



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449068 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080023523. 8

C08K 5/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 28

C08K 5/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 蔡林歆

2009-129218 2009. 05. 28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/059138 2010. 05. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/137704 JA 2010. 12. 02

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小川俊 住野隆彦

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 77/06 (2006. 01)

C08G 69/26 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂组合物和成型品

(57) 摘要

通过使包含以对苯二甲胺单元为主要成分的二胺单元和以碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸单元为主要成分的二羧酸单元的聚酰胺中含有特定的芳香族仲胺化合物和特定的有机硫系化合物,从而提供耐热性、耐热老化性、机械物性优异的聚酰胺树脂组合物。

1. 一种聚酰胺树脂组合物,其为包含聚酰胺(A)、芳香族仲胺化合物(B)和有机硫系化合物(C)的聚酰胺树脂组合物,所述聚酰胺(A)包含含有70摩尔%以上对苯二甲胺单元的二胺单元和含有70摩尔%以上碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸单元的二羧酸单元,所述芳香族仲胺化合物(B)为选自具有二苯胺骨架的化合物、具有苯萘胺骨架的化合物和具有二萘胺骨架的化合物中的至少一种,所述有机硫系化合物(C)为选自巯基苯并咪唑系化合物、二硫代氨基甲酸系化合物、硫脲系化合物和有机硫代酸系化合物中的至少一种,

相对于聚酰胺(A)100质量份,含有0.05~5质量份芳香族仲胺化合物(B)、和0.05~5质量份有机硫系化合物(C)。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述直链脂肪族二羧酸为选自壬二酸、癸二酸、十一烷二酸和十二烷二酸中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述直链脂肪族二羧酸为选自癸二酸和壬二酸中的至少一种。

4. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述芳香族仲胺化合物(B)为选自N,N'-二(2-萘基)对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺和4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述有机硫系化合物(C)为选自2-巯基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯和季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)中的至少一种。

6. 一种成型品,其含有权利要求1~5中任一项所述的聚酰胺树脂组合物而形成。

7. 根据权利要求6所述的成型品,其中,所述成型品是通过注射成型获得的。

8. 根据权利要求6所述的成型品,其中,所述成型品是通过挤出成型获得的。

9. 根据权利要求6所述的成型品,其中,所述成型品是通过压缩成型获得的。

聚酰胺树脂组合物和成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺树脂组合物和含有其而形成的成型品。详细而言,涉及含有特定的聚酰胺原料、胺化合物和有机硫系化合物且具有优异的成型加工性、耐热性、耐热老化性、低吸水性、耐化学药品性、机械物性的聚酰胺树脂组合物和成型品。本发明的聚酰胺树脂组合物作为汽车部件、电气电子部件、机械部件等产业、工业和家庭用品的材料是有用的,尤其是可以优选用于汽车发动机室部件等可在高热条件下使用的各种部件。

背景技术

[0002] 以尼龙 6、尼龙 66 为代表的脂肪族聚酰胺具有耐热性、耐化学药品性、刚性、耐磨耗性、成型性等优异的性质,因此一直作为工程塑料被用于多种用途。这些中的大多数被用于要求耐热性的领域。尤其是汽车部件等长期暴露于高温下的情况下,树脂的热劣化、氧化劣化成为较大问题。上述脂肪族聚酰胺熔点虽高,但在空气中暴露于 100℃ 以上的高温下时短时间内即显著变脆。因此,当用于这样的要求长期热稳定性(以下有时称为耐热老化性)的用途领域中时,通过各种方法制成防止高温下的氧化劣化的配方。

[0003] 最近,以比现有的聚酰胺熔点更高的、由 1,6-己二胺和对苯二甲酸缩聚而成的聚酰胺为主要成分的、称为 6T 系聚酰胺的半芳香族聚酰胺也作为一种新的工程塑料开始使用。

