



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104350096 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201380030760.0

(22)申请日 2013.06.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104350096 A

(43)申请公布日 2015.02.11

(30)优先权数据

61/658953 2012.06.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/044998 2013.06.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/188302 EN 2013.12.19

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 C.R.森特 Y.陶 J.L.汤普森

L.维泽克 C.Q.赵 A.J.顿坎

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 马蔚钧 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08K 5/17(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

C08L 77/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 102112549 A,2011.06.29,

WO 2010108307 A1,2010.09.30,

US 5310827 A,1994.05.10,

审查员 刘宇雄

权利要求书4页 说明书32页

(54)发明名称

具有氨基酸热稳定剂的熔融混合的热塑性
组合物

(57)摘要

本发明公开了熔融混合的热塑性组合物,所述组合物包含:a)聚酰胺树脂;b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;任选地,c)一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化物;d)增强剂;e)聚合物增韧剂;和f)其它添加剂;其中组分a)、b)、c)、d)、e)和f)的重量百分比是基于所述熔融混合的热塑性组合物的总重量计的。还公开了制备所述组合物的方法。

1. 熔融混合的热塑性组合物, 所述组合物包含:

a) 15至89.5重量%的聚酰胺树脂, 所述聚酰胺树脂选自由聚酰胺共混物、第(III)组聚酰胺和第(IV)组聚酰胺组成的组, 所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点, 并且包含:

(aa) 20至35摩尔%的半芳族重复单元, 所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

(i) 具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(bb) 65至80摩尔%的脂族重复单元, 所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

(ii) 具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(iii) 具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸; 且

所述第(IV)组聚酰胺包含:

(cc) 50至95摩尔%的半芳族重复单元, 所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

(i) 具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(dd) 5至50摩尔%的脂族重复单元, 所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

(ii) 具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(iii) 具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

b) 0.50至4.0重量%的一种或多种氨基酸, 所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组; 所述氨基酸不具有羟基基团, 并且具有不超过一个羧酸;

c) 0至5重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物; 所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量, 该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定; 并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(M_n);

d) 10至60重量%的增强剂;

e) 0至30重量%的聚合物增韧剂; 并且

所述组分a)、b)、c)、d)和e)的重量百分比是基于所述熔融混合的热塑性组合物的总重量计的, 并且其中与具有相同组成和形状的未暴露的对照物相比, 由所述熔融混合的组合物制得并且在230℃的测试温度下暴露在空气气氛中持续1000小时的测试周期并根据ISO 527-2/1BA测试的2mm厚测试棒具有平均至少40%的拉伸强度保留。

2. 根据权利要求1所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中所述氨基酸选自由以下组成的组: 6-氨基己酸、赖氨酸、11-氨基十一酸、4-氨基苯甲酸; 以及这些氨基酸的盐。

3. 根据权利要求1所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中存在0.5至5.0重量%的所述包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物。

4. 根据权利要求1所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中所述聚酰胺树脂为第(III)组聚酰胺并且为聚(己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)。

5. 根据权利要求1所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中所述聚酰胺树脂为第(IV)组聚酰胺并且为聚(对苯二甲酰己二胺/己二酰己二胺)。

6. 根据权利要求3所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中所述多环氧化合物具有小于

1000的数均分子量。

7. 根据权利要求3所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中所述多环氧化合物具有70至200克/当量的环氧当量。

8. 根据权利要求3所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中所述多环氧化合物为三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。

9. 根据权利要求1所述的熔融混合的热塑性组合物, 其中根据ASTM D3835在所述聚酰胺树脂的熔点以上10℃至30℃的温度下、在毛细管流变仪中以 1000s^{-1} 的剪切速率测量, 所述熔融混合的热塑性组合物在25分钟保持时间处的熔体粘度小于在5分钟保持时间处的熔体粘度的600%。

10. 提供熔融混合的热塑性组合物的方法, 所述方法包括:

A) 熔融共混:

a) 15至89重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

b) 0.5至5.0重量%的一种或多种氨基酸, 所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组; 所述氨基酸不具有羟基基团, 并且具有不超过一个羧酸;

d) 10至60重量%的增强剂; 和

e) 0至30重量%的聚合物增韧剂;

以提供聚酰胺-聚(氨基酸)共混物; 以及

B) 将所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物与以下物质熔融共混:

c) 0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;

所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量, 该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定; 并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量;

其中所述半结晶聚酰胺树脂选自由半结晶聚酰胺共混物、第(III)组聚酰胺和第(IV)组聚酰胺组成的组, 所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点, 并且包含:

(aa) 20至35摩尔%的半芳族重复单元, 所述半芳族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(i) 具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(bb) 65至80摩尔%的脂族重复单元, 所述脂族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(ii) 具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(iii) 具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸; 且

所述第(IV)组聚酰胺包含:

(cc) 50至95摩尔%的半芳族重复单元, 所述半芳族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(i) 具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(dd) 5至50摩尔%的脂族重复单元, 所述脂族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(ii) 具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺; 和

(iii) 具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸; 并且

其中组分a)、b)、c)、d)和e)的重量百分比是基于所述熔融混合的热塑性组合物的总重量计的。

11.根据权利要求10所述的方法,其中根据ASTM D3835在所述聚酰胺树脂的熔点以上10℃至30℃的温度下、在毛细管流变仪中以 1000s^{-1} 的剪切速率测量,所述熔融混合的热塑性组合物在25分钟保持时间处的熔体粘度小于在5分钟保持时间处的熔体粘度的600%。

12.根据权利要求10所述的方法,其中在步骤B)中将组分d)和e)中的一种或多种与所述聚酰胺-多元酸共混物熔融共混。

13.根据权利要求10所述的方法,其中将所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物与组分b)熔融共混是通过由泵将所述一种或多种多环氧化合物计量加入到所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物中来提供的。

14.提供熔融混合的热塑性组合物的方法,所述方法包括:

A)熔融共混:

a)15至99重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

b)0.50至5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

c)0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(M_n);

d)0至60重量%的增强剂;和

e)0至30重量%的聚合物增韧剂;

其中所述半结晶聚酰胺树脂选自由半结晶聚酰胺共混物、第(III)组聚酰胺和第(IV)组聚酰胺组成的组,所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点,并且包含:

(aa)20至35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

(bb)65至80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

(iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;且

所述第(IV)组聚酰胺包含:

(cc)50至95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

(dd)5至50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

(ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

(iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

并且其中组分b)氨基酸和c)多环氧化合物在所述熔融共混期间是同时加入的。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中根据ASTM D3835在所述聚酰胺树脂的熔点以上10℃至30℃的温度下、在毛细管流变仪中以 1000s^{-1} 的剪切速率测量, 所述熔融混合的热塑性组合物在25分钟保持时间处的熔体粘度小于在5分钟保持时间处的熔体粘度的600%。

具有氨基酸热稳定剂的熔融混合的热塑性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有改善的长期高温老化特征的聚酰胺组合物领域。

背景技术

[0002] 基于聚酰胺的高温树脂具有理想的耐化学品性、可加工性和耐热性。这使它们尤其适用于高性能要求的机动车和电气/电子器件应用。在机动车领域,目前普遍期望具有耐高温结构,这是因为汽车发动机罩区域中的温度通常达到高于150℃,甚至高于200℃。当塑性部件(如机动车机罩下方应用中的塑性部件或电气/电子器件应用中的塑性部件)长期暴露于此类高温下时,由于聚合物的热氧化,其机械特性通常趋于降低。这种现象称为热老化。

[0003] 在改善热老化特征的尝试中已发现,多羟基醇提供显著改善的热老化特性,如美国专利申请公开US 2010-0029819A1(Palmer等人)中公开的。然而,由包含多羟基醇的聚酰胺组合物衍生的模塑制品在高湿度下老化时具有发生表面泛白的倾向;这对于许多应用而言是不可取的特征。

[0004] 仍需要适于制造制品的热塑性组合物,所述制品在长期高温暴露后表现出良好的机械性能并且具有所期望的视觉性能;即在高湿度下老化时不表现出泛白或表现出低度泛白。

[0005] EP 1041109公开了一种聚酰胺组合物,其包含聚酰胺树脂和具有150-280℃的熔点的多羟基醇,所述聚酰胺组合物具有良好的流动性和机械强度并可用于注塑焊接技术中。

[0006] 美国专利公布US-2012-0196962-A1公开了热塑性模塑组合物,所述组合物包含具有两个或更多个羧酸的氨基酸热稳定剂。

[0007] 美国专利公布US-2012-0196961-A1公开了热塑性模塑组合物,所述组合物包含具有一个或多个羟基基团的羟基氨基酸热稳定剂。

[0008] KR 20020010356A公开了聚酰胺组合物,所述组合物包含聚酰胺树脂、增塑剂和环氧树脂,所述增塑剂选自由包括基于内酰胺的增塑剂在内的增塑剂组成。

[0009] 美国专利5,605,945公开了包含聚酰胺树脂和二环氧化物的聚酰胺模塑组合物,所述组合物具有增大的粘度,高度的热稳定性和有利的机械性能。

[0010] 美国专利4,315,086公开了树脂组合物,所述组合物包含聚(苯醚)/聚酰胺和选自由以下组成的组的成员:A)液体二烯聚合物,B)环氧化合物,和C)分子中具有乙烯碳-碳双键或碳-碳三键和包含羧酸基团的基团的化合物。

[0011] 美国专利公布2005/0228109公开了热塑性组合物,所述组合物包含聚(苯醚)、聚酰胺、不饱和羧酸共聚物和/或具有侧链环氧基团的聚合物。

发明内容

[0012] 本发明公开了熔融混合的热塑性组合物,所述组合物包含:

[0013] a)15至89.5重量%的聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂选自聚酰胺共混物、第(III)组聚酰胺和第(IV)组聚酰胺组成的组,所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点,并且包含:

[0014] (aa)约20至约35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0015] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0016] (bb)约65至约80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0017] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0018] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;且所述第(IV)组聚酰胺包含:

[0019] (cc)约50至约95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0020] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0021] (dd)约5至约50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0022] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0023] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

[0024] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0025] c)0至5重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(Mn);

[0026] d)10至60重量%的增强剂;和

[0027] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;

