



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103038288 B

(45) 授权公告日 2015.05.27

(21) 申请号 201180036784.8

CO8K 5/10(2006.01)

(22) 申请日 2011.06.27

CO8J 5/00(2006.01)

(30) 优先权数据

12/847,134 2010.07.30 US

(56) 对比文件

CN 1625583 A, 2005.06.08, 权利要求 1-15.

US 5183843, 1993.02.02, 说明书第 2 栏第

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2013.01.28

20 到 50 行, 实施例 8-9.

US 5164440, 1992.11.17, 全文.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2011/041961 2011.06.27

US 2009/0146109 A1, 2009.06.11, 全文.

CN 1477153 A, 2004.02.25, 全文.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02012/015547 EN 2012.02.02

审查员 涂赤枫

(73) 专利权人 沙特基础全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72) 发明人 丁绥北 古川优纯 佐藤匠

泽地三记央

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 张英

(51) Int. Cl.

CO8L 77/00(2006.01)

CO8L 71/12(2006.01)

CO8L 53/02(2006.01)

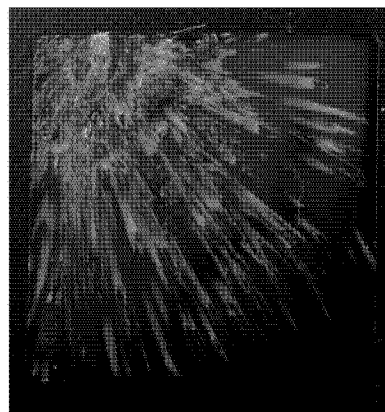
权利要求书3页 说明书26页 附图5页

(54) 发明名称

聚酰胺 / 聚(亚芳基醚) 组合物、制品和方法

(57) 摘要

聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物通过熔融共混具体量的包含下面物质的组分制备: 聚酰胺、聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物、增容剂、以及 C₁₆-C₃₆ 脂族羧酸与 C₂-C₁₂ 脂族醇的部分皂化酯。所述组合物可用于模塑制品, 该制品的所谓“银条痕”的外表缺陷的发生率显著降低。



1. 增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其包括组分的熔融共混产物,所述组分包含:

40~75 重量%的聚酰胺;

25~55 重量%的聚(亚芳基醚);

2~10 重量%的氢化嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物;

0.2~2 重量%的增容剂;以及

0.1~1 重量%的部分皂化酯,所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯;

其中所述组合物不包括除了所述聚酰胺、所述聚(亚芳基醚)和所述氢化嵌段共聚物之外的任何聚合物;

其中所有的重量%都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计,以及其中所述组合物的总量等于 100 重量%。

2. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括 C_{16} - C_{24} 脂族羧酸。

3. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括硬脂酸。

4. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括 C_{24} - C_{36} 脂族羧酸。

5. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸。

6. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇包括 C_2 - C_{12} 脂族二醇。

7. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物。

8. 权利要求 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述部分皂化酯包括选自下组的脂肪酸盐: C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钠盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钾盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的锌盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的镁盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的铝盐以及它们的组合。

9. 权利要求 8 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述部分皂化酯包括 5~60 重量%的所述脂肪酸盐,按部分皂化酯的重量计。

10. 权利要求 1~9 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述部分皂化酯在空气中在 25~700°C 的温度范围的热重分析得到 1~6 重量%的残留物,按部分皂化酯的初始重量计。

11. 权利要求 1~9 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述聚酰胺具有 40~70 微当量每克的胺端基浓度和 30~60 的相对粘度。

12. 权利要求 1~9 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其中所述氢化嵌段共聚物的链烯基芳族化合物含量为 20~40 重量%,按氢化嵌段共聚物的重量计。

13. 权利要求 1~9 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其包含小于 1

重量%的填料。

14. 权利要求 1 的增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物, 其中该组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物:

55 ~ 65 重量%的所述聚酰胺;

25 ~ 35 重量%的所述聚(亚芳基醚);

4 ~ 8 重量%的所述氢化嵌段共聚物;

0.4 ~ 1 重量%的所述增容剂; 以及

0.2 ~ 0.4 重量%的所述部分皂化酯;

其中所述聚酰胺包括聚酰胺 -6, 6;

其中所述聚(亚芳基醚) 包括聚(2, 6- 二甲基 -1, 4- 亚苯基醚);

其中所述氢化嵌段共聚物包括聚苯乙烯 - 聚(乙烯 - 丁烯) - 聚苯乙烯, 其聚苯乙烯含量为 20 ~ 40 重量%, 按聚苯乙烯 - 聚(乙烯 - 丁烯) - 聚苯乙烯的重量计;

其中所述增容剂包括柠檬酸;

其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸;

其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1- 甲基 -1, 3- 丙二醇以及它们的混合物;

其中所述部分皂化酯包括所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐; 以及

其中所述组合物包括小于或等于 1 重量%的填料。

15. 增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物, 其可通过包括熔融共混下面物质的工艺获得:

40 ~ 75 重量%的聚酰胺;

25 ~ 55 重量%的聚(亚芳基醚);

2 ~ 10 重量%的氢化嵌段共聚物;

0.2 ~ 2 重量%的增容剂; 以及

0.1 ~ 0.5 重量%的部分皂化酯, 所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯;

其中所述组合物不包括除了所述聚酰胺、所述聚(亚芳基醚) 和所述氢化嵌段共聚物之外的任何聚合物;

其中所有的重量%都按增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物的总重量计, 以及其中所述组合物的总量等于 100 重量%。

16. 包含权利要求 1 的增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物的制品。

17. 包含权利要求 14 的增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物的汽车引擎罩下组件。

18. 减少在包含增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物的注塑制品的表面中的外表瑕疵的方法, 其包括:

注塑增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物从而形成注塑制品; 其中所述增容的聚酰胺 - 聚(亚芳基醚) 组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物:

40 ~ 75 重量%的聚酰胺;

25 ~ 55 重量%的聚(亚芳基醚);

2 ~ 10 重量%的氢化嵌段共聚物, 所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物;

0.2 ~ 2 重量%的增容剂;以及

0.1 ~ 1 重量%的部分皂化酯,所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯;

其中所述组合物不包括除了所述聚酰胺、所述聚(亚芳基醚)和所述氢化嵌段共聚物之外的任何聚合物;

其中所有的重量%都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计,以及其中所述组合物的总量等于 100 重量%。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述聚酰胺具有 40 ~ 70 微当量每克的胺端基浓度和 30 ~ 60 的相对粘度。

20. 权利要求 18 或 19 的方法,其中所述氢化嵌段共聚物的链烯基芳族化合物含量为 20 ~ 40 重量%,按氢化嵌段共聚物的重量计。

21. 权利要求 18 的方法,

其中所述组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物:

55 ~ 65 重量%的所述聚酰胺;

25 ~ 35 重量%的所述聚(亚芳基醚);

4 ~ 8 重量%的所述氢化嵌段共聚物;

0.4 ~ 1 重量%的所述增容剂;以及

0.2 ~ 0.4 重量%的所述部分皂化酯;

其中所述聚酰胺包括聚酰胺-6,6;

其中所述聚(亚芳基醚)包括聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚);

其中所述氢化嵌段共聚物包括聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯,其聚苯乙烯含量为 20 ~ 40 重量%,按聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯的重量计;

其中所述增容剂包括柠檬酸;

其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸;

其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物;

其中所述部分皂化酯包括所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐;以及

其中所述组合物包括小于或等于 1 重量%的填料。

聚酰胺 / 聚（亚芳基醚）组合物、制品和方法

背景技术

[0001] 已经将聚（亚芳基醚）树脂与聚酰胺树脂共混以提供具有宽泛的有利性质的组合物，所述有利性质例如耐热性、耐化学品性、冲击强度、水解稳定性和尺寸稳定性。聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）共混物的一个应用是模塑汽车引擎罩下组件（诸如配电箱、继电器箱和接线箱）。这些引擎罩下组件典型地具有薄壁（通常小于 1 毫米）以及复杂构造（其要求塑料具有高流动性和高抗冲击性）。虽然满足这些严格的性质要求，但是用于此目的的现有的商业等级聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）共混物有时产生具有称为“银条痕”或简称为“条痕”的外表缺陷的模塑部件。尽管不影响模塑部件的结构完整性，但是消费者对银条痕是抵触的，因此显示银条痕的部件是不适于销售的。因此期望明白银条痕的原因并期望制成在模塑期间形成银条痕的趋势显著降低的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）共混物。

发明内容

[0002] 一实施方案是增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物，其包含组分的熔融共混产物，所述组分包含：约 40~75 重量 % 的聚酰胺；约 25~55 重量 % 的聚（亚芳基醚）；约 2~10 重量 % 的氢化嵌段共聚物，所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物；约 0.2~2 重量 % 的增容剂；以及约 0.1~1 重量 % 的部分皂化酯，所述部分皂化酯是 C₁₆-C₃₆脂族羧酸和 C₂-C₁₂脂族醇的部分皂化酯；其中所有的重量 % 都按增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物的总重量计。

[0003] 另一实施方案是增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物，其可通过包括熔融共混下面物质的工艺获得：约 40~75 重量 % 的聚酰胺；约 25~55 重量 % 的聚（亚芳基醚）；约 2~10 重量 % 的氢化嵌段共聚物；约 0.2~2 重量 % 的增容剂；以及约 0.1~0.5 重量 % 的部分皂化酯，所述部分皂化酯是 C₁₆-C₃₆脂族羧酸和 C₂-C₁₂脂族醇的部分皂化酯；其中所有的重量 % 都按增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物的总重量计。