[0004] 例如,专利文献 1 中提出一种确保 6T 系聚酰胺的耐热老化性的方法。然而,由对苯二甲酸和 1,6-己二胺缩聚而成的聚酰胺在超过聚合物的分解温度的 370℃ 附近具有熔点,因此难以熔融聚合、熔融成型,因此并不耐实用。因此,实际上现状是通过将 30 ~ 40 摩尔%的己二酸、间苯二甲酸等二羧酸成分或尼龙 6 等脂肪族聚酰胺共聚,从而使熔点降低至可以实用的温度区域、即 280 ~ 320℃ 左右,以这样的组成进行使用。如上将大量的第 3 成分(有时为第 4 成分)共聚虽然对于降低聚合物的熔点确实有效,但另一方面也伴随着结晶化速度、最终结晶化度的降低,其结果,不仅导致高温下的刚性、耐化学药品性、尺寸稳定性等各种物性变差,而且随着成型周期延长还导致生产率降低。此外,在相对于吸水的尺寸稳定性方面,虽与现有的脂肪族聚酰胺相比有若干改善,但并未达到解决实质问题的水平。此外,还存在为确保耐热老化性而配合铜化合物所导致的聚酰胺树脂组合物的韧性降低、吸水率增加。

[0005] 作为 6T 系聚酰胺以外的高熔点聚酰胺,有使 1,9-壬二胺和 2-甲基-1,8-辛二胺的混合物与对苯二甲酸缩聚而成的称为 9T 系聚酰胺的半芳香族聚酰胺。对于 9T 系聚酰胺而言,例如专利文献 2 中提出了通过添加铜化合物和结晶成核剂来确保长期热稳定性的方法。然而,这些组合物虽然结晶性、耐热性、相对于吸水的尺寸稳定性等获得改善,但也存在着刚性差而限制了应用范围的问题。此外,对于 9T 系聚酰胺而言,配合铜化合物所致的聚酰胺树脂组合物的韧性降低、吸水率增加的问题也尚未解决。

[0006] 此外,作为配合铜化合物以外的稳定剂来改善耐热老化性的方法,例如专利文献 3 中提出了配合受阻酚化合物、磷系稳定剂和硫系稳定剂而成的聚酰胺树脂组合物,例如专

利文献 4 中提出了配合胺系抗氧化剂和酚系抗氧化剂而成的聚酰胺树脂组合物等,但并未记载特别优选的化合物组合。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:日本特开昭 63-105057 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开平 7-228768 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开平 6-136263 号公报

[0012] 专利文献 4:日本特开平 5-5060 号公报

[0013] 专利文献 5:日本特开 2006-28327 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明的目的在于解决上述课题,提供耐热性、耐热老化性、机械物性优异的聚酰胺树脂组合物和含有其而形成的成型品。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等反复深入研究的结果,发现了含有聚酰胺、特定的芳香族仲胺化合物和特定的有机硫系化合物的聚酰胺树脂组合物,其耐热性、耐热老化性、耐化学药品性、机械物性、尺寸稳定性等各物性优异,所述聚酰胺含有以对苯二甲胺单元为主要成分的二胺单元和以碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元为主要成分的二羧酸单元。

[0018] 即,本发明涉及一种聚酰胺树脂组合物,其为包含聚酰胺 (A)、芳香族仲胺化合物 (B) 和有机硫系化合物 (C) 的聚酰胺树脂组合物,所述聚酰胺 (A) 包含含有 70 摩尔%以上对苯二甲胺单元的二胺单元和含有 70 摩尔%以上碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元的二羧酸单元,相对于聚酰胺 (A) 100 质量份,含有 0.05 ~ 5 质量份芳香族仲胺化合物 (B)、和 0.05 ~ 5 质量份有机硫系化合物 (C)。

