉伸蠕变。

发明内容

[0007] 本文公开了显示具有以下组合特性的组合物:在高温下较低的达一定应变的拉伸蠕变,在长期循环使用时间内有很少或没有模具沉积物,以及在熔融加工期间的热稳定性。本文所具体公开的聚甲醛组合物基本上由以下组成:

[0008] (a) 95.85重量%至99.94重量%的聚甲醛聚合物;

[0009] (b) 0.4重量%至0.6重量%的胺聚合物,该胺聚合物选自:聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸酐、聚氨基烷基丙烯酸酯、聚氨基烷基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基烷基胺和这些物质的混合物;以及

[0010] (c) 0.008重量%至0.08重量%的聚酰胺,其具有在 (a) 的熔点以下40°C至 (a) 的熔点以上20°C的范围内的熔点,

[0011] 其中所述聚甲醛组合物在模塑时表现出:

[0012] 如根据ASTM D2990所测定,在90℃和25MPa压力下,至少0.32分钟的达10%应变的拉伸蠕变;

[0013] 至少12小时的产生模具沉积物的时间;以及任选地,

[0014] 如在250℃下持续0.5小时的时间段所测量,小于0.50%的热逸出甲醛。

[0015] 本文还公开了由这些组合物制成的制品。

具体实施方式

[0016] 定义

[0017] 本文所用,术语“一个”、“一种”指的是一个(一种)、多于一个(一种)以及至少一个(一种),因此不一定限制其所代指名词为单数。

[0018] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”、“基本上由...组成”和“由...组成”或这些的任何其它变型可指非排它性的包括或排它性的包括。

[0019] 当这些术语是指包括要素列表的非排它性的包括、工艺、方法、制品或设备时,不限于所列要素,而是可包括未明确列出的或可为固有的其它要素。此外,除非明确进行了相反说明,否则“或”是指包含性的或,而不是指排它性的或。例如,下列任一项均满足条件A或B:A为真实的(或存在的)且B为虚假的(或不存在的),A为虚假的(或不存在的)且B为真实的(或存在的),以及A和B均为真实的(或存在的)。

[0020] 当这些术语是指更具排它性的包括时,这些术语将权利要求书的范围限制于那些所陈述的实质上影响所述发明新元件的材料或步骤。当这些术语是指完全排它性的包括时,这些术语不包括权利要求书中未明确陈述的任何元件、步骤或组分。

[0021] 如本文所用,术语“基本上由...组成”将引用该术语的权利要求的范围限制于那些所陈述的实质上影响所述发明新元件的材料或步骤。

[0022] 如本文所用,术语“由...组成”通过排除未在权利要求中明确陈述的任何元件、步骤或组分来限制引用该术语的权利要求的范围。

[0023] 如本文所用,术语“制品”是指未完成的或完成的物品、物件、物体,或未完成的或完成的物品、物件或物体的元件或特征。如本文所用,当制品被认定为未完成时,术语“制品”可指任何将包括在成品内和/或将经过进一步处理以成为成品的物品、物件、物体、元件、装置等。

[0024] 如本文所用,当制品被认定为已完成时,术语“制品”指已经过处理变为成品从而适合特定用途/目的的物品、物件、物体、元件、装置等。

[0025] 制品可包括一个或多个元件或子组件,所述元件或子组件为部分完成的并且有待于进一步加工或与其它元件/子组件组装在一起而构成成品。

[0026] 如本文所用,术语“聚甲醛”、“聚缩醛”包括甲醛均聚物或甲醛的环状低聚物的均聚物(该均聚物的端基通过酯化或醚化封端),以及甲醛共聚物或甲醛环状低聚物与其它单体的共聚物(该共聚物主链上至少两个相邻的碳原子上产生氧化烯基团,该共聚物的端基可被羟基封端或者可通过酯化或醚化封端)。

[0027] 如本文所用,术语“胺聚合物”指具有如美国专利No.5,011,890,第7列第22-42行中描述的“甲醛反应性氮基团”的聚合物,其中‘890专利的一部分据此以引用的方式并入本文。