[0004] 另一实施方案是包含所述增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物中任一种的制品。

[0005] 另一实施方案减少在包含增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物的注塑制品的表面中的外表瑕疵的方法，该方法包括：注塑增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物从而形成注塑制品；其中所述增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物：约 40~75 重量 % 的聚酰胺；约 25~55 重量 % 的聚（亚芳基醚）；约 2~10 重量 % 的氢化嵌段共聚物，所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物；约 0.2~2 重量 % 的增容剂；以及约 0.1~1 重量 % 的部分皂化酯，所述部分皂化酯是 C₁₆-C₃₆脂族羧酸和 C₂-C₁₂脂族醇的部分皂化酯；其中所有的重量 % 都按增容的聚酰胺 - 聚（亚芳基醚）组合物的总重量计。

[0006] 这些和其它的实施方案在下文得到详细描述。

附图说明

- [0007] 图 1 是用于测量脱模压的多凸缘修正器 (multiple boss tool) 的图像。
- [0008] 图 2 是模塑部件的图像,其一部分(即,试板)用于评价银条痕。
- [0009] 图 3 是由包含约 0.1 重量%硬脂酸钙的组合物模塑的试板的图像。
- [0010] 图 4 是由包含约 0.1 重量%褐煤酸钙的组合物模塑的试板的图像。
- [0011] 图 5 是由包含约 0.3 重量%褐煤酸钙的组合物模塑的试板的图像。
- [0012] 图 6 是由包含约 0.3 重量%的部分皂化的褐煤酸酯的组合物模塑的试板的图像。

具体实施方式

[0013] 本申请的发明人发现当聚酰胺-聚(亚芳基醚)共混物是熔融共混特定量的聚酰胺、聚(亚芳基醚)、链烯基芳族单体与共轭二烯的氢化嵌段共聚物、增容剂、以及 C₁₆-C₃₆脂族羧酸与 C₂-C₁₂脂族醇的部分皂化酯的产物时,聚酰胺-聚(亚芳基醚)共混物在模塑期间形成银条痕的趋势显著降低。该结果是特别出乎预料的,鉴于包含化学相关的脱模剂的组合物的显著较差的性能。还重要的是,在未显著危及相应的模塑制品的物理性质的情况下,实现了包含部分皂化的脂肪酸酯的组合物的外表优点。

[0014] 一实施方案是增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物,其包含组分的熔融共混产物,所述组分包含:约 40~75 重量%的聚酰胺;约 25~55 重量%的聚(亚芳基醚);约 2~10 重量%的氢化嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物;约 0.2~2 重量%的增容剂;以及约 0.1~1 重量%的部分皂化酯,所述部分皂化酯是 C₁₆-C₃₆脂族羧酸和 C₂-C₁₂脂族醇的部分皂化酯;其中所有的重量%都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计(除非具体指出不同的重量基础)。

[0015] 聚酰胺用于形成增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物。聚酰胺(也称为尼龙)的特征在于存在多个酰胺基团(-C(O)NH-),描述于 Gallucci 的美国专利 4,970,272 中。适宜的聚酰胺树脂包括聚酰胺-6;聚酰胺-6,6;聚酰胺-4;聚酰胺-4,6;聚酰胺-12;聚酰胺-6,10;聚酰胺-6,9;聚酰胺-6,12;无定形聚酰胺树脂;聚酰胺-6/6T 和聚酰胺-6,6/6T,其三胺含量低于 0.5wt%;聚酰胺-9T,以及它们的组合。在一些实施方案中,聚酰胺树脂包括聚酰胺-6,6。在一些实施方案中,聚酰胺树脂包括聚酰胺-6,6。在一些实施方案中,聚酰胺树脂或聚酰胺树脂的组的熔点(T_m)大于或等于 171°C。当聚酰胺包括超韧性(super tough)聚酰胺,即橡胶增韧的聚酰胺时,组合物可含有或可不含有单独的抗冲改性剂。

[0016] 聚酰胺可通过许多已知的方法获得,例如 Carothers 的美国专利 2,071,250、2,071,251、2,130,523 和 2,130,948;Hanford 的 2,241,322 和 2,312,966;Bolton 等人的 2,512,606 中描述的那些方法。聚酰胺树脂可商购自宽泛的来源。

[0017] 在一些实施方案中,聚酰胺的相对粘度为约 30~60。相对粘度根据 DIN53727 方法在 90wt% 甲酸中的 1wt% 溶液中测定。

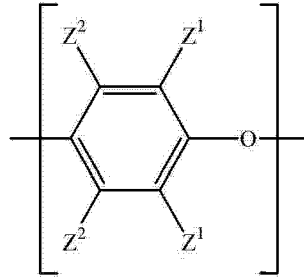
[0018] 在一种实施方案中,聚酰胺树脂包括胺端基浓度大于或等于 35 微当量胺端基每克聚酰胺($\mu\text{eq/g}$)的聚酰胺,所述胺端基浓度通过使用 HCl 滴定测定。胺端基浓度可为大于或等于 40 $\mu\text{eq/g}$,或者更具体为约 40~70 $\mu\text{eq/g}$ 。胺端基含量可通过任选地在加热下将聚酰胺溶解在合适的溶剂中而测定。聚酰胺溶液用 0.01N 盐酸(Normal HCl)溶液使用合适的指示方法滴定。胺端基的量基于以下参数计算:加入到样品中的 HCl 溶液的体积、用于

空白实验的 HCl 的体积、HCl 溶液的摩尔浓度和聚酰胺样品的重量。

[0019] 用于制备增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的聚酰胺的量为约 40~75 重量%；按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。在该范围内，聚酰胺量可以是约 50~70 重量%，具体约 55~65 重量%。

[0020] 用于形成增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的聚(亚芳基醚)包括下式的重复结构单元

[0021]



[0022] 其中对于各结构单元， Z^1 各自独立地是卤素，未取代的或取代的 C_1-C_{12} 烃基（条件是该烃基不是叔烃基）， C_1-C_{12} 烃硫基， C_1-C_{12} 烃氧基，或 C_2-C_{12} 卤代烃氧基、其中至少两个碳原子将卤原子与氧原子分隔开；以及 Z^2 各自独立地是氢，卤素，未取代的或取代的 C_1-C_{12} 烃基（条件是该烃基不是叔烃基）， C_1-C_{12} 烃硫基， C_1-C_{12} 烃氧基，或 C_2-C_{12} 卤代烃氧基、其中至少两个碳原子将卤原子与氧原子分隔开。

[0023] 本文使用的术语“烃基”无论是单独使用还是作为前缀、后缀或另一术语的片段使用，都是指仅含有碳和氢的残基。该残基可以是脂族或芳族的、直链、环状、双环、支化的、饱和的或不饱和的。它还可以含有脂族、芳族的、直链、环状、双环、支化的、饱和的和不饱和的烃结构部分的组合。然而，在将烃基残基描述成“取代的”时，它可以除取代基残基的碳和氢成员之外还含有杂原子。因此，当明确描述成取代的时，烃基残基还可以含有卤素原子、硝基、氰基、羰基、羧基、酯基、氨基、酰氨基、砷基、亚砷基、磺酰胺基、氨磺酰基、羟基、烷氧基等，并且它可在该烃基残基的主链内包含杂原子。

[0024] 所述聚亚芳基醚可以包含具有含氨基烷基的端基的分子，其典型地位于羟基的邻位。另外经常存在的是四甲基二苯酚合苯醌 (TMDQ) 端基，其典型地由其中存在四甲基二苯酚合苯醌副产物的反应混合物获得。

[0025] 所述聚亚芳基醚可以是均聚物、共聚物、接枝共聚物、离聚物或嵌段共聚物形式，以及包含前述至少一种的组合。聚(亚芳基醚)包括含有 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元（其任选地与 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元组合）的聚亚苯基醚。在一些实施方案中，所述聚(亚芳基醚)由聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)组成。在该上下文中，术语“由...组成”排除了聚(亚芳基醚)与官能化试剂的反应产物（诸如酸官能化的聚(亚芳基醚)和酞官能化的聚(亚芳基醚)）。

[0026] 聚(亚芳基醚)可通过氧化偶合一羟基芳族化合物例如 2,6-二甲酚和/或 2,3,6-三甲苯酚来制备。催化剂体系通常用于这种偶合；所述催化体系可包含重金属化合物例如铜、锰或钴化合物，通常结合一种或多种配体例如仲胺、叔胺、卤化物或两种或更多种前述物质的组合。

[0027] 在一些实施方案中，聚(亚芳基醚)具有约 0.2~1.0 分升/克的特性粘度，如通

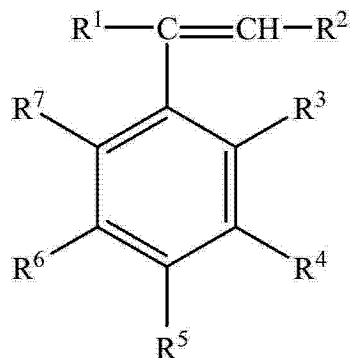
过乌氏粘度计在氯仿中在 25° C 测量。在一些实施方案中,所述聚(亚芳基醚)具有约 0.3~0.6 分升/克的特性粘度。当聚(亚芳基醚)是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)时,约 0.3~0.6 分升/克的特性粘度范围可对应于约 16,000~25,000 原子质量单位的数均分子量范围。