[0019] 此外,本发明涉及含有该聚酰胺树脂组合物而形成的成型品。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明的聚酰胺树脂组合物可以优选用于要求高结晶化速度、高最终结晶化度、低吸水性的小型薄壁的成型品,要求耐热性能、刚性的汽车的前照灯反射板、发动机室部件等可在高热条件下使用的各种部件。此外,本发明的聚酰胺树脂组合物能够加工成膜、片、管、纤维形态,可以优选用于工业用品和家庭用品。

具体实施方式

[0022] < 聚酰胺树脂组合物 >

[0023] 本发明的聚酰胺树脂组合物含有后述的包含二胺单元和二羧酸单元的聚酰胺 (A)、芳香族仲胺化合物 (B) 和有机硫系化合物 (C)。予以说明,本发明中,“二胺单元”是指来源于聚酰胺的原料二胺成分的构成单元,“二羧酸单元”是指来源于聚酰胺的原料二羧酸的构成单元。

[0024] 聚酰胺 (A) 中使用的原料二胺成分含有 70 摩尔%以上对苯二甲胺,进一步更优选含有 80 摩尔%以上,尤其优选含有 90% 以上。通过使二胺成分中的对苯二甲胺为 70 摩

尔%以上,获得的聚酰胺显示出高熔点、高结晶性,能够作为耐热性、耐化学药品性等优异的聚酰胺树脂组合物适当用于各种用途。当原料二胺成分中的对苯二甲胺浓度小于70摩尔%时,由于耐热性、耐化学药品性降低而不优选。

[0025] 作为对苯二甲胺以外的原料二胺成分,可以例示出1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺和5-甲基-1,9-壬二胺等脂肪族二胺,1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、环己二胺、甲基环己二胺和异佛尔酮二胺等脂环式二胺,间苯二甲胺等芳香脂肪族二胺,或它们的混合物,但并非限定于此。

[0026] 聚酰胺(A)中使用的原料的二羧酸成分含有70摩尔%以上碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸,进而更优选含有80%以上,尤其优选含有90%以上。通过含有70摩尔%以上碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸,获得的聚酰胺显示出熔融加工时的流动性、高结晶性、低吸水率,能够作为耐热性、耐化学药品性、成型加工性、尺寸稳定性优异的聚酰胺树脂组合物适当用于各种用途。当原料二羧酸成分中的碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸浓度小于70摩尔%时,由于耐热性、耐化学药品性、成型加工性降低而不优选。

[0027] 作为碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸,可以例示出己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸和十六烷二酸等。其中,优选壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、和十二烷二酸,尤其优选癸二酸和壬二酸。当使用碳原子数为6~18的直链脂肪族二羧酸时,可以防止缩聚反应时二羧酸馏出到反应体系外所致的二胺和二羧酸的反应摩尔比被破坏、熔点的降低,可以抑制获得的聚酰胺的机械物性、热稳定性、耐热性的降低。

[0028] 作为碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸以外的原料二羧酸,可以例示出丙二酸、琥珀酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸、2,2-二甲基戊二酸、2,4-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3,3-二乙基琥珀酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、和2,7-萘二羧酸、或它们的混合物,但并非限定于此。

[0029] 除前述二胺成分、二羧酸成分以外,作为构成聚酰胺(A)的成分,还可以在不损害本发明的效果的范围内使用 ϵ -己内酰胺、十二内酰胺等内酰胺类,氨基己酸和氨基十一烷酸等脂肪族氨基酸类作为共聚成分。

[0030] 本发明中的聚酰胺(A)缩聚时,作为分子量调整剂,可以少量添加与聚酰胺的末端氨基或羧基具有反应性的单官能化合物。作为可以使用的化合物,可以例示出醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、和三甲基乙酸等脂肪族一元羧酸,苯甲酸、苯乙酸、和萘酸等芳香族一元羧酸,丁胺、戊胺、异戊胺、己胺、庚胺、和辛胺等脂肪族一元胺,苄胺、和甲基苄胺等芳香脂肪族一元胺,或它们的混合物,但并非限定于此。

