

〔10〕中华人民共和国专利局

〔11〕审定号 CN 1003859B



# 〔12〕发明专利申请审定说明书

〔21〕申请号 85109133

〔51〕Int.Cl.<sup>4</sup>  
C08L 71/06

〔44〕审定公告日 1989年4月12日

〔22〕申请日 85.11.21

〔30〕优先权

〔32〕84.11.21 〔33〕JP 〔31〕244388/1984

〔71〕申请人 斯塔米卡本公司(DSM附属公司)

地址 荷兰赫伦邮箱53号

〔72〕发明人 千叶和正

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨厚昌

C08L 77/00 // (C08L 77/06, 81 : 02)

说明书页数:

附图页数:

〔54〕发明名称 聚酰胺树脂组合物

〔57〕摘要

本发明涉及包含聚四甲基己二酰胺和聚亚芳基硫醚的新型树脂组合物。该组合物具有优良的机械强度、刚性、耐化学剂性、耐热性和可模塑性。

〈21〉

## 权 利 要 求 书

---

1.聚酰胺树脂组合物，其特征在于含有95~50%(重量)以四亚甲基己二酰二胺作为主要组份的聚酰胺和50~5%(重量)的聚亚芳基硫醚。

2.聚酰胺树脂组合物，其特征在于含有90~55%(重量)的聚四亚甲基己二酰二胺和45~10%(重量)的聚亚芳基硫醚。

3.按照权利要求1的聚酰胺树脂组合物，其中的聚亚芳基硫醚可以从通式为 $(-R_1-S-)$ 中挑选，其中的 $R_1$ 是对亚苯基、间亚苯基、2,6-萘基、4,4'-亚联苯基、P,P'-联甲苯基或其取代基。

4.按照权利要求2的聚酰胺树脂组合物，其中的聚亚芳基硫醚可以从通式为 $(-R_1-S-)$ 中挑选，其中的 $R_1$ 是对亚苯基、间亚苯基、2,6-萘基、4,4'-亚联苯基、P,P'-联甲苯基或其取代基。

5.按照权利要求3的聚酰胺树脂组合物，其中的 $R_1$ 是对亚苯基。

6.按照权利要求4的聚酰胺树脂组合物，其中的 $R_1$ 是对亚苯基。

7.按照权利要求1-6的聚酰胺树脂组合物，其中已加入一种增强材料。

8.按照权利要求7的聚酰胺树脂组合物，其中增强材料是纤维状的。

9.按照权利要求8的聚酰胺树脂组合物，其中的纤维状增强材料可选自玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维和石墨纤维。

10.按照权利要求1~9中的一项权利要求的主要是由聚酰胺树脂组合物组成的模压件。

## 聚酰胺树脂组合物

本发明涉及含有聚四亚甲基己二酰二胺和聚亚芳基硫醚的新型树脂组合物，它们具有优良的机械强度、刚性、耐化学剂性、耐热性以及可模塑性。

最近发展起来的各种工程塑料，已找到了最佳地应用它们的特性，来制造各种汽车部件、一般机械部件、电子和电器部件的特殊用途。此外，技术的进步已可使两种以上的聚合物混合，由于它们之间相互补充的作用，从而消除了它们的各自缺点。但是，在许多情况下，借助不同种类的聚合物的混合作用，不可能得到具有满意的性能和实用价值的组合物，因为聚合物的缺点往往不能消除。

对于聚酰胺和聚亚苯基硫醚(PPS)组合物来说，美国专利4,292,416认为，在聚酰胺中共混少量的聚亚苯基硫醚做为成核剂，可改进其结晶度和有关性能。可加入少于3%(重量)的聚亚苯基硫醚，而适用的聚酰胺则是由对苯二甲酸与含有十个碳原子的支链脂肪族二胺衍生出来的聚酰胺。在日本专利申请号069,255/1978中叙述了少量的尼龙6和尼龙66与聚亚苯基硫醚共混料，可改进聚亚苯基硫醚的抗冲击性。但是，到目前为止，尚未报导过有以聚酰胺作为主要组份的聚酰胺-聚亚苯基硫醚具有在很宽的应用范围内的突出性能。其原因之一可能是象尼龙-6和尼龙66一类的聚酰胺不能与聚亚苯基硫醚共混，不可能得到均匀的混合物。所以，本发明的目的是寻找一种能共混成均匀混合物的聚酰胺和聚亚芳基硫醚的组合物，其中保留了该二种组分的优良的物理性能。