[0028] 如本文所用,术语“达一定应变的拉伸蠕变”通常指试验样本在特定负荷和特定温度下达到特定应变百分比所需的时间。术语“在90℃下达10%应变的拉伸蠕变”指试验样本在一定负荷和90℃下达10%应变所需的时间。达一定应变的拉伸蠕变根据ASTM D2990测定并且体现了模塑试验样本在特定条件下的长期稳定性。

[0029] 如本文所用,术语“热畸变温度”“热变形温度”指聚合物或塑料样本在特定负荷下变形的温度。根据ISO-075-2方法在1.8MPa负荷下进行测定。

[0030] 如本文所用,术语“弯曲疲劳”通常指通过在材料破裂或失去恢复能力之前,可按照指定的角度向自身弯曲的次数所展示的物理特性。更具体地讲,它是当试验样本的最大振幅达到±8.0mm时的循环次数,如根据ASTM D671 (b) 所测定的。弯曲疲劳体现了模塑制品在特定的负荷和温度下的长期稳定性。

[0031] 如本文所用,术语“模具沉积物”指由制备模塑制品所持续使用的模具或螺杆表面存在或者不存在人的肉眼可观察到的沉积物所确定的特性。这种沉积物的存在可通过人的肉眼观察到为痕量沉积物或灰白色沉积物等。

[0032] 如本文所用,术语“产生模具沉积物的时间”指可由人的肉眼首次观察到制备模塑制品所持续使用的模具或螺杆表面外观发生变化(如通过模具沉积物的存在而确定)时的时间。

[0033] 如本文所用,术语“热逸出甲醛”指甲醛从加热的聚甲醛逸出,并由此得到POM组合物热稳定性的定量测量方式。

[0034] 缩写

[0035] 如本文所用,“重量百分比”缩写为“重量%”。

[0036] 如本文所用,“聚甲醛”缩写为“POM”。

[0037] 如本文所用,“热变形温度”缩写为“HDT”。

[0038] 如本文所用,“热逸出甲醛”缩写为“TEF-T”。

[0039] 如本文所用,“兆帕”缩写为“MPa”。

[0040] 如本文所用,“克每摩尔”缩写为“g/mol”。

[0041] 如本文所用,“克每分钟”缩写为“g/min”。

[0042] 如本文所用,“毫升”缩写为“ml”。

[0043] 如本文所用,“每分钟转数”缩写为“cpm”。

[0044] 如本文所用,“百万分之一”缩写为“ppm”。

[0045] 如本文所用,“高效液相色谱”缩写为“HPLC”。

[0046] 如本文所用,“赫兹”缩写为“Hz”。

[0047] 范围

[0048] 除非另有明确说明,否则本文所述的任何范围包括其端点。作为范围列出的量、浓度或其它值或参数具体公开了由任一对的任何范围上限和任何范围下限形成的所有范围,而不考虑本文是否单独公开了这些对。就这一点而言,本文所述的组合物和制品的范围不限于说明书中公开的具体对的上限和下限。

[0049] 优选的变型

[0050] 本文所述组合物和制品在材料、方法、步骤、值、范围等方面的变型(无论是否为优选的变型)的示出特别地旨在公开包括这些材料、方法、步骤、值、范围等的任何组合的任何

组合物和制品,这些组合特别指本文所述的组合物和制品的优选变型。

[0051] 一般性概括:本文所述的组合物

[0052] 本文所述的组合物主要包含

[0053] (a) 95.85重量%至99.94重量%的聚甲醛聚合物;

[0054] (b) 0.4重量%至0.6重量%的胺聚合物,该胺聚合物选自:聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸酐、聚氨基烷基丙烯酸酯、聚氨基烷基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基烷基胺和这些物质的混合物;以及

[0055] (c) 0.008重量%至0.08重量%的聚酰胺,其具有在(a)的熔点以下40℃至(a)的熔点以上20℃的范围内的熔点,

[0056] 其中所述聚甲醛组合物在模塑时表现出:

[0057] 如根据ASTM D2990所测定,在90℃和25MPa压力下,至少0.32分钟的达10%应变的拉伸蠕变;

