



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1878665 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580001221. X

代理人 顾晋伟 刘继富

(22) 申请日 2005.01.31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 7/10 (2006.01)

04002353.3 2004.02.03 EP

B32B 7/04 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006.04.25

WO 02090421 A, 2002.11.14, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 张凯

PCT/EP2005/050392 2005.01.31

(87) PCT申请的公布数据

W02005/075190 EN 2005.08.18

(73) 专利权人 EMS- 化学公开股份有限公司

地址 瑞士埃姆斯

(72) 发明人 弗里德里希·泽韦林·比勒

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

权利要求书 5 页 说明书 23 页 附图 4 页

(54) 发明名称

透明或半透明可染色塑料模塑料的模制品的材料复合物

(57) 摘要

本发明涉及至少一种透明或半透明可染色塑料模塑料的模制品的材料复合物,所述模制品结合至少一个透明或半透明表面层和/或结合至装饰膜、功能膜或涂层或橡胶或其它塑料,其中用于制造所述模制品、所述表面层或所述其它塑料的所述塑料模塑料含有各自相对于所述模塑料的总重量0.01-5.0重量%、优选0.01-2.0重量%的至少一种润滑剂,该润滑剂选自脱水山梨糖醇酯、癸二酸酯、十二烷二酸酯、二十二烷酸酯、甘油、乙二醇、二甘醇、硬脂酰胺、硬脂酸十八酯、亚乙基双硬脂酰胺(ethylenebissteroylamide)、辛基吡咯烷酮,并选自非极性石蜡油和二十四烷,并且其中实现对所述其它塑料层和/或片或涂层或橡胶或其它塑料的永久粘附性。

1. 至少一种透明或半透明可染色聚酰胺模塑料的模制品的材料复合物,所述模制品结合至至少一个透明或半透明表面层和 / 或结合至装饰膜、功能膜或涂层或橡胶或其它塑料,其特征在于,用于制造所述模制品的所述聚酰胺模塑料,或用于制造所述表面层或所述其它塑料的塑料模塑料含有各自相对于所述模塑料的总重量 0.01-5.0 重量%的至少一种润滑剂,该润滑剂选自脱水山梨糖醇酯、癸二酸酯、十二烷二酸酯、二十二烷酸酯、甘油、乙二醇、二甘醇、硬脂酰胺、硬脂酸十八酯、亚乙基双硬脂酰胺、辛基吡咯烷酮,并选自非极性石蜡油和二十四烷,并且其特征在于实现对所述其它塑料层和 / 或膜或涂层或橡胶或其它塑料的永久粘附性。

2. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中用于制造所述模制品、所述表面层或所述其它塑料的所述模塑料含有 0.01-2.0 重量%的所述至少一种润滑剂。

3. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中所述润滑剂包含至少一种具有二十四烷基本结构的烃和低分子量石蜡。

4. 根据权利要求 3 的材料复合物,其中所用的所述二十四烷是 2,6,10,15,19,23-六亚甲基二十四烷和 / 或其异构体。

5. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中用于制造所述透明表面层和 / 或所述其它塑料的所述塑料模塑料由聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、二甘醇二烯丙基碳酸酯 (CR39)、聚苯乙烯、聚对苯二酸乙二醇酯、聚对苯二酸丁二醇酯、PEN 及其共聚物、聚酰胺、共聚酰胺、聚醚砜、聚(芳基)醚酮、聚酰亚胺、聚氨酯、聚缩醛、聚酰胺酰亚胺、聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚甲醛、丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯聚合物或其混合物制成。

6. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中在所述聚酰胺模塑料聚合或缩聚期间加入所述至少一种润滑剂,作为母料混合或施加到由所述塑料模塑料制得的颗粒上和 / 或用于分散有色颜料。

7. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中用于制造所述模制品和 / 或用于制造所述透明或半透明表面层的所述透明或半透明可染色模塑料是由内酰胺、 ω -氨基酸和 / 或包含适量二胺的二羧酸组成的聚酰胺模塑料,各单体结构衍生自可包含其它取代基或支链的脂肪族、脂环族或芳香族基团。

8. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中所述模制品可通过注射模塑法或注射压缩模塑法、注射吹塑法、注射拉伸吹塑法或挤出方法、膜层压方法或特殊的注射模塑方法来制造。

9. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中所述材料复合物通过模内标签、模内装饰、模内膜装饰、复合注射模塑、层压、蒸气涂布、印刷、胶粘剂粘合、染色或涂覆和密封来改进,并与其它部件永久结合。

10. 根据权利要求 9 的材料复合物,其中从溶液中将硬涂层或可染色硬涂层与或不与底涂层一起附着至模制品上,并将其固化,所述模制品通过热塑性成型方法或通过反应性浇铸料的成型方法制造。

11. 根据权利要求 10 的材料复合物,其中所述反应性浇铸料是聚氨酯浇铸料。

12. 根据权利要求 9 或 10 的材料复合物,其中利用蒸气涂覆方法对这些模制品施加层,其中利用通过或不通过等离子体处理形成的金属蒸发来制造硅硬涂层或罩层。

13. 根据权利要求 9 的材料复合物,其中所述材料复合物用于光学部件,用于有或没有集成显示器的便携式电话机以及 CD、DVD 的外壳、LED、光学波导管、光耦合器、光放大器、分

配器用镜片以及灯用激光导向工具用玻璃、多层膜、复合容器和各种透明复合物。

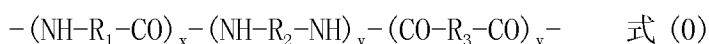
14. 根据权利要求 13 的材料复合物,其中所述光学部件选自眼镜用眼科镜片或太阳镜片、放大镜镜片、镜片系统、显微镜、照相机、移动电话显示屏、照相机镜头、测量仪器、表面玻璃或表壳。

15. 根据权利要求 9 的材料复合物,其中施加的所述涂层包含着色剂和 / 或抗反射涂层和 / 或 UV 防护和 / 或光致变色和 / 或热致变色和 / 或防雾和 / 或防水和 / 或耐刮擦功能组分。

16. 根据权利要求 1 的材料复合物,其中所述其它塑料由含有润滑剂的透明塑料制成并且连接或结合至装饰膜、功能膜或涂层或橡胶或其它塑料。

17. 根据权利要求 16 的材料复合物,其中所述功能膜选自极化板、硬涂层膜、滤膜。

18. 根据前述权利要求 1-5 中任一项的材料复合物,其中所述模塑料的所述聚酰胺由下列式 (0) 的链所代表:



其中, x, y 代表 0-100mol%, 基团 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 可相同或不同并由具有 2-18 个 (CH_2) 单元的线型脂肪族或支化链或由具有环脂核、二烷基环脂核、烷基化环脂核、邻、间、对位芳香核、邻、间、对位二烷基芳香核或其混合物构成,其中所述芳香核或环脂核可以是单核或多核并可以直接或间接或通过线型或支化烷基基团结合。

19. 根据权利要求 18 的材料复合物,其中用于所述聚酰胺模塑料的所述聚酰胺组合物由一种或多种式 (0) 的所述聚酰胺组分和一种或多种半结晶聚酰胺、共聚酰胺或嵌段共聚酰胺组分所组成。

20. 根据权利要求 18 的材料复合物,其中用于所述聚酰胺模塑料的所述聚酰胺组合物由一种或多种式 (0) 的所述聚酰胺组分和一种或多种选自下列物质的组分所组成:冲击强度改进剂,以及异质聚合物或依赖于温度或不受照射光波长影响而改变色调的热致或热致变色添加剂和其它加工助剂,或增强材料或抗阻尼剂。

21. 根据权利要求 18 的材料复合物,其中所述模塑料的所述聚酰胺由以下组分组成:

A. 100mol% 的 10-70% 含少于 50 重量%反式,反式-异构体的 PACM[双-(4-氨基环己基)甲烷]和 90-30mol% MACM[双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷]的二胺混合物,其中 0-10mol% 的二胺混合物可由具有 6-12 个 C 原子的其它脂肪族二胺、环脂二胺、烷基取代环脂二胺、支化脂肪族二胺或具有 3-12 个氨基基团的多元胺或其混合物根据需要而替换;和

B. 100mol% 的具有 8-14 个 C 原子的长链脂肪族二羧酸或这些二羧酸的混合物,其中 0-100mol% 的这些二羧酸可由具有 8-16 个 C 原子的其它芳族或环脂二羧酸替代

其中 0-100mol% 的其它长链脂肪族二胺和 0-100mol% 的其它长链脂肪族二羧酸可任选作为 0-20mol% 的具有 6-12 个 C 原子的 ω -氨基酸或具有 6-12 个 C 原子的内酰胺加入。

22. 根据权利要求 21 的材料复合物,其中所述聚酰胺由以下组分组成:

A. 100 摩尔%的含少于 50 重量%反式,反式异构体的 30-70 摩尔% PACM[双-(4-氨基-环己基)甲烷]和 70-30 摩尔% MACM[双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷]的二胺混合物;和

B. 100mol% 的十二烷基二酸 (DDA) 或癸二酸 (SA) 或壬二酸 (AA) 或其混合物。

23. 根据权利要求 21 的材料复合物,其中所述聚酰胺由以下组分组成:

A. 100 摩尔%含少于 50 重量%反式,反式异构体的 40-70 摩尔% PACM[双-(4-氨基-环己基)甲烷]和 60-30 摩尔% MACM[双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷]的二胺混合物;和

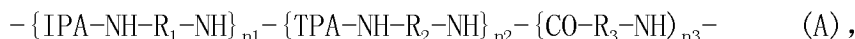
B. 100mol%的十二烷基二酸。

24. 根据权利要求 21 的材料复合物,其中所述聚酰胺由以下组分组成:

A. 100 摩尔%的含少于 50 重量%反式,反式异构体的 50-70 摩尔% PACM[双-(4-氨基-环己基)甲烷]和 50-30 摩尔% MACM[双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷]的二胺混合物;和

B. 100mol%的十二烷基二酸。

25. 根据权利要求 1-5 中任一项的材料复合物,其中所述模塑料的所述聚酰胺是基于共聚酰胺的聚酰胺,所述聚酰胺具有绝对多重量百分数的具有芳香核的二胺和二羧酸,其由式 (A) 表示的下列链表征:



其中,

$n_1 = 40-100$ 重量%,

$n_2 = 60-0$ 重量%,

$n_3 = 0-30$ 重量%,其中 n_1 、 n_2 和 n_3 的重量百分数之和为 100 重量%,其中含有核 R_1 、 R_2 的二胺可以相同或不同,并由含量相对于 100mol%二胺为至少 30mol%的对-亚二甲苯基或间-亚二甲苯基单元组成并由具有 2-12 个 (CH_2) 单元的线型脂肪族或支化链或由具有环脂核的链组成,其单独或作为混合物使用,其中 100mol%的所述二羧酸由至少 40mol%的间苯二酸 (IPA) 和至少 40mol%的对苯二酸 (TPA) 组成,所述间苯二酸和对苯二酸的总和为 100mol%,其中所述 TPA 可全部或部分由萘二羧酸替代,其中至多 30 重量%的所述模塑料的所述共聚酰胺可由氨基酸或具有由 5-11 个 (CH_2) 链组成的 R_3 核的内酰胺替代。

26. 根据权利要求 25 的材料复合物,其中所述共聚酰胺包含式 (B) 的组合物:



其中

各组分具有以下摩尔百分数:

间亚二甲苯基二胺 (MXD):20-100 摩尔%,

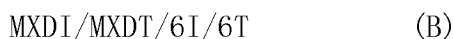
六亚甲基二胺 (6):80-0 摩尔%,

间苯二酸 (I):50-100 摩尔%,和

对苯二酸 (T):50-100 摩尔%,

均相对于 100 摩尔%的二胺和 100 摩尔%的二羧酸,其中间亚二甲苯基二胺可全部或部分被对亚二甲苯基二胺所替代,其中对苯二酸可全部或部分被萘二羧酸所替代,其中可使用萘二羧酸的对称或不对称异构体或其混合物。

27. 根据权利要求 26 的材料复合物,其中所述共聚酰胺包含式 (B) 的组合物:



其中

各组分具有以下摩尔百分数:

间亚二甲苯基二胺 (MXD) :20-80 摩尔%,
 六亚甲基二胺 (6) :80-20 摩尔%,
 间苯二酸 (I) :60-80 摩尔%, 和
 对苯二酸 (T) :40-20 摩尔%,
 均相对于 100 摩尔%的二胺和 100 摩尔%的二羧酸。

28. 根据权利要求 26 的材料复合物,其中所述共聚酰胺包含式 (C) 的组合物:

6I/6T/6NDC (C)

其中,

各组分具有以下摩尔百分数:

具有对称或不对称取代位置的萘二羧酸 (NDC) 或其混合物 :20-80 摩尔%,

间苯二酸 (I) :80-20 摩尔%,

对苯二酸 (T) :40-0 摩尔%, 和

六亚甲基二胺 (6) :100 摩尔%,其中六亚甲基二胺可全部或部分被乙二胺、三甲基六亚甲基二胺或具有 8-12 个 CH₂ 基团的线型二胺、或环脂族二胺所替代,均相对于 100 摩尔%的二胺和 100 摩尔%的二羧酸。

29. 根据权利要求 1-5 中任一项的材料复合物,其中所述聚酰胺模塑料的所述聚酰胺是由以下物质组成的聚酰胺共混物:

具有式 (I) 组成的聚酰胺;和

至少一种具有式 (II) 组成的半结晶聚酰胺,其中所述聚酰胺 (I) 与所述聚酰胺 (II) 组分的用量比为 99 : 1-1 : 99,使得总和等于 100 份,其中所述聚酰胺 (I) 具有以下单体组成或由下式 (Ia) 和 (Ib) 的链代表:



其中,

X = 异亚苯基、对亚苯基、4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、萘基、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基,

X₁ = 异亚苯基、对亚苯基、2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、萘基、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基,

Y = (CH₂) :2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基、双-(环己基) 甲烷、双-(环己基) 乙烷、双-(环己基) 丙烷,

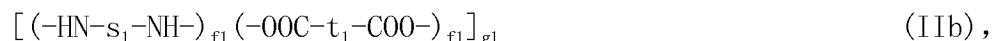
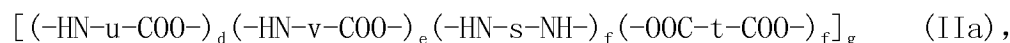
Y₁ = (CH₂) :2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基、双-(环己基) 甲烷、双-(环己基) 乙烷、双-(环己基) 丙烷,

Z = (CH₂) :4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基,

Z₁ = (CH₂) :4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基, 和

a = 0-50mol%, b = 0-100mol%, a₁ = 0-50mol%, b₁ = 0-100mol%, a+a₁+b+b₁ 的和为

100mol%， $c+c_1$ 的和为 100 重量%；其中所述半结晶聚酰胺 (II) 由式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 的链代表：



其中

$u = (\text{CH}_2)$:4-12 个 (CH_2) 单元, $v = (\text{CH}_2)$:4-12 个 (CH_2) 单元,

$s, s_1 = (\text{CH}_2)$:2-12 个 (CH_2) 单元、间-亚二甲苯基、对-亚二甲苯基,

$t, t_1 = (\text{CH}_2)$:2-12 个 (CH_2) 单元、异-亚苯基、对-亚苯基,

$f = 0-50\text{mol}\%$, $d = 0-100\text{mol}\%$,

$f_1 = 0-50\text{mol}\%$, $e = 0-100\text{mol}\%$,

其中 $f+f_1+d+e$ 的和为 100mol% 和

$g+g_1$ 的和为 100 重量%；和

相对于 100 重量份所述式 (Ia)/(Ib)、(IIa)/(IIb) 的聚酰胺为至少 0.01-2.0 重量份的式 (III) 的磷化合物, 其可以纯态或作为水溶液使用：



其中

$X = \text{H}, -\text{OR}'', 2\text{-吡啶基}, -\text{NH}_2, -\text{NHR}', -\text{NR}'\text{R}''$, 其中 X 可以结合至 (R') 或可以直接结合至 P,

$\text{R}' = (\text{CH}_2)_{n_1}$, 线型或支化,

$\text{R}'' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{H}, (\text{CH}_2)_{n_2}$, 线型或支化, 和

$n = 0-5$ 的整数 ; $l = 0, 1, 1.5, 2, 2.5$; $m = 0-3$ 的整数 ; $n_1 = 1-12$ 的整数, $n_2 = 1-12$; 和 / 或

相对于 100 重量份所述式 (Ia)/(Ib)、(IIa)/(IIb) 的聚酰胺为 0.01-15 重量份的式 (IV) 的环状磷酸酯化合物, 其可以纯态或作为水溶液使用：



其中,

$n = 3, 4, 5, 6$, 交替的 $-\text{P}-\text{O}-$ 杂环在环内具有 3, 4, 5, 6 个 $(\text{P}-\text{O})$ 单元,

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{异丁基}, 2, 2, 6, 6\text{-四甲基-4-哌啶基}$ 。

30. 根据权利要求 29 的材料复合物, 其中所述聚酰胺 (I) 组分和所述聚酰胺 (II) 组分以 10 : 90 至 90 : 10 的比使用。

透明或半透明可染色塑料模塑料的模制品的材料复合物

技术领域

[0001] 本发明涉及专利权利要求书中列出的主题。更具体而言,本发明因此涉及至少一种透明或半透明可染色塑料模塑料的模制品的材料复合物,其中模制品结合至至少一个透明或半透明表面层和/或结合至装饰膜、功能膜或涂层或橡胶或其它塑料。所用的塑料模塑料表现出目前仅可由 PMMA、聚碳酸酯(PC) 或可固化浇铸材料达到的品质。用于根据本发明材料的塑料模塑料具体是聚酰胺模塑料。其含有不损害与其它部件的粘附性的润滑剂。根据本发明的材料复合物可用于光学部件,如眼镜用眼科镜片或太阳镜片、放大镜片、镜片系统、显微镜、照相机、移动电话显示屏、照相机镜头、测量仪器、表面玻璃或表壳、用于有或没有集成显示器的便携式电话机或各种设备以及 CD、DVD 的外壳、LED、光学波导管、光耦合器、光放大器、分配器用镜片以及灯用和激光导向工具用玻璃、多层膜、复合容器和各种透明复合物。

背景技术

[0002] 由于塑料的特殊性质如低重量、良好的耐化学性和高机械稳定性,塑料作为材料、尤其是在材料复合物中具有越来越高的重要性。此外,通过注射模塑、浇铸、吹塑、挤出等成型的热塑性塑料优异的可加工性允许制造任何几何形状的塑料制品和塑料模制品,甚至很容易制造具有高精度的复杂工件或材料复合物。

[0003] 透明或半透明热塑性塑料可用于大量应用领域,如汽车侧窗、汽车前灯漫射体、汽车天窗、飞机和旅行大篷车的窗玻璃、建筑物的玻璃窗、露台和温室的屋面、照明广告系统的遮盖物、安全窗、具有特定装饰效果的商品、矫正镜片和太阳镜片、护目镜、光学设备和投影系统的透明部件、用于监视器和电视屏幕的对比玻璃、光纤或光电池。然而,在很多情况下,不能替代玻璃和其它材料,这是由于塑料固有的缺陷造成的。

[0004] 但是,目前透明塑料模塑料,尤其是透明聚酰胺模塑料越来越多地用于迄今为止尚为高纯度玻璃或 PMMA、PC 或可固化浇铸材料所占据的领域中。该模塑料不能含有任何肉眼可见的颗粒或污染物,也不能在任何加工步骤中产生任何颗粒或污染物,因而由其制造的模制品具有理想的纯度和以团块形式或在浸渍浴中的可染色性。例如,在必须最后涂覆硬涂层以防划伤的光学镜片领域,必须满足对粘附性的特殊要求。在很多应用中,模制品的基体必须改进成为复合材料,并且通过模内标签、模内装饰、模内膜装饰、复合材料注射模塑、层压、蒸气涂布、印刷、胶粘剂粘合、染色或涂布和密封来与其它部件永久结合。在这种情况下,尤其是含硅氧烷的或液体的添加剂尤为不利。

[0005] 材料复合物包含例如透明塑料部件,其连接或结合至装饰膜、功能膜如偏振膜、硬涂层(hard-coat)膜、过滤膜、或涂层或橡胶或其它塑料。

[0006] 优选应用是光学部件,如眼镜用眼科镜片或太阳镜片、镜片系统、显微镜、照相机、移动电话显示屏、照相机镜头、测量仪器、表面玻璃或表壳、用于有或没有集成显示器的便携式电话机或各种设备以及 CD、DVD 的外壳、LED、光学波导管、光耦合器、光放大器、分配器用镜片以及灯用和激光导向工具用玻璃、多层膜、复合容器和各种透明复合物也需要这种

品质,并且多数情况下用必须是粘附非常好的部件进行改进。

[0007] 除了模制品的理想质量之外,必须满足对于双折射、不受应力、涂层粘附、粘接、耐化学性、韧性、交变弯曲强度、爆破强度、耐高温性和耐气候性的严格要求。

[0008] 对于例如饮用水压力系统中、水表中、瓶中的过滤杯、中空部件、压力容器、流量计、眼镜、机器部件、水平指示器、设备窗和防弹或抗压玻璃窗而言,需要这些特性。

[0009] 在一个产品中集成这些特性最多的理想材料是透明聚酰胺。

[0010] 近年来,由透明聚酰胺制造的模制品在颜色和透明性上得到改进,达到 PMMA 或 PC 模塑料制模制品的质量水平。由于纯度和不含杂质强烈依赖于加工方法,因此,目前为止已经可以仅以较高的废品率来采用透明聚酰胺制造用于镜片、光学数据存储介质或光学波导管的高纯度 PMMA 或 PC 模制品。添加剂的选择实质上受到随后所要制造的复合材料的限制。

[0011] 如果例如待制造的镜片含有 UV 防护用添加剂和有色颜料或其它添加剂和助剂,则透明模制品的纯度还受到不利影响。

[0012] 在注塑机的螺杆和筒壁上或卸料能力不足的模具内的沉积对模制品的纯度和质量具有不利影响并且需要更加费力的清洁。

[0013] 因此,对于开发允许待制造模制品具有理想的纯度和质量、允许精确复制模具轮廓的透明塑料模塑料已经存在长期的需求,同时要求保持上述优点,尤其是保持对改进组件或表面层的优异粘附性以制造稳定的材料复合物。此外,将改善成型过程中熔体的流变性质,使得低注射压力下大流动长度成为可能。

[0014] 满足上述要求的重要前提是防止在螺杆上、料筒上、口模上和模具内存在沉积,以有效延长生产期间的清洁间隔时间和保持低废品率。

[0015] 加工步骤要求在熔融设备的料筒中具有极其恒定的流变性质、加料时间的微小变化和出色的熔融行为。

[0016] 流变性质的改善通常通过设定较低的聚合物粘度而实现。其缺点在于损失机械性能如韧性、爆破强度或交变弯曲强度。此外,例如在用于制造 CD 的 PC 模塑料中同样降低例如耐化学性如耐在乙醇或丙酮中的应力开裂。

[0017] 如果将无定形聚合物的玻璃化转变温度调节至较低温度,例如在 PMMA 的情况下调节至 90–100°C,则达到类似效果。在这种情况下,出现较低的热挠曲温度的缺点,这使得通常在 100–130°C 下进行固化的保护层(如镜片用硬涂层)不能固化。

[0018] 另一方法是使用润滑剂如脂肪酸或金属皂,例如硬脂酸或棕榈酸、油酸、褐煤酸或其钙、镁或锌盐(DE 10046772A1),其改善例如 ABS 的加工行为和冲击强度。EP-A-0006521 中指出硅油的不利影响。这些润滑剂可基本改善透明聚酰胺的加工行为、添加剂分布和流变性质,但它们没有充分避免在螺杆上或注射模具内形成沉积,并且它们尤其对涂层粘附或复合材料注射成型部件中的粘附有不利影响。

[0019] DE 19926622A1 公开了在 ABS/ 橡胶材料中石蜡油结合其它润滑剂的用途,其对于流变性质和冲击强度有利。但是并未对减少沉积的形成和改善透明模制品的纯度进行详细说明。

[0020] 石蜡油通常用于制备红磷,用于例如生产阻燃聚酰胺模塑料(W098/27153, EP-A-1024167)或在弹性体模塑料中作为软化剂(DE-A-19645727)。但是这些产品没有表现出任何透明性。

[0021] WO02/090421A 公开了基于含具有芳香核的二胺和二羧酸的共聚酰胺的热塑性聚酰胺模塑料,其表现出 > 1.60 的高折射率和低于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度。此外,实现低双折射和高硬度和耐刮擦性。采用改进方法在传统高压容器中进行制造。通过热塑性加工来进行根据本发明的模塑料的成型。与已知材料如 PMMA 或 PC 相比,在一个产品中实现光学相关性质如高的折射率、硬度和热挠曲温度。除了在光学应用方面有利的特性组合之外,由根据本发明的模塑料制造的模制品具有对于聚酰胺而言已知的优异耐化学性。例如对于光学镜片,期望极低的双折射以避免形成彩色光环或畸变。

[0022] JP 58033429A, 引用其摘要,公开了制造由可辐射固化的基材如可涂布反应性固化树脂如聚苯乙烯的 PVC 制得的塑料镜片。

[0023] WO 01/36524A 公开了表现出改善的可加工性同时所制造的模制品保持极好的机械性能的聚碳酸酯组合物。该聚碳酸酯组合物包含有效量的结构 I、II 和 / 或 III 的润滑剂,结构 I 是乙二醇与具有 29-39 个 C 原子的单羧酸混合物的二酯。结构 II 是甘油与具有 29-39 个 C 原子的单羧酸混合物的三酯。结构 III 是季戊四醇与具有 16-18 个 C 原子的单羧酸混合物的四酯。以 D3 的实施例 1-7 中相同的方式,用这些聚碳酸酯组合物制造镜片并在其两面涂布聚硅氧烷基硬涂层。

[0024] EP-A-1092747A 公开了用于有机聚合物的添加剂组合物和该组合物或该组合物中单一组分作为用于几种透明聚合物如共聚酰胺、苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、透明 ABS 等的润滑剂用途。该润滑剂用途的目的是能够生产不受光学和机械性质限制的透明聚合物。该聚合物组合物也可以进一步加工并且也适合用于涂层。

[0025] 在 JP-A-50109247 中,公开了聚碳酸酯 /ABS 共混物(丙烯腈 /EP 橡胶 / 苯乙烯共混物),其含有 0.1-10 重量%的石蜡油以改善低温韧性。没有详细说明对透明模制品的纯度和沉积形成的影响。