[0028] 用于制备增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的聚(亚芳基醚)的量为约 25~55 重量%,按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。在该范围内,聚(亚芳基醚)的量可以为约 27~50 重量%,具体为约 27~40 重量%,更具体为约 27~35 重量%。

[0029] 除了聚酰胺和聚(亚芳基醚)之外,链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物也用于制备增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物。制备高分子量的氢化嵌段共聚物的方法在本领域中是已知的,例如描述于 Jones 的美国专利 3,431,323 中。高分子量的氢化嵌段共聚物也是可商购的,例如,苯乙烯含量为 31 重量%且重均分子量为约 240,000 至约 301,000 原子质量单位 (AMU) 的聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物,可以以 KRATON G1651 购自 Kraton Polymers;以及苯乙烯含量为 31 重量%且重均分子量为约 350,000 至约 450,000 原子质量单位 (AMU) 的聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物,可以以 KRATON MD6933ES 购自 Kraton Polymers。

[0030] 用于制备所述氢化嵌段共聚物的链烯基芳族单体可具有以下结构,

[0031]



[0032] 其中 R¹和 R²各自独立地表示氢原子, C₁-C₈烷基, 或 C₂-C₈链烯基; R³和 R⁷各自独立地表示氢原子, C₁-C₈烷基, 氯原子, 或溴原子; 和 R⁴-R⁶各自独立地表示氢原子, C₁-C₈烷基, 或 C₂-C₈链烯基, 或者 R³和 R⁴一起与中心芳族环形成萘基, 或者 R⁴和 R⁵一起与中心芳族环形成萘基。具体的链烯基芳族单体包括例如苯乙烯、氯苯乙烯如对氯苯乙烯, 以及甲基苯乙烯如 α-甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯。在一些实施方案中, 该链烯基芳族单体是苯乙烯。在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物的聚(链烯基芳族化合物)含量为约 10~40 重量%, 具体为约 20~40 重量%, 按氢化嵌段共聚物的重量计。在其它实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物的聚(链烯基芳族化合物)含量为约 40~75 重量%, 具体为约 55~75 重量%, 按氢化嵌段共聚物的重量计。

[0033] 用于制备所述氢化嵌段共聚物的共轭二烯可为 C₄-C₂₀共轭二烯。合适的共轭二烯包括例如 1,3-丁二烯, 2-甲基-1,3-丁二烯, 2-氯-1,3-丁二烯, 2,3-二甲基-1,3-丁二烯, 1,3-戊二烯, 1,3-己二烯, 等, 及其组合。在一些实施方案中, 所述共轭二烯是 1,3-丁二烯, 2-甲基-1,3-丁二烯, 或其组合。在一些实施方案中, 所述共轭二烯由 1,3-丁二烯组成。

[0034] 所述氢化嵌段共聚物是包括以下嵌段的共聚物:(A) 至少一个源自链烯基芳族单

体的嵌段和 (B) 至少一个源自共轭二烯的嵌段, 其中在嵌段 (B) 中的脂肪族不饱和基团含量通过氢化得到降低。嵌段 (A) 和 (B) 的排列包括线型结构, 接枝结构, 和具有或不具有支链的星形远嵌段结构 (radial teleblock structure)。线型嵌段共聚物包括递变的线型结构和非递变的线型结构。在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物具有递变的线型结构。在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物具有递变的线型结构。制备递变的嵌段共聚物 (也可称为受控分布的嵌段共聚物) 的方法例如描述于 Handlin 等人的美国专利申请 US2003/181584A1 中。在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物具有非递变的线型结构。在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物包括 B 嵌段, 所述 B 嵌段包括无规结合的链烯基芳族单体。线型嵌段共聚物结构包括二嵌段 (A-B 嵌段), 三嵌段 (A-B-A 嵌段或 B-A-B 嵌段), 四嵌段 (A-B-A-B 嵌段), 和五嵌段 (A-B-A-B-A 嵌段或 B-A-B-A-B 嵌段) 结构以及总共含有 6 或更多嵌段 A 和 B 的线型结构, 其中每个 A 嵌段的分子量可与其它 A 嵌段的分子量相同或不同, 并且每个 B 嵌段的分子量可与其它 B 嵌段的分子量相同或不同。在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物是二嵌段共聚物、三嵌段共聚物或它们的组合。

[0035] 制备嵌段共聚物的方法在本领域中是已知的, 并且许多氢化嵌段共聚物是可商购的。说明性的可商购的氢化嵌段共聚物包括以 Kraton G1701 和 G1702 购自 Kraton Polymers 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)二嵌段共聚物; 以 Kraton G1641、G1650、G1651、G1654、G1657、G1726、G4609、G4610、GRP-6598、RP-6924、MD-6932M、MD-6933 和 MD-6939 购自 Kraton Polymers 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物; 以 Kraton RP-6935 和 RP-6936 购自 Kraton Polymers 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯-苯乙烯)-聚苯乙烯 (S-EB/S-S) 三嵌段共聚物, 以 Kraton G1730 购自 Kraton Polymers 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物; 以 Kraton G1901、G1924 和 MD-6684 购自的 Kraton Polymers 的马来酸酐接枝的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物; 以 Kraton MD-6670 购自 Kraton Polymers 的马来酸酐接枝的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯-苯乙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物; 以 TUFTEC H1043 购自 Asahi Kasei Elastomer 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物, 其包括 67wt% 的聚苯乙烯; 以 TUFTEC H1051 购自 Asahi Kasei Elastomer 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物, 其包括 42wt% 的聚苯乙烯; 以 TUFTEC P1000 和 P2000 购自 Asahi Kasei Elastomer 的聚苯乙烯-聚(丁二烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物; 以 S. O. E. -SS L601 购自 Asahi Kasei Elastomer 的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚(苯乙烯-丁二烯)-聚丁二烯嵌段共聚物; 以 K-Resin KK38、KR01、KR03 和 KR05 购自 Chevron Phillips Chemical Company 的氢化星形嵌段共聚物; 以 SEPTON S8104 购自 Kuraray 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物, 其包括约 60wt% 的聚苯乙烯; 以 SEPTONS4044、S4055、S4077 和 S4099 购自 Kuraray 的聚苯乙烯-聚(乙烯-乙烯/丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物; 和以 SEPTON S2104 购自 Kuraray 的聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物, 其包括约 65wt% 的聚苯乙烯。可使用两种或更多种嵌段共聚物的混合物。

[0036] 在一些实施方案中, 所述氢化嵌段共聚物是聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物。该嵌段共聚物不包括任何官能化试剂的残留物或除其名称所指出的那些单体之外的任何单体的残留物。

[0037] 在一些实施方案中, 该氢化嵌段共聚物不含有除所述链烯基芳族单体和共轭二烯

之外的单体的残留物。

[0038] 在一些实施方案中,所述氢化嵌段共聚物不含有酸官能化试剂如马来酸酐的残留物。在一些实施方案中,所述氢化嵌段共聚物由源自所述链烯基芳族单体和共轭二烯的嵌段组成。它不包括由这些或任何其它单体形成的接枝。它由碳和氢原子构成,因此不含有杂原子。

[0039] 所述组合物中氢化嵌段共聚物的含量为约 2~10 重量%,具体为约 3~8 重量%,更具体为约 4~8 重量%,按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。

[0040] 除了聚酰胺、聚(亚芳基醚)和氢化嵌段共聚物之外,还使用增容剂来制备增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物。本申请所用的术语“增容剂”是指与聚(亚芳基醚)、聚酰胺或二者相互作用的多官能化合物。这种相互作用可以是化学的(例如,接枝)和/或物理的(例如,影响分散相的表面特性)。在任何一种情况下,得到的增容的共混物都显示出改善的增容性,尤其是通过以下现象得到了证明:提高的冲击强度、模汇合线强度(mold knit line strength)和/或拉伸伸长率。本申请所用的术语“增容的共混物”是指已经用增容剂进行物理和/或化学增容的组合物,以及在没有任何试剂的情况(例如来自在聚(亚芳基醚)上的相容性增强的二丁基氨基甲基取代基)下物理相容的聚(亚芳基醚)和聚酰胺的共混物。

[0041] 可使用的各种增容剂的实例包括:液态二烯聚合物,环氧化合物,氧化聚烯烃蜡,醌类,有机硅烷化合物,多官能化合物,官能化的聚(亚芳基醚)和它们的组合。增容剂还描述于 Gallucci 的美国专利 5,132,365 以及 Koevoets 等人的 6,593,411 和 7,226,963 中。