[0058] 至少12小时的产生模具沉积物的时间;以及任选地,

[0059] 如在250℃下持续0.5小时的时间段所测量,小于0.50%的热逸出甲醛。

[0060] 本文所述的任何组合物包括先前段落中描述的要素,以及可包括本段示出的下列要素的任一个或任何组合。以及,为避免歧义,本段旨在对本文所述的任何组合物(包括本段中下列要素的任一个或任何组合)提供明确的、字面的和图片的支持。具体地讲,本文所述的组合物也可以是:

[0061] -只包含,而不是主要包含,组分(a)、(b)和(c)或(a)和(b);以及/或者

[0062] -另外主要包含0.01重量%至4.0重量%的抗氧化剂,只要抗氧化剂的添加并不实质上影响TEF-T的特性、在90℃下达10%应变的拉伸蠕变以及权力要求中所述的产生模具沉积物的时间;以及/或者

[0063] -就组分(c)而言,含有聚酰胺66/610/6三元共聚物;以及/或者

[0064] -就组分(b)而言,含有聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚乙烯基烷基胺,或它们的混合物。

[0065] -就抗氧化剂而言,含有受阻酚类抗氧化剂。

[0066] (a) 聚甲醛(POM) 聚合物

[0067] 本文所述的组合物中的聚甲醛(也称为聚缩醛)可为一种或多种均聚物、共聚物,或它们的混合物。可通过聚合甲醛或甲醛等同物(如甲醛的环状低聚物)来制备均聚物。

[0068] 共聚物可包含一种或多种通常用于制备聚甲醛组合物的共聚单体,其包括使2-12个连续的碳原子嵌入醚单元的聚合物链的缩醛和环醚。如果共聚物用于这些组合物中,共聚单体的量将不超过20重量%,优选地不超过15重量%,以及最优选地为约2重量%。优选的共聚单体是1,3-二氧戊环、环氧乙烷和环氧丁烷,其中1,3-二氧戊环是更优选的,并且优选的聚甲醛共聚物是其中共聚单体的量约占2重量%的共聚物。

[0069] 所述均聚物和共聚物还优选为:1)端羟基通过化学反应形成酯基或醚基而封端的均聚物;或者,2)不完全封端但在共聚单体单元具有一些自由羟基端的共聚物,或被醚基封端的共聚物。均聚物的合适端基为乙酸根和甲氧基,共聚物的优选端基为羟基和甲氧基。

[0070] 用于本文所述组合物中的聚甲醛可为支链的或直链的,并且通常将具有至少10000,优选地20000至90000的数均分子量。分子量可方便地使用具有60埃和1000埃标称孔

径的杜邦PSM双峰柱试剂盒 (DuPont PSM bimodal column kit) 通过凝胶渗透色谱法于160℃下在间甲酚内测定。还可使用ASTM D1238或ISO 1133通过测定熔体流量来测量分子量。出于注塑目的,熔体流量将在0.1g/min至100g/min,优选地0.5g/min至60g/min,或更优选地0.8g/min至40g/min的范围内。

[0071] 这些组合物中POM的量以组合物总重量计,在从95.00重量%至99.95重量%,优选地从95.00重量%至99.94重量%,更优选地从95.85重量%至99.94重量%的范围内。

[0072] (b) 胺聚合物

[0073] 这些组合物中的组分 (b) 是胺聚合物,该胺聚合物选自聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺、聚丙烯酸酞肼、聚甲基丙烯酸酞肼、聚氨基烷基丙烯酸酯、聚氨基烷基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基烷基胺或这些物质的混合物。

[0074] 胺聚合物优选地为聚丙烯酰胺,其优选地具有约20000g/mol至30000g/mol的重均分子量 (M_w),以及优选地约24000g/mol的重均分子量 (M_w),以及约5000g/mol至10000g/mol的数均分子量 (M_n),并且具有约2.5至3.5、优选地约3.1的多分散指数,如通过水溶性凝胶渗透色谱法测定的。

[0075] 这些组合物中组分 (b) 的量以组合物总重量计,在从0.10重量%至1.0重量%,优选地从0.20重量%至0.80重量%,更优选地从0.40重量%至0.60重量%的范围内。

