

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 79/02

C08L 77/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01143355.8

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1200975C

[22] 申请日 2001. 12. 20 [21] 申请号 01143355. 8

[30] 优先权

[32] 2000. 12. 21 [33] DE [31] 10064338. 8

[71] 专利权人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 M·希梅尔曼 W·巴茨

F·-E·鲍曼 G·施米茨

G·厄恩布林克 H·海格

R·里希特

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 吹塑性能好的模塑组合物

[57] 摘要

由至少 50 重量%的一种聚胺/聚酰胺-共聚物组成的模塑组合物, 该模塑组合物是用 0.05 至 2.5 重量%的至少 4 个氮原子的聚胺制造的, 并且在 250℃下剪切速度为 0.1 秒⁻¹时的粘度至少为 5000Pa·S 及在 250℃下剪切速度为 0.1 秒⁻¹和 100 秒⁻¹的熔体粘度相比的粘度比至少为 7, 它具有高的熔体劲度并易于切断, 并能很好地经过吹塑成型进行加工。

ISSN 1008-4274

1. 至少由 50 重量%的一种聚胺/聚酰胺-共聚物组成的模塑组合物, 该共聚物是由下述单体制造的:

5 a) 以聚胺/聚酰胺-共聚物为基准, 0.05 至 2.5 重量%的一种含有至少 4 个氮原子的聚胺以及

b) 形成聚酰胺的单体选自内酰胺、 ω -氨基羧酸和/或等摩尔的二胺和二羧酸的混合物,

其特征在于, 该聚胺/聚酰胺-共聚物满足如下条件:

10 - 在 250°C 和剪切速度为 0.1 秒⁻¹ 时的粘度至少为 5000Pa·S;
- 在 250°C、剪切速度为 0.1 秒⁻¹ 和 100 秒⁻¹ 时的熔体粘度相比的粘度比至少为 7.

2. 按权利要求 1 的模塑组合物, 其特征在于, 该聚胺是一种树枝晶状聚合物或支链化的聚乙烯亚胺.

15 3. 按权利要求 1 或 2 的模塑组合物, 其特征在于, 聚胺/聚酰胺-共聚物是通过还另加一种寡羧酸制造的, 这些羧酸以按 b) 形成聚酰胺的单体总和为基准是 0.01 至 0.5 摩尔%的二羧酸和 0.01 至 0.2 摩尔%的三羧酸.

4. 按权利要求 1 或 2 的模塑组合物, 其特征在于, 在 250°C 时的粘度比至少为 9.

20 5. 按权利要求 4 的模塑组合物, 其特征在于, 在 250°C 时的粘度比至少为 12.

6. 按上述权利要求之一的模塑组合物在吹塑成型中的应用.

7. 按权利要求 6 的应用, 其特征在于, 吹塑成型是指常规吹塑、3D-吹塑或连续吹塑成型.

25 8. 一种吹塑成型的物体, 其含有按权利要求 1 至 5 之一的模塑组合物.

9. 按权利要求 8 的物体, 其特征在于, 它或者完全是按权利要求 1 至 5 之一组成的模塑组合物或者它含有只作为两层或更多层中之一层使用的该模塑组合物.

30 10. 按权利要求 9 的物体, 其特征在于, 它具有一耐燃料油组分的阻隔层.

11. 按权利要求 8 至 10 之一的物体, 其特征在于, 它含有一导电

层。

12. 按权利要求 8 至 10 之一的物体，其特征在于，它含有作为单独一层或作为共混物组分的回用料。

5

吹塑性能好的模塑组合物

技术领域

- 5 本发明涉及一种以聚胺/聚酰胺-共聚物为基础的吹塑性能好的模塑组合物以及由其经吹塑制成的物品。

背景技术

通常采用吹塑方法制造中空制品，如瓶子、罐、管材等。在传统的挤出吹塑过程中将所谓的吹塑型坯垂直向下挤出，直至足够长度
10 时，在一模具中吹入空气成型为制品。机械技术的新近发展导致了吹塑成型的较大变化，例如 3D-吹塑。将吹塑型坯用适宜的搬运装置置入三维模腔中，下一步的工艺过程则称之为抽吸吹塑，型坯在一封闭的型腔中被抽吸。常规的吹塑工艺有下列文献可供参考。