[0031] 在本发明中的聚酰胺(A)缩聚时使用分子量调节剂的情况下,对于优选的使用量而言,根据使用的分子量调节剂的反应性、沸点、反应条件等而异,但通常相对于原料二胺、二羧酸为0.1~10质量%左右。

[0032] 本发明中的聚酰胺(A)可以通过以下公知的聚酰胺合成方法而获得:(a)熔融状

态下的缩聚、(b) 熔融状态下缩聚获得低分子量的聚酰胺后再在固相状态下进行加热处理的所谓固相聚合、(c) 熔融状态下缩聚获得低分子量的聚酰胺后使用混炼挤出机在熔融状态下进行高分子量化的挤出聚合等。

[0033] 熔融状态下的缩聚方法没有特别限定,可以例示出在加压下加热二胺成分和二羧酸成分的尼龙盐的水溶液、边除去水和缩合水边在熔融状态下缩聚的方法;将二胺成分直接加入熔融状态的二羧酸中,在常压或水蒸气加压气氛下缩聚的方法。将二胺直接加入熔融状态的二羧酸中进行聚合的情况下,为了使反应体系保持为均匀的液体状态,可以边连续地将二胺成分加入到熔融二羧酸相中,边控制反应温度使其不低于生成的寡酰胺和聚酰胺的熔点边进行缩聚。

[0034] 熔融缩聚而获得的聚酰胺可以暂时取出并经颗粒化后,干燥后使用。另外,为了提高聚合度可以进行固相聚合。作为干燥或固相聚合中使用的加热装置,可以优选使用连续式加热干燥装置或被称为转鼓式干燥机、圆锥形干燥机(conical dryer)、和回转干燥机(rotary dryer)等的转鼓滚筒式加热装置,以及被称为诺塔混合器的内部具备转动叶片的圆锥型加热装置,但并不限于这些装置,可以使用公知的方法、装置。尤其是进行聚酰胺的固相聚合时,上述装置中,间歇式加热装置由于可以将体系内密闭、并容易在除去导致着色的氧的状态下进行缩聚,因此优选使用。

[0035] 本发明中的聚酰胺(A)的缩聚体系内可以添加含磷原子的化合物,作为缩聚反应的催化剂、用于防止存在于缩聚体系内的氧而导致的聚酰胺的着色的抗氧化剂。作为添加的含磷原子的化合物,可以列举出次磷酸的碱土金属盐、磷酸的碱金属盐、磷酸的碱土金属盐、焦磷酸的碱金属盐、焦磷酸的碱土金属盐、偏磷酸的碱金属盐和偏磷酸的碱土金属盐等。具体而言,可以例示出次磷酸钙、磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、磷酸镁、磷酸氢二镁、磷酸二氢镁、磷酸钙、磷酸氢二钙、磷酸二氢钙、磷酸锂、磷酸氢二锂、磷酸二氢锂、焦磷酸钠、焦磷酸钾、焦磷酸镁、焦磷酸钙、焦磷酸锂、偏磷酸钠、偏磷酸钾、偏磷酸镁、偏磷酸钙、和偏磷酸锂、或它们的混合物,但并不限于此。

[0036] 本发明中的聚酰胺(A)的缩聚体系内添加的含磷原子的化合物的添加量以聚酰胺(A)中的磷原子浓度换算优选为50~1000ppm,进而更优选为60~400ppm,尤其优选为70~300ppm。只要磷原子浓度为50~1000ppm,则能充分获得作为抗氧化剂的效果,能够防止聚酰胺树脂组合物的着色。此外,可以抑制聚酰胺树脂组合物的凝胶化反应,防止异物混入成型品中所致的外观变差。