[0076] (c) 聚酰胺

[0077] 当存在于这些组合物中时,组分 (c) 是如下聚酰胺,该聚酰胺具有约140℃至约220℃,优选地约145℃至约220℃的熔点。组分 (c) 的熔点在 (a) 的熔点以下40℃至 (a) 的熔点以上40℃,优选地在 (a) 的熔点以下35℃至 (a) 的熔点以上30℃,以及更优选地在 (a) 的熔点以下30℃至 (a) 的熔点以上30℃的范围内。

[0078] 聚酰胺的命名对应国际标准ISO 1874-1: 第一个数字表示胺开始的碳原子的编号;最后一个数字表示二羧酸的碳原子的编号。当给出单个数字时,分别从氨基羧酸或其内酰胺开始数。例如,从己二胺和癸二酸制取的聚酰胺被命名为聚酰胺610 (PA 610),从己内酰胺制取的聚酰胺被命名为PA 6。组分按照其含量 (parts per amount) 的顺序用斜线分隔开列出,然后在括号内标出其含量,例如共聚酰胺6/66/610 (50:30:20) 表征共聚酰胺。

[0079] 这些组合物中的聚酰胺树脂是至少一种二羧酸和至少一种二胺,和/或至少一种氨基羧酸,和/或至少一种环内酰胺的开环聚合产物的缩合产物,并且具有约140℃至约240℃的熔点。所述聚酰胺树脂选自全脂族聚酰胺树脂、半芳族聚酰胺树脂及其混合物。如本文所用,“半芳族”意指与“全脂族”相比包含至少一些芳族羧酸单体和脂族二胺单体的聚酰胺树脂,“全脂族”意指包含脂族羧酸单体和脂族二胺单体的聚酰胺树脂。

[0080] 全脂族聚酰胺树脂由脂族和脂环族单体 (例如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基羧酸、以及它们的反应性等同物) 形成。合适的氨基羧酸包括11-氨基十二烷酸。合适的内酰胺包括己内酰胺和十二内酰胺。如本文所用,术语“全脂族聚酰胺树脂”指源自两种或更多种此类单体的共聚物以及两种或更多种全脂族聚酰胺树脂的共混物。可使用直链、支链和环状的单体。

[0081] 可用于制备全脂族聚酰胺树脂的羧酸单体包括但不限于脂族羧酸,例如己二酸 (C6)、庚二酸 (C7)、辛二酸 (C8)、壬二酸 (C9)、癸二酸 (C10)、十二烷二酸 (C12) 和十四烷二酸 (C14)。可用的二胺包括具有四个或更多个碳原子的那些,包括但不限于丁二胺、己二胺、辛

二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基丁二胺、2-甲基辛二胺、三甲基己二胺和/或它们的混合物。全脂族聚酰胺聚合物的合适示例包括聚(ϵ -己内酰胺) PA6、聚(己二酰2-甲基戊二胺(PAD6)、聚(癸二酰戊二胺) (PA510)、聚(十二烷二酰己二胺) (PA612)、聚(十三烷二酰己二胺) (PA613)、PA614、聚(十五烷二酰己二胺) (PA615)、PA616、聚(11-氨基十一烷酰胺) (PA11)、聚(12-氨基十二烷酰胺) (PA12)、PA10、PA 912、PA913、PA914、PA915、PA616、PA936、PA1010、PA1012、PA1013、PA1014、PA1210、PA1212、PA12,13、PA1214, 及其共聚物和共混物。全脂族聚酰胺树脂的特别合适的示例包括PA6、PA11、PA12、PA10、PA610、PA612、PA1010, 及其共聚物和共混物。全芳族聚酰胺的特别合适的示例包括PA66/610/6、PA66/612/6、PA66/614/6、PA610/612/6、PA610/614/6、PA612/614/6。