- F. Hensen, W. Knappe, H. Potente (Hrsg.), Hand-buch der
15 Kunststoff-Extrusionstechnik II/Extrusionsanlagen (塑料挤出技术 II/挤出系统), Carl Hanser Verlag München wien 1986, 第 12 章,

- F. Schüller, Plastverarbeiter 49 卷, Nr. 7 56~59 页

- 以及共挤出吹塑方面, 有 W. Daubenlühel, Kunststoffe 82
20 (1992), 201-206 页。

所有这些吹塑工艺过程的共同特点是都要求有一种高的熔体劲度, 以尽量减少因重力所引起的型坯垂长。对聚酰胺而言, 在实际应用熔体粘度下难以使基础模塑组合物, 特别是大的成型件, 达到足够的熔体劲度。此外, 与聚乙烯相比, 聚酰胺的切割性较差, 这也常带
25 来其它的问题, 在通过切割或折断方式清除所谓溢料时会遇到较多麻烦。

因此, 本发明目的是提供一种具有高熔体劲度的聚酰胺模塑组合物, 与常规所用的聚酰胺模塑组合物相比, 该组合物具有更好可切割性并适于吹塑成型。

30 对专业人员而言, 用加入支链化聚酰胺的方法来实现这一目的也并非显而易见。

以聚胺和聚酰胺为基础的支链化共聚物是已知的。它可在例如作

为成核分子的聚乙烯亚胺氢氯化物-树枝晶状聚合物存在下,通过己内酰胺的阳离子聚合方法制备(J.M. Warakowski, Chem, Mater, 1992, 4, 1000-1004)。与线型 PA6 相比,这一类 PA6-树枝晶状聚合物的熔体粘度和溶液粘度明显较低。但其拉伸强度、劲度、熔点、熔融热和不透氧性则没有变化。

从 US-2615863 中可以了解到聚乙烯基胺和聚酰胺为基础的接枝共聚物;在 US-3442975 中描述了在分子聚乙烯亚胺存在下通过内酰胺的聚合制备接枝聚合物。

DE-OS 1915772 叙述了由一种聚亚胺/聚酰胺-接枝共聚物及一种聚烯烃和/或聚酯构成的共混物,可加工成易染色的纤维。

在 DE-OS 19654 179 中也描述了 H-状的聚酰胺,它是由内酰胺或者氨基酸和一种至少三官能度的胺、二官能度的羧酸和单官能度的羧酸制备的,其中后两种化合物互相之间及与至少三官能度胺的官能基团之间形成一定比例关系,该产物显示有较好的熔体稳定性。

此外在 WO-A96/35739 中还描绘了特殊星型支链化的聚酰胺,其熔体粘度只在很小的程度上与剪切速度相关。

最后,在尚未公开的德国专利登记号 10005640.7 和 10005639.3 中对聚胺/聚酰胺-接枝共聚物作了说明。

从所引证的现有技术表明,这类共聚物一般都有良好的流动性。

20 发明内容

令人惊奇地发现,采用至少含 50 重量%的由下述单体制备的聚胺/聚酰胺-共聚物的模塑组合物实现了上述目的:

a) 以聚胺/聚酰胺-共聚物为基准,0.05 至 2.5 重量%,优选为 0.1 至 2.0 重量%和特别优选为 0.2 至 1.5 重量%的一种聚胺,它含有至少 4 个,优选至少 8 个,特别优选至少 11 个氮原子及

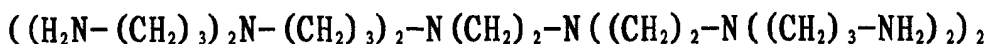
b) 能形成聚酰胺的单体;它们选自内酰胺、 ω -氨基酸和/或等摩尔的二胺和二羧酸的组合,

其中聚胺/聚酰胺-共聚物满足下列条件:

- 在 250℃和剪切速度为 0.1 秒⁻¹时粘度至少为 5000Pa·S
- 在 250℃和剪切速度为 0.1 秒⁻¹和 100 秒⁻¹时粘度的粘度比至少为 7。