本发明者发现，聚四亚甲基己二酰二胺（尼龙-46），其化学结构与尼龙-6的非常相近，能令人意想不到地与聚亚芳基硫醚高度混溶，因此，由这种聚酰胺和聚亚芳基硫醚得到的共混料具有两种组份的优良的物理性能。

本发明介绍一种含有95~50%（重量）的主要是由四亚甲基己二酰二胺组成的聚酰胺和50~5%（重量）的聚亚芳基硫醚的聚酰胺树脂组合物。

本发明的聚酰胺是含有聚四亚甲基己二酰二胺和以四亚甲基己二酰二胺作为主要组份的聚酰胺的共聚物和混合物。原则上，对于共聚物和混合物的组份来说是没有限制的，所以各种已知的能形成酰胺的化合物都可以选用。前者中的代表有：6-氨基己酸、11-氨基十一酸、12-氨基月桂酸、对-氨基苯甲酸、以及其他的氨基酸； $\epsilon$ -己内酰胺、 $\omega$ -月桂内酰胺以及其他的内酰胺；六亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基壬基二胺、甲苯基二甲胺、对苯二甲胺、1,3和1,4-双（氨基）环己烷、1-氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基环己烷、双（4-氨基环己基）甲烷、双（3-甲基-4-氨基环己基）甲烷、2,2-双（4-氨基环己基）丙烷、双（氨基）哌嗪、氨基乙基哌嗪以及其他的二胺；己二酸、辛二酸、壬二酸、十二酸-2，对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯代对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、5-硫酸钠间苯二甲酸、六氟化对苯二甲酸、六氟化间苯二甲酸、二甘醇酸以及其他的二羧酸。而后者是包括上述化合物组成的各种聚酰胺。

含有以四亚甲基作为主要组份的聚酰胺，例如大于80克分子百分比的各种聚酰胺，可以用任何已知方法来生产。但是，最好的方法可以从美国专利4,460,762、4,408,036和4,463,166或者欧洲专利公开号0039524、0038094和0077106中查到。

高分子量的聚酰胺应该通过固相后缩聚反应生产，而固相后缩聚反

应是在含有具有少量环端基的预聚物的气氛的水蒸汽中进行的，该种环端基预聚物是在特殊条件下或在2-吡咯酮、N-甲基吡咯酮或者其他极性有机溶剂中生产的。原则上，其聚合度可在很宽的范围内变动。相对粘度为2.0和6.0克/分升的聚合物是优选的，该粘度是在100毫升98%的硫酸中含有1克聚合物的溶液中测定的。

本发明中的聚亚芳基硫醚含有一种分子式为  $(-R_1-S-)$  的物质做为主要成份，其中 $R_1$ 代表具有至少六个碳原子的芳香基。它们当中的代表有对-亚苯基、间-亚苯基、2,6-萘基、4,4'-亚联苯基、P,P'-联二苯甲基和其取代基。

最好的物质是含有非取代的具有通式为  $(-\text{C}_6\text{H}_4-S-)$  的对亚苯基硫核，因为它们具有高的可模塑性和容易操作。“主要组份”的含义是指用料中含有70%克分子的该组份。低于70%克分子时，会降低所得聚合物的结晶度、转变温度或者使模压件的物理性能变坏。可以允许它们含有高达30%克分子的具有三个或三个以上键合位置的芳香基，例如1,2,4-亚苯基核、脂肪基和含有杂原子的基团。

本发明的聚亚芳基硫醚的制备方法包括，二卤代芳香族化合物与二硫醇芳香族化合物或一卤代芳香族硫醚之间的缩合反应；二卤代芳香族化合物，硫化碱或硫化氢，碱性化合物或类似物之间的脱盐缩聚反应，但也不受此限制。

本发明的树脂组合物是由95~50%(重量)的，最好是90~55%(重量)的聚四亚甲基己二酰二胺和50~5%(重量)的而最好是45~10%(重量)的聚亚芳基硫醚组成的。假如后者小于5%(重量)或者大于50%(重量)，就不能满意地改进该聚酰胺树脂组合物的耐化学剂性和耐热性，或者还会显著地降低其冲击性。

