



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482491 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201080038665. 1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 07. 19

CN 101200591 A, 2008. 06. 18,

(30) 优先权数据

审查员 张子平

61/226, 346 2009. 07. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/042389 2010. 07. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/009111 EN 2011. 01. 20

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 Y·奥里哈什

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08L 77/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

半芳族聚酰胺树脂组合物、其制造方法及其制品

(57) 摘要

本发明涉及用于模塑制品的高温聚酰胺树脂组合物、由其形成的制品和用于制备所述组合物的方法,所述组合物包含:具有高于 280℃的熔融温度的半芳族聚酰胺和作为内润滑剂的一种或多种氧化聚乙烯润滑剂。

1. 高温聚酰胺树脂组合物,其包含:(a)基于所述总组合物 40 重量%至 90 重量%的半芳族聚酰胺,其具有高于 280℃的熔融温度,和(b)一种或多种氧化聚乙烯润滑剂,其具有 1800 至 2200 的低平均分子量,在 140℃下的 1500mPa.s 至 2000mPa.s 的熔融粘度和 15mg KOH/g 至 24mg KOH/g 的酸末端,其中存在于所述组合物中的润滑剂总量为基于所述组合物总重量的 0.1 重量%至 0.6 重量%,

其中所述半芳族聚酰胺来源于羧酸组分和脂族二胺组分,所述羧酸组分为对苯二甲酸和任选地一种或多种附加的脂族羧酸,并且所述脂族二胺组分为 1,6-己二胺与 2-甲基戊二胺的混合物。

2. 权利要求 1 的组合物,其还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自玻璃纤维、滑石、钙硅石、热稳定剂、抗氧化剂、和抗冲改性剂。

3. 由权利要求 1 的组合物制成的成型制品。

4. 权利要求 3 的制品,其以配混粒料的形式存在,并且包含玻璃纤维、热稳定剂、抗氧化剂和光稳定剂的一种或多种。

5. 制造组合物的方法,所述组合物包含:(a)半芳族聚酰胺和(b)一种或多种氧化聚乙烯润滑剂,其具有 1800 至 2200 的低平均分子量,在 140℃下 1500 至 2000 的熔融粘度和 15 至 24 的酸末端,其中所述组合物包含(a)基于所述总组合物 40 重量%至 90 重量%的半芳族聚酰胺,其具有高于 280℃的熔融温度;和(b)存在于所述组合物中的其总量基于所述组合物总重量为 0.1 重量%至 0.6 重量%的润滑剂;所述方法包括以下步骤:(i)在第一混合步骤中,混合包括所述半芳族聚酰胺和所述润滑剂的材料以形成中间体组合物;然后(ii)在随后的混合步骤中,在所述中间体组合物是熔融的状态下,加入并混合步骤(i)的所述中间体组合物到双螺杆挤出机中,并且任选地加入并混合其它成分,

其中所述半芳族聚酰胺来源于羧酸组分和脂族二胺组分,所述羧酸组分为对苯二甲酸和任选地一种或多种附加的脂族羧酸,并且所述脂族二胺组分为 1,6-己二胺与 2-甲基戊二胺的混合物。

半芳族聚酰胺树脂组合物、其制造方法及其制品

发明领域

[0001] 本发明涉及半芳族聚酰胺树脂组合物。更具体地讲,它涉及包含半芳族聚酰胺树脂和内润滑剂的半芳族聚酰胺树脂组合物、其制造方法及其制品。

[0002] 发明背景

[0003] 由于热塑性聚合物树脂组合物的优异机械性能和电绝缘性能,它们被用于广泛的应用中,如机动车部件、电子和电气部件、机器部件中等等。它们通常通过熔体成形以形成不同的部件和形状。这通常涉及熔融热塑性聚合物树脂组合物,在熔融时使其成形,然后冷却该组合物使其成固体以固定其形状。在大多数熔体成形机中,以粒料或颗粒形式喂入所述组合物,粒度范围通常为 0.1cm 至约 0.7cm(最长尺寸)。为了使大多数熔体成形机高效工作,所述粒料或颗粒优选地为自由流动的并具有相当均匀的尺寸。