例如下述类型物质可用作聚胺:

- 树枝晶状聚合物 (Dendrimere), 例如:



(DE-A-19654179) 或

5 三(2-氨基乙基)-胺, N,N-双(2-氨基乙基)-N',N'-双[2-[双(2-氨基乙基)氨基]-乙基]-1,2-乙烷二胺,

3,15-双(2-氨基乙基)-6,12-双[2-[双(2-氨基乙基)氨基]-乙基]-9-[2-[双[2-双(2-氨基乙基)氨基]乙基]氨基]乙基]-3,6,9,12,15-五氮十七烷-1,17-二胺 (J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4. 1000-1004);

10 - 由 1-氮杂环丙烷经聚合得到的支链化聚乙烯亚胺 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (有机化学方法), Band E20, 第 1482-1487 页, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) 并在一般情况下有如下的氨基分布:

25 至 46% 的伯氨基,

15 30 至 45% 的仲氨基,

16 至 40% 的叔氨基。

20 在优选的情况下聚胺的数均分子量 M_n 至少为 146 克/摩尔, 特别优选至少为 500 克/摩尔和格外优选至少为 800 克/摩尔, 而最大为 20000 克/摩尔, 特别优选最大为 10000 克/摩尔和格外优选最大为 5000 克/摩尔。

作为聚酰胺单体加入的内酰胺或 ω -氨基羧酸含有 4 至 19 和特别是 6 至 12 碳原子, 优选是 ϵ -己内酰胺、 ϵ -氨基己酸、辛内酰胺、 ω -氨基辛酸、月桂内酰胺、 ω -氨基十二烷酸和/或 ω -氨基十一烷酸。

25 二胺和二羧酸组合的例子有六亚甲基二胺/己二酸、六亚甲基二胺/十二烷二酸、八亚甲基二胺/癸二酸、十亚甲基二胺/癸二酸、十亚甲基二胺/十二烷二酸、十二亚甲基二胺/十二烷二酸和十二亚甲基二胺/2,6-萘二甲酸。此外也可加入如十亚甲基二胺/十二烷二酸/对苯二甲酸、六亚甲基二胺/己二酸/对苯二甲酸、六亚甲基二胺/己二酸/己内酰胺、十亚甲基二胺/十二烷二酸/ ω -氨基十一烷酸、十亚甲基二胺/十二烷二酸/月桂内酰胺、十亚甲基二胺/对苯二甲酸/月桂内酰胺或
30 十二亚甲基二胺/2,6-萘二甲酸/月桂内酰胺的所有其它组合。

在一优选的实施方案中还附加一种寡羧酸制备聚胺/聚酰胺 - 共

5 聚物，选择其加入量按 b) 形成聚酰胺的单体总和为基准分别为 0.01 至 0.5 摩尔% 二羧酸和 0.01 至约 0.2 摩尔% 三羧酸。在用二胺和二羧酸的当量组合时对这些单体的每一个都要考虑其比例关系。通过寡羧酸的同时应用不仅改进了产物的流变行为，而且也明显改善了其耐溶剂和耐燃料油性能，特别是提高了它的耐水解和耐醇解性及抗应力开裂性，也显著改进了它的溶胀行为和与此相关的二维稳定性以及对扩散的阻隔作用。

10 作为寡羧酸可采用任一含有 6 至 24 个碳原子的二-或三羧酸，例如己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、环己烷-1,4-二羧酸、均苯三酸和/或偏苯三酸。

15 如果需要的话还可另外加入含有 3 至 50 碳原子的脂肪族、脂环族、芳香族、芳烷族和/或烷芳基取代的单羧酸作为调节剂，例如月桂酸、不饱和脂肪酸、丙烯酸或苯甲酸。应和这些调节剂可减少氨基的浓度而不改变分子形状。此外，用这种方法还可引入官能性基团，如双键或三键等。