[0028] 其中组分a)、b)、c)、d)和e)的重量百分比是基于所述熔融混合的热塑性组合物的总重量计的。

[0029] 另一个实施例是提供熔融混合的热塑性组合物的方法,所述方法包括:

[0030] A)熔融共混:

[0031] a)15至89重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

[0032] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0033] d)10至60重量%的增强剂;和

[0034] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;

[0035] 以提供聚酰胺-聚(氨基酸)共混物;以及

[0036] B)将所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物与以下物质熔融共混:

[0037] c)0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧

化合物具有小于8000的数均分子量(Mn)；

[0038] 其中所述半结晶聚酰胺树脂选自第(III)组聚酰胺组成的组,所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点,并且包含:

[0039] (aa)约20至约35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0040] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0041] (bb)约65至约80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0042] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0043] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;

[0044] 第(IV)组聚酰胺,所述第(IV)组聚酰胺包含

[0045] (cc)约50至约95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0046] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0047] (dd)约5至约50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0048] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0049] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;并且

[0050] 其中组分a)、b)、c)、d)和e)的重量百分比是基于所述熔融混合的热塑性组合物的总重量计的。

[0051] 另一个实施例是提供熔融混合的热塑性组合物的方法,所述方法包括:

[0052] A)熔融共混:

[0053] a)15至89重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

[0054] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0055] c)0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(Mn);

[0056] d)10至60重量%的增强剂;和

[0057] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;

[0058] 其中所述半结晶聚酰胺树脂选自第(III)组聚酰胺组成的组,所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点,并且包含:

[0059] (aa)约20至约35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0060] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0061] (bb)约65至约80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0062] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

- [0063] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;
- [0064] 第(IV)组聚酰胺,所述第(IV)组聚酰胺包含
- [0065] (cc)约50至约95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:
- [0066] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和
- [0067] (dd)约5至约50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:
- [0068] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和
- [0069] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;并且
- [0070] 其中组分b)氨基酸和c)多环氧化合物在熔融共混期间是同时加入的。
- [0071] 另一个实施例为热空气箱老化(A0A)条件下改善熔融混合的热塑性组合物拉伸强度保留的方法,所述方法包括:
- [0072] 熔融共混:
- [0073] a)15至89重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;
- [0074] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;
- [0075] c)0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(Mn);
- [0076] d)10至60重量%的增强剂;和
- [0077] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;
- [0078] 其中所述多环氧化合物与氨基酸化合物反应以提供所述熔融混合的热塑性组合物;其中与具有相同组成和形状的未暴露的对照物相比,由所述熔融混合的组合物制得并根据ISO 527-2/1BA测试并且在230℃的测试温度下暴露在空气气氛中持续1000小时的测试周期的2mm厚测试棒具有平均至少40%的拉伸强度保留;并且其中所述半结晶聚酰胺树脂选自自由第(III)组聚酰胺组成的组,所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点,并且包含:
- [0079] (aa)约20至约35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:
- [0080] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和
- [0081] (bb)约65至约80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:
- [0082] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和
- [0083] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;
- [0084] 第(IV)组聚酰胺,所述第(IV)组聚酰胺包含
- [0085] (cc)约50至约95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:
- [0086] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0087] (ee)约5至约50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0088] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0089] (iii)具有4-20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸。

具体实施方式

[0090] 本文中的熔点和玻璃化转变都是使用差示扫描量热法(DSC)在第一次升温扫描中以10℃/min的扫描速率测得的,其中将吸热峰的最高点视为熔点,并且如果玻璃化转变明显,则将焓变的中点视为玻璃化转变。

[0091] 对于说明书的目的,除非另外指明,“高温”是指在210℃或高于210℃,并且最优选在230℃或高于230℃的温度。

[0092] 在本发明中,除非另外指明,否则“长期”是指等于或长于500小时的老化期。

[0093] 如本文所用,如适用于本文所公开的聚酰胺组合物或由所述组合物制成的制品的术语“高热稳定性”是指在230℃的测试温度下暴露于热空气箱老化(AOA)条件在空气气氛中持续至少500小时的测试周期并然后根据ISO 527-2/1BA方法测试的由所述聚酰胺组合物组成的2mm厚的模塑测试棒的物理性能(例如,拉伸强度)的保留。将所述测试棒的物理性能与具有相同组成和形状的未暴露的对照物进行比较,并且以术语“保留%”表达。在一个优选实施例中,所述测试温度为230℃,所述测试时间为1000小时,并且所述暴露的测试棒具有至少40%的拉伸强度保留%。本文“高热稳定性”是指所述模塑测试棒在暴露于230℃的测试温度至少1000小时的测试周期后,其平均拉伸强度保留率等于或大于40%。表现出对于给定暴露温度和时间周期的更高物理性能保留的组合物具有更好的热稳定性。

[0094] 术语“170℃下”、“210℃下”和“230℃下”是指测试棒所暴露的环境标称温度;应当理解,实际温度可在标称测试温度+/-2℃的范围内变化。

[0095] 术语“基本上由...组成”是指实施例必定包含所列成分,并且可包含不显著影响本发明基本和新颖性能的未列成分。本文中,所述术语用于例如热塑性组合物时是指所述热塑性组合物包含所列成分,并且可包含少量其它成分,只要所述附加成分不显著影响本发明的基本性能和新颖性能。

[0096] 本发明的一个实施例为熔融混合的热塑性组合物,所述组合物包含:

[0097] a)15至89.5重量%的聚酰胺树脂,优选具有熔点的半结晶聚酰胺;

[0098] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0099] c)0至5重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(Mn);

[0100] d)0至60重量%的增强剂;

[0101] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;和

[0102] f)0-10重量%的其它添加剂;

[0103] 其中组分a)、b)、c)、d)、e)和f)的重量百分比是基于所述熔融混合的热塑性组合

物的总重量计的。

[0104] 聚酰胺树脂

[0105] 本发明各个实施例中的热塑性聚酰胺组合物包含聚酰胺树脂。所述聚酰胺树脂为一种或多种二元羧酸和一种或多种二胺,和/或一种或多种氨基羧酸的缩合产物,和/或一种或多种环状内酰胺的开环聚合反应产物。适宜的环状内酰胺为己内酰胺和月桂内酰胺。聚酰胺可为全脂族或半芳族的。

[0106] 全脂族聚酰胺由脂族和脂环族单体如二胺、二元羧酸、内酰胺、氨基羧酸、以及它们的反应性等同物形成。合适的氨基羧酸为11-氨基十二烷酸。合适的内酰胺为己内酰胺和月桂内酰胺。在本发明的上下文中,术语“全脂族聚酰胺”也指衍生自两种或更多种此类单体的共聚物以及两种或更多种全脂族聚酰胺的共混物。可使用直链、支化和环状的单体。

[0107] 全脂族聚酰胺中包含的羧酸单体包括但不限于脂族羧酸,诸如例如己二酸(C6)、庚二酸(C7)、辛二酸(C8)、壬二酸(C9)、癸二酸(C10)、十二烷二酸(C12)、十三烷二酸(C13)、十四烷二酸(C14)、十五烷二酸(C15)、十六烷二酸(C16)和十八烷二酸(C18)。二胺可以选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于丁二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、十二碳二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基丁二胺、2-甲基辛二胺、三甲基六亚甲基二胺、间苯二甲基二胺、和/或它们的混合物。

[0108] 半芳族聚酰胺为由包含芳族基团的单体形成的均聚物、共聚物、三元共聚物或更高级的聚合物。一种或多种芳族羧酸可为对苯二甲酸或对苯二甲酸与一种或多种其它羧酸(例如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸和萘二甲酸)的混合物。此外,一种或多种芳族羧酸可与一种或多种脂族二羧酸混合,如上文所公开。作为另外一种选择,可用芳族二胺如间苯二甲基二胺(MXD)形成半芳族聚酰胺,其例子为MXD6,包含MXD和己二酸的均聚物。

[0109] 本文所公开的优选聚酰胺为均聚物或共聚物,其中术语共聚物是指具有两种或更多种酰胺和/或二酰胺分子重复单元的聚酰胺。通过均聚物和共聚物各自的重复单元对它们进行标识。对于本文所公开的共聚物,重复单元是按共聚物中的摩尔%重复单元的降序列出的。以下列表例示了用于标识均聚物和共聚物聚酰胺(PA)中的单体和重复单元的缩写:

[0110]	HMD	己二胺(或6,当与二酸组合使用时)
[0111]	T	对苯二甲酸
[0112]	AA	己二酸
[0113]	DMD	癸二酸
[0114]	6	ϵ -己内酰胺
[0115]	DDA	癸二酸
[0116]	DDDA	十二烷二酸
[0117]	TDDA	十四烷二酸
[0118]	HDDA	十六烷二酸
[0119]	ODDA	十八烷二酸
[0120]	I	间苯二甲酸
[0121]	MXD	间苯二甲基二胺

[0122]	TMD	1,4-丁二胺
[0123]	4T	由TMD和T形成的聚合物重复单元
[0124]	6T	由HMD和T形成的聚合物重复单元
[0125]	DT	由2-MPMD和T形成的聚合物重复单元
[0126]	MXD6	由MXD和AA形成的聚合物重复单元
[0127]	66	由HMD和AA形成的聚合物重复单元
[0128]	10T	由DMD和T形成的聚合物重复单元
[0129]	410	由TMD和DDA形成的聚合物重复单元
[0130]	510	由1,5-戊二胺和DDA形成的聚合物重复单元
[0131]	610	由HMD和DDA形成的聚合物重复单元
[0132]	612	由HMD和DDDA形成的聚合物重复单元
[0133]	614	由HMD和TDDA形成的聚合物重复单元
[0134]	616	由HMD和HDDA形成的聚合物重复单元
[0135]	618	由HMD和ODDA形成的聚合物重复单元
[0136]	6	由 ϵ -己内酰胺形成的聚合物重复单元
[0137]	11	由11-氨基十一酸形成的聚合物重复单元
[0138]	12	由12-氨基十二酸形成的聚合物重复单元