[0004] 一般来讲,作为润滑剂的剥离剂(例如脂肪酸金属盐如硬脂酸锌和硬脂酸钙)通过共混、用熔融润滑剂粘附到热粒料上、喷洒、涂擦或刷涂到粒料表面上来施用。

[0005] 然而因为作为外润滑剂的脂肪酸金属盐在模塑期间受热并受压,模具沉积在所得模具上是明显的。此外,润滑剂有时在递送期间被粒料间的摩擦从粒料上剥离(分开)掉。此外,此类外润滑剂的含量每批不同,因此脱模性无法满足给定的经常严格的和精密的模塑要求。

[0006] 响应于这些需求,已经使用掺入剥离剂的高温聚酰胺,并且就常规应用而言它们一般令人满意。然而,对较高的温度($> 280^{\circ}\text{C}$)应用有增加的需求,所述应用具有比当前工业中的聚酰胺的那些特性更严格的特性需求。

[0007] 半芳族聚酰胺树脂共混物表现出在水分的存在下更高的尺寸稳定性、更高耐热性、以及更高的耐化学品性,这公开于 EP 0 696 304 和 EP 0 741762 中。在这些专利中公开的组合物包含半芳族聚酰胺树脂,其具有芳族羧酸组分如对苯二甲酸或对苯二甲酸和异酞酸的混合物,并且包括脂族二胺组分,其来源于 1,6-己二胺和 2-甲基戊二胺的混合物。遗憾的是,这些树脂不能用于制备吹塑制品,这是由于它们当处于熔融状态时的低强度(熔融强度)、它们的快速结晶速率和它们在吹塑过程中形成气泡的趋势。

[0008] 存在对能够承受较高的熔融温度而不形成模具沉积,并且不从粒料上剥离润滑剂同时改善脱模性的高温聚酰胺的需求。

[0009] 也存在对高温聚酰胺树脂组合物的强烈需求,其不发生模具沉积并且能够改善模塑期间的脱模性并最小化剥离剂的含量。

[0010] 希望本发明提供高温聚酰胺树脂组合物,其包含热塑性树脂和润滑剂。也希望本发明提供从此类组合物中成型的制品和它们的制造方法。

[0011] 发明概述

[0012] 在本发明的一个方面,存在高温聚酰胺树脂组合物,所述组合物包含:(a) 基于总组合物约 40 重量%至约 90 重量%的半芳族聚酰胺,其熔融温度高于 280°C ,和 (b) 一种或多种氧化聚乙烯润滑剂,其具有约 1800 至约 2200 的低平均分子量,在 140°C 和 100sec^{-1} 的剪切速率下的 1500mPa.s 至 2000mPa.s 的熔融粘度和 15mg KOH/g 至 24mg KOH/g 的酸末端,

其中存在于所述组合物中的润滑剂总量为基于所述组合物总重量的约 0.1 重量%至约 0.6 重量%。

[0013] 本发明的另一方面包括制备本发明的高温聚酰胺树脂组合物的方法。

[0014] 本发明的另一方面包括由本发明的聚酰胺树脂组合物制备成型制品。成型制品包括但不限于例如模塑制品。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的树脂组合物包含具有高于 280℃ 的熔融温度的半芳族聚酰胺和掺入化合物内的具有约 1800 至约 2200 的低平均分子量的氧化聚乙烯润滑剂。

[0017] 本发明中使用的聚酰胺组合物具有至少 280℃ 的熔点并包含：(a) 基于总组合物约 40 重量%至约 90 重量%的芳族聚酰胺聚合物或共聚物，其具有来源于羧酸组分和脂族二胺组分的重复单元。所述羧酸组分是对苯二甲酸或对苯二甲酸和一种或多种其它羧酸的混合物，其中所述羧酸组分包含基于所述羧酸组分至少 55 摩尔%的对苯二甲酸，并且所述脂族二胺组分是 1,6- 己二胺或 1,6- 己二胺和 2- 甲基戊二胺或 2- 四亚甲基乙二胺，其中所述脂族二胺组分包含基于所述脂族二胺组分至少 40 摩尔%的 1,6- 己二胺。所述聚酰胺组合物还包含 (b) 基于总组合物约 0.1 重量%至约 0.6 重量%的一种或多种氧化聚乙烯润滑剂，其具有约 1800 至约 2200 的低平均分子量。