本发明的聚胺/聚酰胺-共聚物可用不同的工艺方法制备。

一种可能性是将内酰胺或 ω -氨基酸和聚胺预先混合和进行聚合-或缩聚反应，寡羧酸可在反应开始时或在反应过程中加入。

20 一种优选的方法是将两步法过程中先在有水存在的条件下进行内酰胺裂解和预聚合(也可选择直接加入相应的 ω -氨基酸或二胺和二羧酸和预聚合方法); 第二步再加入聚胺，而往往同时应用的寡羧酸在预聚合之前、当中或之后连续计量加入，然后在温度为 200 和 290 $^{\circ}\text{C}$ 之间进行减压和在氮气流或在真空条件下进行缩聚。

25 另一优选的方法是将一聚酰胺水解降解为一预聚体并同时或之后与聚胺反应，优选应用末端基差别近乎为零的聚酰胺，或者将往往同时应用的寡羧酸先行通过缩聚反应引入聚酰胺。寡羧酸也可在降解反应之初或在过程中加入。

30 采用这些方法制造的超高支链化聚酰胺的酸值小于 40 毫摩尔/kg，优选小于 20 毫摩尔/kg 和特别优选小于 10 毫摩尔/kg。在温度为 200 至 290 $^{\circ}\text{C}$ 下，反应 1 至 5 小时后达到几乎完全转化。

如果需要，可附加一个数小时的抽真空工艺步骤，在 200 至 290 $^{\circ}\text{C}$ 时至少维持 4 小时，优选至少要 6 小时，特别优选至少要 8 小时。

经过几小时的诱导期之后会观察到熔体粘度增大，这很可能是因为氨基之间产生反应解离出氨，并发生链的键合。

如果不想使反应在熔融状态结束，根据现有技术也可使超高支链化的聚酰胺在固相进行后缩合。

- 5 在 250℃和剪切速度为 0.1 秒⁻¹时的粘度优选至少为 7000Pa·S，特别优选至少为 9000Pa·S 和非常特别优选至少为 12000Pa·S，它是在一锥板式粘度计中按 ASTM 4440-93 测定的。

- 10 在 250℃时测定剪切速度为 0.1 秒⁻¹和 100 秒⁻¹时的熔体粘度之比为粘度比，优选至少为 9 和特别优选至少为 12，它既受聚胺的种类和用量的影响，另一方面也往往与所用的寡羧酸有关，一般情况下，共聚酰胺支链越多，其粘度比越大。

模塑组合物除聚胺/聚酰胺-共聚物之外，还可含总计最高至约 50 重量%的添加剂，它们选自：

- 15 - 聚酰胺常用的抗冲改性剂，例如乙烯/ α -烯烃-共聚物（尤其是 EPM 和 EPDM）或苯乙烯-乙烯/丁烯-嵌段共聚物（尤其是 SEBS），此时在所有情况下抗冲改性剂还要含有另外的官能团例如含有酸酐，也可以是 α -烯烃/丙烯酸酯-与烯基不饱和酸酐、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯作为第三组份的三聚体。

- 20 - 其它的聚合物例如一种聚酰胺如 PA6、PA11、PA12、PA612、PA1010、PA1012、PA1212、PA6, 3T 或以上述为基础的共聚酰胺；一种热塑性聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二酯，聚 2,6-萘二甲酸丙二酯、聚 2,6-萘二甲酸丁二酯，以上述为基础的共聚酯，一种聚烯烃例如聚丙烯或一含氟聚合物。

- 25 - 填料和颜料如炭黑、二氧化钛、玻璃球、空心玻璃球、滑石、硫化锌、硅酸盐、碳酸盐或者剥离的或嵌入的层状硅酸盐。

- 增强剂如玻璃纤维、聚芳酰胺纤维、晶须材料或纳米管，例如以碳原子为基础的纳米管。

- 30 - 能赋予模塑组合物抗静电性能或导电性的添加剂，例如碳纤维、石墨细纤维、不锈钢纤维或导电炭黑。

- 阻燃剂如氢氧化镁、氢氧化铝、氰尿酸三聚氰胺、含磷阻燃剂、溴化芳香族的化合物，也包括溴化聚苯乙烯或溴化聚碳酸酯。

- 常用的助剂或添加剂例如增塑剂、石蜡、抗氧化剂、紫外光-稳定剂或成核剂。

本发明的模塑组合物具有高的熔体劲度，因而能较易地吹塑成型，通过切割或折断的方法可毫无问题地除去其溢料。虽然如此，该模塑组合物仍具有常规聚酰胺模塑组合物水平的低温冲击强度。