[0082] 可用作聚酰胺(c)的半芳族聚酰胺树脂必须具有约140℃至约240℃的熔点。此类半芳族聚酰胺优选地为共聚物、三元共聚物或更高元的共聚物, 其中酸类单体的至少一部分选自一种或多种芳族羧酸, 并且其中作为脂族重复单元的二羧酸或二胺组分的摩尔百分比足以使半芳族聚酰胺具有约140℃至约240℃的熔点。所述一种或多种芳族羧酸可为对苯二甲酸或者对苯二甲酸与一种或多种其它羧酸(如间苯二甲酸, 取代的邻苯二甲酸例如2-甲基对苯二甲酸, 以及未取代的或取代的萘二羧酸的异构体)的混合物。优选的是, 所述一种或多种芳族羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸及其混合物。此外, 所述一种或多种羧酸可与一种或多种脂族羧酸(如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸)混合, 提供熔点为约140℃至约240℃的半芳族聚酰胺。半芳族聚酰胺树脂还包含一种或多种二胺, 该二胺可选自具有四个或更多个碳原子的二胺, 包括但不限于丁二胺、己二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基丁二胺、2-甲基辛二胺、三甲基己二胺、双(对胺基环己基)甲烷、间-苯二甲基二胺、对-苯二甲基二胺和/或其混合物。

[0083] 只要组分(b)的熔点为约140℃至约240℃, 组分(c)的聚酰胺可为脂族聚酰胺、半结晶聚酰胺或它们的混合物。组分(c)优选地包含均聚酰胺和共聚酰胺(例如聚酰胺12、聚酰胺612和聚酰胺66/610/6), 以及具有羟甲基或含羟基的其它基团的取代聚酰胺。

[0084] 组分(c)的特别优选的聚酰胺为PA66/610/6三元共聚物, 其具有选自己二酰己二胺、癸二酰己二胺和 ϵ -己内酰胺的脂族重复单元。

[0085] 这些组合物中组分(c)的量以组合物总重量计, 在从0.005重量%至0.15重量%, 优选地从0.008重量%至0.12重量%, 更优选地从0.008重量%至0.08重量%的范围内。

[0086] 尽管本文所述的组合物可包含组分(c), 但是组分(c)对于使产生模具沉积物的时间和达一定应变的拉伸蠕变具有所述值并非必要的。这些组合物中的组分(c)可降低甲醛排放同时将产生模具沉积物的时间和达一定应变的拉伸蠕变维持在一定值。

[0087] (d) 添加剂

[0088] 本文所述的组合物可包括添加剂, 只要添加剂不会实质上影响权利要求中所述组合物的基本特征和新特征, 特别是在90℃下达10%应变的拉伸蠕变值、产生模具沉积物的时间以及TEF-T值。所有额外添加剂的总浓度不应超过聚甲醛组合物中所有成分总浓度的约5重量%。

[0089] 添加剂包括但不限于抗冲改性剂、润滑剂、成核剂、抗氧化剂、热稳定剂、UV稳定剂和着色剂。抗冲改性剂的非限制性示例包括热塑性聚氨酯、聚酯聚醚弹性体和核壳丙烯酸酯聚合物。合适的润滑剂添加剂包括有机硅润滑剂, 如二甲基聚硅氧烷及其衍生物; 油酸酰

胺;烷基酸酰胺。其它合适的添加剂包括非离子表面活性剂润滑剂;烃蜡;氯烃;氟烃;羟脂肪酸;酯类,例如脂肪酸的低级醇酯;多价醇,例如聚二醇和聚甘油;以及脂肪酸的金属盐,例如月桂酸和硬脂酸的金属盐。合适的成核剂包括钛氧化物和滑石。优选的抗氧化剂是受阻酚类抗氧化剂,例如得自BASF的Irganox[®] 245和1090。合适的热稳定剂包括碳酸钙、碳酸镁和硬脂酸钙。合适的紫外线稳定剂包括苯并三唑、二苯甲酮、芳族苯甲酸酯、氰基丙烯酸酯以及草酸苯胺。

[0090] 某些双脂肪酸酰胺例如N,N'-亚乙基双硬脂酰胺应从这些组合物中排除,因为它们可实质上影响所述特性,从而影响这些组合物的新特征。

[0091] 这些组合物的组合特性:

[0092] 产生模具沉积物的时间、达10%应变的拉伸蠕变、TEF-T

[0093] 当与基本不含所述组分的聚甲醛组合物相比,本文所述的聚甲醛组合物显示具有令人惊讶的特性组合,即相当长的产生模具沉积物的时间以及同样合适的达一定应变的拉伸蠕变和甲醛排放水平。本文所述的聚甲醛组合物不仅对非所述组分的添加敏感,也对已有组分的浓度敏感,这就是将这些组合物描述为主要包含这三种所述组分的确切原因。如果胺组分(b)和聚酰胺组分(c)超出所述浓度范围,则所得聚甲醛组合物不会显示具有所需的产生模具沉积物的时间、达一定应变的拉伸蠕变和甲醛排放的特性组合。