[0037] 此外,本发明中的聚酰胺(A)的缩聚体系内,优选与含磷原子的化合物并用而添加聚合速度调整剂。为了防止缩聚中聚酰胺着色,需要存在充分量的含磷原子的化合物,但有导致聚酰胺凝胶化之虞,因此为了调整酰胺化反应速度还优选使聚合速度调整剂共存。作为聚合速度调整剂,可以列举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醋酸盐和碱土金属醋酸盐等,优选碱金属氢氧化物、碱金属醋酸盐。作为聚合速度调整剂,具体而言,可以列举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾、醋酸铷、醋酸铯、醋酸镁、醋酸钙、醋酸锶、和醋酸钡、或它们的混合物,但并非限于这些化合物。

[0038] 当在缩聚体系内添加聚合速度调整剂时,优选使得含磷原子的化合物的磷原子和聚合速度调整剂的摩尔比($=$ [聚合速度调整剂的质量]/[含磷原子的化合物的磷原子

的物质质量]为0.1~1.0,进而更优选为0.2~0.95,尤其优选为0.3~0.8。若前述摩尔比为0.1~1.0,则可以适当抑制含磷原子的化合物的酰胺化反应促进效果,减少聚酰胺中的凝胶的产生。

[0039] 聚酰胺树脂的聚合度的指标有若干个,但通常使用相对粘度。本发明中的聚酰胺(A)的优选相对粘度为1.8~4.2,进而更优选为1.9~3.5,尤其优选为2.0~3.0。若聚酰胺(A)的相对粘度为1.8~4.2,则能够使熔融的聚酰胺(A)的流动性稳定化,防止成型品的外观变差,此外也能够使成型加工稳定化。予以说明,这里所称的相对粘度为将1g聚酰胺溶解于100mL96%硫酸中通过坎农芬斯克型粘度计于25℃下测得的落下时间(t)和同样测定的96%硫酸本身的落下时间(t0)之比,用下述式(1)表示。

[0040] 相对粘度 = $t/t_0 \cdots (1)$

[0041] 本发明中的聚酰胺(A)在凝胶渗透色谱(GPC)测定中的数均分子量(Mn)优选在10,000~50,000的范围,尤其优选在14,000~30,000的范围。通过使Mn位于10,000~50,000的范围,制成成型品时的机械强度稳定,此外在成型性的基础上还具有使加工性良好的适度的熔融粘度。此外,分散度(重均分子量/数均分子量 = M_w/M_n)优选为5.0以下,尤其优选为3.5以下。通过使分散度为5.0以下,熔融时的流动性、熔融粘度的稳定性增加,熔融混炼、熔融成型的加工性变良好。此外,韧性良好,耐吸水性、耐化学药品性、耐热老化性这些物性也变良好。

[0042] 本发明的聚酰胺树脂组合物作为聚酰胺(A)以外的构成成分含有芳香族仲胺化合物(B)。芳香族仲胺化合物中,优选具有二苯胺骨架者、具有苯萘胺骨架者和具有二萘胺骨架者。具体而言,可以例示出苯基-1-萘基胺、辛基化二苯胺、4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、N,N'-二(2-萘基)对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺、N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺、N-苯基-N'-(3-甲基丙烯酰氧-2-羟基丙基)-对苯二胺、2,2'-二萘胺、1,2'-二萘胺、和1,1'-二萘胺、或它们的混合物,但并不限于此。这些中,尤其优选4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺、N,N'-二(2-萘基)对苯二胺和N,N'-二苯基对苯二胺。

[0043] 这些芳香族仲胺化合物(B)的配合量相对于聚酰胺(A)100质量份优选为0.05~5质量份。进而更优选0.1~2.0质量份,尤其优选0.2~1.0质量份。通过使配合量为0.05~5质量份,能够获得充分的耐热老化效果,此外,能够防止成型品表面的渗出所致的成型品表面不良、表面硬度降低等。