[0042] 在一些实施方案中,增容剂包括多官能化合物。可用作增容剂的多官能化合物通常有三种类型。第一种类型的多官能化合物在分子中同时具有(a)碳-碳双键或碳-碳三键和(b)至少一个羧酸、酐、酰胺、酯、酰亚胺、氨基、环氧、原酸酯或羟基。这种多官能化合物的实例包括马来酸;马来酸酐;富马酸;丙烯酸缩水甘油酯,衣康酸;乌头酸;马来酰亚胺;马来酰肼;二胺和马来酸酐、马来酸、富马酸等的反应产物;二氯代马来酸酐;马来酰胺;不饱和二羧酸(例如,丙烯酸,丁烯酸,甲基丙烯酸,乙基丙烯酸,戊烯酸,癸烯酸,十一碳烯酸,十二碳烯酸,亚油酸等);前述不饱和羧酸的酯,酰胺或酐;不饱和醇(例如烷醇(alkyl alcohol),巴豆醇,甲基乙烯基甲醇,4-戊烯-1-醇,1,4-己二烯-3-醇,3-丁烯-1,4-二醇,2,5-二甲基-3-己烯-2,5-二醇以及式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 和 $C_nH_{2n-9}OH$ 的醇,其中 n 为小于或等于 30 的正整数);用 NH_2 基团代替上述不饱和醇的 -OH 基团得到的不饱和胺;官能化的二烯聚合物和共聚物;和包括一种或多种前述物质的组合。在一种实施方案中,增容剂包括马来酸酐和/或富马酸。

[0043] 第二种类型的多官能增容剂同时具有(a)其中 R 是氢或烷基、芳基、酰基或羰基二氧基基团(carbonyl dioxy)的由式 (OR) 表示的基团和(b)选自羧酸、酰卤(acid halide)、酐、酰卤酐(acid halide anhydride)、酯、原酸酯、酰胺、亚氨基、氨基及它们的各种盐中的至少两种基团(可相同或不同)。典型的这类增容剂是由下式表示的脂肪族多羧酸、酸酯和酰胺:

[0044] $(R^I O)_m R' (COOR^{II})_n (CONR^{III} R^{IV})_s$

[0045] 其中 R' 是线型的或支化的链,饱和脂肪烃,其具有 2~20 个,或者更具体地,2~10 个碳原子;R^I 是氢或烷基,芳基,酰基,或羰基二氧基,其具有 1~10 个,或者更具体地,1~6 个,

或者甚至更具体地,1~4 个碳原子;R^{II}各自独立地为氢或烷基或芳基,其具有 1~20 个,或者更具体地,1~10 个碳原子;R^{III}和 R^{IV}各自独立地为氢或烷基或芳基,其具有 1~10 个,或者更具体地,1~6 个,或者甚至更具体地,1~4 个碳原子;m 等于 1,(n+s) 大于或等于 2,或者更具体地,等于 2 或 3,和 n 和 s 各自大于或等于 0,并且其中 (OR^I) 在羰基的 α 或 β 位,并且至少两个羰基被 2~6 个碳原子隔开。很明显,当各自的取代基具有少于 6 个碳原子时,R^I、R^{II}、R^{III}和 R^{IV}不能为芳基。

[0046] 适宜的多羧酸包括例如柠檬酸,苹果酸,琼脂酸;包括其各种商业形式,例如,无水酸和含水酸;和包括一种或多种前述物质的组合。在一种实施方案中,所述增容剂包括柠檬酸。在本申请中有用的酯的说明性实例包括例如乙酰基柠檬酸酯,单-和/或二硬脂基柠檬酸酯,等。在本申请中有用的适宜的酰胺包括例如 N,N'-二乙基柠檬酰胺;N-苯基柠檬酰胺;N-十二烷基柠檬酰胺;N,N'-二-十二烷基柠檬酰胺;和 N-十二烷基苹果酸。衍生物包括其盐,包括与胺的盐以及碱金属和碱性金属的盐。适宜的盐的实例包括苹果酸钙、柠檬酸钙、苹果酸钾和柠檬酸钾。

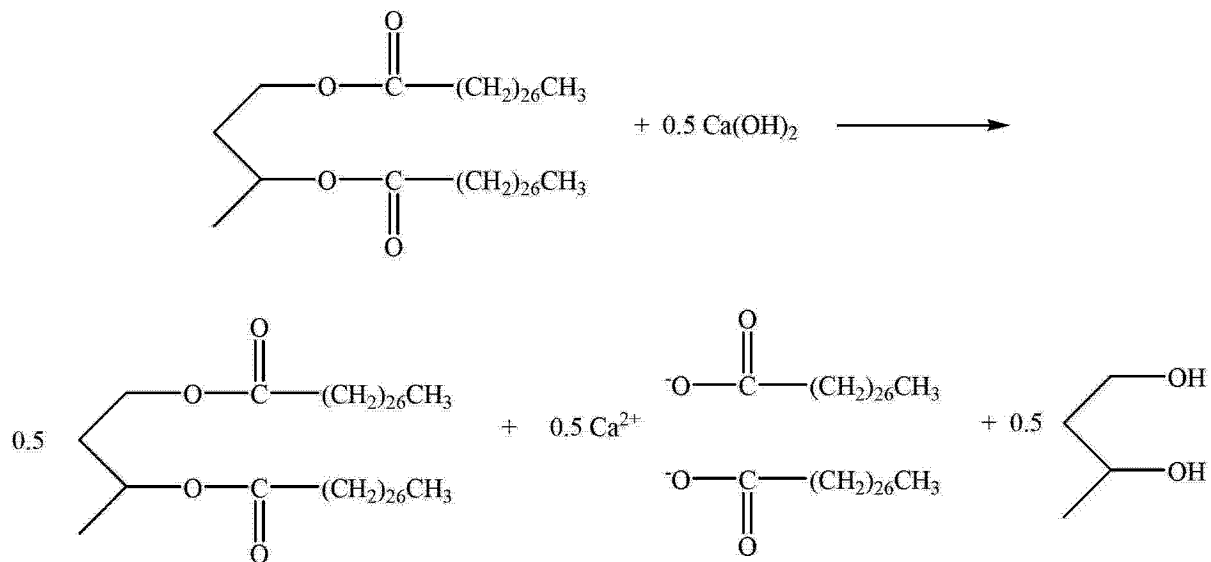
[0047] 第三种类型的多官能增容剂在分子中同时具有 (a) 酰卤基团,和 (b) 至少一个羧酸、酐、酯、环氧、原酸酯或酰胺基团(优选羧酸或酐基团)。这类增容剂的实例包括偏苯三酸酐酰氯(trimellitic anhydride acid chloride)、氯甲酰基琥珀酸酐、氯甲酰基琥珀酸、氯甲酰基戊二酸酐、氯甲酰基戊二酸、氯乙酰基琥珀酸酐、氯乙酰基琥珀酸、偏苯三酰氯(trimellitic acid chloride)和氯乙酰基戊二酸。在一种实施方案中,增容剂包括偏苯三酸酐酰氯。

[0048] 可将前述的增容剂直接加到熔融共混物中,或使其与聚(亚芳基醚)和聚酰胺中的一种或两种进行预反应,以及与组合物的制备中所用的其它树脂材料进行预反应。对于许多前述增容剂,尤其是多官能化合物,当使至少一部分增容剂(呈熔体状态或呈合适溶剂的溶液状态的增容剂)与所有的或部分聚(亚芳基醚)进行预反应时,可得到甚至更大的相容性的改善。据信,这种预反应可能导致增容剂与聚(亚芳基醚)反应,并且因此使聚(亚芳基醚)官能化。例如,可使聚(亚芳基醚)与马来酸酐预反应形成酐官能化的聚(亚芳基醚),其具有比未官能化的聚(亚芳基醚)更好的与聚酰胺相容性。

[0049] 当在增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的制备中使用增容剂时,用量取决于:所选的具体的增容剂以及增容剂所要加入的具体的聚合体系。在一些实施方案中,增容剂的量为约 0.2~2 重量%,具体为约 0.4~1 重量%,按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。

[0050] 除了聚酰胺、聚(亚芳基醚)、氢化嵌段共聚物和增容剂之外,还使用 C₁₆-C₃₆脂族羧酸和 C₂-C₁₂脂族醇的部分皂化酯来制备增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物。术语“部分皂化酯”是指 1 当量的酯已与小于 1 当量的金属氢氧化物反应形成包含残留酯初始物质和该酯的酸组分的金属盐的混合物。酯的部分皂化的实例示于下面的化学方案中,其中 1 当量的 1-甲基-1,3-丙二醇的褐煤酸二酯使用一半当量氢氧化钙进行部分水解,从而形成褐煤酸钙、1-甲基-1,3-丙二醇和残留褐煤酸二酯的混合物:

[0051]



[0052] 所述酯包括 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的残留物。在一些实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括 C_{16} - C_{24} 脂族羧酸诸如硬脂酸。在一些实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括 C_{24} - C_{36} 脂族羧酸诸如褐煤酸。在一些实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括完全饱和的酸,即,不含脂族不饱和度的脂族羧酸。在其它实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括含有一种或多种脂族不饱和度的脂肪酸,其可以是脂族碳-碳双键或脂族碳-碳三键。在一些实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括具有 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (n 为 14~34) 的结构 of 的线型、完全饱和的酸。在一些实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括硬脂酸,即, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 。在一些实施方案中,所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸,即, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$ 。当皂化的酯源于对未经处理的褐煤蜡的加工时,应理解它可包含不同链长的 C_{24} - C_{36} 脂族羧酸。

[0053] 所述酯包括 C_2 - C_{12} 脂族醇的残留物。所述 C_2 - C_{12} 脂族醇可包括 1、2 或更多于 2 个羟基。当所述 C_2 - C_{12} 脂族醇包括 1 个羟基时,它可以是例如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、环戊醇、环己醇、1-甲基-环戊醇等。在一些实施方案中,所述 C_2 - C_{12} 脂族醇包括 C_2 - C_{12} 脂族二醇。 C_2 - C_{12} 脂族二醇的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-环己二醇等。在一些实施方案中,所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物。