[0094] 具体地讲,本文的实施例和比较例表明,当胺聚合物(b)和聚酰胺(c)以所述浓度范围存在时,聚甲醛组合物取得所述组合特性。更具体地讲,如果聚酰胺(c)不存在,则所得聚甲醛组合物可显示具有相对长的产生模具沉积物的时间和较长的达一定应变的拉伸蠕变时间,但是甲醛排放量将不期望地增加。然而,为了取得产生模具沉积物的时间、达一定应变的拉伸蠕变和甲醛排放的组合特性,聚甲醛组合物不应包含不利影响该组合特性的其它物质。例如,添加仅0.15重量%的AcraxTM至聚甲醛组合物导致该聚甲醛组合物的达一定应变的拉伸蠕变降低。

[0095] 尤其因为通过本文所述聚甲醛组合物所获得的产生模具沉积物的时间,由这些组合物所制得的制品的挤出有利于使生产时间更长更连续,从而使生产效率相对提高。在开始连续模塑之前,磨具和螺杆表面看起来光亮,没有人的肉眼所能观察到的沉积物。在连续模塑期间,模具表面外观从光亮变为阴暗,这是模具或螺杆上的残余物或沉积物的直接结果。具体地讲,在该应用中,产生模具沉积物的时间发生在24小时连续模塑期间,首先通过人眼观察到模具表面变为阴暗的时间。当在模具或螺杆上首次观察到变暗迹象时,记录为“痕量”模具沉积物。当模具或螺杆的表面开始呈现人的肉眼可观察到的“白”色时,记录为“灰白色”模具沉积物。“灰白色”代表了比痕量更显著的模具或螺杆沉积物的积聚。

[0096] 达一定应变的蠕变是固体材料在机械应力下变形的趋势,并且随制品被逐渐升温加热而增加。如果蠕变过于严重,则该制品尤其是齿轮可丧失其功能。达10%应变的拉伸蠕变是模塑制品暴露于90℃下达到10%应变所需的时间,如根据ASM D2990所测定。

[0097] 合适的达一定应变的拉伸蠕变性能对于在高温环境下使用或使用发热时的制品(例如齿轮、滑动部件、泵部件、阀体、电视部件、车辆护罩下的储罐)尤其重要。合适的达一定应变的拉伸蠕变性能还支持制造更薄更轻的部件并延长其使用寿命。

[0098] 热逸出甲醛(TEF-T)与聚甲醛组合物的热稳定性存在间接关联。将待测试的聚甲醛组合物加热至一特定温度并收集逸出的气体,然后分析其中的甲醛。从样品中逸出的甲

醛越多,该聚甲醛组合物的热降解越大。在250℃下加热三十分钟后测定TEF-T的结果并在本文中报告为TEF-T,其代表聚甲醛组合物的热逸出甲醛总量。

[0099] 因此,实施例尤其表明了,本文所述的聚甲醛组合物特别适合于生产模塑制品的连续制造过程,所述模塑制品例如齿轮、滑动元件和引导元件、外壳部件、弹簧、链、螺钉、螺母、扇叶、涡轮叶片、泵部件、阀体、绝缘体、连接器、电子设备(如电视、电话、汽车灯等)的部件、燃油输送装置、气溶胶罐、车辆储罐、煮咖啡器部件、枪支和刀具的手柄和握把,因为这些制品均具有相对提高的生产效率,同时相对热稳定并且在使用时能够承受蠕滑力。

[0100] 本文所述组合物的制备方法

[0101] 本文所述的聚甲醛组合物可使用任何已知的方法通过熔融共混各组分制得。可使用熔融混合机如单螺杆或双螺杆挤出机、共混机、捏合机、班伯里密炼机等,将各组分材料混合均匀,以获得树脂组合物。或者可将部分材料在熔融混合机中混合,然后加入剩余材料,并且进一步熔融混合直至均匀。当以分步方式加入组分时,可首先添加任何组分的一部分和任何其它组分,然后与剩余组分熔融混合,并进一步熔融混合直到获得充分混合的组合物。熔融混合可获得粒料,可将其挤出或模塑成制品。