[0026] EP 1092747B1 公开了隔离材料且用途为润滑的添加剂组合物和含有基于选自六甲基二十四烷及其异构体的饱和烃与至少一种分子量大于 $500000\text{g}/\text{mol}$ 的聚硅氧烷组合的有机聚合物的组合物。该六甲基二十四烷与聚硅氧烷聚合物的添加剂组合物允许将共聚聚酯如 PET、PBT、PEN 及其共聚物、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚缩醛、聚酰胺、共聚酰胺、聚苯醚、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚酮、高强度聚酰胺组合物、透明 ABS、苯乙烯树脂、甲基丙烯酸酯和聚酰亚胺加工成为不在螺杆上或模具内产生沉积的模制品。在 EP 1092747B1 的一些实施例中,将 0.1 重量%的六甲基二十四烷和 0.1 重量%的聚硅氧烷聚合物一起用作 HDPE 挤出中的添加剂组合物。在其它实例中,PMMA 共聚物、PET 以及苯乙烯共聚物与所述添加剂一起被加工。

[0027] 根据 EP 1092747B1 的这些优点是否足以由适用于镜片、CD、DVD、移动电话设备显示器、照相机镜头或光学波导管领域的所限定的透明模塑料来制造要求极高的透明模制品并未在 EP 1092747B1 中详细公开或并非可由其中所列举的实施例所显而易见。此外,EP 1092747B1 对于在模制品中是否还残留有尺寸大于 $35\ \mu\text{m}$ 的光学干扰颗粒并没有提出建议也未下断言。此外,例如没有详细说明镜片生产的清洁周期。对于在改进的模制品或片材中与其它材料的重要粘附性,本领域技术人员从 EP 1092747B1 中更加预料对于流动的、润滑的、剥落的和液化的添加剂的缺点。

发明内容

[0028] 因此本发明的目的是提供透明或具有透明表面层等的半透明塑料模塑料的模制品的材料复合物,其表现出迄今为止仅可由高纯度 PMMA 或聚碳酸酯材料达到的理想纯度和质量,并且其中精确复制模具轮廓,同时保持上述有利性质,尤其是保持对改进组件或表面层的优异粘附性以制造稳定的材料复合物。此外,成型过程中熔体的流变性质将得以改善,使得低注射压力下大流动长度变得可能。

附图说明

[0029] 图 1-7 示出使用根据本发明的润滑剂(十二烷二酸)的效果。

[0030] 图 1 示出以 BYK-Gardner 雾度计测量镜片(2mm)的透光度,其中所述镜片材料根据对比实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4 和实施例 5(混合具有 4% GrilamidTR MB XE3805 的 MACM12 型聚酰胺材料+UV400+润滑剂(十二烷二酸))而得到。具体是在图 1 中测量雾度。

[0031] 图 2 同样示出对根据对比实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4 和实施例 5 得到的镜片的透光度测量。利用 BYK-Gardner 雾度计测量镜片性质(清晰度)。

[0032] 图 3 再次示出根据对比实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4 和实施例 5 的材料透明度。

[0033] 图 4 示出利用 BYK-Gardner 雾度计测量的得自本发明的对比实施例 6、实施例 7、实施例 8 和实施例 9 的组合物的镜片性质(2mm)(雾度)。

[0034] 图 5 示出利用 BYK-Gardner 雾度计测量的得自根据本发明的对比实施例 6、实施例 7、实施例 8 和实施例 9 的材料镜片性质(2mm)(清晰度)。

[0035] 图 6 示出得自根据本发明的对比实施例 6、实施例 7、实施例 8 和实施例 9 的材料镜片透明度。

[0036] 图 7 示出精确一致的对比实施例 14 和实施例 15 的镜片的透光曲线。镜片(2mm)材料根据本发明的实施例 15 和对比实施例 14 得到。

具体实施方式

[0037] 上述目的通过至少一种透明或半透明可染色塑料模塑料的模制品的材料复合物而解决,该模制品结合至至少一个透明或半透明表面层和/或结合至装饰面、功能膜或涂层或橡胶或其它塑料,其特征在于,用于制造所述模制品、所述表面层或所述其它塑料的所述塑料模塑料含有各自相对于模塑料的总重量 0.01-5.0 重量%、优选 0.01-2.0 重量%的至少一种润滑剂,该润滑剂选自脱水山梨糖醇酯、癸二酸酯、十二烷二酸酯、二十二烷酸酯、甘油、乙二醇、二甘醇、硬脂酰胺、硬脂酸十八酯、亚乙基双硬脂酰胺(ethylene bissteroyl amide)、辛基吡咯烷酮,并选自非极性石蜡油和二十四烷,和其特征在于实现对所述其它塑料层和/或膜或涂层或其它塑料的永久粘附性(参见权利要求 1)。

[0038] 用于塑料模塑料中制造根据本发明的模制品或材料复合物的优选聚酰胺材料由下列式 (0) 的链结构所限定:

[0039] $-(NH-R_1-CO)_x-(NH-R_2-NH)_y-(CO-R_3-CO)_y-$ 式 (0)

[0040] 其中, x、y 代表 0-100mol%, 基团 R_1 、 R_2 、 R_3 可相同或不同并由具有 2-18 个 (CH_2)

单元的线型脂肪族或支化链或由具有环脂核、二烷基环脂核、烷基化环脂核、邻、间、对位芳香核、邻、间、对位二烷基芳香核或其混合物构成，其中所述芳香核或环脂核可以是单核或多核并可以直接或间接或通过线型或支化烷基基团连接（参见权利要求 14）。

[0041] 根据本发明的其它优选聚酰胺材料具有以下组成：

[0042] A. 100mol % 的 10-70mol % 含少于 50 重量 % 的反式，反式 - 异构体的 PACM[双 - (4- 氨基环己基) 甲烷] 和 90-30mol % MACM[双 - (4- 氨基 -3- 甲基 - 环己基) 甲烷] 的二胺混合物，其中 0-10mol % 的二胺混合物可由具有 6-12 个 C 原子的其它脂肪族二胺、环脂二胺、烷基取代环脂二胺、支化脂肪族二胺或具有 3-12 个氨基基团的多元胺或其混合物根据需要而替换；和

[0043] B. 100mol % 的具有 8-14 个 C 原子的长链脂肪族二羧酸或这些二羧酸的混合物，其中 0-10mol % 的这些二羧酸可由具有 8-16 个 C 原子的其它芳族或环脂二羧酸替换，所述其它芳族或环脂二羧酸具体选自间苯二酸、对苯二酸、萘二羧酸、环己二羧酸或其混合物，

[0044] 其中 0-100mol % 的其它长链脂肪族二胺和 0-100mol % 的其它长链脂肪族二羧酸可任选地作为 0-20mol % 的具有 6-12 个 C 原子的 ω - 氨基酸或具有 6-12 个 C 原子的内酰胺加入（参见权利要求 17）。

[0045] 在根据本发明的优选实施方案中，所述模塑料的所述聚酰胺是基于共聚酰胺的聚酰胺，所述共聚酰胺具体具有大于 1.59 的折光率 n_D^{20} ，尤其优选大于 1.6，所述聚酰胺具有绝对多的重量百分数的含芳香核的二胺和二羧酸，其链特征由式 (A) 表示：

[0046] $-\{IPA-NH-R_1-NH\}_{n_1}-\{TPA-NH-R_2-NH\}_{n_2}-\{CO-R_3-NH\}_{n_3}-(A)$ ，

[0047] 其中

[0048] $n_1 = 40-100$ 重量%，

[0049] $n_2 = 60-0$ 重量%，

[0050] $n_3 = 0-30$ 重量%，其中 n_1 、 n_2 和 n_3 的重量百分数之和为 100 重量%，

[0051] 其中含有核 R_1 、 R_2 的二胺可以相同或不同，并由含量相对于 100mol % 二胺为至少 30mol % 的对 - 亚二甲苯基或间 - 亚二甲苯基单元组成并由具有 2-12 个 (CH_2) 单元的线型脂肪族或支化链或由具有环脂核的链组成，其单独或作为混合物使用，其中 100mol % 的所述二羧酸由至少 40mol % 的间苯二酸 (IPA) 和对苯二酸 (TPA) 组成，所述间苯二酸和对苯二酸的总和为 100mol %，其中所述二羧酸可全部或部分由萘二羧酸替代，其中至多 30 重量 % 的所述模塑料的所述共聚酰胺可由氨基酸或具有由 5-11 个 (CH_2) 链组成的 R_3 核的内酰胺替代（参见权利要求 21）。

[0052] 在本发明的另一实施方案中，所述聚酰胺模塑料的所述聚酰胺是聚合物共混物，由以下组分构成：

[0053] 具有式 (I) 组成的聚酰胺；和

[0054] 至少一种具有式 (II) 组成的半结晶聚酰胺，其中所述聚酰胺 (I) 和所述聚酰胺 (II) 的组成比为 99 : 1-1 : 99，优选 10 : 90-90 : 10，使总和等于 100 份，其中所述聚酰胺 (I) 具有以下单体组成或由下式 (Ia) 或 (Ib) 的链表示：

[0055] $\{(-OOC-X-COO)_a-(HN-Y-NH)_b-(OOC-Z-NH)_c\}_n$ (Ia),

[0056] $\{(-OOC-X_1-COO)_{a_1}(HN-Y_1-NH)_{b_1}(OOC-Z_1-NH)_{c_1}\}_{c_1}$ (Ib),

[0057] 其中，

[0058] X = 异亚苯基、对亚苯基、4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、萘基、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基,

[0059] X₁ = 异亚苯基、对亚苯基、2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、萘基、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基,

[0060] Y = (CH₂) : 2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基、双-(环己基) 甲烷、双-(环己基) 乙烷、双-(环己基) 丙烷,

[0061] Y₁ = (CH₂) : 2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基、双-(环己基) 甲烷、双-(环己基) 乙烷、双-(环己基) 丙烷,

[0062] Z = (CH₂) : 4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基)、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基,

[0063] Z₁ = (CH₂) : 4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、降冰片基二甲基、三甲基六亚甲基, 和 a = 0-50mol%, b = 0-100mol%, a₁ = 0-50mol%, b₁ = 0-100mol%, a+a₁+b+b₁ 的和为 100mol%, c+c₁ 的和为 100 重量%; 其中所述半结晶聚酰胺 (II) 由式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 的链表示:

[0064] $[(-\text{BN}-\text{u}-\text{COO}-)_d(-\text{HN}-\text{v}-\text{COO}-)_e(-\text{HN}-\text{s}-\text{NH}-)_f(-\text{OOC}-\text{t}-\text{COO}-)_f]_g$ (IIa),

[0065] $[-\text{HN}-\text{s}_1-\text{NH}-)_{f_1}(-\text{OOC}-\text{t}_1-\text{COO}-)_{f_1}]_{g_1}$ (IIb),

[0066] 其中

[0067] u = (CH₂) : 4-12 个 (CH₂) 单元, v = (CH₂) : 4-12 个 (CH₂) 单元,

[0068] s, s₁ = (CH₂) : 2-12 个 (CH₂) 单元、间-亚二甲苯基、对-亚二甲苯基,

[0069] t, t₁ = (CH₂) : 2-12 个 (CH₂) 单元、异-亚二甲苯基、对-亚二甲苯基,

[0070] f = 0-50mol%, d = 0-100mol%,

[0071] f₁ = 0-50mol%, e = 0-100mol%,

[0072] 其中 f+f₁+d+e 的和为 100mol% 和

[0073] g+g₁ 的和为 100 重量%; 和

[0074] 相对于 100 重量份所述式 (Ia)/(Ib)、(IIa)/(IIb) 的聚酰胺的至少 0.01-2.0 重量份的式 (III) 的磷化合物, 其可以纯态或作为水溶液使用:

[0075] $[X(\text{R}')_n\text{P}(\text{O})_1(\text{OR}')_m]$ (III),

[0076] 其中

[0077] X = H、-OR''、2-吡啶基、-NH₂、-NHR'、-NR' R'', 其中 X 可以结合至 (R') 或可以直接结合至 P,

[0078] R' = (CH₂)_{n1}, 线型或支化,

[0079] R'' = Li、Na、K、H、(CH₂)_{n2}, 线型或支化, 和

[0080] n = 0-5 的整数; l = 0、1、1.5、2、2.5; m = 0-3 的整数; n₁ = 1-12 的整数, n₂ = 1-12; 和 / 或

[0081] 相对于 100 重量份所述式 (Ia)/(Ib)、(IIa)/(IIb) 的聚酰胺的 0.01-15 重量份的式 (IV) 的环状磷酸酯化合物, 其可以纯态或作为水溶液使用:

[0082] $[-(R)PO(O)-]_n$ (IV)

[0083] 其中,

[0084] $n = 3, 4, 5, 6$, 交替的 $-P-O-$ 杂环在环内具有 3, 4, 5, 6 个 (P-O) 单元,

[0085] $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, 异丁基、2, 2, 6, 6- 四甲基 -4- 哌啶基 (参见: 权利要求 25)。

[0086] 其它从属权利要求包括本发明的有利实施方案。

[0087] 令人惊奇的是, 上述目的通过使用选自脱水山梨糖醇酯、癸二酸酯、十二烷二酸酯、二十二烷酸酯、甘油、乙二醇、二甘醇、硬脂酰胺、硬脂酸十八酯、亚乙基双硬脂酰胺、辛基吡咯烷酮的润滑剂而解决, 尤其优选通过选自例如对于与光学镜片上的硬涂层的粘附性没有不利影响的非极性石蜡油的润滑剂而解决。