该模塑组合物除采用通常的吹塑成型而外，也可采用 3D-吹塑成型，例如通过挤出管坯进入一个敞开的半模，3D-管坯操作处理或 3D-抽吸吹塑，或通过连续吹塑制成软-硬-复合体或通过任何其它吹塑工艺进行加工成型。

此外，该模塑组合物可通过共挤出吹塑、共挤出 3D-吹塑、共挤出抽吸吹塑等成型方法加工成两层或两层以上的多层复合体。

制造的成型件尤其是用于机动车领域或作为汽车制造件，一般意义上作为液体或气体的容器或传输管路，也可制成既需要耐化学性又需要良好低温冲击强度的模塑件。这方面的例子有用作贮罐、贮罐管接头、冷液体管路、燃料油导管、汽化管（即输送燃料油蒸汽的管路）、膨胀平衡容器、冷却系统、空气吸管、轴密封环或贮备容器的应用。这些成型件按现有技术可使其具有燃料油阻隔层，例如以热塑性聚酯、EVOH 或以含氟聚合物为基础的模塑组合物。它们也可含导电层，既可采用本发明的模塑组合物，也可应用其它聚合物。此外，根据现有技术也可采用再生回用料作为单独层用料或者作为共混料的组分。

具体实施方式

用下述实施例对本发明进行说明。

在所列实施例中使用了下述材料：

VESTAMID® ZA 7340: Degussa-Hüls 公司生产的一种高粘度的 PA12，它的相对溶液粘度 $\eta_{rel.}$ 为 2.1 并具有较高的熔体劲度。

聚胺/PA12-共聚物：

将 49.75kg 月桂内酰胺在一加热反应釜中于 180 至 210℃ 下熔融，并紧接着转移到一耐压反应釜中，然后加入 5.7 克 50% H_3PO_2 的水溶液及 2.5kg 水并将该混合物加热到 280℃。月桂内酰胺的裂解在自生压力情况下进行，尔后减压至 10 巴水蒸汽压力，加入 0.250kg LUPASOL® G100 (BASF 公司产的一种聚乙烯胺)。反应混合物在自生压力下搅拌 30 分钟，然后降至常压，并在通氮气条件下缩聚 2 小时。

透明的熔融体经熔体系送出，在水浴中冷却，造粒和烘干，继而在固相状态在氮气流和 160℃ 条件下进行后缩合。

微结晶熔点 T_m : 175℃

η_{rel} : 2.2

5 氨基浓度 90 毫摩尔/kg

羧基末端基浓度 20 毫摩尔/kg

表 1 用力学流变仪(锥板式)在 250℃ 时测定所用模塑组合物的熔体粘度

	在 0.1 秒 ⁻¹ [Pa · S] 时的粘度	在 100 秒 ⁻¹ [Pa · S] 时的粘度	粘度比
VESTAMID® ZA 7340	6 200	1 700	3.6
聚胺/PA12-共聚物	79 000	2 600	30

10 表 1 中的结果表明，按本发明的共聚物在剪切速度为 0.1 秒⁻¹ 时(近似于在挤塑模具外面的熔体管坯的典型状态)的粘度比 VESTAMID® ZA 7340 要高得多。相反，在剪切速度为 100 秒⁻¹ (近似于在挤塑模具中的熔体的典型状态)则只为其 1.5 倍。

实施例

15 在一 Krupp Kautex KEW 401 型设备上制造容积为 0.5 升的瓶子，工艺方法按时间顺序分为下述连续过程：

- 型坯的挤塑
- 推进模具并围绕型坯闭合
- 切刀将熔体管坯切断
- 20 - 退回模具
- 吹塑机气芯垂直进入型模中
- 吹塑过程
- 开启模具并顶出成型件

25 在此本发明的共聚物显示出明显的优越性，在采用 VESTAMID® ZA 7340 的情况下熔体管坯由于其自身重量有熔垂现象，并且该模塑组合物在刀具切断时粘附(这会导致瓶颈的不完全成型)，而用该共聚物则无此弊端。