[0018] 此外，取决于期望的应用，组合物包含润滑剂如聚乙烯，所述组合物由这些聚合材料制成，它们在模塑前与所述组合物配混，称为“内润滑剂”，并且润滑剂如脂肪酸金属盐用于粒料表面上，它们据此与内润滑剂相区别，对本领域的普通技术人员来说也称为外润滑剂。在本发明中，润滑剂能够与其它聚合材料共混作为内润滑剂。

[0019] 树脂组合物掺入约 0.1 重量%至约 0.6 重量%，优选地约 0.2 重量%至约 0.5 重量%（按总组合物计）的润滑剂。许多类型的材料作为润滑剂售卖，并且在本发明组合物中应尤其将它们效应以及其它物理特性应用于脱模。本发明树脂组合物的润滑剂 (b) 可为极性成分或非极性成分。例如一种类型的优选润滑剂是聚乙烯 (PE) 蜡，聚乙烯蜡通常具有约 1,000 至约 5,000 的数均分子量。这些蜡上的端基可为非极性的（例如甲基末端）。极性聚乙烯蜡 (PE 蜡) 是氧化聚乙烯，其在端基和 / 或支链侧链末端具有羧酸基团。氧化聚乙烯通常具有约 1000 至 2500 的数均分子量 (MW)。氧化水平，换句话讲羧酸基团的数量，可在反应时进行控制。就非极性聚乙烯蜡和极性聚乙烯蜡而言，有两种类型的聚乙烯与聚合方法有关。一种是线性聚乙烯，其在低压下与齐格勒 (Ziegler) 催化剂聚合。另一种是低密度聚乙烯 (LDPE)，其在高压下与基团催化剂聚合。此类蜡是可商购获得的；参见例如 Licowax 牌产品系列，得自 Clariant Corp., Charlotte, NC 28205, USA。在一些组合物中非极性润滑剂如 Licowax®PE520 或 PE 190 是优选的线性 PE，并且 Licowax®PE830 或 840 是优选的 LDPE。在另一方面，极性润滑剂 (b) 如 Licowax®PED 521 或 PED 522 是优选的线性 PE，并且 PED 821 或 PED 822 也可用作 LDPE。高密度聚乙烯 (HDPE) 是其中一种线性聚乙烯。Clariant 提供 Licowax PED 136 或 PED191 作为极性 HDPE。这些蜡被用作内润滑剂。换句话讲，在配混时将润滑剂 (b) 掺入化合物内。

[0020] 本发明树脂组合物的期望润滑剂 (b) 包含极性末端和 / 或侧链基团，它们的至少一部分具有常规中和剂如有机一元羧酸，对应于 15mg KOH/g 至 24mg KOH/g 的酸值。

[0021] 本发明中使用的润滑剂具有在 140℃ 和 100sec⁻¹ 剪切速率下测得的 200mPa.s 至

25000mPa.s 的熔融粘度。优选的润滑剂具有在 140℃ 和 100sec⁻¹ 剪切速率下测得的至少 1500mPa.s 至 2000mPa.s 的熔融粘度。合适的低分子量氧化聚乙烯润滑剂的实例包括 Licowax®PED 191 和 PED192。尤其优选的低分子量氧化聚乙烯润滑剂具有至少约 1800 至约 2200, 更优选地约 1950 至约 2050, 并且最优选地约 2000 的数均分子量。

[0022] 基于所述组合物的总重量, 本发明中使用的润滑剂 (b) 以约 0.1 重量%至约 0.6 重量%, 或者优选地约 0.2 重量%至约 0.5 重量%存在于本发明的组合物中。这允许所述组合物在标准模塑条件下进行模塑, 并且允许从中获取的成型制品能够应用于工业应用如汽车部件。

[0023] 本发明的组合物还可包含添加剂如着色剂、增塑剂、氧化稳定剂、光稳定剂、热稳定剂、填料、增强剂、抗冲改性剂、阻燃剂等。

[0024] 本发明的组合物可通过用常规装置如辊磨机或挤出机熔融共混半芳族聚酰胺和润滑剂进行制备。

[0025] 可通过普通的熔融加工技术如注塑、压塑、挤出或吹塑将本发明的组合物加工成成型制品。润滑剂在不过度施力于模塑部件的情况下使制品从工具中脱模, 施力可发生在其中起模杆推挤所述部件的情况下。此外, 甚至在累计多次模塑后, 未观察到在工具上的模具沉积。