其他配料、例如颜料、染料、增强剂、填料、热稳定剂、抗氧化剂、耐风蚀剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、增塑剂、阻燃剂、防静电剂和其

他不影响可模塑性和各项物理性能的各种聚合物，均可加入本发明树脂组合物中。加入增强剂和填料是特别重要的。适用的纤维状或粉状增强剂，更准确地说，包括玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维、石墨纤维、硅灰石、滑石粉、碳酸钙、云母、粘土、钛酸钾晶须和玻璃小球。

生产本发明树脂组合物的方法是没有限制的。最普通的方法之一是，在以固体的形式预混合后，再将供给单轴或多轴挤塑机的二种组份最后进行熔融和混合。本发明树脂组合物可借助于注射成型法、挤出法、吹塑法、压缩法和其他用于普通热塑性树脂的模塑法来生产具有突出物理性能的模压件。这类模压件可用来制造各种汽车部件、机械部件、电子和电器部件以及一般日用商品等。

#### 实施例

本发明将用实施例更详细地加以描述。用下述方法可以评价实例或对照实例中的聚合物和它们的模压件的性能。

(1) 聚酰胺的相对粘度 JIS K6810

(2) 拉伸性能 ASTM D638

(3) 弯曲性能 ASTM D790

(4) 悬臂梁式冲击强度 ASTM D256

(5) 热变形温度 ASTM D648

(6) 长期耐热性：将拉伸试片，在120℃，空气中热处理，然后测定其拉伸断裂伸长和脆性断裂的过程。

(7) 吸水性： ASTM D570

(8) 耐化学剂性：将3毫米厚的试片，在室温下，浸在甲醇中，测定其10天时的吸收率。

例1：将85%(重量)的，相对粘度为3.90的尼龙-46粒状物与15%(重

量)的聚对亚苯基硫醚粉状物(美国菲立普石油公司生产的瑞通(Ryton) P-4)混合制成的混合物熔融、捏合、并在305℃,用一个30毫米孔径的模塑机造粒。将这些粒状物真空干燥,并用注塑机制成用来测定不同物理性能的各种试片,注塑机的料筒和模具温度分别调至300℃和80℃。各种物理性能的数据列在表1中。表1数据表明,材料具有突出的性能。尤其改进了其长期的耐热性及耐化学剂性,即将比较少量的聚对亚苯基硫醚掺入聚酰胺中,其共混的组合物的各项性能能超过了通常已知的各种聚酰胺。

对照例1:把用于实例1的尼龙-46进行试验:

长期耐热性(一直到脆性断裂的拉伸断裂伸长时间)45天;

吸水率:3.5%(重量);

吸甲醇率:6.0%(重量)。

对照例2:用于实例1中的聚对亚苯基硫醚具有非常低的耐冲击性。

悬臂梁式冲击强度:1.5公斤·厘米/厘米·切口。

对照例3:重复实例1但是应用尼龙-6代替尼龙-46。用挤出法生产的试片具有非常不规则的挤出性能,因为尼龙和聚对亚苯基硫醚不能充分混合。用模压法得到的试片,外观不好,而且强度和刚度也反常的低。

1.拉伸屈服应力 720 公斤/厘米<sup>2</sup>

2.弯曲模量 24,300公斤/厘米<sup>2</sup>

实验2-7:表1列出了用例1所述的同一操作得到的试片的物理性能,但是用不同的尼龙-46和聚对亚苯基硫醚的样品和共混比。在所有例子中,聚酰胺树脂组合物在强度、刚度、耐冲击性、耐热性和耐化学剂性方面都是优良的。

实例8:把45份(重量)的短切玻璃纤维(日本电气玻璃ECS03)加入100份(重量)的其中含有80%(重量)、相对粘度为3.80的尼龙-46切粒和20%(重量)的聚对亚苯基硫醚的混合物中。通过例1中所述的相同

的挤出机捏合和注射模塑，得到各种试片。测得下列物理性能：

|          |                          |
|----------|--------------------------|
| 拉伸强度     | 1,900 公斤/厘米 <sup>2</sup> |
| 弯曲强度     | 2,600 公斤/厘米 <sup>2</sup> |
| 弯曲模量     | 96,500公斤/厘米 <sup>2</sup> |
| 悬臂梁式冲击强度 | 9 公斤·厘米/厘米·切口            |
| 热变形温度    | 285 °C                   |
| 吸水率      | 1.3%(重量)                 |
| 吸甲醇率     | 2.3%(重量)                 |