[0088] 特别适合的透明、无色的石蜡油 (HTNP) 包含 (通过 GC 分析) 含有几种低分子量石蜡的 2, 6, 10, 15, 19, 23- 六甲基二十四烷主成分。Si 含量低于 100ppm。该石蜡油组成是透明液体, 其具有 -40°C 的熔点和 $0.810-0.830\text{g/ml}$ 的密度并且完全不溶于水。在 $-40^\circ\text{C} -240^\circ\text{C}$ (10mmHg) 下为液体的相关产品市场有售。

[0089] 根据本发明, 在挤出或注射模塑过程中, 如果这些润滑剂与或不与颜料一起碾压在颗粒上、作为纯添加剂或以母料形式与原料聚合物混合和 / 或在聚合或缩聚过程中熔融过滤或已经加入到原料聚合物中, 则这些润滑剂产生积极效果。

[0090] 制造根据本发明的材料复合物的模制品和 / 或透明表面层和 / 或其它塑料的塑料模塑料可选自由聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、二甘醇二烯丙基碳酸酯 (CR 39)、聚苯乙烯、聚对苯二酸乙二醇酯、聚对苯二酸丁二醇酯、PEN 及其共聚物、聚酰胺、共聚酰胺、聚醚砜、聚 (芳基) 醚酮、聚酰亚胺、聚氨酯、聚缩醛、聚酰胺酰亚胺、聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚甲醛、丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯聚合物制成的塑料。

[0091] 根据本发明的材料复合物的模制品可通过注射成型法或注射压缩成型法、注射吹塑成型法、注射拉伸吹塑成型法或挤出法或特殊注射成型法而制造。

[0092] 根据本发明的材料复合物尤其通过模内标签、模内装饰、模内膜装饰、复合材料注射成型、层压、蒸气涂布、印刷、胶粘剂粘合、染色或涂覆和密封来改进, 并与其它部件永久结合。

[0093] 根据本发明的材料复合物可涂覆, 并且特别优选进行涂覆, 特别优选将具有或没有底涂层的硬涂层或可染色硬涂层从溶液中附着至模制品上, 所述模制品通过热塑性成型方法或通过用于反应性浇铸料如聚氨酯浇铸料的成型方法制造并使其固化。

[0094] 在优选实施方案中, 使用蒸气涂布方法 (溅射) 对这些模制品或复合物涂覆层, 利用通过或不通过等离子体处理形成的金属蒸发来制造硅硬涂层或罩层。

[0095] 根据本发明的材料复合物用于光学部件, 如用于眼镜的眼科镜片或太阳镜片、放大镜片、镜片系统、显微镜、照相机、移动电话显示屏、照相机镜头、测量仪器、表面玻璃或表壳、用于有或没有集成显示器的便携式电话机或各种设备以及 CD、DVD 的外壳、LED、光学波导管、光耦合器、光放大器、分配器用镜片以及灯用和激光导向工具用玻璃、多层膜、复合容器和各种透明复合物。

[0096] 在优选实施方案中, 用于制造根据本发明的模制品的塑料模塑料是聚酰胺模塑料。该聚酰胺模塑料包含根据下列式 (0) 的透明或半透明聚酰胺。

[0097] 用于聚酰胺模塑料的聚酰胺组合物可由一种或多种式 (0) 的聚酰胺组分 (见上) 和一种或多种半结晶聚酰胺、共聚酰胺或嵌段共聚酰胺组分组成。在这种情况下, 半结晶聚酰胺、共聚酰胺或嵌段共聚酰胺组分可部分或全部由异质聚合物替代, 或者半结晶聚酰胺、共聚酰胺或嵌段共聚酰胺组分可含有其它聚合物, 所述其它聚合物选自冲击强度改进剂如接枝壳 / 核聚合物、冲击强度改进剂如 SBR、SBS、EPS、EPR、SEBS、EMP、EPDM、马来酸酐、接枝聚乙烯、聚丙烯、乙基 - 缩水甘油基甲基丙烯酸酯的三元聚合物, 或选自依赖于温度或不受照射光波长影响而改变色调的热致或热致变色添加剂。该组合物还可包含其它加工助剂或增强材料如玻璃纤维或球或抗阻尼剂。

[0098] 在根据本发明的模塑料中, 尤其优选等折射接枝壳 / 核聚合物和等折射增强材料。

[0099] 合适的透明聚酰胺由内酰胺、氨基酸和 / 或含有适当量二胺的二羧酸组成, 各单体骨架来自于可包含其它取代基或支链的脂肪族、环脂族或芳香族基团。

[0100] 此外, 具有无定形聚酰胺和 / 或无定形共聚酰胺的半结晶聚酰胺和 / 或半结晶共聚酰胺的透明聚酰胺可通过在 200-350°C 温度下在单螺杆或多螺杆挤出机中混合制成聚合物共混物或合金。

[0101] 合适单体组合的透明聚酰胺例如通过公知的缩聚方法在最高 40 巴的高压釜中制造。如果使用具有芳香核的活化二胺, 则采用最大 6 巴的改进方法。任选地, 合成步骤可通过施加真空消除反应水而受到影响。也可以通过两步来进行制造, 例如首先生成预缩聚物, 随后在挤出机中的熔融后缩聚过程中产生所期望的最终粘度。

[0102] 所得聚合物熔体通过公知的连续造粒机或热切断设备而造粒。优选的是, 在造粒之前, 利用目径 5-100 μm 的筛或利用陶瓷或金属烧结材料制成的砂滤器或滤筒, 通过连续或不连续熔体过滤来清洁聚合物熔体。利用干燥气体如空气或氮气或在 1-1000 毫巴的真空下在 60-180°C 温度的干燥器中, 将这些颗粒调节至所需湿度, 即含水量 0.01-0.1%。

[0103] 透明聚酰胺组合物得自式 (0) :



[0105] 其中,

[0106] x, y : 0-100 摩尔%,

[0107] $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: 具有 2-18 个 (CH_2) 单元的线型或支化链; 环脂基; 二烷基环脂基、烷基化环脂基; 邻 / 间 / 对 - 芳基; 邻 / 间 / 对 - 二烷基芳基或其混合物。所述芳基或环脂基可以是单核或多核的, 并且可以直接或通过线型或支化烷基结合。

[0108] 用于透明聚酰胺共混物的组合物得自一种或多种式 (0) 组分和一种或多种半结晶聚酰胺、共聚酰胺或嵌段共聚酰胺组分或其它半结晶塑料如壳 / 核聚合物。

[0109] 优选的没有芳基的透明聚酰胺组合物是具下列组成的模塑料: 100 摩尔%的 0-100 摩尔% PACM [双-(4-氨基-环己基) 甲烷] 和 0-100 摩尔% MACM [双-(4-氨基-3-甲基-环己基) 甲烷] 的二胺混合物, 其中 0-10 摩尔%的二胺混合物可由其它二胺替代, 如具有 6-12 个碳原子的脂肪族二胺、环脂二胺、烷基取代环脂二胺、支链脂肪族二胺或具有 3-12 个氨基基团的多元胺或其混合物, 并且其中 0-100 摩尔%的这些二羧酸或其混合物可由 100 摩尔%的长链脂肪族二羧酸或具有 8-14 个碳原子的这些二羧酸的混合物替代, 其中优选环己二羧酸或其混合物 (参见权利要求 17)。

[0110] 0-10 摩尔%的其它二胺和 0-10 摩尔%的其它二羧酸可任选作为 0-20 摩尔%的氨基酸或内酰胺加入。

[0111] 优选的是,透明模塑料由 100 摩尔%的含少于 50 重量%反式,反式异构体的 30-70 摩尔%双-(4-氨基-环己基)甲烷和 70-30 摩尔%双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷的二胺混合物和 100mol%的十二烷基二酸或癸二酸或壬二酸或其混合物制成。

[0112] 特别优选的是,透明模塑料由 100 摩尔%的含少于 50 重量%反式,反式异构体的 40-70 摩尔%双-(4-氨基-环己基)甲烷和 60-30 摩尔%双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷的二胺混合物和 100mol%的十二烷基二酸制成。

[0113] 特别优选的是,透明模塑料由 100 摩尔%的含少于 50 重量%反式,反式异构体的 50-70 摩尔%双-(4-氨基-环己基)甲烷和 50-30 摩尔%双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷的二胺混合物和 100mol%的十二烷基二酸制成。

[0114] 特别优选的是,透明模塑料由 100 摩尔%的含少于 50 重量%反式,反式异构体的 50-70 摩尔%双-(4-氨基-环己基)甲烷和 50-30 摩尔%双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷的二胺混合物和 100mol%的十二烷基二酸制成,所述双-(4-氨基-环己基)甲烷是商品名 4,4'-二氨基二环己基甲烷(CAS No. 1761-71-3, BASF 制)的 Dicykan 型,所述双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷是商品名 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(CASNo. 6864-37-5, BASF 制)的 Laromin C260 型。

[0115] 为了调节所需相对粘度至 1.65-2.00、优选 1.70-7.95,其中所述相对粘度在 0.5%间-甲酚溶液中测量,可适当过量使用二胺或二羧酸。优选的是利用 0.01-2.0 重量%、优选 0.05-0.5 重量%的一元胺或一元羧酸来调节。

[0116] 合适的调节剂是苯甲酸、乙酸、丙酸、硬脂酰胺或其混合物。特别优选含有氨基或羧基的调节剂,其中所述氨基或羧基含有 HALS(受阻胺光稳定剂)型或叔丁基酚型稳定剂基团如三丙酮二胺或异钛酸-二-三丙酮二胺衍生物。

[0117] 用于加速缩聚反应的合适催化剂是含磷酸,如 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、其盐或有机衍生物,其还导致加工过程中脱色减少,用量为 0.01-0.5 重量%,优选 0.03-0.1 重量%。

[0118] 排料过程中避免发泡的合适的消泡剂是含硅氧烷或硅氧烷衍生物的水乳液,用量为 0.01-1.0 重量%,优选 0.01-0.10 重量%,用作 10%的乳液。

[0119] 缩聚前,可在配方中加入 0.01-0.5 重量%的合适的热或 UV 稳定剂。优选的是,使用高熔点型,尤其优选 Irganox 1098 或 Nylostab-SEED、Tinuvin 770、Tinuvin 320、Tinuvin 326、Tinuvin 327。

[0120] 在公知的高压釜中进行根据本发明的模塑料的制造。首先,在 260-310°C 下进行压缩阶段。随后,在 260-310°C 下进行膨胀。同样在 260-310°C 下排料。接着,将模塑料排出为挤出物,在 5-80°C 水浴中冷却并随后造粒。颗粒在 80°C 下干燥 12 小时至含水量低于 0.06%。

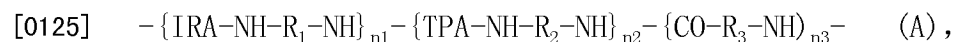
[0121] 干燥加工过程中,颗粒也在循环,添加剂如润滑剂、着色剂、稳定剂等可涂覆或烧结在颗粒上。

[0122] 优选的具有芳基的透明或半透明可染色聚酰胺模塑料含有芳香族二羧酸如单独或作为混合物的间苯二酸、对苯二酸或萘二羧酸,而间苯二酸形成最多的部分。当然,也可以使用相关的酯或其它取代衍生物。萘二羧酸的不同对称或不对称异构体的特定选择使得

结晶行为受到影响。部分芳族二羧酸可被脂肪族二羧酸替代。

[0123] 合适的二胺优选含有芳香核如间二甲苯二胺或对二甲苯二胺,或合适的二胺来自芳族二胺或取代的芳族二胺,并且其可单独或作为混合物使用。较少部分的芳族二胺可被脂肪族或环脂族二胺替代。

[0124] 优选的透明或半透明染色聚酰胺模塑料的折射率大于 1.59、优选大于 1.6,其含有绝对多重量百分数的具有式 (A) 的芳香核的二胺和二羧酸:



[0126] 其中,

[0127] $n_1 = 40-100$ 重量%,

[0128] $n_2 = 60-0$ 重量%,

[0129] $n_3 = 0-30$ 重量%,并且其中 n_1 、 n_2 和 n_3 的重量百分数之和为 100 重量%,其中具有核 R_1 、 R_2 的二胺可以相同或不同并由对亚二甲苯基或间亚二甲苯基单元组成,也可由 2-12 个 (CH_2) 单元的线型脂肪族或支化链或由具有环脂核的链组成,其单独或作为混合物使用(参见权利要求 21)。

[0130] 100 摩尔%的二羧酸由至少 40 摩尔%的间苯二酸 (IPA) 和对苯二酸 (TPA) 组成,二者之和为 100 摩尔%,其中 TPA 可全部或部分被萘二羧酸所替代。

[0131] 最多 30 重量%的模塑料可被具有由 5-11 个 (CH_2) 核组成的 R_3 核的氨基酸或内酰胺所替代。

[0132] 优选式 (B) 的组合物:



[0134] 其中,

[0135] 间亚二甲苯基二胺 (MXD):20-100 摩尔%,

[0136] 六亚甲基二胺 (6):80-0 摩尔%,

[0137] 间苯二酸 (I):50-100 摩尔%,和

[0138] 对苯二酸 (T):50-100 摩尔%,

[0139] 均相对于 100 摩尔%的二胺和 100 摩尔%的二羧酸,其中间亚二甲苯基可全部或部分被对亚二甲苯基二胺所替代,其中对苯二酸可全部或部分被萘二羧酸所替代,其中可使用萘二羧酸的对称或不对称异构体或其混合物(参见权利要求 22)。优选不对称异构体。