[0044] 本发明的聚酰胺树脂组合物作为聚酰胺(A)以外的构成成分含有有机硫系化合物(C)。在有机硫系化合物中,优选巯基苯并咪唑系化合物、二硫代氨基甲酸系化合物、硫脲系化合物和有机硫代酸系化合物。具体而言,可以例示出2-巯基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的金属盐、3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、二乙基二硫代氨基甲酸的金属盐、二丁基二硫代氨基甲酸的金属盐、1,3-双(二甲基氨基丙基)-2-硫脲、和三丁基硫脲、或它们的混合物,但并不限于此。这些中,优选2-巯基苯并咪唑、2-巯基甲基苯并咪唑、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯和季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯),尤其优选季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)。

[0045] 这些有机硫系化合物(C)的配合量相对于聚酰胺(A)100质量份优选为0.05~

5 质量份。进而更优选 0.1 ~ 2.0 质量份,尤其优选 0.2 ~ 1.0 质量份。通过使配合量为 0.05 ~ 5 质量份,能够获得充分的耐热老化效果,此外,能够防止成型品表面的渗出所致的成型品表面不良、表面硬度降低等。

[0046] 本发明的聚酰胺树脂组合物中,可以在不损害本发明效果的范围内加入消光剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、紫外线吸收剂、成核剂、增塑剂、阻燃剂、抗静电剂、防着色剂、和防凝胶化剂等添加剂、层状硅酸盐等粘土、纳米填料等无机填充剂,但并不限于上述所示的物质,可以混合各种材料。

[0047] 此外,本发明的聚酰胺树脂组合物中可以在不损害本发明效果的范围内配合耐热性树脂。作为这样的耐热性树脂的例子,可以例示出聚苯醚、聚苯硫醚、和聚醚酰亚胺等。

[0048] 本发明的聚酰胺树脂组合物的制造方法没有特别限定,可以通过将聚酰胺(A)、芳香族仲胺(B)、有机硫系化合物(C)、以及根据需要的其他添加剂、树脂和补强材料用挤出机、捏合机等公知的装置熔融混炼而获得。例如可以例示出从双螺杆挤出机的基部料斗供给聚酰胺(A)和无机填充剂以外的材料,无机填充剂在挤出机中途通过其他进料器供给并进行混炼的方法。

[0049] <成型品>

[0050] 含有本发明的聚酰胺树脂组合物而形成的成型品可以通过注射成型、吹塑成型、挤出成型、压缩成型、拉伸、和真空成型等公知的成型方法而制造。本发明的聚酰胺树脂组合物作为工程塑料,不仅可以形成为成型体,还可以成型为膜、片、中空容器、纤维、管等形态,可以优选用于产业材料、工业材料、家庭用品等中。

[0051] 实施例

[0052] 以下通过实施例和比较例,对本发明进行更详细的说明,但本发明并不受这些实施例限定。予以说明,在本实施例中,各种测定按照以下方法进行。

[0053] (1) 聚酰胺的相对粘度

[0054] 精确称量 1g 聚酰胺,在 96%硫酸 100ml 中于 20 ~ 30℃下搅拌将其溶解。完全溶解后,迅速取 5ml 溶液至坎农芬斯克型粘度计中,在 25℃的恒温槽中放置 10 分钟后,测定落下时间(t)。此外,也同样测定在 96%硫酸中的落下时间(t0)。按照下述式(1)由 t 和 t0 算出相对粘度。

[0055] 相对粘度 = $t/t_0 \cdots (1)$

[0056] (2) 膜的拉伸强度

[0057] 基于 JIS-K-7127 测定膜的拉伸强度(初期)。测定条件分别如下:试验片宽:10mm、卡盘间距离:50mm、拉伸速度:50mm/min、测定温度和湿度:23℃ 50% RH、装置使用的是东洋精机株式会社制 StographEL。

[0058] (3) 耐热老化性

[0059] 对制作的膜,用热风干燥机在 150℃下进行规定时间(50 小时、100 小时、150 小时)的热处理,通过与(2)中同样的方法测定此后的膜的拉伸强度,并与初期的拉伸强度进行比较。