[0102] 包含本文所述组合物的制品

[0103] 可用本领域已知的任何合适的熔融加工技术将本文所述的组合物模塑成制品,这些技术诸如注塑成形、挤出成形、吹塑成形,并且注塑成形和吹塑成形是优选的,注塑成形是更优选的。

[0104] 另外,这些组合物可通过挤出制成挤塑薄膜或吹塑薄膜而形成膜材和片材。这种片材可进一步热成形为可在加工过程的熔融阶段或稍后阶段进行取向的制品和结构。

[0105] 这些组合物也可用于形成可在加工过程的熔融阶段或稍后阶段进行取向的纤维和长丝。包含这些组合物的制品包括但不限于齿轮、玩具、打火机体、笔身、传送带部件、安全约束部件等。

[0106] 实施例

[0107] 下表中以“E”表示的示例性组合物仅用于进一步阐明而非限制本文所述和所引用的组合物、方法和制品的范围。比较例在下表中用“CE”表示。

[0108] 材料

[0109] 在下表列出的组合物中,使用了下述材料:

[0110] -聚甲醛:**Delrin**[®]100缩醛均聚物,熔点为178℃,得自E. I DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA [DuPont]。

[0111] -胺聚合物:MAP 1070是聚丙烯酰胺热稳定剂并且是20重量%聚乙二醇包覆的聚丙烯酰胺,

[0112] 重均分子量(Mw)为24000g/mol,数均分子量(Mn)为7700g/mol,通过水溶性凝胶渗透色谱法测出的多分散指数为3.1,得自DuPont。

[0113] -聚酰胺:PA 66/610/6三元共聚物(33/23/43摩尔%)是熔点为150℃至160℃的热稳定剂,混合前研磨以通过20目筛网。

[0114] -受阻酚类稳定剂:Irganox245,选自BASF。

[0115] -脱模剂:Acrawax C(N,N'亚乙基双硬脂酰胺),得自Lonza Chemicals。

[0116] 方法

[0117] 在下表列出的组合物中,使用下述方法:

[0118] 熔点

[0119] 在第一次热扫描中以10℃/min的扫描速率通过DSC测定熔点,其中熔点在吸热峰最大值处取得。

[0120] 拉伸蠕变试验

[0121] 在这些实施例中,拉伸蠕变即在90℃下达到10%应变所需的时间根据ASTM D2990测定。

[0122] 弯曲疲劳

[0123] 在23.5Mpa、80℃、1800cpm下的弯曲疲劳使用Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.的型号B50根据ASTM D671 (b) 测定。然而,ASTM D671 (b) 在没有替代物的情况下已被撤销。每分钟1800转相当于30赫兹。目前,使用由Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.提供的较新设备测量弯曲疲劳根据JIS (日本工业标准) K7119进行。此外,弯曲疲劳可根据ASTM D7774-12 (2012) 测定。

[0124] 热畸变(或变形)温度(HDT)

[0125] HDT根据ISO 75-2在1.8MPa负荷下测定。

[0126] 热稳定性

[0127] 使用下列程序测量热逸出甲醛,在加热聚甲醛组合物30分钟后进行测定。将待测试聚缩醛组合物的已称重样本放置于管中,并且为管配上顶盖,所述顶盖用于将氮气引入到试验样本中,并且用于从所述设备中移除任何逸出气体,同时将样本保持在无氧环境中。将样本在250℃的硅油浴中加热。将氮气以及任何逸出气体输送并且鼓泡通过75mL 40g/L的亚硫酸钠水溶液。使任何逸出的甲醛与亚硫酸钠反应,以释放出氢氧化钠。持续使用标准0.1N氯化氢(“HCl”)中和氢氧化钠。获得的结果表示为滴定毫升数对测试时间的图表。

[0128] 逸出甲醛的百分比通过公式(1) 计算

[0129] $(V) (N) [0.03 \times 100 / SW], (1)$

[0130] 其中:

[0131] V为以毫升为单位的滴定体积

[0132] N为滴定的当量浓度

[0133] SW为以克为单位的样本重量

[0134] 因数“0.03”是以克/毫当量表示的甲醛的毫当量重量。

[0135] 加热30分钟后记录TEF结果,并且在本文中记录为TEF-T。

[0136] 产生模具沉积物的时间

[0137] 将聚甲醛组合物在约215℃的加工温度下注模至两腔模具中、加热至85℃、以每小时约400个模具的速度注塑成形,测定产生模具沉积物的时间。测得的特性是“存在模具沉积物”。

[0138] 每隔一小时,可通过肉眼目视检查模具和螺杆。当用肉眼观察时,沉积物使模具和/或螺杆的表面变阴暗,当没有沉积物时模具或螺杆表面是光亮的。在模具或螺杆中任一个的表面首先呈现阴暗时,在表1中记录为“痕量”。表1中产生模具沉积物的时间值代表肉眼首次观察到痕量模具沉积物的时间。灰白色代表比痕量更大的模具或螺杆沉积物量。尽管“痕量”和“灰白色”在数据表中使用,但两个术语均指示这一测得的特性:存在模具沉积

物。

[0139] 配混和模制

[0140] 所有配混均在约200℃的温度、约180rpm的螺杆转速下使用40mm的双螺杆挤出机进行。将所有材料送至挤出机的尾部。将所得挤出物在水浴中淬火然后造粒。随后将粒料在烘箱中干燥并且在85℃模制温度下注塑成形为试验样本。

[0141] 结果讨论

[0142] 在对下表的讨论中,标记为“C”的组合物表示比较例;标记为“E”的组合物表示支持和阐述权利要求中所述组合物的示例性组合物。

[0143]

表 1

组合物	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	E1	E2	E3	E4	E5	E6
组分													
(a)聚甲醛	99.275	99.225	99.075	99.340	99.225	99.325	99.225	99.375	99.375	99.415	99.40	99.350	99.425
(b)聚丙脲酰胺	0.475	0.475	0.475		0.475	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475
(c)聚酰胺	0.0	0.05	0.2	0.550	0.2	0.100	0.200	0.05	0.050	0.010	0.025	0.075	0.0
Irganox 245	0.1	0.1	0.1		0.1	0.100	0.100	0.1	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Lowinox 22M46				0.110									
Acrawax	0.15	0.15	0.15										
物理特性													
模具沉积物	无	痕量	灰白色	灰白色	灰白色	痕量	灰白色	痕量	痕量	无	痕量	痕量	无
螺杆沉积物	无	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	无	痕量	痕量	无
产生模具沉积物的时间	在 24h 时无	20h	7h	4h	2h	4h	4h	18h	18h	在 24h 时无	22h	12h	在 24h 时无
在 25MPa、90℃下 达 10%应变的拉伸 蠕变 (以小时计)	0.26	0.29	0.46	0.42	0.54	0.43	0.54	0.41	0.34	0.54	0.38	0.40	0.48
TEF-T (%)	0.21	0.20	0.17	0.32	0.28	0.20	0.23	0.28	0.22	0.46	0.40	0.27	0.54

[0144] C1和C2显示,当包含双脂肪酰胺例如N,N'-亚乙基双硬脂酰胺时,达10%应变的

拉伸蠕变(在90℃和25MPa下)小于0.3分钟。相反,E1显示,当不存在双脂肪酸酰胺时,达10%应变的拉伸蠕变提高至大于0.40分钟。

[0145] C3、C5至C7显示,当聚酰胺(c)的量超出POM聚合物量的0.008重量%至0.08重量%的所述范围时,聚甲醛组合物未显示具有至少12个小时的产生模具沉积物的时间。将此结果与E1至E5的结果进行对比可以看出,当聚酰胺(c)的量在所述范围内时,所述聚甲醛组合物显示具有至少12个小时的产生模具沉积物的时间。

[0146] C4显示,当缺少组分(b)以及组分(c)的POM组合物的量大于所述量时,产生模具沉积物的时间很短。

[0147] E6不包含组分(c),并显示甲醛排放增加超过0.5%。