[0139] 注意,在本领域中,当术语“6”单独使用时是指由 ϵ -己内酰胺形成的聚合物重复单元。作为另外一种选择,当“6”与二酸例如T联合使用时(例如6T)，“6”是指HMD。在包括二胺和二酸的重复单元中,首先指定二胺。此外,当“6”与二胺组合使用时,例如66,第一个“6”是指二胺HMD,并且第二个“6”是指己二酸。同样地,衍生自其它氨基酸或内酰胺的重复单元是指代表碳原子数的单个数字。

[0140] 在一个实施方案中,聚酰胺组合物包含一种或多种聚酰胺,这些聚酰胺选自由以下组成的组:

[0141] 第(I)组聚酰胺,所述第(I)组聚酰胺具有低于210℃的熔点,并且包括选自由以下组成的组的脂族或半芳族聚酰胺:聚(癸二酰戊二胺)(PA510)、聚(十二烷二酰戊二胺)(PA512)、聚(ϵ -己内酰胺/己二酰己二胺)(PA6/66)、聚(ϵ -己内酰胺/癸二酰己二胺)(PA6/610)、聚(ϵ -己内酰胺/十二烷二酰己二胺)(PA6/612)、聚(十三烷二酰己二胺)(PA613)、聚(十五烷二酰己二胺)(PA615)、聚(ϵ -己内酰胺/对苯二甲酰丁二胺)(PA6/4T)、聚(ϵ -己内酰胺/对苯二甲酰己二胺)(PA6/6T)、聚(ϵ -己内酰胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA6/10T)、聚(ϵ -己内酰胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA6/12T)、聚(癸二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA610/6T)、聚(十二烷二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA612/6T)、聚(十四烷二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA614/6T)、聚(ϵ -己内酰胺/间苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA6/6I/6T)、聚(ϵ -己内酰胺/己二酰己二胺/癸二酰己二胺)(PA6/66/610)、聚(ϵ -己内酰胺/己二酰己二胺/十二烷二酰己二胺)(PA6/66/612)、聚(ϵ -己内酰胺/己二酰己二胺/癸二酰己二胺/十二烷二酰己二胺)(PA6/66/610/612)、聚(己二酰2-甲基戊二胺/己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA D6/66/6T)、聚(己二酰2-甲基戊二胺/己二酰己二胺)(PA D6/66)、聚(癸二酰癸二胺)(PA1010)、聚(十二烷二酰癸二胺)(PA1012)、聚(癸二酰癸二胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA1010/10T)、聚(癸二酰癸二胺/癸二酰十二碳二胺/对苯二甲酰癸二

胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA1010/1210/10T/12T)、聚(11-氨基十一烷酰胺)(PA11)、聚(11-氨基十一烷酰胺/对苯二甲酰丁二胺)(PA11/4T)、聚(11-氨基十一烷酰胺/对苯二甲酰己二胺)(PA11/6T)、聚(11-氨基十一烷酰胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA11/10T)、聚(11-氨基十一烷酰胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA11/12T)、聚(12-氨基十二烷酰胺)(PA12)、聚(12-氨基十二烷酰胺/对苯二甲酰丁二胺)(PA12/4T)、聚(12-氨基十二烷酰胺/对苯二甲酰己二胺)(PA12/6T)、聚(12-氨基十二烷酰胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA12/10T)、聚(十二烷二酰十二碳二胺)(PA1212)、聚(十二烷二酰十二碳二胺/十二烷二酰十二碳二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA1212/12T)、聚(十六烷二酰己二胺)(PA616)、和聚(十八烷二酰己二胺)(PA618);第(II)组聚酰胺,所述第(II)组聚酰胺具有至少210℃的熔点,并且包括选自自由以下组成的组的脂族聚酰胺:聚(己二酰丁二胺)(PA46)、聚(ϵ -己内酰胺)(PA6)、聚(己二酰己二胺/ ϵ -己内酰胺)(PA66/6)、聚(己二酰己二胺)(PA66)、聚(己二酰己二胺/癸二酰己二胺)(PA66/610)、聚(己二酰己二胺/十二烷二酰己二胺)(PA66/612)、聚(己二酰己二胺/癸二酰癸二胺)(PA66/1010)、聚(癸二酰己二胺)(PA610)、聚(十二烷二酰己二胺)(PA612)、聚(十四烷二酰己二胺)(PA614)、和聚(己二酰丁二胺/己二酰-2-甲基戊二胺)(PA46/D6);其中在第(II)组聚酰胺中是具有至少210℃且小于230℃的熔点的第(IIA)组聚酰胺与具有230℃或更高熔点的第(IIB)组聚酰胺;

[0142] 第(III)组聚酰胺,所述第(III)组聚酰胺具有至少230℃的熔点,并且包含

[0143] (aa)约20至约35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0144] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0145] (bb)约65至约80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0146] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0147] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

[0148] 第(IV)组聚酰胺,所述第(IV)组聚酰胺包含

[0149] (cc)约50至约95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0150] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0151] (dd)约5至约50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0152] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0153] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

[0154] 第(V)组聚酰胺,所述第(V)组聚酰胺具有至少260℃的熔点,包含

[0155] (ee)大于95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0156] (i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;和

[0157] (ff)小于5摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自自由以下组成的组中的一种或多种的单体:

[0158] (ii)具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和所述具有4至20个碳原子的脂族二胺;

[0159] (iii)具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;和

[0160] 第(VI)组聚酰胺,所述第(VI)组聚酰胺不具有熔点并选自由以下组成的组:聚(间苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(6I/6T)和聚(间苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰己二胺/己二酰己二胺)(6I/6T/66)。

[0161] 第(I)组聚酰胺可以具有半芳族重复单元,其含量应使得熔点低于210℃,并且该组的半芳族聚酰胺通常具有小于40摩尔%的半芳族重复单元。将半芳族重复单元定义为衍生自单体的那些,所述单体选自由以下组成的组中的一种或多种:具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺。

[0162] 另一个实施例是模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(III)组聚酰胺,所述第(III)组聚酰胺选自由以下组成的组:聚(己二酰丁二胺/对苯二甲酰丁二胺)(PA46/4T)、聚(己二酰丁二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA46/6T)、聚(己二酰丁二胺/己二酰2-甲基戊二胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA46/D6/10T)、聚(己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA66/6T)、聚(己二酰己二胺/间苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA66/6I/6T)和聚(己二酰己二胺/己二酰2-甲基戊二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA66/D6/6T);并且最优选的第(III)组聚酰胺为PA 66/6T。

[0163] 另一个实施例为模塑或挤塑热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(IV)组聚酰胺,所述第(IV)组聚酰胺选自由以下组成的组:聚(对苯二甲酰丁二胺/己二酰己二胺)(PA4T/66)、聚(对苯二甲酰丁二胺/ε-己内酰胺)(PA4T/6)、聚(对苯二甲酰丁二胺/十二烷二酰己二胺)(PA4T/612)、聚(对苯二甲酰丁二胺/己二酰2-甲基戊二胺/己二酰己二胺)(PA4T/D6/66)、聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺/己二酰己二胺)(PA6T/DT/66)、聚(对苯二甲酰己二胺/己二酰己二胺)(PA6T/66)、聚(对苯二甲酰己二胺/癸二酰己二胺)(PA6T/610)、聚(对苯二甲酰己二胺/十四烷二酰己二胺)(PA6T/614)、聚(对苯二甲酰壬二胺/癸二酰壬二胺)(PA9T/910)、聚(对苯二甲酰壬二胺/十二烷二酰壬二胺)(PA9T/912)、聚(对苯二甲酰壬二胺/11-氨基十一烷酰胺)(PA9T/11)、聚(对苯二甲酰壬二胺/12-氨基十二烷酰胺)(PA9T/12)、聚(对苯二甲酰癸二胺/11-氨基十一烷酰胺)(PA10T/11)、聚(对苯二甲酰癸二胺/12-氨基十二烷酰胺)(PA10T/12)、聚(对苯二甲酰癸二胺/癸二酰癸二胺)(PA10T/1010)、聚(对苯二甲酰癸二胺/十二烷二酰癸二胺)(PA10T/1012)、聚(对苯二甲酰癸二胺/己二酰丁二胺)(PA10T/46)、聚(对苯二甲酰癸二胺/ε-己内酰胺)(PA10T/6)、聚(对苯二甲酰癸二胺/己二酰己二胺)(PA10T/66)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺/十二烷二酰十二碳二胺)(PA12T/1212)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺/ε-己内酰胺)(PA12T/6)、和聚(对苯二甲酰十二碳二胺/己二酰己二胺)(PA12T/66);并且最优选的第(IV)组聚酰胺为PA6T/66。

[0164] 另一个实施例为模塑或挤塑热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(V)组聚酰胺,所述第(V)组聚酰胺选自由以下组成的组:聚(对苯二甲酰丁二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺)(PA4T/DT)、聚(对苯二甲酰丁二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA4T/6T)、聚(对苯二甲酰丁二胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA4T/10T)、聚(对苯二甲酰丁二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA4T/12T)、聚(对苯二甲酰丁二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA4T/DT/6T)、聚(对苯二甲酰丁二胺/对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺)(PA4T/6T/DT)、聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺)(PA6T/DT)、聚(己二酰己二胺/间苯

二甲酰己二胺)(PA6T/6I)、聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA6T/10T)、聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA6T/12T)、聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA6T/DT/10T)、聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰癸二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA6T/10T/12T)、聚(对苯二甲酰癸二胺)(PA10T)、聚(对苯二甲酰癸二胺/对苯二甲酰丁二胺)(PA10T/4T)、聚(对苯二甲酰癸二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺)(PA10T/DT)、聚(对苯二甲酰癸二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA10T/12T)、聚(对苯二甲酰癸二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA10T/DT/12T)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺)(PA12T)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺/对苯二甲酰丁二胺)(PA12T/4T)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA12T/6T)、聚(对苯二甲酰十二碳二胺/对苯二甲酰癸二胺)(PA12T/10T)、和聚(对苯二甲酰十二碳二胺/对苯二甲酰2-甲基戊二胺)(PA12T/DT);并且最优选的第(V)组聚酰胺为PA6T/DT。