[0054] 如上所述,部分皂化酯包括所述酯的酸组分的金属盐。在一些实施方案中,所述部分皂化酯包括选自下组的脂肪酸盐: C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钠盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钾盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的锌盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的镁盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的铝盐以及它们的组合。在一些实施方案中,所述部分皂化酯包括 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐。

[0055] 在一些实施方案中,所述部分皂化酯包括约 5~60 重量%的所述脂肪酸盐,按部分皂化酯的重量计。在约 5~60 重量%的范围内,脂肪酸盐的量可以为约 10~50 重量%,具体为约 15~40 重量%,更具体为约 20~30 重量%。部分皂化酯可通过酯的部分皂化获得,或者通过简单地共混酯与相应的酸式盐和任选的相应的游离酸获得。在一些实施方案中,所述部分皂化酯包括约 45~70 重量%的褐煤酸酯 (CAS 注册号 73138-44-0),约 15~45 重量%的褐煤蜡脂肪酸钙盐 (CAS 注册号 68308-22-5),任选的约 5~20 重量%的褐煤蜡 (CAS 注册号

8002-53-7),以及任选的约 5~25 重量%的褐煤蜡脂肪酸(CAS 注册号 68476-03-9)。

[0056] 热重分析是评价部分皂化酯的皂化程度的有用工具。具体而言,在 700° C 的残留物是皂化程度的指示物,其可通过比较部分皂化酯的 700° C 残留物量与未皂化酯和相应酸式盐的相应残留物量进行估算。该技术在工作实施例中进行说明。在一些实施方案中,部分皂化酯在空气中在 25~700° C 的温度范围的热重分析得到约 1~6 重量%的残留物,基于部分皂化酯的初始重量。在约 1~6 重量%的范围内,残留物量可为约 1.5~4.5 重量%,具体约 2~3 重量%。

[0057] 制备部分皂化酯的方法在本领域中是已知的。例如,部分皂化的褐煤酸酯蜡可通过加工步骤制备,包括用铬酸溶液漂白未经处理的褐煤蜡以形成精制的褐煤蜡;用铬酸溶液皂化和氧化精制的褐煤蜡以产生酸蜡;用单醇、二醇或多醇酯化酸蜡以产生酯蜡;以及用金属氢氧化物部分皂化酯蜡以产生部分皂化的褐煤酸酯蜡。部分皂化酯也可以以例如 LICOWAX OP 商购自 Clariant 以及以 LUWAX OP 商购自 BASF。

[0058] 包括在组合物中的所述部分皂化酯的量为约 0.1~1 重量%,具体为约 0.2~0.7 重量%,更具体为约 0.25~0.4 重量%,按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。

[0059] 在一些实施方案中,所述组合物进一步包括约 0.1~0.5 重量%,具体约 0.2~0.4 重量%的脂肪酸酯,诸如季戊四醇四硬脂酸酯。

[0060] 在一些实施方案中,所述组合物包括黑色颜料。黑色制品常常优选用于在汽车引擎罩下的应用,因为它们不易被灰尘、油和污垢脱色。具体适宜的黑色颜料是炭黑。存在时,黑色颜料的典型用量是约 0.05~1 重量%,具体约 0.1~0.3 重量%,按组合物的总重量计。

[0061] 热塑性组合物可任选地还包括一种或多种填料,例如稳定剂、脱模剂、加工助剂、聚酰胺流动性促进剂(例如,具有或不具有环氧官能度的低分子量聚烯烃,低分子量乙烯-丙烯橡胶,低分子量热塑性聚酯,以及液体聚烯烃橡胶)、聚(亚芳基醚)流动性促进剂(例如,低分子量均聚苯乙烯,低分子量橡胶改性聚苯乙烯)、阻燃剂、防滴剂、成核剂、UV 阻断剂、染料、颜料、抗氧化剂、抗静电剂、起泡剂、矿物油、金属钝化剂、抗粘连剂、纳米粘土、导电剂以及它们的组合。在一些实施方案中,热塑性组合物包括一种或多种阻燃剂。阻燃剂包括例如,溴化聚合物(诸如溴化聚苯乙烯)、金属二烷基次膦酸盐(诸如三(二乙基次膦酸)铝)、金属氢氧化物(诸如氢氧化镁)、以及芳族磷酸酯(诸如间苯二酚二(磷酸二苯酯)和双酚 A 二(磷酸二苯酯))。在一些实施方案中,热塑性组合物包括小于 0.1 重量%的阻燃剂或者完全不包括阻燃剂。

[0062] 在一些实施方案中,增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物包括小于 1 重量%的除了所述聚酰胺、所述聚(亚芳基醚)和所述氢化嵌段共聚物之外的任何聚合物。在一些实施方案中,增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物不包括除了所述聚酰胺、所述聚(亚芳基醚)和所述氢化嵌段共聚物之外的任何聚合物。

[0063] 在一些实施方案中,增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物包括小于 1 重量%的填料,具体小于 0.5 重量%的填料,更具体小于 0.1 重量%的填料。在一些实施方案中,增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物不包括填料。术语“填料”包括颗粒填料(例如,滑石)、纤维增强剂(例如,玻璃纤维)和导电填料(例如,导电炭黑、碳纳米管)。应理解对填料的限制不适用于颜料(诸如炭黑),其具有低的导电性并主要用于着色。

[0064] 在一种非常具体的实施方案中,组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物:

约 55~65 重量 % 的所述聚酰胺, 约 25~35 重量 % 的所述聚(亚芳基醚), 约 4~8 重量 % 的所述氢化嵌段共聚物, 约 0.4~1 重量 % 的所述增容剂, 以及约 0.2~0.4 重量 % 的所述部分皂化酯; 所述聚酰胺包括聚酰胺-6,6; 所述聚(亚芳基醚)包括聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚); 所述氢化嵌段共聚物包括聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯, 其聚苯乙烯含量为约 20~40 重量 %, 按聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯的重量计; 所述增容剂包括柠檬酸; 所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸; 所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物; 所述部分皂化酯包括所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐; 以及所述组合物包括小于或等于 1 重量 % 的填料。

[0065] 另一实施方案是增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其可通过包括熔融共混下面物质的工艺获得: 约 40~75 重量 % 的聚酰胺; 约 25~55 重量 % 的聚(亚芳基醚); 约 2~10 重量 % 的氢化嵌段共聚物; 约 0.2~2 重量 % 的增容剂; 以及约 0.1~0.5 重量 % 的部分皂化酯, 所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯; 其中所有的重量 % 都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。所有的上述组成变量也适用于可通过所述具体工艺获得的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物。

[0066] 除了降低银条痕在注塑制品中的发生率之外, 本发明组合物还显示期望的物理性质。例如, 在一些实施方案中, 所述组合物显示至少 150 焦耳/米、具体 150~250 焦耳/米、更具体为 150~230 焦耳/米的伊佐德缺口冲击强度。作为另一实例, 在一些实施方案中, 所述组合物显示至少 55 克/10 分钟、具体为 55~80 克/10 分钟的熔体流动指数, 如根据 ASTM1238-10 在 280°C 和 5 千克负荷下测量。

[0067] 所有的上述组合物均可用于形成制品。适宜的形成制品的技术包括注塑和挤出。本发明的组合物尤其可用于注塑汽车引擎罩下组件诸如配电箱、继电器箱和接线箱。

[0068] 一实施方案是减少在包含增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的注塑制品的表面中的外表瑕疵的方法, 该方法包括: 注塑增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物从而形成注塑制品; 其中所述增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物: 约 40~75 重量 % 的聚酰胺; 约 25~55 重量 % 的聚(亚芳基醚); 约 2~10 重量 % 的氢化嵌段共聚物, 所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物; 约 0.2~2 重量 % 的增容剂; 以及约 0.1~1 重量 % 的部分皂化酯, 所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯; 其中所有的重量 % 都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。所有在组合物的上下文中描述的变量也适用于所述降低外表瑕疵的方法。

[0069] 本发明至少包括下面的实施方案:

[0070] 实施方案 1: 增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其包括组分的熔融共混产物, 所述组分包含: 约 40~75 重量 % 的聚酰胺; 约 25~55 重量 % 的聚(亚芳基醚); 约 2~10 重量 % 的氢化嵌段共聚物, 所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物; 约 0.2~2 重量 % 的增容剂; 以及约 0.1~1 重量 % 的部分皂化酯, 所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯; 其中所有的重量 % 都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。

[0071] 实施方案 2: 实施方案 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括 C_{16} - C_{24} 脂族羧酸。

[0072] 实施方案 3: 实施方案 1 或 2 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括硬脂酸。

[0073] 实施方案 4: 实施方案 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括 C_{24} - C_{36} 脂族羧酸。

[0074] 实施方案 5: 实施方案 1 或 4 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸。

[0075] 实施方案 6: 实施方案 1~5 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇包括 C_2 - C_{12} 脂族二醇。

[0076] 实施方案 7: 实施方案 1~6 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物。

[0077] 实施方案 8: 实施方案 1~7 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述部分皂化酯包括选自下组的脂肪酸盐: C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钠盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钾盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的锌盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的镁盐、 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的铝盐以及它们的组合。