[0060] <合成例 1>

[0061] 在具备搅拌机、分馏器(dephlegmator)、冷却器、温度计、滴加装置和氮气导入管、拉丝模头(strand die)的内容积 50 升的反应容器中,加入 8950g(44.25mol)精确称量的癸

二酸,称量 12.54g(0.073mol) 次磷酸钙、和 6.45g(0.073mol) 醋酸钠(次磷酸钙和醋酸钠的摩尔比为 0.5) 并添加。用氮气充分置换反应容器内后,用氮气加压至 0.3MPa,边搅拌边升温至 160℃,使癸二酸均匀熔融。接着,在搅拌下用 170 分钟滴加 6026g(44.25mol) 对苯二甲胺。期间,反应容器内温连续上升至 281℃。滴加工序中,将压力控制在 0.5MPa,生成水通过分馏器和冷却器被排出到体系外。分馏器的温度控制在 145 ~ 147℃的范围。对苯二甲胺滴加结束后,以 0.4MPa/h 的速度降压,用 60 分钟降压至常压。期间内温升至 299℃。然后以 0.002MPa/min 的速度降压,用 20 分钟降压至 0.08MPa。然后,在 0.08MPa 下继续反应,直至搅拌装置的转矩达到规定值。在 0.08MPa 下的反应时间为 10 分钟。然后用氮气对体系内加压,从拉丝模头取出聚合物,将其颗粒化,获得约 13kg 的聚酰胺 1。聚酰胺 1 的相对粘度为 2.47。

[0062] < 实施例 1>

[0063] 将 100 质量份的聚酰胺 1、0.2 质量份的 N, N' - 二(2- 萘基) 对苯二胺(大内新兴化学工业株式会社制,商品名 Nocrac white)、和 0.2 质量份的季戊四醇四(3- 月桂基硫代丙酸酯)(住友化学株式会社制,商品名 Sumilizer TP-D),以 1kg/h 的速度供给至具有 T 型头的双螺杆挤出机(东洋精机株式会社制,Labo-Plast Mill) 的基部料斗中。接着,在料筒温度:280 ~ 300℃、T 模温度:300℃下,设螺杆转速为 40rpm,进行挤出,在冷却辊温度 50℃、牵引速度 2.5m 下进行牵引,制作厚度为 70 μm 的膜。接着,在 150℃下进行 1 小时退火处理,获得评价用膜。评价结果如表 1 所示。

[0064] < 实施例 2>

[0065] 在实施例 1 中,将 N, N' - 二(2- 萘基) 对苯二胺变成 0.4 质量份、将季戊四醇四(3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成 0.4 质量份,除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0066] < 实施例 3>

[0067] 在实施例 1 中,将 N, N' - 二(2- 萘基) 对苯二胺变成 4,4' - 双(α, α - 二甲基苄基) 二苯胺(大内新兴化学工业株式会社制,商品名 Nocrac CD),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0068] < 实施例 4>

[0069] 在实施例 1 中,将季戊四醇四(3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成 3,3' - 硫代二丙酸二肉豆蔻基酯(住友化学株式会社制,商品名 Sumilizer TPM),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0070] < 实施例 5>

[0071] 在实施例 1 中,将季戊四醇四(3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成 2- 巯基苯并咪唑(住友化学株式会社制,商品名 Sumilizer MB),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0072] < 实施例 6>

[0073] 在实施例 1 中,将 N, N' - 二(2- 萘基) 对苯二胺变成 0.2 质量份、将季戊四醇四(3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成 3.0 质量份,除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0074] < 实施例 7>

[0075] 在实施例 1 中,将 N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺变成 3.0 质量份、将季戊四醇四 (3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成 0.2 质量份,除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0076] < 比较例 1>

[0077] 在实施例 1 中,不添加 N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺和季戊四醇四 (3- 月桂基硫代丙酸酯),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0078] < 比较例 2>