[0165] 在各种实施例中,聚酰胺分别为第(I)组聚酰胺、第(II)组聚酰胺、第(III)组聚酰胺、第(IV)组聚酰胺、或第(V)组聚酰胺。

[0166] 所述聚酰胺还可为两种或多种聚酰胺的共混物。优选的共混物包括选自由以下组成的组的那些:第(I)组和第(II)组聚酰胺、第(I)组和第(III)组聚酰胺、第(II)组和第(III)组聚酰胺、第(II)组和第(IV)组聚酰胺、第(II)组和第(V)组聚酰胺、以及第(IV)组和第(V)组聚酰胺。

[0167] 优选的共混物包含第(II)组和第(V)组聚酰胺,具体优选的共混物包含聚(己二酰己二胺)(PA66)和聚(对苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰-2-甲基戊二胺)(PA6T/DT)。

[0168] 另一种优选的共混物包含第(II)组和第(III)组聚酰胺,具体优选的共混物包含聚(ϵ -己内酰胺)(PA6)和聚(己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA66/6T)。

[0169] 另一种优选的聚酰胺共混物包括来自第(II)组聚酰胺的两种或更多种聚酰胺。具体的优选共混物包括PA 66和PA 6;以及PA 66、PA 6和PA66/6T。优选的共混物优选具有以所述熔融混合的热塑性组合物的总重量计1至15,1至10,以及1至5重量%的PA 6。

[0170] 在各种实施例中,所述热塑性聚酰胺组合物中存在29至89.5,49至89.5,或55至89.5重量%的聚酰胺树脂。优选地,所述聚酰胺树脂为具有熔点的半结晶聚酰胺,并且优选选自上文公开的第(I)组至第(V)组聚酰胺。在一个实施例中,所述热塑性组合物中存在小于5重量%的聚苯醚,并且在另一个实施例中,不存在聚苯醚。如在六氟异丙醇中采用尺寸排阻色谱法测定的,优选地所述聚酰胺树脂具有至少5000,还优选至少10000的数均分子量。

[0171] 氨基酸

[0172] 组分b)为0.50至约5.0重量%,还优选0.5至4.0,1.0至4.0,以及1.0至3.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸。所述氨基酸优选具有小于或等于约1000,优选小于500或300的数均分子量;其通过计算氨基酸热稳定剂的分子量确定或者如果所述氨基酸为低聚物材料则采用尺寸排阻色谱法确定。可用于本发明的氨基酸包括脂肪族氨基酸和芳族氨基酸。在一个实施例中,所述氨基酸为伯氨基酸。

[0173] 术语“氨基酸”包括氨基酸的盐和水合物,包括盐酸盐、乙酸盐、磷酸盐、一水合物、以及钠盐和钾盐。

[0174] 脂肪族氨基酸包括选自由以下组成的组的那些：N-甲基甘氨酸、DL-丙氨酸、环己基丙氨酸、2-氨基异丁酸、2-氨基丁酸、DL-缬氨酸、DL-叔亮氨酸、DL-正缬氨酸、DL-异亮氨酸、DL-亮氨酸、DL-正亮氨酸、DL-2-氨基辛酸、β-丙氨酸、DL-3-氨基异丁酸、DL-3-氨基丁酸、4-氨基丁酸、5-氨基戊酸、6-氨基己酸、7-氨基庚酸、8-氨基辛酸、11-氨基十一酸、12-氨基月桂酸、1-氨基-1-环丙基甲酸、1-氨基-1-环戊烷羧酸、1-氨基-1-环戊烷羧酸、反式-4-(氨基甲基)-环戊烷羧酸、2-氨基-2-降茛基甲酸、DL-脯氨酸、Dl-dipecanolic acid、六氢烟碱酸、和DL-赖氨酸。

[0175] 芳族氨基酸包括选自由以下组成的组的那些：-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、2-氨基苯甲酸、2-苯基甘氨酸、2,2-二苯基甘氨酸、N-苯基甘氨酸、DL-苯丙氨酸、α-甲基-DL-苯丙氨酸、DL-高苯丙氨酸、DL-2-氟苯基甘氨酸、DL-2-氟苯基丙氨酸、4-氨基-DL-苯丙氨酸水合物、和N-三苯甲基甘氨酸。

[0176] 在一个实施例中，所述氨基酸选自由以下组成的组：6-氨基己酸、赖氨酸、11-氨基十一酸、4-氨基苯甲酸；以及这些化合物的盐。

[0177] 多环氧化合物

[0178] 任选组分c)为0至5.0，还优选0.5至4.0，1.0至4.0，以及1.0至3.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物；所述多环氧化合物具有43至4000克/当量，还优选43至1000，70至1000，70至500，以及70至200克/当量的环氧当量，该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定；并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(M_n)。在各种实施例中，数均分子量(M_n)小于2000，小于1000，以及小于400。优选地，所述多环氧化合物具有小于1000的 M_n 。

[0179] 可用于本发明的多环氧化合物的例子包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDE)、双酚A二缩水甘油醚(BADE)、双酚F二缩水甘油醚(BFDE)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TTE)、氢化双酚A型环氧树脂、溴化环氧树脂、脂环族环氧树脂、和缩水甘油基胺型环氧树脂。可用于本发明的多环氧化合物的其它例子包括通过聚烯环氧化制得的多环氧化合物，如1,3-丁二烯二环氧化物(MW 86.09，环氧树脂当量重量=43.05)、1,2,7,8-二环氧辛烷、1,2,5,6-二环氧环辛烷、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物、和环氧化聚异戊二烯共聚物如购自Shell Chemical Company的商业树脂如EKP 206和EKP 207(MW 6,000，环氧树脂当量重量670)。其它可用的多环氧化合物为购自Momentive, Inc. (Columbus, OH)的由液体环氧树脂和双酚A衍生的EPON™树脂。所述环氧树脂不限于这些，并且这些可单独使用或以两种或更多种的组合形式使用。在一个优选的实施例中，所述多环氧化合物为三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TTE)。

[0180] 在聚酰胺树脂熔体存在下将多环氧化合物和氨基酸熔融共混提供了多环氧化合物与氨基酸化合物反应的条件，使得一个或多个羧酸官能团或氨基官能团与多环氧化合物的一个或多个环氧基反应，经由环氧官能团开环形成酯(C-O-C(O)-C)键和/或氨基键(C-N-C)。开环反应还为形成的每个聚酯键和/或氨基键提供等效羟基。本文中，反应产物被称为“氨基酸-多羟基化合物”。反应还可在不存在聚酰胺树脂情况下，通过将多环氧化合物与氨基酸的组合混合并且在反应温度下加热一段反应时间，提供一定转化百分比的多环氧化合物来完成。可在不存在聚酰胺树脂情况下，通过测定相对于反应期间不变的第二内标信号的一个环氧环氢非对映体¹H NMR信号，确定多环氧化合物的环氧树脂转化百分比。因此，

在不存在聚酰胺树脂情况下所选多环氧化合物与氨基酸的反应可用于实验确定所选多环氧化合物/氨基酸组合物的胶凝倾向。胶凝即交联,是不可取的,因为组合物粘度快速增加至组合物可能不可加工的程度。

[0181] 在一个优选的实施例中,所述熔融混合的热塑性组合物具有一定的c)与b)的比率,使得在不存在其它组分情况下,可反应提供至少10%的组分(c)环氧树脂当量转化率至最多但不包括组分b)和c)的胶凝点。

[0182] 在不存在聚酰胺树脂情况下,适宜的反应温度包括23℃至250℃范围。适宜的反应时间包括1分钟至约24小时范围。如本领域技术人员所期望的,所述反应可:在例如2个大气压至约0.01mmHg的压力范围下;在存在或不存在催化剂如酸催化剂或碱催化剂的情况下;并且在存在或不存在溶剂的情况下;在存在或不存在增塑剂或最终发现可能适用于熔融混合的热塑性组合物中的其它添加剂的情况下进行。在一个实施例中,所述反应在不存在催化剂的情况下进行。

[0183] 多环氧化合物c)和氨基酸化合物b)的组合反应提供反应产物,所述反应产物具有至少10%的组分c)环氧树脂当量转化率至最多但不包括组分b)和c)的胶凝点的范围。在各种实施例中,所述反应产物具有至少25%,40%,50%,80%,和85%的组分c)环氧树脂当量转化率至最多但不包括组分b)和c)的胶凝点的优选范围。

[0184] 多个实施例包括多环氧化合物(c)和氨基酸化合物(b)的许多组合,所述组合提供可获得100%环氧转化率但未达到胶凝点的反应产物。

[0185] 多环氧化合物(c)与羧酸化合物(b)反应提供可用反应产物的程度上限刚好低于胶凝点。所述胶凝点是其中材料交联并且不再能流动并且可熔融共混以提供均匀共混物的点。可采用修正的Carothers公式(G.Odian,Principles of Polymerization,1981,ISBN 0-471-05146-2,John Wiley&Sons,Inc.,第117-119页)计算胶凝点,所述公式是2试剂非当量(非化学计量)反应物混合物的统计公式,所述试剂具有每分子至少2个反应性基团A和B,并且至少一个具有每分子多于2个基团:

[0186]
$$p_c = 1 / \{ r [1 + (f_A - 2)] [1 + (f_B - 2)] \} \exp 1/2 \quad \text{公式(I)}$$

[0187] 其中:

[0188] p_c = 胶凝点处基团A的转化率,基团B的转化率为 $r \times p_c$

[0189] $r = 1$ 或 < 1 , A与B基团的比率

[0190] $f > 2$ 为具有官能团的试剂的官能度 > 2 。

[0191] 采用用于试剂官能团各种组合的公式(I)计算出的胶凝点(G-1-G-6)的例子列于表A中。

[0192] 表A

[0193]

胶凝点实例	G1	G2	G3	G4	G5	G6
试剂 A (多聚环氧树脂) 官能度 (fA)	4	4	6	6	4	6
试剂 B (氨基酸) 官能度 (fB)	2	2	2	2	4	6
A 与 B 试剂的摩尔比	0.5	0.25	0.33	0.083	1	0.5
A 与 B 基团的摩尔 (或当量) 比 (r)	1	0.5	1	0.5	1	0.5
胶凝点 (得自公式 1 的基团 A 的转化率 pc) 1)	0.577	0.816	0.447	0.894	0.333	0.283