[0078] 实施方案 9: 实施方案 1~8 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述部分皂化酯包括约 5~60 重量%的所述脂肪酸盐, 按部分皂化酯的重量计。

[0079] 实施方案 10: 实施方案 1~9 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述部分皂化酯在空气中在 25~700°C 的温度范围的热重分析得到约 1~6 重量%的残留物, 按部分皂化酯的初始重量计。

[0080] 实施方案 11: 实施方案 1~10 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述聚酰胺具有约 40~70 微当量每克的胺端基浓度和约 30~60 的相对粘度。

[0081] 实施方案 12: 实施方案 1~11 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述氢化嵌段共聚物的链烯基芳族化合物含量为约 20~40 重量%, 按氢化嵌段共聚物的重量计。

[0082] 实施方案 13: 实施方案 1~12 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其包含小于 1 重量%的填料。

[0083] 实施方案 14: 实施方案 1~13 中任一项的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其中所述组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物: 约 55~65 重量%的所述聚酰胺, 约 25~35 重量%的所述聚(亚芳基醚), 约 4~8 重量%的所述氢化嵌段共聚物, 约 0.4~1 重量%的所述增容剂, 以及约 0.2~0.4 重量%的所述部分皂化酯; 其中所述聚酰胺包括聚酰胺-6,6; 其中所述聚(亚芳基醚)包括聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚); 其中所述氢化嵌段共聚物包括聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯, 所述聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯的聚苯乙烯含量为约 20~40 重量%, 按聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯的重量计; 其中所述增容剂包括柠檬酸; 其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸; 其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物; 其中所述部分皂化酯包括 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐; 以及其中所述组合物包括小于或等于 1 重量%的填料。

[0084] 实施方案 15: 增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物, 其可通过包括熔融共混下面物质的工艺获得: 约 40~75 重量%的聚酰胺; 约 25~55 重量%的聚(亚芳基醚); 约 2~10 重量%的氢化嵌段共聚物; 约 0.2~2 重量%的增容剂; 以及约 0.1~0.5 重量%的部分皂化

酯,所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯;其中所有的重量%都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。

[0085] 实施方案 16: 包含实施方案 1 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的制品。

[0086] 实施方案 17: 包含实施方案 14 的增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的汽车引擎罩下组件。

[0087] 实施方案 18: 减少在包含增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的注塑制品的表面中的外表瑕疵的方法,其包括:注塑增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物从而形成注塑制品;其中所述增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物:约 40~75 重量%的聚酰胺;约 25~55 重量%的聚(亚芳基醚);约 2~10 重量%的氢化嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物是链烯基芳族单体和共轭二烯的氢化嵌段共聚物;约 0.2~2 重量%的增容剂;以及约 0.1~1 重量%的部分皂化酯,所述部分皂化酯是 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸和 C_2 - C_{12} 脂族醇的部分皂化酯;其中所有的重量%都按增容的聚酰胺-聚(亚芳基醚)组合物的总重量计。

[0088] 实施方案 19: 实施方案 18 的方法,其中所述聚酰胺具有约 40~70 微当量每克的胺端基浓度和约 30~60 的相对粘度。

[0089] 实施方案 20: 实施方案 18 或 19 的方法,其中所述氢化嵌段共聚物的链烯基芳族化合物含量为约 20~40 重量%,按氢化嵌段共聚物的重量计。

[0090] 实施方案 21: 实施方案 18 的方法,其中所述组合物是包含下面物质的组分的熔融共混产物:约 55~65 重量%的所述聚酰胺,约 25~35 重量%的所述聚(亚芳基醚),约 4~8 重量%的所述氢化嵌段共聚物,约 0.4~1 重量%的所述增容剂,以及约 0.2~0.4 重量%的所述部分皂化酯,其中所述聚酰胺包括聚酰胺-6,6;其中所述聚(亚芳基醚)包括聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚);其中所述氢化嵌段共聚物包括聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯,所述聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯的聚苯乙烯含量为约 20~40 重量%,按聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯的重量计;其中所述增容剂包括柠檬酸;其中所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸包括褐煤酸;其中所述 C_2 - C_{12} 脂族醇选自乙二醇、1-甲基-1,3-丙二醇以及它们的混合物;其中所述部分皂化酯包括所述 C_{16} - C_{36} 脂族羧酸的钙盐;以及其中所述组合物包括小于或等于 1 重量%的填料。

[0091] 本发明通过下面的非限制性实施例进行进一步说明。

[0092] ● 实施例 1-3、对比实施例 1-11

[0093] 这些实施例说明本发明的组合物显示优良的脱模性和称为银条痕的外表缺陷的降低。

[0094] 用于形成组合物的各组分总结于表 1 中。脱模剂通过在空气中的热重分析(其作为评价部分皂化的脂肪酸酯的皂化程度的手段)表征。热重分析采用 Perkin Elmer Pyris1TGA 分析仪和 20° C/分钟的加热速度。

[0095] 表 1

[0096]

组分	说明
PPE	聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚), 特性粘度约 0.4 分升/克, 在氯仿中在 25°C 测量; 以 PPO 640 从 SABIC Innovative Plastics 获得
SEBS	聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量约 31 重量%; 以 KRATON G1651 从 Kraton Polymers 获得
柠檬酸	无水柠檬酸, 从 Jungbunzlauer G.m.b.H. 获得
PELTP	季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯), 以 SEENOX 412S 从 Shipro Kasei Kaisha 获得
抗氧化剂	季戊四醇-四(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸酯, 以 Mark AO-60 从 ADEKA Corporation 获得
CuI/KI/PA	母料, 含 3 重量%碘化亚铜、10 重量%碘化钾和 87 重量%聚酰胺; 以 MB-241 从 Unitika Ltd. 获得
PETS	季戊四醇四硬脂酸酯, 以 PETS 从 FACI SPA 获得

[0097]

PA-66	聚酰胺-6,6, 氨基端基含量约 40-44 微当量每克, 相对粘度约 34.5-37.5, 在 25°C 在 90%甲酸中测量; 以 Polynil P36/4 从 Nilit Ltd. 获得
炭黑	炭黑, 以 BLACK PEARLS 800 从 Cabot 获得
硬脂酸钙	硬脂酸钙(CAS 注册号 1592-23-0); 在空气中的热重分析显示 460°C 的开始温度, 在 400°C 的 5 重量%损失, 以及在 700°C 的 10.3 重量%灰烬; 从 Ferro. 获得
亚乙基二(硬脂酰胺)	亚乙基二(硬脂酰胺) (CAS 注册号 110-30-5); 在空气中的热重分析显示 384°C 的开始温度, 在 400°C 的 30 重量%损失, 以及在 700°C 的 0.3 重量%灰烬; 以 LICOWAX CP 从 Clariant 获得
硬脂基芥酸酰胺	硬脂基芥酸酰胺(CAS 注册号 10094-45-8); 在空气中的热重分析显示 365°C 的开始温度, 在 400°C 的 40 重量%损失, 以及在 700°C 的 0.1 重量%灰烬; 以 CRODAMIDE 212 从 Croda 获得
褐煤酸钙	褐煤酸钙(CAS 注册号 68308-22-5); 在空气中的热重分析显示 470°C 的开始温度, 在 400°C 的 10 重量%损失, 以及在 700°C 的 9.6 重量%灰烬; 以 LICOMONT CAV 102 从 Clariant 获得。
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸 1-甲基-1,3-丙二醇酯; 在空气中的热重分析显示 342-344°C 的开始温度, 在 400°C 的 27-28 重量%损失以及在 700°C 的 2.3-2.5 重量%灰烬; 以 LICOWAX OP P 从 Clariant 以粉末形式获得或者以 LUWAX OP P 从 BASF 获得
硬脂酸	硬脂酸(CAS 注册号 57-11/4); 以 Emersol 7035 从 Cognis 获得
硬脂酸十八烷酯	硬脂酸十八烷酯(CAS 注册号 2778-96-3); 以 V-SSE 从 Struktol 获得
部分皂化的硬脂酸酯	部分皂化的多官能醇硬脂酸酯; 以 LOXIOL G78 从 Cognis. 获得
复杂酯	专利的复杂酯; 以 LOXIOL P 1732 从 Cognis. 获得
SA0830	专利的脱模剂; 以 SA0830 从 Struktol 获得
甘油二硬脂酸酯	甘油二硬脂酸酯(CAS 注册号 1323-83-7); 以 LOXIOL P 1206 从 Cognis. 获得
长链脂肪酮	专利的长链脂肪酮; 以 LOXIOL EP2036-18 从 Cognis. 获得
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	褐煤蜡亚乙基酯(CAS 注册号 73138-45-1); 以 LICOWAX E 从 Clariant 获得

[0098] 组合物总结于表 2 中, 其中组分的量以重量份表示。组合物在双螺杆挤出机中配混, 采用机筒温度 320° C、螺杆转速 330 转 / 分钟、产量 150 千克 / 小时、以及在模头处的