[0026] 所述组合物在模具中具有对脱模性的低抗性并且不产生模具沉积, 这两个特性就注塑组合物而言都是非常期望的属性。对于本文中脱模性的低抗性是指当根据本文公开的方法测量时, 组合物表现出小于 150kg/cm², 并且优选地小于 100kg/cm² 的抗性。

实施例

[0027] 通过以下实施例对本发明做进一步说明。应当理解, 所述实施例仅用于说明目的, 并不旨在限制如上所述的发明。在不脱离本发明范围的情况下, 可进行细节修改。

[0028] 材料

[0029] 在下文实施例中描述的模塑组合物中的单个组分如下:

[0030] 聚酰胺 6T/DT 是芳族聚酰胺, 其来源于 100% 对苯二甲酸的羧酸组分和脂族二胺组分, 所述脂族二胺组分是 1,6- 己二胺和 2- 甲基戊二胺的混合物, 其以商品名 Zytel®HTN 501 购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (“DuPont”)。

[0031] 聚酰胺 6T/66 是共聚酰胺, 其由对苯二甲酸、己二酸和 1,6- 己二胺制成; 其中两种酸以 55 : 45 的摩尔比使用; 具有约 310℃ 的熔点, 具有根据 ASTM D2857 方法在 0.9 至 1.0 (通常 0.96) 范围内的特性粘度 (IV), 得自 E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, Del., USA), 其商标为 Zytel®HTN 502。

[0032] 玻璃纤维是 E- 玻璃, G- 长丝, 大约 10 微米的直径, 大约 3mm 的长度, 氨基-硅烷镀膜玻璃纤维。

[0033] Chimasorb®944 (Ciba Geigy Corp.) 是低聚受阻胺光稳定剂: 聚 [[6-[(1,1,3,3- 四甲基丁基) 氨基]-1,3,5- 三嗪-2,4- 二基][(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 亚氨基]-1,6- 亚己基 [(2,2,6,6- 四甲基-4- 哌啶基) 亚氨基]]]。

[0034] Irgafos®168 (Ciba Geigy Corp.) 是一种亚磷酸盐加工稳定剂: 三 (2,4- 二叔丁基苯基) 亚磷酸盐。

[0035] Irganox® 1098 是酚醛树脂主抗氧化剂,其用于加工和长期的热稳定 :N-N' - 己烷 -1,6- 双 (3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰胺))。

[0036] Ultrinox® 626 (购自 GE Specialty Chemicals) 是亚磷酸盐抗氧化剂,双 (2,4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸盐。

[0037] 使用的聚乙烯润滑剂的特征在表 1 中概述。

[0038] 表 1: 润滑剂^a 的特征

[0039]

	PE 型	滴点 (°C)	酸性 (mg KOH/g)	MV (mPa.s)	Mn
Licowax® PED191	HDPE	120-125	15-19	2000 (140°C)	2000
Licowax® PED521	线性 PE	103-105	15-19	350 (120°C)	1150
Licowax® PED522	线性 PE	102-107	22-28	300 (120°C)	1000
Licowax® PED192	HDPE	120-125	20-23	1500 (140°C)	2000
Licowax® PED153	HDPE	117-122	22-27	1700 (140°C)	1600
Licowax® PED136	HDPE	108-113	57-64	300 (120°C)	900
Licowax® PED121	线性 PE	113-118	16-19	200 (140°C)	1100
Licowax® PE190	线性 PE	132-138	0	25000 (140°C)	5500

[0040] ^a 所有润滑剂均得自 Clariant Corporation。

[0041] 方法

[0042] 实施例中的组合物通过用实验室级双螺杆挤出机配混所述组分进行制备,其中熔融温度是 340°C,螺杆转速为 350rpm 并且平均体积流量为 80kg/hr。实施例 1-5 和比较实施例 C1-C12 的组合物以及它们的特性如下表 2-4 中所示。

[0043] 所得树脂组合物用于模塑 4mm ISO 通用棒。使用的模塑机是 JSW100E2-P,其熔融温度为 320°C 并且其模具温度为 150°C。在 23°C 和模塑干态下使用测试件来测定样本的机械特性。使用以下测试方法:

[0044] 拉伸强度和断裂伸长率 :ISO 527-1/2

[0045] 挠曲模量和强度 :ISO 178

[0046] 却贝 (Charpy) 冲击强度 (N- 却贝) :ISO 标准测试 179/IeA)