[0140] 尤其优选的是式 (B) 的组合物:



[0142] 其中,

[0143] 间亚二甲苯基二胺 (MXD):20-80 摩尔%,

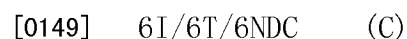
[0144] 六亚甲基二胺 (6):80-20 摩尔%,

[0145] 间苯二酸 (I):60-80 摩尔%,和

[0146] 对苯二酸 (T):40-20 摩尔%,

[0147] 均相对于 100 摩尔%的二胺和 100 摩尔%的二羧酸。

[0148] 尤其优选的是式 (C) 的组合物:



[0150] 其中,

- [0151] 具有对称或不对称取代位置的萘二羧酸 (NDC) 或其混合物 :20-80 摩尔%,
- [0152] 间苯二酸 (I) :80-20 摩尔%,
- [0153] 对苯二酸 (T) :40-0 摩尔%,和
- [0154] 六亚甲基二胺 (6) :100 摩尔%,其中六亚甲基二胺可全部或部分被乙二胺、三甲基六亚甲基二胺或具有 8-12 个 CH_2 基团的线型二胺、或环脂族二胺如降冰片基二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷或其混合物所替代,均相对于 100 摩尔%的二胺和 100 摩尔%的二羧酸。
- [0155] 具有芳香核的合适二胺例如是间亚二甲苯基二胺和对亚二甲苯基二胺。
- [0156] 合适的脂肪族二胺或脂肪族二羧酸具有 2-12 个 CH_2 单元,其可以是非支化或支化的。
- [0157] 合适的环脂族二胺或环脂族二羧酸含有例如降冰片基甲烷、环己基甲烷、二环己基甲烷、二环己基丙烷、二(甲基-环己基)甲烷、二(甲基-环己基)丙烷的骨架。
- [0158] 具有芳香核的合适二羧酸是间苯二酸 (IPA)、对苯二酸 (TPA)、具有几个对称或不对称异构体的萘二羧酸及其混合物,其可作为酸或其酯或其混合物使用。
- [0159] 为了加速缩聚过程中的反应,可在水性配方中加入 0.01-0.2 重量%的含磷催化剂如 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 。
- [0160] 为了稳定聚合和后续加工的颜色,可使用 0.01-0.2 重量%的 $\text{R} = \text{H}$ 的酸形式或具有有机线型或环状基团的 R_3PO_2 、 R_3PO_3 、 R_3PO_4 型含磷稳定剂或可使用 0.01-0.2 重量%的含受阻酚的稳定剂。
- [0161] 为了调节链长度,聚合单官能团胺或单官能团酸,或使用过量的二胺或二酸。特别优选具有稳定剂官能团的调节剂,如聚取代哌啶基团和叔丁基苯基团。
- [0162] 根据本发明的塑料模塑料可包含添加剂,如滤除例如 400nm 以下 UV 光的 UV 吸收剂、或遮光镜片的着色剂、或温度依赖或根据照射光波长改变色调的热致或热致变色添加剂、或用于高抗冲的等折射接枝壳/核聚合物、或润滑剂和其它加工助剂或等折射增强材料如玻璃纤维或球或抗阻尼剂。
- [0163] 根据本发明的塑料模塑料在高压釜中通过公知的缩聚方法制造,其具体特征在于釜内加工过程不超过 4 巴的压力。在更高的压力下,这些具有芳香核的二胺易于形成支链,例如在 260°C 下这急剧增加熔体的粘度,因此使得从反应器中排料变得不可能。
- [0164] 在所需添加剂如滤除 400nm 以下 UV 光的 UV 吸收剂、或遮光镜片的着色剂、或温度依赖或根据照射光波长改变色调的热致或热致变色添加剂、或用于高抗冲的等折射接枝壳/核聚合物中进行的合适加工方法是在挤出机中的公知混合方法。
- [0165] 将颗粒形成单组分镜片的合适加工方法是所有已知的热塑性加工方法,特别是在多腔模具中的注射成型。
- [0166] 此外,根据本发明的模塑料允许由模内装饰片或其它模制品制造复合镜片,该镜片具有偏振性质或用以下添加剂加工:滤除例如 400nm 以下 UV 光的 UV 吸收剂、或遮光镜片的着色剂、或根据温度或根据照射光波长改变色调的热致或热致变色添加剂。此外,复合镜片可通过模内装饰保护膜与镜片材料一起制造,由此可以改善耐化学性、抗机械应力性或抗滑性或耐磨性行为。
- [0167] 对于根据本发明的高折光模塑料的合适应用是眼镜、照相机、双目镜、显微镜、光

电测量和测试装置、滤光器、前灯镜、灯镜、投影机 and 投射灯、观察窗和窥镜用光学镜片。

[0168] 为了精加工表面,可以采用公知方法,如用硬涂层、软涂层或 UV 保护涂层涂覆、用碳或金属原子蒸气涂覆、等离子体处理和层接枝。

[0169] 根据本发明的这些模塑料当然可以用作其它无定形或半结晶聚酰胺中的共混组分并可用传统增强材料、纳米颗粒、冲击强度改性剂、着色剂、阻燃剂、软化剂、稳定剂和润滑剂来加工。

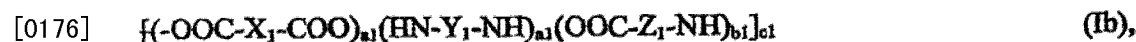
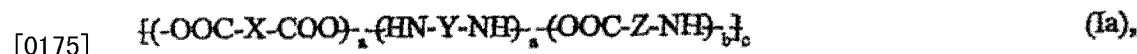
[0170] 优选的透明聚酰胺共混物包含具有式 Ia/Ib 组成的聚酰胺 (I) 和至少一种具有式 IIa/IIb 组成的半结晶聚酰胺 (II)。聚酰胺 (I) 与聚酰胺 (II) 组分的用量比为 99 : 1-1 : 99、优选 10 : 90-90 : 10,使得总和等于 100 份 (参见权利要求 25)。

[0171] 作为另一组分,加入至少一种相对于 100 份聚酰胺为 0.01-2 份用量的式 (III) 的磷化合物或相对于 100 份聚酰胺为 0.01-15 份用量的式 (IV) 的磷化合物,由此也可获得阻燃效果。式 (III) 和式 (IV) 的磷化合物当然也可以作为混合物使用。

[0172] 任选地,可以加入相对于 100 份聚酰胺的 0-2 份用量的一种或多种常用稳定剂。

[0173] 当然,也可以加入填料、增强材料、阻燃剂、软化剂、润滑剂、着色剂、加工助剂和其它公知的整理剂。

[0174] 聚酰胺 (I) 含有式 (Ia) 和 (Ib) 的单体组成:



[0177] 其中,

[0178] X = 异亚苯基、对-亚苯基、4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、萘基、降冰片基、三甲基六亚甲基,

[0179] X₁ = 异亚苯基、对亚苯基、2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、萘基、降冰片基、三甲基六亚甲基,

[0180] Y = (CH₂) : 2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、三甲基六亚甲基、双-(环己基) 甲烷、双-(环己基) 乙烷、双-(环己基) 丙烷,

[0181] Y₁ = (CH₂) : 2-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基、三甲基六亚甲基、双-(环己基) 甲烷、双-(环己基) 乙烷、双-(环己基) 丙烷,

[0182] Z = (CH₂) : 4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基,

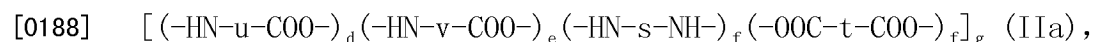
[0183] Z₁ = (CH₂) : 4-12 个 (CH₂) 单元、环己基、双-(甲基-环己基) 甲烷、双-(甲基-环己基) 乙烷、双-(甲基-环己基) 丙烷、降冰片基,和

[0184] a = 0-50mol%, b = 0-100mol%,

[0185] a₁ = 0-50mol%, b₁ = 0-100mol%。

[0186] a+a₁+b+b₁ 的和为 100mol%, c+c₁ 的和为 100 重量%。

[0187] 半结晶聚酰胺 (II) 包含式 (II) 的单体组成:



[0189] 和

[0190] $[(-\text{HN}-\text{s}_1-\text{NH}-)_{f_1}(-\text{OOC}-\text{t}_1-\text{COO}-)_{g_1}]_{g_1}$ (IIb),

[0191] 其中

[0192] $u = (\text{CH}_2)_4-12$ 个 (CH_2) 单元, $v = (\text{CH}_2)_4-12$ 个 (CH_2) 单元,

[0193] $s, s_1 = (\text{CH}_2)_2-12$ 个 (CH_2) 单元、间-亚二甲苯基、对-亚二甲苯基,

[0194] $t, t_1 = (\text{CH}_2)_2-12$ 个 (CH_2) 单元、异-亚苯基、对-亚苯基,

[0195] $f = 0-50\text{mol}\%$, $d = 0-100\text{mol}\%$,

[0196] $f_1 = 0-50\text{mol}\%$, $e = 0-100\text{mol}\%$,

[0197] $f+f_1+d+e$ 的和为 $100\text{mol}\%$ 。

[0198] $g+g_1$ 的和为 100 重量%。

[0199] 式 (III) 的磷化合物可以纯态或作为水溶液加入。

[0200] $[\text{X}(\text{R}')_n\text{P}(\text{O})_1(\text{OR}'')_m]$ (III),

[0201] 其中

[0202] $\text{X} = \text{H}, -\text{OR}, 2-$ 吡啶基、 $-\text{NH}_2, -\text{NHR}', -\text{NR}'\text{R}''$, 其中 X 可以结合至 (R') 或可以直接结合至 P ,

[0203] $\text{R}' = \text{H}, (\text{CH}_2)_{n_1}$, 线型或支化,

[0204] $\text{R}'' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{H}, (\text{CH}_2)_{n_2}$, 线型或支化,

[0205] $n = 0-5$; $l = 0, 1, 1.5, 2, 2.5$; $m = 0-3$; $n_1 = 1-12$, $n_2 = 1-12$ 。

[0206] 式 (IV) 的环状磷酸酯化合物也可以纯态或作为水溶液加入。

[0207] $[-(\text{R})\text{PO}(\text{O})-]_n$ (IV)

[0208] 其中,

[0209] $n = 3, 4, 5, 6$, 交替的 $-\text{P}-\text{O}-$ 杂环在环内具有 $3, 4, 5, 6$ 个 $(\text{P}-\text{O})$ 单元,

[0210] $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ 、异丁基、 $2, 2, 6, 6-$ 四甲基- $4-$ 哌啶基。

[0211] 当然, 也可以使用磷化合物的混合物。

[0212] 根据本发明的聚酰胺共混物的合适制造方法是公知的挤出方法, 如果挤出温度与所得化合物的温度采用 $250-330^\circ\text{C}$ 的话。

[0213] 根据本发明的聚酰胺共混物的合适加工方法是热塑性加工方法, 由此在 $200-350^\circ\text{C}$ 下制造模制品、膜、板、纤维、管和导管以及棒。

[0214] 根据本发明由聚酰胺共混物制得的模制品、膜、板、纤维、管和导管、棒和涂层的合适应用是眼镜、照相机、镜片、照明系统、镜子、窗玻璃、窥镜、光学部件、设备面板、瓶子、容器、医药、化妆和卫生制品、牙刷、手柄、包装、人造珠宝、层状体、多层膜、共挤出膜、板状半成品、柱状半成品、光学波导管、光纤、电缆套、管子、导管和管线或保护涂层、溶液制成的用于导线的清漆和绝缘材料、栅格 / 格栅、篮筐、金属板、磁线圈、偏转线圈。

[0215] 通过利用根据本发明的润滑剂涂饰根据本发明的塑料或聚酰胺模塑料的制造可通过三种方式进行:

[0216] a) 使含润滑剂的液体与颗粒混合;

[0217] b) 生产母料颗粒并生产颗粒混合物;

[0218] c) 在聚合或缩聚之前或期间加入润滑剂。

[0219] 根据本发明的模塑料可额外含有 UV 防护剂, 所述 UV 防护剂可将眼镜有害的

400nm 以下波长光在 2mm 镜片中的透射率减低至小于 0.5%。

[0220] 合适的 UV 吸收剂是羟苯基苯并三唑或羟苯基氯苯并三唑,如 tinuvines、uvinols 等。

[0221] 可以通过与根据本发明的模塑料颗粒混合或通过加入作为颗粒形式的单独制造母料来进行 UV 吸收剂的添加,所述母料通过根据本发明的模塑料的挤出而生产,模塑料在挤出机中具有增加浓度的颗粒形式的 UV 吸收剂。

[0222] 作为替代方案,根据本发明的润滑剂可加入该 UV 母料中。作为 UV 母料的基础材料,也可以使用不同于根据本发明的模塑料但不引起任何严重雾化的透明聚酰胺模塑料。

[0223] 如果所有添加剂均在挤出机中一步加入并形成均匀颗粒,则根据本发明模塑料的制造是特别有利的。

[0224] 这些根据本发明的模塑料在注射成型机如 Arburg 制造的 Allrounder 270°C 500-100 型(合模力:500kN)进行下一步加工。

[0225] 对比实施例或实施例 1-35 的模塑料加工典型设定参数如下:

[0226] 料筒温度: 260、265、270、270、270°C

[0227] (特别高设定,料斗至喷嘴)

[0228] 模具温度: 80°C

[0229] 螺杆圆周速度: 15m/min(特别高设定)

[0230] 特定背压: 50 巴

[0231] 注射速度: 15cm³/秒

[0232] 注射体积: 20cm³(最大 47cm³ = 43%)

[0233] 保压压力转换点: 3cm³

[0234] 使用平面平行、厚度 2mm 镜片的模内具有一个腔的高度抛光模具,用根据本发明的模塑料制造相关测试镜片。测试纯度、雾度、清晰度和透光率方面的镜片质量。

[0235] 在密封过程中,在 4 腔模具中测试根据本发明模塑料的可加工性。当已经制造了几天镜片时,对模具进行沉积测试并测定运行时间,之后须清洁螺杆。

[0236] 利用 Perkin-Elmer 型 UV 光度计测试来自放大过程的镜片的透光性。

[0237] 对通过传统方法涂覆以改善防刮擦性的标准涂层体系进行关键性粘附性测试,并测试其与镜片的粘附性。为此,在 UV 老化之前和之后以及在蒸煮水中贮存之后进行交叉切割并进行评价。

[0238] 特别优选的是 SDC Coating Inc. 制造的硬涂层,如 TC 1179 或可染色硬涂层如 TC-3000,其从溶液中与或不与底涂层如底涂层 PR 1165 一起附着至模制品上,所述模制品通过热塑性成型方法或通过用于反应性浇铸料如聚氨酯浇铸料的成型方法来制造,并将其固化。

[0239] 特别优选的是对这些模制品涂覆层的蒸气涂布方法(溅射),其中通过利用或不用等离子体处理制备的蒸发金属来生产例如硅硬涂层或罩层。

[0240] 以下通过参照图 1-7 和表 1-4,根据实施例来详细说明本发明,但是本发明不限于此。

[0241] 实施例中所用缩略词和材料在下文中给出。

实施例

[0242] 对比实施例 1

[0243] 高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 T_g 为 155°C, 相对粘度为 1.73 (0.5% 间-甲酚), 将该聚酰胺与 4% 的 Grilamid TR MB XE3805UV400 以颗粒形式混合, 上述二者均为 EMS Chemie AG 的商品, 所述混合物在双螺杆挤出机 (WP ZSK30, 280°C) 上挤出, 切粒并干燥至含水量低于 0.06%。

[0244] 将该颗粒在注射成型机上加工成直径 75mm、厚 2mm 的平面平行镜片。通过对凸面照射光来测量该镜片。最大至 400nm 的 UV 吸收低于 99.8%。

[0245] 透光率为 89.9%。利用 Byk-Gardner 雾度计 (图 1-3) 测量所得镜片性质。

[0246] 实施例 2、3 和 5 (根据本发明); 对比实施例 4

[0247] 向实施例 1 的颗粒混合物加入几种润滑剂, 随后挤出, 切粒, 干燥至含水量低于 0.06% 并以同样的方式加工成测试镜片。在实施例 2-5 中, 最大至 400nm 的 UV 防护为 99.8%。

[0248] 实施例 2: +0.05% 的石蜡油 (HTNP) (液体)

[0249] 实施例 3: +0.10% 的石蜡油 (HTNP) (液体)

[0250] 对比实施例 4: +0.10% 的硬脂酸钙 (CS) (粉末)

[0251] 实施例 5: +0.10% 的饱和聚(氧乙烯)-脱水山梨糖醇脂肪酸酯 (液体), 牌号: Polysorbat 20 (PS 20)

[0252] 光学性质的对比 (图 1-3) 显示液体润滑剂表现出最低的雾度 (%), 最高的透明度 (%) 和明显增加的透光度值 (%), 通过 Byk-Gardner 方法)。相对于透明度, 石蜡油 HTNP (0.1%) 表现出最高值 90.3%。粉末硬脂酸钙表现出最高的雾度 1.2%。

[0253] 对比实施例 6

[0254] 高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 T_g 为 155°C, 相对粘度为 1.73 (0.5% 间-甲酚), 将该聚酰胺与 4% 的 Grilamid TR MB XE3805UV400 以颗粒形式混合, 上述二者均为 EMS Chemie AG 的商品, 所述混合物在双螺杆挤出机 (WP ZSK30, 280°C) 上挤出, 切粒, 干燥至含水量低于 0.06%, 并与橙色颜料混合。

[0255] 将该颗粒在注射成型机上加工成直径 75mm、厚 2mm 的平面平行镜片。通过对凸面照射光来测量该镜片。最大至 400nm 的 UV 吸收低于 99.8%。

[0256] 透光率为 49.3%。利用 Byk-Gardner 雾度计测量所得镜片性质 (图 4-6)。

[0257] 实施例 7 和 8 (根据本发明); 对比实施例 9

[0258] 向实施例 1 的颗粒混合物加入几种润滑剂, 随后以同样的方式加工成测试镜片。

[0259] 在实施例 7-9 中, 最大至 400nm 的 UV 防护为 99.8%。

[0260] 实施例 7: +0.05% 的石蜡油 (HTNP) (液体)

[0261] 实施例 8: +0.10% 的石蜡油 (HTNP) (液体)

[0262] 对比实施例 9: +0.10% 的硬脂酸钙 (KS) (粉末)

[0263] 光学性质的对比 (图 4-6) 显示液体润滑剂 HTNP 表现出最低的雾度 (%), 最高的透明度 (%) 和明显增加的透光度值 (%), 通过 Byk-Gardner 方法)。HTNP 产生明显更优的粉末有色颜料的分布。

[0264] 对比实施例 10

[0266] 作为 EMS Chemie AG 商品,高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 Tg 为 155°C,相对粘度为 1.73(0.5%间-甲酚),将该聚酰胺在注射成型机上加工成直径 75mm、厚度 2mm 的平面平行镜片。使用具有星型排列腔和冷流道的 4 腔模具。

[0267] 确定检测镜片中黑色颗粒所需要的生产时间,所述黑色颗粒指示注射成型机中的塑化单元上形成沉积。

[0268] 结果归纳于表 1。

[0269] 实施例 11(根据本发明)

[0270] 作为 EMS Chemie AG 商品,高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 Tg 为 155°C,相对粘度为 1.73(0.5%间-甲酚),将颗粒形状的该聚酰胺与 0.05%的 HTNP 混合。

[0271] 该混合物在注射成型机上加工成直径 75mm、厚度 2mm 的平面平行镜片。使用具有星型排列腔和冷流道的 4 腔模具。

[0272] 确定检测镜片中黑色颗粒所需要的生产时间,所述黑色颗粒指示注射成型机中的塑化单元上形成沉积。结果归纳于表 1。

[0273] 对比实施例 12

[0274] 高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 Tg 为 155°C,相对粘度为 1.73(0.5%间-甲酚),将该聚酰胺与 4%的 Grilaimd TR MB XE3805UV400 以颗粒形式混合,上述二者均为 EMS ChemieAG 的商品。

[0275] 该混合物在注射成型机上加工成直径 75mm、厚度 2mm 的平面平行镜片。使用具有星型排列腔和冷流道的 4 腔模具。

[0276] 确定检测在镜片模具腔中沉积所需要的生产时间。结果归纳于表 1。

[0277] 实施例 13(根据本发明)

[0278] 高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 Tg 为 155°C,相对粘度为 1.73(0.5%间-甲酚),将该聚酰胺与 4%的 Grilaimd TR MB XE3805UV400 以颗粒形式混合,上述二者均为 EMS ChemieAG 商品。

[0279] 该混合物在注射成型机上加工成直径 75mm、厚度 2mm 的平面平行镜片。使用具有星型排列腔和冷流道的 4 腔模具。

[0280] 确定检测在镜片模具腔中沉积所需要的生产时间。结果归纳于表 1。

[0281] 对比实施例 14

[0282] 高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 Tg 为 155°C,相对粘度为 1.73(0.5%间-甲酚),将该聚酰胺与 4%的 Grilaimd TR MB XE3805UV400 以颗粒形式混合,上述二者均为 EMS Chemie AG 商品,并且将该聚酰胺与 0.1%用量的褐色颜料混合。

[0283] 该混合物在注射成型机上加工成直径 75mm、厚度 2mm 的平面平行镜片。使用具有星型排列腔和冷流道的 4 腔模具。

[0284] 确定检测在镜片模具腔中沉积所需要的生产时间。结果归纳于表 1。

[0285] 实施例 15(根据本发明)

[0286] 高度透明的 MACM12 型聚酰胺的 Tg 为 155°C,相对粘度为 1.73(0.5%间-甲酚),将该聚酰胺与 4%的 Grilaimd TR MB XE3805UV400 以颗粒形式混合,上述二者均为 EMS Chemie AG 商品,并且将该聚酰胺与 0.05%用量的 HTNP 和 0.1%用量的褐色颜料混合。

[0287] 该混合物在注射成型机上加工成直径 75mm、厚度 2mm 的平面平行镜片。使用具有

星型排列腔和冷流道的 4 腔模具。

[0288] 确定检测在镜片模具腔中沉积所需要的生产时间。结果归纳于表 1。

[0289] 利用传统镜片涂覆方法在浸渍浴中进行镜片涂覆。测试 SDC Coating Inc. 的两种体系 :a) 硬涂层 TC 1179 和 b) 底涂层 Primer PR 1165+ 硬涂层 HC 1179。将镜片用蒸馏水在超声波浴 (23℃) 中清洗并空气干燥 20 分钟。将清洁的镜片浸入底涂层浴 (23℃) 中, 以 25cm/min 拉出, 并空气干燥 20 分钟。为了涂布硬涂层 (HC), 将镜片浸入 HC 浴 (23℃) 中, 以 30cm/min 拉出, 并空气干燥 20 分钟。在 115℃ 烘箱中进行固化 2 小时。接着, 将已涂覆的镜片在老化之前和之后进行交叉切割测试。

[0290] 为此, 在涂层上切割间距各 1mm 的水平 and 垂直线 (例如 5×5 线), 从而得到面积为 1mm² 见方的涂层。将这些格子用透明胶带 (例如 Sellotape) 贴上。剥除透明带之后, 计算脱落的涂层块的数量。粘附性表示为未脱落的涂层块与涂层块总数之比 (%)。

[0291] 表 1

[0292]

	对比 实施例 10	实施例 1	对比 实施例 12	实施例 13	对比 实施例 14	实施例 15
HTNP, %	0	0.05	0	0.05	0	0.05
Grilamid, %	0	0	4	4	4	4
有色颜料, %	0	0	0	0	0.1	0.1
螺杆沉积, 小时	72	> 168	-	-	-	-
模具沉积, 小时			0.5	4.0	3.0	4.5
加工稳定性	一般	良好	一般	良好	差	良好
涂层粘附性						
SDC/HC-1179						
BayerAbrasion	350					
交叉切割, 初始	100%	100%	100%	100%	100%	100%
水, 100℃ /1hr	100%	100%	100%	100%	100%	100%
UV 老化 /5 天	60%	60%	60%	60%	60%	60%
UV 老化 / 外观	小裂纹	小裂纹	小裂纹	小裂纹	小裂纹	小裂纹

	对比 实施例 10	实施例 1	对比 实施例 12	实施例 13	对比 实施例 14	实施例 15
SDC/Primer1165/HC-1179						
BayerAbrasion	417					
交叉切割, 初始	100%	100%	100%	100%	100%	100%
水, 100°C /1hr	100%	100%	100%	100%	100%	100%
UV 老化 /5 天	100%	100%	100%	100%	100%	100%
UV 老化 / 外观	好	好	好	好	好	好

[0293] 通过加入 HTNP, 直至产生螺杆沉积的时间间隔明显延长。直到产生模具沉积的时间间隔也明显延长, 从而明显提高该方法的经济效率并使整个过程运行得更为稳定。

[0294] 对于硬涂层粘附性的预期负面效应甚至在“Atlas Suntester CPS+”中 UV 老化复合物之后也未出现。交叉切割试验并未发现任何关于粘附性的缺陷, 甚至当在模塑料中加入 0.1% 的 HTNP 时也是如此。

[0295] 透光率和 UV 防护的敏感性以及颜色效果保持未变 (图 7)。对比实施例 14 和实施例 15 的镜片的透射曲线精确一致。

[0296] 对比实施例 16

[0297] 在搅拌容器中将 36.1gMACM 和 34.5g 十二烷二酸混入 30g 水中, 并不施加压力下搅拌加热至各自沸点, 从而逐渐达到 280°C。接着, 将混合物在 280°C 下搅拌脱气约 2 小时直至达到所期望的力矩。随后, 冷却所得的透明聚酰胺熔体, 研磨并干燥至含水量低于 0.06%。关于该材料的所得数据归纳于表 2。

[0298] 实施例 17-19 (根据本发明)

[0299] 在搅拌容器中将 36.1g MACM、34.5g 十二烷二酸和不同量的 HTNP 混入 30g 水中, 并不施加压力下搅拌加热至各自沸点, 从而逐渐达到 280°C。接着, 将混合物在 280°C 下搅拌脱气约 2 小时直至达到所期望的力矩。随后, 冷却所得的透明聚酰胺熔体, 研磨并干燥至含水量低于 0.06%。关于该材料的所得数据归纳于表 2。

[0300] 表 2

[0301]

	对比 实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
HTNP, %	0	0.01	0.05	0.10
相对粘度, 0.5% 间 - 甲酚	1.611	1.734	1.678	1.646