熔融温度 300° C。

[0099] 组合物的物理和外观性质总结于表 2 中。脱模力的测量采用具有图 1 中所示出的多凸缘修正器。该修正器具有约 100 毫米的长度、约 80 毫米的宽度和约 15 毫米的深度。该修正器使用 MEIKI M70C(70 吨) 模塑机模塑, 最大内压为约 105-110 兆帕, 螺杆直径为 32 毫米。模塑机的挤出机采用 300° C 的机筒温度和 80° C 的模塑工具温度。该机器测量排出模塑部件所需的最大压 (在表 2 中“脱模压 (kg/cm²)”)。在表 2 中“相对于 C. Ex. 1 的脱模压变化 (%)”值用于比较包含脱模剂的组合物的脱模压与不含脱模剂的对比实施例 1 组合物的值。“脱模压变化”的较低 (更负的) 值是令人期望的。

[0100] 外观评价在厚度 3.2 毫米的 50 毫米方形试板上进行。具有两个试条和两个试板的模塑样品的图像表示为图 2。这些样品也使用 MEIKI M70C(70 吨) 模塑机进行模塑, 机筒温度 300° C 和模塑工具温度 80° C。热塑性组合物在 300° C 保持 20 分钟然后模塑第一样品。这是旨在有利于形成银条痕的滥用的模塑条件。若在试板上任意处观察到条痕, 则将“是”的值填入表 2 性质“在 20 分钟停留时间之后的条痕”中。若观察到没有条痕或可忽略的条痕, 则填入“零”的值。条痕的更定量测量通过如下方法进行: 将试板的较高光泽面分成 10 乘 10 的 100 方形网格, 然后计算包含条痕缺陷的方格的数目。这些结果表示为表 2 中的性质“具有条痕缺陷的面积百分数 (%)”。对比实施例 6 (包含约 0.1 重量 % 的硬脂酸钙)、对比实施例 10 (包含约 0.1 重量 % 的褐煤酸钙)、对比实施例 11 (包含约 0.3 重量 % 的褐煤酸钙) 和实施例 2 (包含约 0.3 重量 % 的部分皂化的脂肪酸酯) 的代表性试板的图像分别示为图 3-6。

[0101] 熔体流动指数值在 280° C 和 5 千克负荷根据 ASTM1238-10 测量。值在表 2 中表示为“熔体流动指数, 在 280° C, 5kg (g/10min)”。在表 2 中“相对于 C. Ex. 1 的熔体流动指数变化 (%)”值用于比较包含脱模剂的组合物的熔体流动指数值与不含脱模剂的对比实施例 1 组合物的值。较高的“熔体流动指数”值是令人期望的。

[0102] 物理性质 (热变形温度、冲击强度、拉伸强度以及挠曲强度和挠曲模量) 在用单独的工具模塑的试条上测量。热变形温度值根据 ASTM D648-07 使用 4.6 千克负荷测量。缺口伊佐德冲击强度在 23° C 根据 ASTM D256-10 测量。拉伸强度在 23° C 根据 ASTM D638-10 测量。挠曲强度和挠曲模量在 23° C 根据 ASTM D790-10 测量。

[0103] 表 2 中的结果显示仅实施例 1-3 组合物 (其包含部分皂化的脂肪酸酯) 提供优良的脱模性和在滥用模塑条件下非常少的条痕。与之相比, 包含脂肪酸钙盐的组合物 (对比实施例 6-10) 显示适当的脱模性但是相当多的条痕。含脂肪酸酰胺的组合物 (对比实施例 2-5) 显示勉强的 (marginal) 脱模性。用不同模塑工具进行的类似研究也表明这些组合物在模塑制品的表面上产生不期望的银条痕。部分皂化的脂肪酸酯所观察到的银条痕减少是特别出乎预料的, 鉴于使用约 0.3 重量 % 的这些材料携带褐煤酸钙的量大致等价于在对比实施例 10 (对比实施例 10 产生相当多的银条痕) 中使用的 0.1 重量 % 褐煤酸钙。还应注意到的是, 包含部分皂化的脂肪酸酯的组合物的外观优点在未显著影响相应的模塑制品的物理性质的情况下实现。

[0104] 表 2

	C. Ex. 1	C. Ex. 2	C. Ex. 3	C. Ex. 4	C. Ex. 5
组分					
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
[0105] CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂基芥酸酰胺	0	0.2	0.4	0	0
亚乙基二(硬脂酰胺)	0	0	0	0.1	0.3
硬脂酸钙	0	0	0	0	0
褐煤酸钙	0	0	0	0	0
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0	0
性质					
脱模压(kg/cm ²)	23.7	20.5	19.3	--	17.2
相对于 C. Ex.1 的脱模压变化(%)	--	-14	-19	--	-27
在 20 分钟停留时间之后的条痕	--	--	--	--	--
具有条痕缺陷的面积的分率(%)	--	--	--	--	--
[0106] 熔体流动指数, 在 280°C, 5 kg (g/10 min)	51	73	70	76	74
相对于 C. Ex.1 的熔体流动指数变化(%)	--	42	36	48	44
在 4.6 kg 的热变形温度(°C)	199	193	190	195	192
在 23°C 的缺口伊佐德冲击强度(J/m)	140	244	248	218	193
在 23°C 的拉伸强度(MPa)	64	66	65	66	66
在 23°C 的挠曲强度(MPa)	91	92	94	90	93
在 23°C 的挠曲模量(MPa)	2520	2449	2441	2404	2457

[0107] 表 2(续)

	C. Ex. 6	C. Ex. 7	C. Ex. 8	C. Ex. 9	C. Ex. 10
组分					
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂基芥酸酰胺	0	0	0	0	0
亚乙基二(硬脂酰胺)	0	0	0	0	0
硬脂酸钙	0.1	0.2	0.3	0.5	0
褐煤酸钙	0	0	0	0	0.1
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0	0
性质					
脱模压 (kg/cm ²)	15.6	12.5	11.4	10.0	14.1
相对于 C. Ex.1 的脱模压变化(%)	-34	-47	-52	-58	-41
在 20 分钟停留时间之后的条痕	是	--	--	--	是
具有条痕缺陷的面积的分率(%)	88	--	--	--	57
熔体流动指数, 在 280°C, 5 kg (g/10 min)	76	66	77	80	78
相对于 C. Ex.1 的熔体流动指数变化(%)	48	29	50	55	52
在 4.6 kg 的热变形温度(°C)	195	197	194	195	195
在 23°C 的缺口伊佐德冲击强度(J/m)	199	151	155	134	211
在 23°C 的拉伸强度(MPa)	64	65	63	64	66
在 23°C 的挠曲强度(MPa)	93	91	91	92	91
在 23°C 的挠曲模量(MPa)	2432	2498	2472	2482	2424

[0109] 表 2(续)

[0110]

	C. Ex. 11	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
组分				
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂基芥酸酰胺	0	0	0	0
亚乙基二(硬脂酰胺)	0	0	0	0
硬脂酸钙	0	0	0	0
褐煤酸钙	0.3	0	0	0
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0.1 ¹	0.3 ¹	0.3 ²
性质				
脱模压 (kg/cm ²)	11.4	18.2	13.7	11.1
相对于 C. Ex.1 的脱模压变化 (%)	-52	-23	-42	-53
在 20 分钟停留时间之后的条痕	是	--	零	零
具有条痕缺陷的面积的分率(%)	88	--	5	5
熔体流动指数, 在 280°C, 5 kg (g/10 min)	78	72	75	74
相对于 C. Ex.1 的熔体流动指数变化(%)	51	40	46	44
在 4.6 kg 的热变形温度(°C)	193	195	193	194
在 23°C 的缺口伊佐德冲击强度(J/m)	218	191	225	205
在 23°C 的拉伸强度(MPa)	66	66	66	64
在 23°C 的挠曲强度(MPa)	91	92	92	91
在 23°C 的挠曲模量(MPa)	2420	2445	2441	2418

[0111] 1. LICOWAX OP P

[0112] 2. LUWAX OP P

[0113] 实施例 4-7、对比实施例 12-30

[0114] 这些实施例说明在两种滥用模塑条件下几种脱模剂的筛选。组合物总结于表 3 中,其中组分的量以重量份为单位表示。

[0115] 组合物如前面工作实施例中所述那样配混。注塑用于形成表面积 2.0 乘 3.5 英寸的试板。注塑采用 Van Dorn85T(85 吨)模塑机,机筒温度 300° C 和模塑工具温度 80° C。热塑性组合物在 300° C 保持 10 分钟或 20 分钟的“停留时间”,然后模塑第一样品。这些是旨在有利于形成银条痕的滥用模塑条件。

[0116] 对于条痕评价,各试板的表面积分成 28 个方形网格(4 乘 7),并记录显示条痕的方格/试板百分数。例如,在对比实施例 12 模塑的试板上采用 10 分钟的停留时间,28 方格中 10 个(或者 36%的方格)显示条痕。

[0117] 结果表明许多组合物的性能差,表现为即使在较不滥用的 10 分钟条件下还显示较高度度的条痕。这些差性能样品包括对比实施例 12(无脱模剂)、对比实施例 13 和 14(含硬脂酸钙)、对比实施例 15 和 16(含硬脂酸)、对比实施例 17 和 18(含硬脂酸十八烷酯)、对比实施例 22(含 0.3 重量份 SA0830)和对比实施例 28(含 0.3 重量份褐煤酸钙)。实施例 4 和 5(含部分皂化的硬脂酸酯)、实施例 6 和 7(含部分皂化的 C₂₄-C₃₄脂肪酸酯)、对比实施例 19(含 0.1 重量份复杂酯)、以及对比实施例 29 和 30(含 C₂₄-C₃₄脂肪酸酯)在所述 10 分钟条件下显示较好的性能(小于 10%的面积有条痕)。