[0047] DTUL (加热挠曲温度) :ISO 75。

[0048] 对脱模性的抗性

[0049] 将脱模性测量为模塑部件对工具的抗性。线轴形的部件具有 32mm 的外径和 0.75mm 的厚度。将压力传感器放置于起模杆 (2mm 直径) 后方。信号由放大器放大并且通过 A/D 面板记录在个人计算机上。

[0050] 模具沉积

[0051] 在模塑 300 次后目测观察在模塑工具上的模具沉积。模塑部件是 60mm×70mm×0.8mm 厚度的平板。

[0052] 表 2

[0053]

实施例	1	C1	C2	2	C3
聚酰胺 6T/DT	63.3	63.3	63.3	63.3	63.3
玻璃纤维	35	35	35	35	35
滑石	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Chimasorb [®] 944	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ultranox [®] 626	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irganox [®] 1098	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Licowax [®] PED191	0.2				
Licowax [®] PED521		0.2			
Licowax [®] PED522			0.2		
Licowax [®] PED192				0.2	
Licowax [®] PED153					0.2
物理特性					
拉伸强度 (MPa)	224	218	218	222	220
断裂伸长率 (%)	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5
挠曲强度 (MPa)	305	301	300	298	301
挠曲模量 (MPa)	10693	10705	10726	10748	10764
缺口却贝 (kJ/m ²)	10.6	10.4	10.5	10.5	10.6
DTUL (°C)	265	265	264	265	265
脱模抗性 (kg/cm ²)	71	175	138	74	148
模具沉积	否	不适用	不适用	否	不适用

[0054] na = 不适用

[0055] 表 3

[0056]

实施例	C4	C5	C6	3	4	C7
聚酰胺 6T/DT	63.3	63.3	63.3	63.3	63.3	63.5
玻璃纤维	35	35	35	35	35	35
滑石	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Chimasorb [®] 944	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ultranox [®] 626	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irganox [®] 1098	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Licowax [®] PED191				0.30	0.40	
Licowax [®] PED136	0.2					
Licowax [®] PED121		0.2				
Licowax [®] PE190			0.2			
褐煤酸钙						0.2
物理特性						
拉伸强度 (MPa)	216	217	221	219	215	224
断裂伸长率 (%)	2.5	2.5	2.6	2.6	2.5	2.6
挠曲强度 (MPa)	298	300	303	298	300	306
挠曲模量 (MPa)	10708	10725	10702	10505	10461	10698
缺口却贝 (kJ/m ²)	10.2	10.4	10.5	10.3	10.4	10.5
DTUL (°C)	264	264	264	267	265	264
脱模抗性 (kg/cm ²)	335	165	460	32	5.7	49
模具沉积	不适用	不适用	不适用	不适用	否	是

[0057] na = 不适用

[0058] 作为内润滑剂的具有 Licowax® PED 191 或 PED 192 的实施例 1-4 和具有外褐煤酸钙的比较实施例 C7 显示低脱模抗性,即小于 150kg/cm²。

[0059] 测试具有低脱模抗性、良好的脱模性的样品的模具沉积。在实施例 1-4 中未观察到工具上的模具沉积。在另一方面,在比较实施例 C7 中观察到了沉积。IR 吸收分析表明沉积是褐煤酸钙。

[0060] 表 4

实施例	C8	5	C9	C10	C11	C12
聚酰胺 6T/66	63.65	63.65	63.65	63.65	63.65	63.65
玻璃纤维	35	35	35	35	35	35
Chimasorb® 944	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ultranox® 626	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irganox® 1098	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Licowax® PE190	0.2					
Licowax® PED191		0.2				
Licowax® PED521			0.2			
Licowax® PED522				0.2		
Licowax® PED153					0.2	
Licowax® PED136						0.2
脱模抗性 (kg/cm ²)	364	119	179	197	180	372
模具沉积	否	否	否	是	是	是

[0062] 在表 4 中列出的聚酰胺 6T/66 实施例中,具有 Licowax PED 191 的实施例 5 显示最低的脱模抗性,并且无模具沉积。因此,就聚酰胺 6T/DT 和聚酰胺 6T/66 而言,具有约 1800 至约 2200 的数均分子量的氧化聚乙烯蜡 (PE 蜡) 像脱模剂一样是有效的,无模具沉积。