[0079] 在实施例 1 中,不添加季戊四醇四 (3- 月桂基硫代丙酸酯),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0080] < 比较例 3>

[0081] 在实施例 1 中,不添加 N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺,除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0082] < 比较例 4>

[0083] 在实施例 1 中,将 N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺变成 N, N' - 己烷 -1,6- 二基双 [3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰胺)] (Ciba Japan K.K. 制, Irganox 1098),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0084] < 比较例 5>

[0085] 在实施例 1 中,将季戊四醇四 (3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成 N, N' - 己烷 -1,6- 二基双 [3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰胺)],除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0086] < 比较例 6>

[0087] 在实施例 1 中,将季戊四醇四 (3- 月桂基硫代丙酸酯) 变成双 (2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯基) 季戊四醇 - 二磷酸酯 (旭电化 (株) 制, 商品名 :Mark PEP-36),除此以外,与实施例 1 同样获得膜,进行同样评价。评价结果如表 1 所示。

[0088] [表 1]

[0089]

	添加剂				拉伸强度(MPa)			
	种类	添加量 ¹⁾	种类	添加量 ¹⁾	初期	50 小时后	100 小时后	150 小时后
实施例 1	B-1 ²⁾	0.2	C-1 ⁵⁾	0.2	79	80	83	71
实施例 2	B-1 ²⁾	0.4	C-1 ⁵⁾	0.4	77	79	80	73
实施例 3	B-2 ³⁾	0.2	C-1 ⁵⁾	0.2	79	71	63	58
实施例 4	B-1 ²⁾	0.2	C-2 ⁶⁾	0.2	87	76	69	62
实施例 5	B-1 ²⁾	0.2	C-3 ⁷⁾	0.2	78	76	80	65
实施例 6	B-3 ⁴⁾	0.2	C-1 ⁵⁾	3.0	77	75	72	71
实施例 7	B-3 ⁴⁾	3.0	C-1 ⁵⁾	0.2	80	79	77	72
比较例 1	—	—	—	—	78	42	24	20
比较例 2	B-1 ²⁾	0.2	—	—	77	72	35	25
比较例 3	—	—	C-1 ⁵⁾	0.2	79	48	40	35
比较例 4	D-1 ⁸⁾	0.2	C-1 ⁵⁾	0.2	78	76	49	32
比较例 5	B-1 ²⁾	0.2	E-1 ⁹⁾	0.2	78	74	30	22
比较例 6	B-1 ²⁾	0.2	E-2 ¹⁰⁾	0.2	78	72	33	27

[0090] [注]

[0091] 1) 芳香族仲胺化合物(B)和有机硫化物(C)等添加剂的添加量以100质量份聚酰胺1为基准。

[0092] 2) B-1 : N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺

[0093] 3) B-2 : 4, 4' - 双 (α , α - 二甲基苄基) 二苯胺

[0094] 4) B-3 : N, N' - 二 (2- 萘基) 对苯二胺

[0095] 5) C-1 : 季戊四醇四 (3- 月桂基硫代丙酸酯)

[0096] 6) C-2 : 3, 3' - 硫代二丙酸二肉豆蔻基酯

[0097] 7) C-3 : 2- 巯基甲基苯并咪唑

[0098] 8) D-1 : N, N' - 己烷 -1, 6- 二基双 [3- (3, 5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰胺)]
(Ciba Japan K. K. 制, Irganox 1098)

[0099] 9)E-1 :N, N' - 己烷 -1,6- 二基双 [3-(3,5- 二 - 叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰胺)]

[0100] 10)E-2 :双 (2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯基) 季戊四醇 - 二磷酸酯 (旭电化 (株) 制, 商品名 :Mark PEP-36)

[0101] 由表 1 可知, 与各比较例中热处理后拉伸强度大幅降低相对地, 各实施例中基本维持了初期的拉伸强度, 耐热老化性优异。