[0118] 8 种组合物还在非常滥用的 10 分钟条件下进行测试。在该非常滥用的模塑条件下,实施例 6(含 0.3 重量份部分皂化的 C₂₄-C₃₄脂肪酸酯)的性能最佳,在检查的面积 43%上具有条痕。测试的 7 种其它组合物显示在检查的面积 100%上具有条痕。

[0119] 含部分皂化的 C₂₄-C₃₄脂肪酸酯组分的组合物的优异性能是特别出乎预料的,鉴于含未皂化或完全皂化的 C₂₄-C₃₄脂肪酸酯的组合物的性能并不好。

[0120] 表 3

[0121]

	C. 12	Ex. 13	C. 14	Ex. 15
组分				
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0	0.1	0.3	0
硬脂酸	0	0	0	0.1
硬脂酸十八烷酯	0	0	0	0
部分皂化的硬脂酸酯	0	0	0	0
复杂酯	0	0	0	0
SA0830	0	0	0	0
甘油二硬脂酸酯	0	0	0	0
长链脂肪酮	0	0	0	0
褐煤酸钙	0	0	0	0
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
性质				
10 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数 (%)	36	29	64	50
20 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数 (%)	100	100	--	--

[0122] 表 3(续)

[0123]

	C. Ex. 16	C. Ex. 17	C. Ex. 18	Ex. 4
组分				
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0	0	0	0
硬脂酸	0.3	0	0	0
硬脂酸十八烷酯	0	0.1	0.3	0
部分皂化的硬脂酸酯	0	0	0	0.1
复杂酯	0	0	0	0
SA0830	0	0	0	0
甘油二硬脂酸酯	0	0	0	0
长链脂肪酮	0	0	0	0
褐煤酸钙	0	0	0	0
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
性质				
10 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数(%)	61	36	32	7
20 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数(%)	--	--	--	--

[0124] 表 3(续)

[0125]

	Ex. 5	C. 19	Ex. 20	C. 21	Ex.
组分					
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01	
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50	
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70	
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50	
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50	
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50	
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30	
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88	
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2	
硬脂酸钙	0	0	0	0	
硬脂酸	0	0	0	0	
硬脂酸十八烷酯	0	0	0	0	
部分皂化的硬脂酸酯	0.3	0	0	0	
复杂酯	0	0.1	0.3	0	
SA0830	0	0	0	0.1	
甘油二硬脂酸酯	0	0	0	0	
长链脂肪酮	0	0	0	0	
褐煤酸钙	0	0	0	0	
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0	
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0	
性质					
10 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数 (%)	7	7	14	11	
20 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数 (%)	100	--	100	--	

[0126] 表 3(续)

[0127]

	C. 22	Ex. 23	C. 24	Ex. 25
组分				
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0	0	0	0
硬脂酸	0	0	0	0
硬脂酸十八烷酯	0	0	0	0
部分皂化的硬脂酸酯	0	0	0	0
复杂酯	0	0	0	0
SA0830	0.3	0	0	0
甘油二硬脂酸酯	0	0.1	0.3	0
长链脂肪酮	0	0	0	0.1
褐煤酸钙	0	0	0	0
部分皂化的 C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
性质				
10 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数 (%)	25	14	11	18
20 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数 (%)	--	--	100	--

[0128] 表 3(续)

[0129]

	C. Ex. 26	C. Ex. 27	C. Ex. 28	Ex. 6
组分				
PPE	29.01	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0	0	0	0
硬脂酸	0	0	0	0
硬脂酸十八烷酯	0	0	0	0
部分皂化的硬脂酸酯	0	0	0	0
复杂酯	0	0	0	0
SA0830	0	0	0	0
甘油二硬脂酸酯	0	0	0	0
长链脂肪酮	0.3	0	0	0
褐煤酸钙	0	0.1	0.3	0
部分皂化的脂肪酸酯	0	0	0	0.1 ¹
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0	0	0
性质				
10 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数(%)	18	14	36	4
20 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数(%)	100	--	--	--

[0130] 1. LICOWAX OP P

[0131] 表 3(续)

	Ex. 7	C. Ex. 29	C. Ex. 30
组分			
PPE	29.01	29.01	29.01
SEBS	6.50	6.50	6.50
柠檬酸	0.70	0.70	0.70
PELTP	0.50	0.50	0.50
抗氧化剂	0.50	0.50	0.50
CuI/KI/PA	0.50	0.50	0.50
PETS	0.30	0.30	0.30
PA-6,6	61.88	61.88	61.88
炭黑	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0	0	0
[0132] 硬脂酸	0	0	0
硬脂酸十八烷酯	0	0	0
部分皂化的硬脂酸酯	0	0	0
复杂酯	0	0	0
SA0830	0	0	0
甘油二硬脂酸酯	0	0	0
长链脂肪酮	0	0	0
褐煤酸钙	0	0	0
部分皂化的脂肪酸酯	0.3 ¹	0	0
C ₂₄ -C ₃₄ 脂肪酸酯	0	0.1	0.3
性质			
10 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数(%)	7	4	4
20 分钟停留时间之后具有条痕缺陷的面积百分数(%)	43	--	100

[0133] 1. LICOWAX OP P

[0134] 本说明书使用实施例来披露包括最佳实施方案在内的本发明,并且也使得任何本领域技术人员能够实现并且利用本发明。本发明的可专利范围通过权利要求限定,可以包括本领域技术人员想到的其它实施例。如果其它实施例具有与权利要求的字面语言并无不同的结构要素,或者如果它们包括与权利要求的字面语言无实质不同的等价结构要素,则也意图将这些其它实施例包括在权利要求的范围内。

[0135] 将所有引用的专利、专利申请和其它参考文献的全部内容通过参考并入本申请。但是,如果本申请的术语与所引用的参考文献的术语相互矛盾或者相冲突,那么本申请的术语优于与引用的参考文献相冲突的术语。

[0136] 本申请所披露的所有的范围都包括端点,并且端点可以与其它端点彼此独立结合。

[0137] 除非在本申请中另外指出或者明显与说明书冲突,否则,在本发明所描述的说明书中(尤其是在所附权利要求中)使用的术语“一个”和“一种”以及“该/所述”(“a”和“an”以及“the”)和类似的表述应该理解为涵盖单数和复数。另外,应该进一步指出,术语“第一”、“第二”等在本申请中不指代任何顺序、数量或重要性,而是用于要素之间的彼此区分。与数量联用的修饰语“约”包括所提及的值并且具有说明书所指出的含义(例如,它包括与特定量的测量相关的误差等级)。

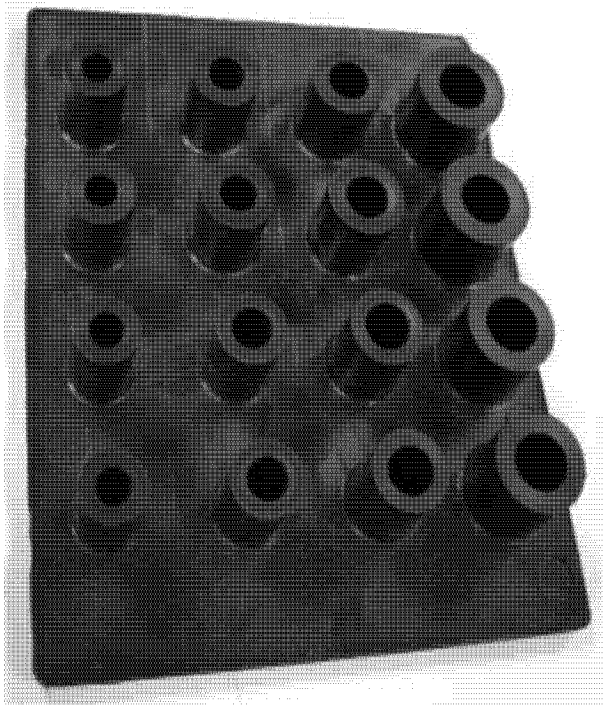


图 1

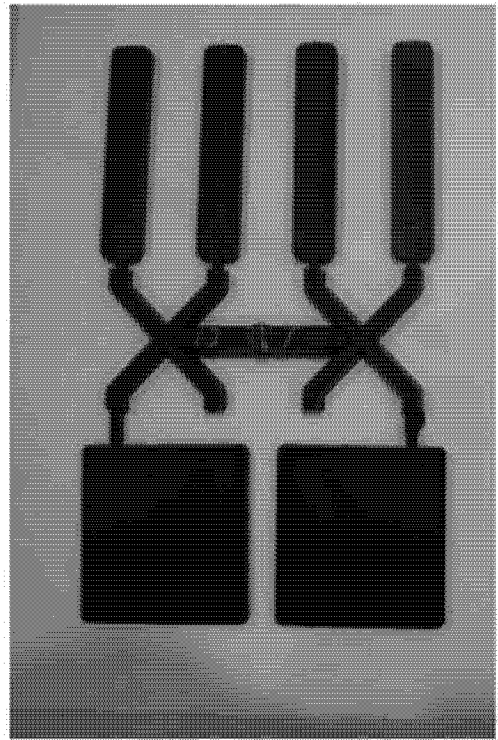


图 2



图 3



图 4



图 5



图 6