[0194] 在一个优选的实施例中, b) 氨基酸与 c) 多环氧化合物的比率使得羧酸和氨基基团与环氧基团的比率在 0.1 至 200, 还更优选 1.1 至 200 (过多的胺和羧酸) 的范围内。通过将所用每种试剂的量分别除以多环氧化合物和氨基酸的当量, 确定所述比率。

[0195] 在各种实施例中, 所述熔融混合的热塑性组合物包含 0 至 60 重量%, 还优选 10 至 60, 12.5 至 55, 以及 15 至 50 重量% 的一种或多种增强剂。所述增强剂可以是任何填料, 但优选地选自碳酸钙、具有圆形和非圆形横截面的玻璃纤维、玻璃片、玻璃珠、碳纤维、滑石、云母、钙硅石、煅烧粘土、高岭土、硅藻土、硫酸镁、硅酸镁、硫酸钡、二氧化钛、碳酸钠铝、钡铁氧体、钛酸钾、以及它们的混合物。在优选的实施例中, 所述增强剂选自由具有圆形横截面的玻璃纤维和具有非圆形横截面的玻璃纤维组成的组。所述玻璃纤维可具有胶粘剂或偶联剂, 改善玻璃与聚酰胺树脂之间粘合的有机或无机材料。

[0196] 具有非圆形横截面的玻璃纤维是指具有横截面的玻璃纤维, 所述横截面具有长轴处于与所述玻璃纤维纵向垂直, 并且对应所述横截面中的最长直线距离。所述非圆形横截面在与长轴垂直的方向具有对应横截面中最长直线距离的短轴。纤维的非圆形横截面可具有多种形状, 包括 8 字形、矩形; 椭圆形; 大致三角形; 多边形; 和长方形。本领域的技术人员将会理解, 横截面可具有其它形状。所述长轴长度与所述短轴长度的比率优选介于约 1.5:1 和约 6:1 之间。所述比率更优选介于 2:1 和 5:1 之间, 还更优选介于约 3:1 至约 4:1 之间。适宜的玻璃纤维公开于 EP 0 190 001 和 EP 0 196 194 中。

[0197] 所述熔融混合的热塑性组合物任选包含 0 至 30 重量% 的聚合物增韧剂, 所述聚合物增韧剂包含反应性官能团和/或羧酸的金属盐。在一个实施例中, 所述组合物包含 2 至 20 重量% 的聚合物增韧剂, 所述聚合物增韧剂选自由以下组成组: 乙烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和任选一种或多种 (甲基)丙烯酸酯的共聚物; 用不饱和酸酐接枝的乙烯/ α -烯烃或乙烯/ α -烯烃/二烯共聚物; 乙烯、(甲基)丙烯酸 2-异氰酸根合乙酯和任选地一种或多种 (甲基)丙烯酸酯的共聚物; 和乙烯与和 Zn、Li、Mg 或 Mn 化合物反应以形成相应离聚物的丙烯酸的共聚物。

[0198] 本发明的热塑性组合物还可包含 0 至 10 重量% 的本领域常用的其它添加剂, 如不是多环氧化合物和/或氨基酸的称为“辅助稳定剂”的其它热稳定剂或抗氧化剂、防静电剂、发泡剂、增塑剂、润滑剂、以及着色剂和颜料。在一个实施例中, 存在 0.02 至 0.5 重量% 的一种或多种润滑剂。在另一个实施例中, 存在 0.1 至 3.0 重量% 的一种或多种着色剂; 其中所述重量百分比的着色剂包括所述着色剂伴随的载体的重量。在一个实施例中, 所述着色剂选自由炭黑和苯胺黑颜料组成的组。

[0199] 辅助稳定剂包括 Palmer 等人的美国专利申请公开 2010/0029819 中公开的铜稳定

剂、仲芳胺、受阻胺光稳定剂(HALS)、受阻酚、以及它们的混合物,将所述文献以引用方式并入本文。

[0200] 在一个实施例中,其它添加剂不应包括选自金属氧化物和金属氢氧化物的无机碱。例如,发现在具有多环氧化合物和氨基酸的熔融混合的热塑性组合物中存在氢氧化镁,对AOA拉伸强度保留具有显著不利的影响。

[0201] 本文的热塑性组合物是熔融共混物,其中所有聚合物成分均得到充分混合,而所有非聚合物成分均匀分散在聚合物基质中。可使用任何熔融共混方法来混合本发明的聚合物成分和非聚合物成分。例如,可将聚合物成分和非聚合物成分加入到熔融搅拌器中,例如单螺杆挤塑机或双螺杆挤塑机、搅拌器、单螺杆捏合机或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机,并且所述加入步骤可以是一次全部加入或以分批的方式逐步加入。当分批方式逐步加入聚合物成分和非聚合物成分时,可首先加入部分聚合物成分和/或非聚合物成分,然后将其与随后加入的剩余聚合物成分和非聚合物成分熔融混合,直至获得充分混合的组合物。如果增强填料呈长条形(例如长玻璃纤维),则可采用拉伸挤塑法制备增强组合物。

[0202] 在优选的实施例中,根据ASTM D3835在聚酰胺树脂的熔点以上10℃至30℃的温度下、在毛细管流变仪中以 1000s^{-1} 的剪切速率测量,上文公开的熔融混合的热塑性组合物在25分钟保持时间处的熔体粘度小于在5分钟保持时间处的熔体粘度的600%,还优选小于300%、200%,还最优选小于130%。

[0203] 熔融共混

[0204] 另一个实施例为提供熔融混合的热塑性组合物的顺序方法,所述方法包括:

[0205] A)熔融共混:

[0206] a)15至99重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

[0207] b)0.50至约5.0重量%的氨基酸,所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0208] d)0至60重量%的增强剂;

[0209] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;和

[0210] f)0至10重量%的其它添加剂;

[0211] 以提供聚酰胺-聚(氨基酸)共混物;以及

[0212] B)将所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物与以下物质熔融共混:

[0213] c)0.5至5.0重量%的包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(M_n);其中组分a)、b)、c)、d)、e)和f)的重量百分比是基于所述熔融

[0214] 混合的热塑性组合物的总重量计的。

[0215] 在顺序方法的一个实施例中,在步骤B)中将组分d)、e)和f)中的一种或多种与所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物熔融共混。

[0216] 顺序方法的另一个实施例为,其中将所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物与组分b)熔融共混是通过由泵将所述一种或多种多环氧化合物计量加入到所述聚酰胺-聚(氨基酸)共混物中来提供的。

[0217] 另一个实施例是提供熔融混合的热塑性组合物的方法,所述方法包括:

[0218] A)熔融共混:

[0219] a)15至99重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

[0220] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0221] c)0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(M_n);

[0222] d)0至60重量%的增强剂;

[0223] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;

[0224] f)0至10重量%的其它添加剂;

[0225] 其中组分b)氨基酸和c)多环氧化合物在熔融共混期间是同时加入的。

[0226] 其它实施例为如上文公开的顺序或同时方法,其中根据ASTM D3835在聚酰胺树脂的熔点以上10℃至30℃的温度下、在毛细管流变仪中以1000s⁻¹的剪切速率测量,所述熔融混合的热塑性组合物在25分钟保持时间处的熔体粘度小于在5分钟保持时间处的熔体粘度的600%;

[0227] 所述方法的其它实施例包括10至60重量%的组分d)增强剂,聚酰胺的量必须降至15至89重量%。

[0228] 上文公开的熔融混合的热塑性组合物的所有优选实施例均适用于制备本文公开的熔融混合的热塑性组合物的工序和方法。

[0229] 上文公开的熔融混合的组合物可用于提高由其制得的模塑或挤塑制品在高温下的长期热稳定性。在烘箱中多个测试温度下,通过使2mm厚的测试样品暴露(热空气箱老化)多个测试时间,评定制品的长期热稳定性。本文所公开组合物的烘箱测试温度可为170℃以及500、1000或2000小时测试周期;210℃以及500或1000小时的测试周期;和230℃以及500、1000或1500小时测试时间。在测试样品经热空气箱老化后,根据ISO 527-2/1BA测试方法测试其拉伸强度和断裂伸长率;并且与具有相同组成和形状的干法成型(DAM)的未暴露的对照物进行比较。与所述DAM对照物的比较提供了拉伸强度保留和/或断裂伸长率保留,因此可评定各种不同组合物的长期热稳定性性能。

[0230] 另一个实施例为在热空气箱老化(AOA)条件下改善熔融混合的热塑性组合物拉伸强度保留的方法,所述方法包括:

[0231] 熔融共混:

[0232] a)15至99重量%的具有熔点的半结晶聚酰胺树脂;

[0233] b)0.50至约5.0重量%的一种或多种氨基酸,所述氨基酸选自由伯氨基酸和仲氨基酸组成的组;所述氨基酸不具有羟基基团,并且具有不超过一个羧酸;

[0234] c)0.5至5.0重量%的一种或多种包含至少两个或更多个环氧基团的多环氧化合物;所述多环氧化合物具有43至4000克/当量的环氧当量,该环氧当量通过计算确定或者如果所述多环氧化合物为低聚物则采用ASTM D1652-11方法通过滴定确定;并且所述多环氧化合物具有小于8000的数均分子量(M_n);

[0235] d)0至60重量%的增强剂;

[0236] e)0至30重量%的聚合物增韧剂;和

[0237] f)0至10重量%的其它添加剂;

[0238] 其中所述多环氧化合物与氨基酸化合物反应提供所述熔融混合的热塑性组合物;其中与具有相同组成和形状的未暴露的对照物相比,由所述熔融混合的组合物制得并根据ISO 527-2/1BA测试并且在230℃的测试温度下暴露在空气气氛中持续1000小时的测试周期的2mm厚测试棒具有平均至少40%的拉伸强度保留;并且其中所述聚酰胺树脂包含一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺选自自由如本文定义的第(II B)组聚酰胺、第(III)组聚酰胺、第(IV)组聚酰胺、第(V)组聚酰胺组成的组。

[0239] 一个实施例为模塑或挤塑热塑性制品,所述制品包含上文公开的熔融混合的热塑性组合物,其中所述聚酰胺树脂包含一种或多种第(I)组聚酰胺,其中与具有相同组成和形状的未暴露的对照物相比,由所述熔融混合的组合物制得并根据ISO 527-2/1BA测试并且在170℃的测试温度下暴露在空气气氛中持续500小时的测试周期的2mm厚测试棒具有平均至少40%,还优选至少50%、60%、70%、80%、和90%的拉伸强度保留。