	对比 实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
搅拌力矩, %	250	330	250	240
缩聚时间 (小时)	2.4	2.0	2.0	2.0
玻璃化转变温度 T _g , °C	150	152	150	150
视觉颜色	好	好	好	好

[0302] 实施例显示,在根据本发明的模塑料的制造中,液体 HTNP 可直接加入配方而不干扰缩聚过程。对于粘度的可视数量依赖作用可通过调节链转移剂的量而得到补偿。加入 HTNP 有利地缩短缩聚时间。

[0303] 对比实施例 20

[0304] 传统方法制造的 MACM12 型环脂聚酰胺 [BASF 制造的双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷:Laromin C 260 和十二烷二酸] 具有 1.73 的相对粘度 (0.5% 的间-甲酚), 和 155°C 的 T_g, 将该环脂聚酰胺在混合温度 280°C 和模具温度 60°C 的 Arburg 注射成型机上测试可流动性。模具中流道的直径 1.5mm, 宽 10mm, 并成螺旋排列。1000 巴下测量流动长度 mm。黄度指数和透光率在 60mm×50mm×3mm 的盘上测量。熔体流速以 275°C /5kg 测量。

[0305] 实施例 21 (根据本发明)

[0306] 以与对比实施例 20 相同的方式, 将环脂聚酰胺与由 90% 的环脂聚酰胺和 10% 的硬脂酸钙组成的母料混合。

[0307] 实施例 22 (根据本发明)

[0308] 以与对比实施例 20 相同的方式, 将环脂聚酰胺与由 90% 的相对粘度 1.6 (0.5% 的间-甲酚) 的 Polyamid 12 和 10% 的硬脂酸钙组成的母料混合。

[0309] 实施例 23 (根据本发明)

[0310] 以与对比实施例 20 相同的方式, 将环脂聚酰胺与由 90% 的相对粘度 1.6 (0.5% 的间-甲酚) 的 Polyamid 12 和 10% 的 HTNP 组成的母料混合。

[0311] 对比实施例 24

[0312] 以与对比实施例 20 相同的方式, 使用 75% 的环脂聚酰胺和相对粘度 2.5 的 Polyamid 12 的共混物。

[0313] 实施例 25-27 (根据本发明)

[0314] 以与实施例 21-23 中相同的方式, 将实施例 24 的聚酰胺共混物与各母料混合。

[0315] 表 3

[0316]

	对比实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	对比实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
MACM12, %	100	90	90	90	75	67.5	67.5	67.5
PA12, %					25	22.5	22.5	22.5

	对比实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	对比实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
母料, %		10	10	10		10	10	10
流动长度, mm	180	193	190	212	205	225	225	232
黄度指数	2.9	2.6	2.0	1.5	5.0	4.3	4.3	3.7
透光率, %, 560nm	89	89	89	90	87	86	86	87
熔体流速, cm ³ /10min	29	37	38	40	42	59	59	59

[0317] 表 3 的实施例中的基质由 PAMACMI2 或 PAMACMI2/PA12 共混物组成。对于各母料中的不同润滑剂, 实施例 23 和 27 的润滑剂表现出在流动长度和熔体流速方面最佳的行为, 而对透明性没有负面影响。此外, 其使得黄度指数略有下降。

[0318] 对比实施例 28 和 32

[0319] 根据对比实施例 20 和 24, 使用相对粘度 1.55 和 Tg160°C 的 MACMI/12 型的芳香共聚酰胺。模具温度上升至 80°C。

[0320] 实施例 29-31 和 33-35 (根据本发明)

[0321] 以与实施例 21-23 中相同的方式, 将实施例 28 的聚酰胺共混物与各母料混合。模具温度上升至 80°C。

[0322] 表 4

[0323]

	对比实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	对比实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
MACMI/12, %	100	90	90	90	75	67.5	67.5	67.5
PA12, %					25	22.5	22.5	22.5
母料, %		10	10	10		10	10	10
流动长度, mm	165	175	175	182	240	250	250	270
黄度指数	3.1	2.2	2.2	2.2	8	10	10	10
透光率, %, 560nm	86	86	87	87	86	86	86	86
熔体流速, cm ³ /10min	20	24	22	28	54	71	69	76

[0324] 表 4 的实施例中的基质由共聚 PAMACMI/12 或共聚 PAMACMI/12/PA12 共混物组成。对于各母料中的不同润滑剂, 实施例 31 和 35 的润滑剂表现出在流动长度和熔体流速方面最佳的行为, 而对透明性没有负面影响。

[0325] 对比实施例 36

[0326] 传统方法制造的 MACMI2 型环脂聚酰胺 [BASF 制造的双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷:Laromin C 260 和十二烷二酸] 具有 1.73 的相对粘度 (0.5% 的间-甲酚), 和

155°C的 T_g,将该环脂聚酰胺在 Arburg 注射成型机上测试其注射行为。

[0327] 为此,制造具有中心浇口的浅锥形杯并测量注射期间的脱模力。所述杯具有以下尺寸:

[0328] 底部直径:57mm

[0329] 开口直径:58mm

[0330] 高: 94mm

[0331] 壁厚: 3.5mm

[0332] 采用以下加工参数:

[0333] 料筒温度,区域 4: 255°C

[0334] 料筒温度,区域 3: 260°C

[0335] 料筒温度,区域 2: 265°C

[0336] 口模温度: 260°C

[0337] 模具温度: 80°C

[0338] 螺杆圆周速度: 9.4m/min

[0339] 特定背压: 100 巴

[0340] 注射速度: 40mm/秒

[0341] 保压压力 / 保压时间: 600 巴 / 8 秒

[0342] 400 巴 / 6 秒

[0343] 200 巴 / 6 秒

[0344] 循环时间: 59 秒

[0345] 对比实施例 37

[0346] 以与对比实施例 36 相同的方式,将环脂聚酰胺与由 90%的相对粘度 1.55 和 T_g160°C的 MACMI/12 型芳香共聚酰胺和 10%的硬脂酸钙组成的母料混合。

[0347] 对比实施例 38

[0348] 以与对比实施例 36 相同的方式,将环脂聚酰胺与由 90%的环脂聚酰胺和 10%的硬脂酸钙组成的母料混合。

[0349] 实施例 39(根据本发明)

[0350] 以与对比实施例 36 相同的方式,将环脂聚酰胺与由 90%的环脂聚酰胺和 10%的 HTNP 组成的母料混合。

[0351] 对比实施例 36-38 中和根据本发明的实施例 39 中测量的脱模力示于表 5 中。

[0352] 对比实施例 40

[0353] 传统方法制造的 MACMI/12 型芳香共聚酰胺 [BASF 制造的双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷:Laromin C 260、间苯二酸和 Lactam 12] 具有 1.55 的相对粘度(0.5%的间-甲酚)和 160°C的 T_g,将该环脂聚酰胺在 Arburg 注射成型机上以与对比实施例 37 相同的方法测试其注射行为。

[0354] 对比实施例 41

[0355] 以与对比实施例 40 相同的方式,将环脂聚酰胺与由 90%的相对粘度 1.55 和 T_g160°C的 MACMI/12 型芳香共聚酰胺和 10%硬脂酸钙组成的母料混合。

[0356] 对比实施例 42

[0357] 以与对比实施例 40 相同的方式,将环脂聚酰胺与由 90%的环脂聚酰胺和 10%硬脂酸钙组成的母料混合。

[0358] 实施例 43(根据本发明)

[0359] 以与对比实施例 40 相同的方式,将环脂聚酰胺与由 90%的环脂聚酰胺和 10%HTNP 组成的母料混合。

[0360] 对比实施例 40-42 中和根据本发明的实施例 43 中测量的脱模力示于表 5 中。

[0361] 表 5

[0362]

	对比实施例 36	对比实施例 37	对比实施例 38	实施例 39	对比实施例 40	对比实施例 41	对比实施例 42	实施例 43
MACMI2, %	100	96	96	96	0	0	0	0
MACMI/12, %	0	0	0	0	100	96	96	96
母料, %	0	4	4	4	0	4	4	4
脱模力, N	5710	2840	2510	2308	3585	2672	2483	1690

[0363] 表 5 的实施例中的基质由 PAMACMI2 或 MACMI/12 型芳香共聚酰胺组成。对于各母料中的不同润滑剂,实施例 39 和 43 的润滑剂表现出在脱模力方面最佳的行为。

[0364] 不言而喻,本发明的上述结果也可毫无问题地应用于 PMMA 和 PC 材料。

[0365] 所用缩写列表:

[0366]	AA	壬二酸
[0367]	AES	丙烯腈 /EP 橡胶 / 苯乙烯
[0368]	Bayer Abrassion	测量方法
[0369]	Byk-Gardner	测量方法
[0370]	CD	压缩光盘
[0371]	CoPA	共聚酰胺
[0372]	CS	硬脂酸钙
[0373]	DDA	十二烷二酸
[0374]	DVD	数字多用途光盘
[0375]	Ex.	根据本发明的实施例
[0376]	exAWT	应用开发部
[0377]	GM	润滑剂
[0378]	HALS	受阻胺光稳定剂
[0379]	HC	硬涂层
[0380]	hr, hrs	小时
[0381]	HTNP	包含低分子量石蜡的六甲基二十四烷
[0382]	I	间苯二酸
[0383]	IPA	间苯二酸
[0384]	LED	发光二极管
[0385]	m-	间 -

[0386]	MACM	双-(4-氨基-3-甲基-环己基)甲烷
[0387]	MB	母料
[0388]	MVR	熔体流速
[0389]	MXD	间-亚二甲苯基二胺
[0390]	NDC	萘二羧酸
[0391]	o-	邻-
[0392]	p-	对-
[0393]	PA	聚酰胺
[0394]	PACM	双-(4-氨基-环己基)甲烷
[0395]	PC	聚碳酸酯
[0396]	PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
[0397]	Ref. Ex.	对比实施例
[0398]	REx.	对比实施例
[0399]	RV	相对粘度
[0400]	SA	癸二酸
[0401]	T	对苯二酸
[0402]	Tg	玻璃化转变温度
[0403]	TPA	对苯二酸
[0404]	UV	紫外
[0405]	YI	黄度指数
[0406]	实施例所用材料	
[0407]	褐色颜料	
[0408]	硬脂酸钙	
[0409]	CoPA MACMI/12	MACM、IPA 和 Lactam12 的共聚酰胺, 相对粘度为
[0410]		1.55, Tg 为 160°C
[0411]	DDA	十二烷二酸
[0412]	GrilamidTRMBXE3805UV400	基于透明聚酰胺的 UV 母料, 商品名 EMS-ChemieAG
[0413]	硬涂层 TC 1179	SDC Coating Inc. 的商品
[0414]	HTNP	Polychem 商品, Versapol GP-446
[0415]	MACM	BASF 商品, Laromin C260
[0416]	橙色颜料	
[0417]	PA12	Lactam 12 的均聚聚酰胺, Rv 为 2.5
[0418]	PAMACM12	MACM 和 DDA 的均聚聚酰胺
[0419]	石蜡油 HTNP	Polychem 商品, Versapol GP-446
[0420]	Polyamid 12	Lactam 12 的均聚聚酰胺, Rv 为 2.5
[0421]	Polysorbat 20	
[0422]	Primer PR1165	SDC Coating Inc. 的商品
[0423]	实施例中的%数据 涉及配方组分的重量百分数	
[0424]	XE3805	MACM 和 DDA 的均聚聚酰胺, RV 为 1.73, Tg 为 155°C