从这些试验或对照试验可以看出，本发明的聚四亚甲基己二酰二胺和聚亚芳基硫醚组成的聚酰胺树脂组合物具有突出的物理性能。这些突出的物理性能反映了该两种组份的优良性能的组合，而且对于其中的一种单一组份的任何重要性能均无明显的损害。由于两种组份基本上都是结晶性聚合物，所以本发明的树脂组合物保留了结晶性并具有极好的可模塑性质。

表 一

| 实 例                             | 1        | 2      | 3      | 4        |
|---------------------------------|----------|--------|--------|----------|
| 聚酰胺 <sup>a</sup>                | N-46     | N-46   | N-46   | N-46     |
| ( 相对粘度 )                        | (3.90)   | (3.80) | (3.70) | (3.80)   |
| ( 用量, 重量% )                     | (85)     | (80)   | (60)   | (80)     |
| 聚亚芳基硫醚                          | "Ryton " | 同左     | 同左     | "Ryton " |
|                                 | P-4      |        |        | V-1      |
| ( 用量, 重量% )                     | (15)     | (20)   | (40)   | (20)     |
| 屈服拉伸强度 ( 公斤 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 1,050    | 1,080  | 1,000  | 1,050    |
| 断裂伸长率 (%)                       | 20       | 18     | 10     | 25       |
| 抗弯强度 ( 公斤 / 厘米 <sup>2</sup> )   | 1,140    | 1,150  | 1,080  | 1,140    |
| 弯曲模量 ( 公斤 / 厘米 <sup>2</sup> )   | 31,000   | 31,400 | 31,000 | 31,100   |
| 悬臂梁式冲击强度                        | 6        | 6      | 4      | 7        |
| ( 公斤·厘米 / 厘米·切口 )               |          |        |        |          |
| 热变形温度 ( °C )                    | 170      | 170    | 150    | 172      |
| 长期耐热性 ( 天 )                     | 100      | 110    | 150    | 105      |
| 吸水率 ( 重量% )                     | 1.7      | 1.5    | 1.1    | 1.6      |
| 吸甲醇率 ( 重量% )                    | 3.3      | 3.0    | 2.6    | 3.2      |

表 一(续)

| 实 例                           | 5        | 6        | 7           |
|-------------------------------|----------|----------|-------------|
| 聚酰胺 <sup>a</sup>              | N-46/6:  | N-46/66: | N-46//N-66: |
|                               | 95/5     | 90/10    | 90//10      |
| ( 相对粘度 )                      | (5.50)   | (3.20)   | (3.50)      |
| ( 用量, 重量%)                    | (75)     | (85)     | (70)        |
| 聚亚芳基硫醚                        | "Ryton " | "Ryton " | 同左          |
|                               | V-1      | P-4      |             |
| ( 用量, 重量%)                    | (25)     | (15)     | (30)        |
| 屈服拉伸强度( 公斤/ 厘米 <sup>2</sup> ) | 1,100    | 960      | 990         |
| 断裂伸长率(%)                      | 33       | 30       | 28          |
| 抗弯强度( 公斤/ 厘米 <sup>2</sup> )   | 1,020    | 1,040    | 1,050       |
| 弯曲模量( 公斤/ 厘米 <sup>2</sup> )   | 29,800   | 29,400   | 31,500      |
| 悬臂梁式冲击强度                      | 7        | 6        | 6           |
| ( 公斤·厘米/ 厘米·切口 )              |          |          |             |
| 热变形温度( °C )                   | 165      | 145      | 170         |
| 长期耐热性( 天 )                    | 100      | 100      | 110         |
| 吸水率( 重量%)                     | 1.5      | 1.9      | 1.4         |
| 吸甲醇率( 重量%)                    | 3.3      | 3.5      | 2.9         |

a) N-46 : 聚四亚甲基己二酰二胺

N-46/6 : 聚( 四亚甲基己二酰二胺/ 己酰胺) 共聚物(95/5, 重量百分比)

N-46/66 : 聚( 四亚甲基己二酰二胺/ 六亚甲基己二酰二胺) 共聚物(90/10, 重量百分比)

N-46//N-66: 聚四亚甲基己二酰二胺和聚六亚甲基己二酰二胺的混合物(90//10, 重量百分比)