[0240] 一个实施例为模塑或挤塑热塑性制品,所述制品包含上文实施例中公开的熔融混合的热塑性组合物,其中所述聚酰胺树脂包含一种或多种第(II)组聚酰胺,其中与具有相同组成和形状的未暴露的对照物相比,由所述熔融混合的组合物制得并根据ISO 527-2/1BA测试并且在210℃的测试温度下暴露在空气气氛中持续500小时测试时间的2mm厚测试棒具有平均至少40%,还优选至少50%、60%、70%、80%、和90%的拉伸强度保留。

[0241] 一个实施例为模塑或挤塑热塑性制品,所述制品包含上文实施例中公开的熔融混合的热塑性组合物,其中所述聚酰胺树脂包含一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺选自自由以下组成的组:第(II B)组聚酰胺、第(III)组聚酰胺、第(IV)组聚酰胺、第(V)组聚酰胺、和第(VI)组聚酰胺,其中与具有相同组成和形状的未暴露的对照物相比,由所述熔融混合的组合物制得并且根据ISO 527-2/1BA测试并且在230℃的测试温度和空气氛下暴露1000小时的测试周期的2mm厚测试棒具有平均至少40%,还优选至少50%、60%、70%、80%、和90%的拉伸强度保留。

[0242] 在另一方面,本发明涉及通过使本文公开的热塑性聚酰胺组合物成型来制造制品的方法。制品的实例为薄膜或层压体、机动车部件或发动机部件或电气/电子部件。所谓“成型”是指任何成型技术,诸如例如挤出、注塑、热成型模制、压塑或吹塑。优选地,所述制品通过注塑或吹塑成型。

[0243] 本文公开的模塑或挤塑热塑性制品可以应用于满足下列一种或多种要求的许多汽车组件中:高抗冲击强度要求;显著的减重(例如与常规的金属相比);耐高温性;耐油环境;耐化学试剂如冷却剂;以及噪声降低,允许更紧凑和整合的设计。具体的模塑或挤塑热塑性制品选自自由以下组成的组:增压空气冷却器(CAC);汽缸盖罩(CHC);油底壳;发动机冷却系统,包括恒温器和加热器外壳和冷却剂泵;排气系统,包括消声器和催化转化器的外壳;进气歧管(AIM);以及正时链带前盖。作为对长期高温暴露期望的机械性能抵抗的例证性实例,可提及增压空气冷却器。增压空气冷却器为车辆散热器的一部分,其改善引擎燃烧效率。增压空气冷却器降低增压空气的温度并在涡轮增压器中压缩后增加空气的密度,因此使更多的空气进入到气缸中以改善引擎效率。当其进入所述增压空气冷却器时,由于进入的空气的温度可超过200C,因此需要该部件由在高温下保持优良机械特性持续一段时间

的组合物制成。具有在老化时不表现出泛白或表现出非常少的泛白的成型制品,也是非常期望的。

[0244] 通过以下例子对本发明作进一步说明。应当理解,以下实例仅用于说明目的,而并不用于对本发明进行限制。

[0245] 方法

[0246] 熔融共混方法

[0247] 30mm挤出机方法:

[0248] 通过在30mm双螺杆挤出机(ZSK 30,得自Coperion)中熔融共混表中所列成分,制备表1-6、8-10和12中的实例和比较例,对于聚酰胺B和PA66组合物,所述挤出机在约280-290℃下运作,而对于聚酰胺A(PA6T/66 55:45)组合物,筒体设定为310℃,对于所有组合物采用约300-400rpm的螺杆转速,30-40lb/h(13.6-18.1kg/h)的产量,以及手工测量的约300-360℃的熔体温度。将玻璃纤维通过螺杆侧向喂料机加入到熔体中,除了在下文方法1和2中示出的以外,所有其它成分在挤出机开启时加入。表中所示的成分量都是以基于热塑性组合物总重量计的重量百分比给出的。

[0249] 以下方法用于加入液体多环氧化合物:

[0250] 方法1(用于实例4、5、12和13以及表7-11中)在即将在筒体5中加入玻璃纤维之前,经由Teledyne ISCO泵将液体多环氧化合物TTE计量并且加入到挤出机的筒体4中。

[0251] 方法2(用于比较例C-1和C-4,以及实例8、16和19-23中)-使一部分(例如500g)聚酰胺经受低温碾磨,以提供约1毫米平均粒度的颗粒。将液体或油成分(例如TTE)共混到所研磨的颗粒中,以提供均匀的共混物,并且将所述均匀共混物加入到挤出机中。

[0252] 将配混的混合物以花边或股段形式挤出,在水浴中冷却,短切成颗粒。

[0253] 40mm挤出机方法:

[0254] 除了使用40mm双螺杆挤出机(Werner&Pfleiderer ZSK-40)之外,与上文公开方法类似,制备表7、11和13中所列的实例和比较例。对于所有组合物,筒体温度设为280℃,螺杆转速为200-500rpm,并且产量为175-350lb/h(79.4-158.8kg/h),并且测得熔体温度介于300℃-360℃之间。将玻璃纤维通过螺杆侧向喂料机加入到熔体中,并且除了TTE环氧化物以外,所有其它成分在挤出机开启时加入,除了使用K-Tron泵之外,所述TTE环氧化物经由上文公开的方法1加入。

[0255] 机械拉伸特性

[0256] 根据ISO 527-2/1BA测量机械拉伸特性,即弹性模量、断裂应力(拉伸强度)和断裂应变(断裂伸长率)。在5mm/min的测试速率下对2mm厚注塑ISO拉力试棒进行测定。PA 6T/66和PA 66/6T和PA 66+PA 6测试样本的模塑温度为90-100℃;并且两种树脂的熔体温度为325-330℃。

[0257] 热空气箱老化(AOA)

[0258] 根据ISO 2578中详述的方法,将测试样本在再循环空气烘箱(Heraeus UT6060型)中热老化。在不同的热老化时间将测试样本移出烘箱,使其冷却至室温并密封在铝衬袋中以备测试用。然后根据ISO 527,使用Zwick拉力仪器测量拉伸机械性能。表中给出了得自5个样本的平均值。

[0259] 熔体粘度

[0260] 根据ASTM D3835,在聚酰胺树脂的熔点以上10℃至30℃的温度下、在毛细管流变仪(Kayness)中以1000s⁻¹的剪切速率测量,确定与在5分钟保持时间处的熔体粘度相比的在25分钟保持时间处的熔体粘度保持。

[0261] 环氧转化率的¹H NMR方法

[0262] 在500MHz下运作的Bruker 500MHz NMR光谱仪上,记录CDCl₃中的¹H光谱。通过测量相对于与多羟基化合物反应期间不变化的第二内标信号的环氧环氢非对映体之一的¹H NMR信号,确定多环氧化合物中环氧官能团的转化百分比。采用环氧环氢信号与标准物信号的比率确定转化%,根据起始组合物中环氧官能团和标准物摩尔数以及标准物信号中氢数调节所述比率。例如,对于三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TTE),选择TTE的甲基基团作为内标信号(0.80ppm),并且环氧氢非对映体(2.55ppm)之一为所测量的环氧树脂信号。以下计算提供转化%:

$$[0263] \quad \text{环氧树脂转化率(\%)} = 100 - \frac{2.55\text{ppm处的面积峰值 (宽CH}_2\text{, TTE环氧环)}}{0.80\text{ppm处的面积峰值 (宽CH}_3\text{CH}_2\text{-, TTE)}} \times 100$$

[0264] 在这种情况下,无需调节比率,因为存在三个等同环氧基团,每个具有一个等同非对映体氢,并且在内标中存在三个等同甲基氢。

[0265] 泛白测定方法

[0266] 通过放置于85%相对湿度和85℃条件下的环境舱,处理两块5in×3in×3mm的板片。一天后,将一块板片从舱中取出,并且目视检查。用ChromaVision MA100多角度分光光度计(由X-Rite, Incorporated(Grandville, Michigan)制造)测定110°反射下测得的L值。L为CIELAB色彩空间中白度的常用量度。测量板片上前后4处的L值,并且将L值取平均。在未处理的板片上也进行L测定。通过从得自处理过的板片的四次测量平均值中减去未处理板片四次L测量的平均值,确定ΔL值。7天后,将第二块板片从舱中取出,并且测定L值和ΔL值。低L值对应于较深的板片,而较高的L值对应于较浅的板片。因此,正ΔL表示从较深至较浅的变化。

[0267] 调查发现,通过目视观察,本领域普通技术人员可识别表B中所列的三种泛白程度,对应于分光测量方法确定的ΔL值。因此,在不能方便测量L值情况下,在一些实例中采用该关系,采用目视观察评定泛白度。

[0268] 表B:泛白表征

[0269]

目视观察	ΔL(110°)
无	ΔL<5
轻微的	5<ΔL<15
中度	15<ΔL<25
严重	ΔL>25

[0270] 材料

[0271] 聚酰胺A是指 Zytel[®] HTN502HNC010 6T/66共聚酰胺,由对苯二甲酸、己二酸和己二胺制得;其中两种酸以55:45的摩尔比使用(PA 6T/66);具有约310℃的熔点,并且根据ASTM D2857方法,具有通常约1.07的特性粘度(IV),购自E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington, Delaware, USA)。

[0272] 聚酰胺B是指PA66/6T(75/25摩尔比重复单元),具有约80meq/kg的胺端基,具有根据ASTM D-789方法为41的典型相对粘度(RV),和268℃的典型熔点,根据以下方法提供:

[0273] 将聚酰胺66盐溶液(39281b,51.7重量%,pH为8.1)和29261b 25.2重量%的pH 7.6的聚酰胺6T盐溶液,与100g常规消泡剂、20g次磷酸钠、220g的碳酸氢钠、2476g 80%HMD的水溶液、和1584g冰乙酸一起加入到高压釜中。然后加热所述溶液,同时使压力升至265psia,在该压力点排放蒸汽以保持所述压力在265psia,并且持续加热直至批料的温度达到250℃。然后将压力缓慢降低至6psia,同时使所述批料温度进一步升至280-290℃。然后保持压力在6psia,并且将所述温度在280-290℃下保持20分钟。最后将聚合物熔体挤压成股线,冷却,并切成粒料。