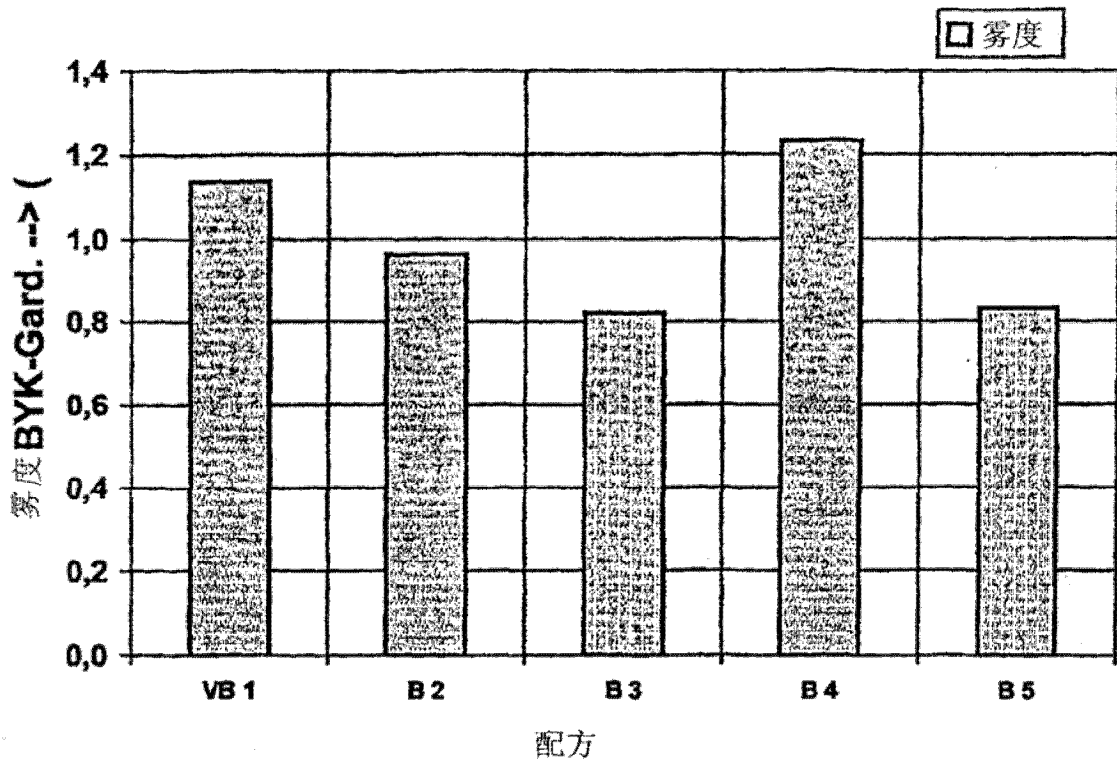


图 1

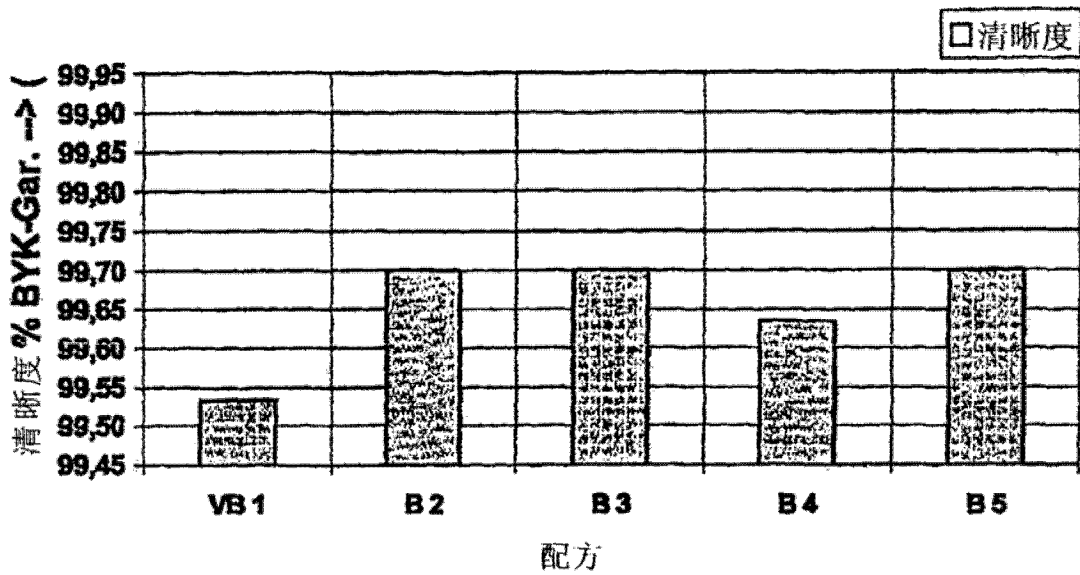


图 2

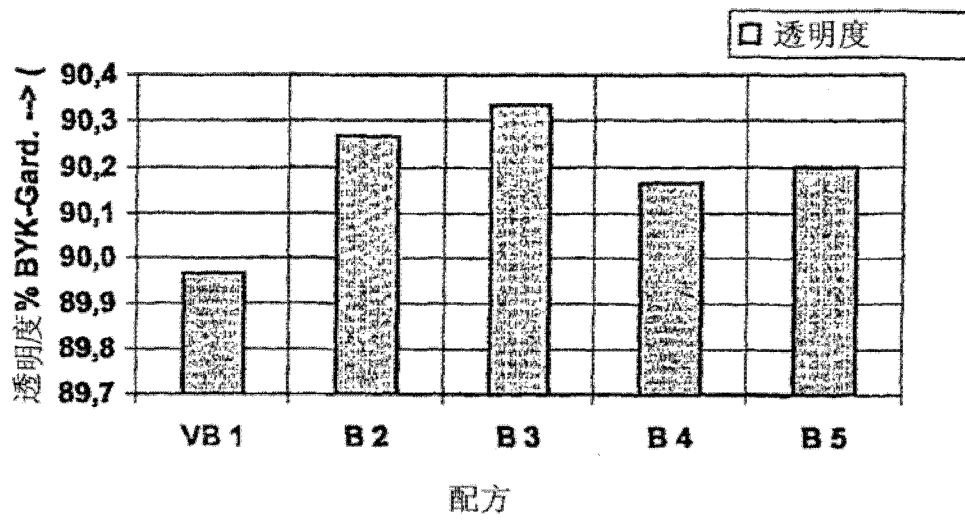


图 3

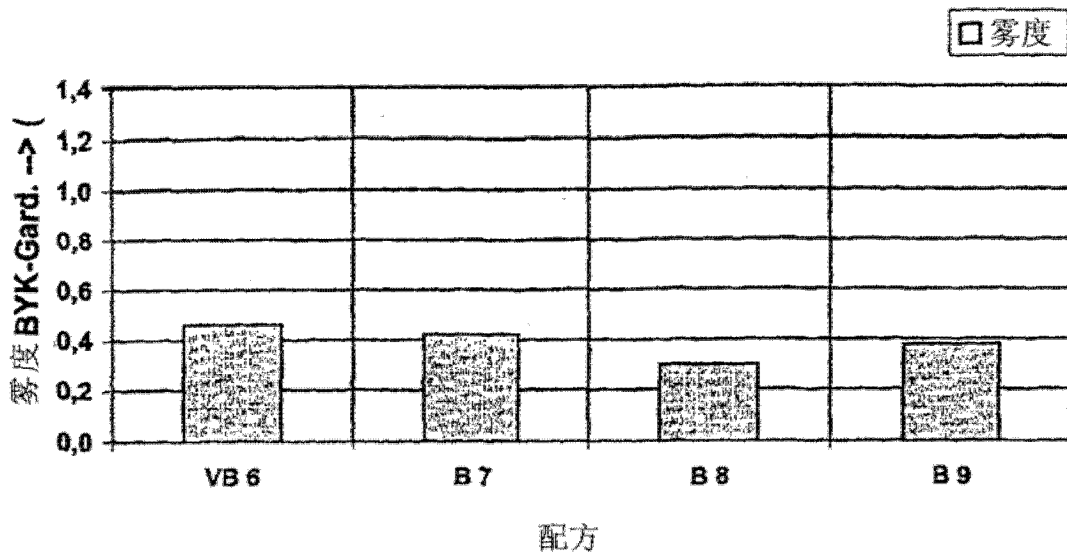


图 4

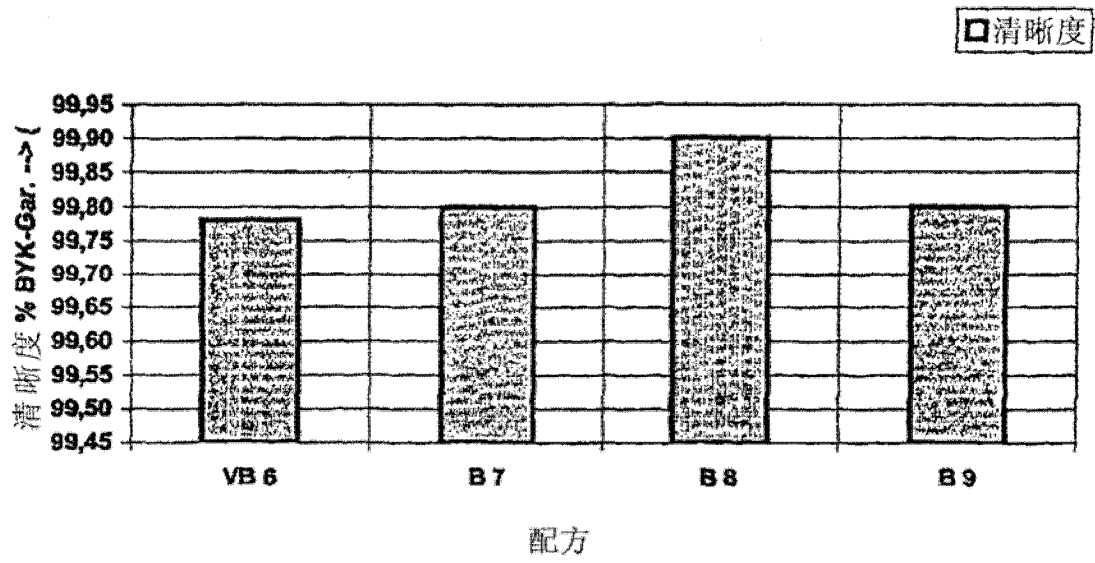


图 5

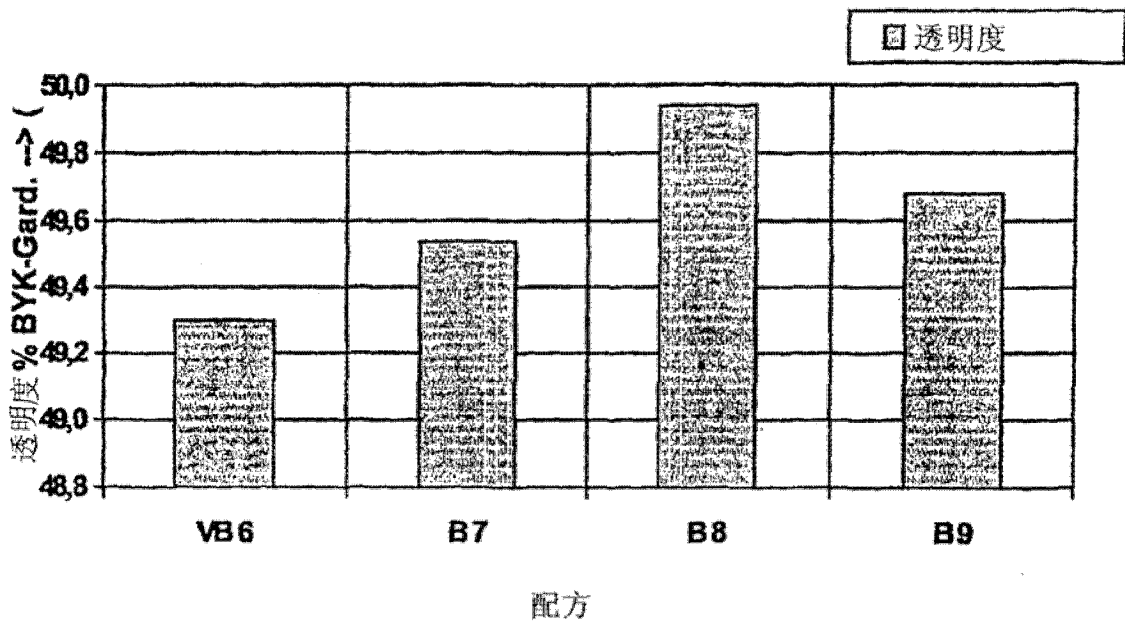


图 6

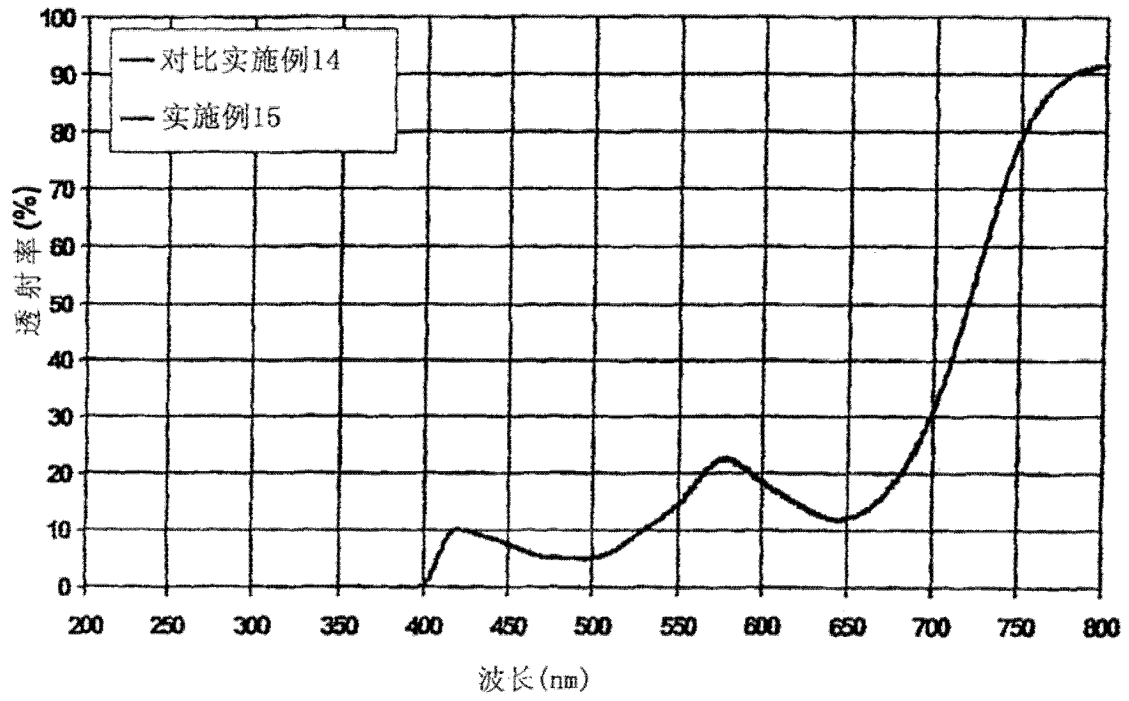


图 7