[0274] PA66是指由1,6-己二酸和1,6-己二胺制得的脂族聚酰胺,其具有49的典型相对粘度和约263℃的熔点,可以商品名 **Zytel**[®] 101NC010聚酰胺从E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington,Delaware,USA)商购获得。

[0275] PA 6是指 **Ultramid**[®] B27聚酰胺6树脂(聚(己内酰胺)),购自BASF Corporation (Florham Park,NJ,07932)。

[0276] 玻璃纤维A是指NEG D187H玻璃纤维,由Nippon Electric Glass(Osaka,Japan)生产。

[0277] 玻璃纤维B是指CPIC 301HP短切玻璃纤维,得自Chongqing Polycomp International Corp.(Chongqing,China)。

[0278] 黑色颜料A是指 **ZYTEL**[®] FE3786 BK031C黑色浓缩物,PA66载体中40重量%的苯胺黑颜料浓缩物。

[0279] 黑色颜料B是指 **ZYTEL**[®] FE3779 BK031C黑色浓缩物,PA6载体中25重量%的炭黑。

[0280] 铜热稳定剂是指0.5份硬脂酸铝蜡粘合剂中7份碘化钾和1份碘化铜的混合物。

[0281] Kemamide E180润滑剂为N-硬脂基芥酸酰胺,CAS号[10094-45-8],得自Chemtura Corp.(Philadelphia,PA)。

[0282] **TRX**[®] 301共聚物是指购自E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington, Delaware,USA)的马来酸酐改性的EPDM。

[0283] EPON[™]树脂1009F为衍生自液体环氧树脂和双酚A的高分子量固体环氧树脂(2300-3600当量环氧树脂),购自Momentive,Inc.(Columbus,OH)。

[0284] EPON[™]树脂1002F为衍生自液体环氧树脂和双酚A的固体环氧树脂(600-700环氧当量),购自Momentive,Inc.。

[0285] EPON[™]树脂2002为衍生自双酚A的固体环氧树脂(675-760环氧当量),购自Momentive,Inc.。

[0286] EPON[™]树脂SU-8为片状环氧树脂(195-230当量环氧树脂),购自Momentive,Inc.。

[0287] EPON[™]树脂165为固体环氧树脂(200-230当量环氧树脂),购自Momentive,Inc.。

[0288] TTE是指三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,得自Sigma-Aldrich。

[0289] 6-氨基己酸购自Aldrich Chemical Co.。

[0290] 赖氨酸盐酸盐购自Aldrich Chemical Co.。

[0291] 己内酰胺购自Aldrich Chemical Co.。

[0292] 11-氨基十一酸购自Aldrich Chemical Co.。

[0293] 4-氨基苯甲酸购自Aldrich Chemical Co.。

[0294] 实例

[0295] 各实施例的实例和比较例列于表1-13中。

[0296] 热空气箱老化(AOA)后的拉伸强度保留以及熔体粘度和熔体粘度保留是注塑部件的重量性能参数。实例1示出,包含氨基酸的热塑性组合物显示出比不存在氨基酸的比较例C-2显著更高的AOA(1000h, 230℃)拉伸强度保留。实例2和3的组成与实例1类似,但是加入了多环氧化合物,使得与实例1相比,熔体粘度增加。因此,氨基酸在AOA拉伸强度保留方面提供了改善,而且趋于降低熔体粘度。向熔融共混物中加入多环氧化合物,使得熔体粘度增加。在不存在氨基酸情况下,加入环氧化合物通常使粘度增加至高水平,其中挤出机将“达到最大扭矩”,并且加工将被终止。

[0297] 其它实例和比较例示出本发明的各个实施例。具体地,比较例C-16(表9)为不存在第二聚酰胺树脂的PA 66树脂的性能代表。PA 66自身在230℃/1500小时AOA后仅示出14%的TS保留;而具有额外PA 66/6T的实例36-39在相同测试条件下示出41-90%的TS保留。

[0298] 此外,具有PA 66+PA 6但不存在多聚环氧树脂和氨基酸的比较例C-20在230℃/1000小时AOA后示出0%的TS保留。而具有PA 66+PA 6并且加入多聚环氧树脂和氨基酸的实例41在230℃/1500小时AOA后示出59%的TS保留。表10中列出的其它共混物在230℃/1500小时AOA后示出95%至103%的TS保留。

[0299] 表1A

[0300]

实例	C1	C2	1	2	3
聚酰胺 B (PA66/6T)	62.40	63.40	61.17	60.17	60.17
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.60	0.60	0.83	0.83	0.83
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00				
Epon 1009F				1.00	
Epon 1002F					1.00
6-氨基己酸			2.00	2.00	2.00
玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
拉伸特性, 干法成型					
TS [MPa]	213	225	210	207	210
EB [%]	3.5	4.3	3.7	3.5	3.6
AOA, 230℃下 500h					
TS [MPa]	129	68	182	72	115
TS 保留[%]	61%	30%	87%	35%	55%
EB [%]	1.8	1.0	2.6	1.1	1.8
EB 保留	51%	23%	72%	32%	49%
AOA, 230℃下 1000h					
TS [MPa]	53	12	189	90	88
TS 保留[%]	25%	5%	90%	44%	42%
EB [%]	1.2	0.2	3.7	1.4	1.3
EB 保留	34%	5%	101%	41%	36%
熔体粘度@ 290℃/310℃					
MV @ 5min	393.8	268.4	116.6	139.1	148.6
MV @ 25min	462.2	238.3	92.9	104.2	109.4
MV 保留%	117%	89%	80%	75%	74%

[0301] 在所有表中, TS=拉伸强度; 并且 EB=断裂伸长率

[0302] 表1B

[0303]

实例	4	5	6	7	8
聚酰胺 B (PA66/6T)	60.17			60.07	59.17
聚酰胺 A (PA6T/66)		60.17	61.17		
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.40	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00	1.00			1.00
Epon 1009F					
Epon 1002F					

[0304]	6-氨基己酸	2.00	2.00	2.00	3.00	3.00
	玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
	拉伸特性, 干法成型					
	TS [MPa]	208	215	187	213	221
	EB[%]	4.1	3.1	2.6	3.5	3.7
	AOA, 230℃下 500h					
	TS [MPa]	201	152	125	188	197
	TS 保留[%]	97%	71%	67%	88%	89%
	EB[%]	3.5	1.9	1.5	2.7	2.8
	EB 保留	85%	63%	58%	77%	76%
	AOA, 230℃下 1000h					
	TS [MPa]	199	161	145	169	153
	TS 保留[%]	96%	75%	78%	79%	69%
	EB [%]	4.4	2.7	2.3	2.6	2.4
	EB 保留	107%	89%	90%	74%	65%
	熔体粘度@ 290℃/310℃					
	MV @ 5min	462.3	234.2	284.5	118.0	195.0
	MV @ 25min	423.5	155.3	232.2	93.5	161.7
	MV 保留%	92%	66%	82%	79%	83%

[0305] 表2

[0306]

实例	9	10	11	12	13	14
聚酰胺 B (PA66/6T)	61.17	60.17	60.17	60.17		
聚酰胺 A (PA6T/66)					60.17	61.17
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE				1.00	1.00	
Epon 1009F		1.00				
Epon 1002F			1.00			
赖氨酸盐酸盐	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
拉伸特性, 干法成型						
TS [MPa]	197	181	192	208	202	171
EB [%]	3.0	2.7	2.9	3.1	2.6	2.2
AOA, 230℃下 500h						
TS [MPa]	189	199	200	228	120	171
TS 保留[%]	96%	110%	104%	110%	60%	100%
EB [%]	2.5	2.6	2.7	3.1	1.5	2.1
EB 保留	85%	95%	92%	102%	57%	92%
AOA, 230℃下 1000h						

[0307]

TS [MPa]	176	202	187	206	92	140
TS 保留[%]	89%	112%	97%	99%	46%	82%
EB [%]	3.0	3.4	3.1	3.5	2.3	2.5
EB 保留	100%	125%	107%	114%	87%	111%
熔体粘度@ 290℃/310℃						
MV @ 5min	125.2	95.2	98.6	148.8	209.7	279.4
MV @ 25min	116.7	86.0	76.1	115.3	141.4	171.6
MV 保留%	93%	90%	77%	77%	67%	61%

[0308] 表3

实例	C1	C2	C3	C4
聚酰胺 B (PA66/6T)	62.40	63.40	60.40	59.40
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.60	0.60	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00			1.00
己内酰胺			3.00	3.00
玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00
拉伸特性, 干法成型				
TS [MPa]	213	225	217	224
EB [%]	3.5	4.3	3.6	3.9
AOA, 230℃下 500h				
TS [MPa]	129	68	105	188
TS 保留[%]	61%	30%	48%	84%
EB [%]	1.8	1.0	1.5	2.5
EB 保留	51%	23%	42%	64%
AOA, 230℃下 1000h				
TS [MPa]	53	12	28	104
TS 保留[%]	25%	5%	13%	46%
EB [%]	1.2	0.2	1.1	1.7
EB 保留	34%	5%	31%	44%
熔体粘度@ 290℃/310℃				
MV @ 5min	393.8	268.4	204.4	360.4
MV @ 25min	462.2	238.3	180.8	286.1
MV 保留%	117%	89%	88%	79%

[0310] 表4

[0311]

实例	15	16
聚酰胺 B (PA66/6T)	60.30	59.40
铜热稳定剂	0.40	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10
TTE		1.00
11-氨基十一酸	3.00	3.00
玻璃纤维 B	35.00	35.00
拉伸特性, 干法成型		
TS [MPa]	226	224
EB [%]	3.2	3.8
AOA, 230℃下 500h		
TS [MPa]	203	186
TS 保留[%]	90%	83%
EB [%]	2.7	2.5
EB 保留	84%	66%
AOA, 230℃下 1000h		
TS [MPa]	168	84
TS 保留[%]	74%	38%
EB [%]	3.4	1.5
EB 保留	106%	39%
熔体粘度@ 290℃/310℃		
MV @ 5min	100.4	189.8
MV @ 25min	107.5	194.9
MV 保留%	107%	103%

[0312] 表5A

[0313]

实例	17	18	19	20
聚酰胺 B (PA66/6T)	61.40	59.40	58.40	56.90
TRX-301	1.00	3.00	3.00	2.50
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.60	0.60	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE			1.00	1.00
4-氨基苯甲酸	1.00	1.00	1.00	3.00
玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00
拉伸特性, 干法成型				
TS [MPa]	230	222	229	230
EB [%]	5.4	5.4	6.1	4.9
AOA, 230℃下 500h				

[0314]

TS [MPa]	187	200	189	206
TS 保留[%]	81%	90%	83%	90%
EB [%]	3.6	4.2	3.9	4.1
EB 保留	67%	76%	64%	83%
AOA, 230℃下 1000h				
TS [MPa]	177	205	142	182
TS 保留[%]	77%	92%	62%	79%
EB [%]	3.6	4.9	3.2	3.9
EB 保留	67%	90%	52%	79%

[0315] 由方法2加入的液体环氧树脂

[0316] 表5B

[0317]

实例	21	22	23	C5
聚酰胺 B (PA66/6T)	51.90	61.40	59.40	55.90
PA 6	5.00			5.00
TRX-301	2.50			2.50
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.60	0.60	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00	1.00	1.00	
4-氨基苯甲酸	3.00	1.00	3.00	
玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00
拉伸特性, 干法成型				
TS [MPa]	222	227	214	204
EB [%]	5.3	3.9	3.3	4.5
AOA, 230℃下 500h				
TS [MPa]	219	184	196	104
TS 保留[%]	99%	81%	92%	51%
EB [%]	4.4	2.5	2.7	1.5
EB 保留	83%	64%	81%	33%
AOA, 230℃下 1000h				
TS [MPa]	205	122	153	17
TS 保留[%]	92%	54%	71%	8%
EB [%]	4.5	1.9	2.7	0.2
EB 保留	84%	49%	82%	4%

[0318] 由方法2加入的液体环氧树脂

[0319] 表6A

[0320]

实例	C-6	24	25	C-7	26
聚酰胺 B (PA 66/6T)	58.00	53.57	58.57	57.07	55.57
PA 6	5.00	5.00		5.00	5.00
玻璃纤维 A	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	1.00	0.83	0.83	0.83	0.83
Epon 2002		3.00	3.00		
Epon 165				1.00	1.00
赖氨酸·HCl		1.50	1.50		1.50
拉伸特性, 干法成型					
TS [MPa]	191	202	215	206	220
EB [%]	5.4	3.3	3.4	4.2	3.4
AOA, 230℃ 下 1000h					
TS [MPa]	17	178	114	128	163
TS 保留[%]	9%	88%	53%	62%	74%
EB [%]	0	2.2	1.7	1.6	2.1
EB 保留[%]	0%	67%	51%	38%	62%
熔体粘度@ 290℃					
MV @ 5min [Pa·s]	N/A	150	199	401	161
MV @ 25min [Pa·s]	N/A	98	147	238	101
MV 保留%	N/A	65%	74%	59%	63%

[0321] 表6B

[0322]

实例	C-6	C-8	27	C-9	28
聚酰胺 B (PA 66/6T)	58.00	57.07	55.57	56.07	54.57
PA 6	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
玻璃纤维 A	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	1.00	0.83	0.83	0.83	0.83
Epon 2002					
Epon SU-8		1.00	1.00	2.00	2.00
Epon 165					
赖氨酸·HCl			1.50		1.50
拉伸特性, 干法成型					
TS [MPa]	191	211	209	196	200

[0323]

EB [%]	5.4	3.5	3.5	3.8	3.3
AOA, 230℃下 1000h					
TS [MPa]	17	130	180	118	174
TS 保留[%]	9%	62%	86%	60%	87%
EB [%]	0	1.7	2.3	1.5	2.3
EB 保留[%]	0%	48%	66%	40%	68%
熔体粘度@ 290℃					
MV @ 5min [Pa·s]	N/A	232	196	252	138
MV @ 25min [Pa·s]	N/A	147	142	139	75
MV 保留%	N/A	63%	72%	55%	54%

[0324] 表7

实例	C-10	C-11	29	30	C-12	31
聚酰胺 B (PA 66/6T)	62.17	62.92	60.17	45.02	62.17	60.17
玻璃纤维 A	35.00	35.00	35.00	50.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.25	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
TTE	1.00	0.25	1.00	1.00		
Epon 1009F					1.00	1.00
L-赖氨酸·HCl			2.00	2.00		2.00
拉伸特性, 干法成型						
TS [MPa]	na	197	206	234	190	187
EB [%]	na	3.9	3.0	2.7	3.8	2.8
AOA, 230℃下 500h						
TS [MPa]	na	117	214	257	101	198
TS 保留[%]		59%	104%	110%	53%	106%
EB [%]	na	3.5	4.4	4.6	3.3	4.4
EB 保留[%]	na	91%	146%	174%	88%	157%
AOA, 230℃下 1000h						
TS [MPa]	na	19	140	186	0	133
TS 保留[%]	na	10%	68%	80%	0%	71%
EB [%]	na	0.5	4.0	4.3	0	3.4
EB 保留[%]	na	12%	131%	163%	0%	122%

[0326] 由方法1加入的液体环氧树脂

[0327] C-10组合物在40mm挤出机中提供非常高粘度的熔融共混物,其不能再被加工。

[0328] 表8

[0329]

实例	C-13	C-14	32	33	C-15	34	35
聚酰胺 A (PA 6T/66)	63.07	62.07	60.07	60.07	61.07	59.07	59.07
玻璃纤维 A	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
TTE		1.00	1.00	1.00			
Epon 1009F					2.00	2.00	2.00
赖氨酸·HCl			2.00			2.00	
6-氨基己酸				2.00			2.00

拉伸特性, 干法成型

TS [MPa]	221	218	211	218	218	210	218
EB [%]	3.1	2.8	2.6	2.8	3.0	2.6	2.8

AOA, 230℃下 500h

TS [MPa]	136	176	213	175	141	155	113
TS 保留[%]	62%	81%	101%	80%	65%	74%	52%
EB [%]	1.7	2.0	2.4	2.3	1.7	1.9	1.4
EB 保留[%]	54%	72%	93%	80%	56%	73%	50%

AOA, 230℃下 1000h

TS [MPa]	90	73	147	175	96	163	155
TS 保留[%]	41%	34%	70%	81%	44%	78%	71%
EB [%]	1.6	0.8	2.9	3.6	0.5	3.2	2.9
EB 保留[%]	51%	27%	111%	127%	16%	127%	105%

[0330] 由方法1加入的液体环氧树脂

[0331] 表9

[0332]

实例	C-16	36	37	38	39	40
PA 66	60.500	57.475	45.375	30.250	15.125	
玻璃纤维 A	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000
Kemamide E180	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
铜热稳定剂	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
黑色颜料 A	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600
黑色颜料 B	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
TTE	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250
赖氨酸·HCl	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250
聚酰胺 B	0.000	3.025	15.125	30.250	45.375	60.500

[0333]

拉伸特性, 干法成型

拉伸强度[MPa]	212	213	214	206	211	204
断裂伸长率[%]	4.5	4.7	4.9	4.6	4.8	4.6

AOA, 230℃下 500h

拉伸强度[MPa]	164	222	236	208	210	207
拉伸强度保留[%]	77%	104%	110%	101%	100%	102%
断裂伸长率[%]	4.2	4.1	2.9	2.8	3.4	4.1
断裂伸长率保留[%]	93%	88%	60%	60%	70%	88%

AOA, 230℃下 1500h

拉伸强度[MPa]	29	88	192	172	118	78
拉伸强度保留[%]	14%	41%	90%	84%	56%	38%
断裂伸长率[%]	0.5	1.7	4.1	3.7	2.5	2.0
断裂伸长率保留[%]	11%	36%	85%	80%	51%	42%

熔体粘度@ 290℃

MV @ 5min [Pa·s]	135	109	120	106	120	155
MV @ 25min [Pa·s]	95	81	93	81	84	96
MV 保留%	70%	74%	78%	76%	70%	62%

[0334] 30mm挤出机, 40lb/h, 300-400rpm, 290℃筒体温度, 由方法1加入液体环氧树脂。

[0335] 表10

实例	41	42	43	44
PA66	55.500	52.725	41.625	13.875
玻璃纤维 A	35.000	35.000	35.000	35.000
Kemamide E180	0.100	0.100	0.100	0.100
铜热稳定剂	0.300	0.300	0.300	0.300
黑色颜料 A	0.600	0.600	0.600	0.600
黑色颜料 B	1.000	1.000	1.000	1.000
TTE	1.250	1.250	1.250	1.250
赖氨酸·HCl	1.250	1.250	1.250	1.250
聚酰胺 B		2.775	13.875	41.625
PA 6	5.000	5.000	5.000	5.000

[0336]

拉伸特性, 干法成型

拉伸强度[MPa]	202	175	208	201
断裂伸长率[%]	4.6	4.7	4.9	4.7

AOA, 230℃下 500h

拉伸强度[MPa]	222	227	224	216
拉伸强度保留[%]	110%	130%	108%	108%
断裂伸长率[%]	2.8	3.0	3.0	3.0
断裂伸长率保留[%]	60%	63%	63%	63%

AOA, 230℃下 1500h

[0337]

拉伸强度[MPa]	119	181	196	195
拉伸强度保留[%]	59%	103%	95%	97%
断裂伸长率[%]	2.5	4.2	4.4	4.4
断裂伸长率保留[%]	54%	89%	91%	93%
熔体粘度@ 290℃				
MV @ 5min [Pa·s]	139	127	109	141
MV @ 25min [Pa·s]	83	80	75	96
MV 保留%	60%	63%	69%	68%

[0338] 30mm挤出机,401b/h,300-400rpm,290℃筒体温度,由方法1加入液体环氧树脂。

[0339] 表11

[0340]

实例	45	46	47	48	49
PA66/6T			55.25		
PA 66	55.50	52.75		55.50	55.00
PA 6	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
玻璃纤维 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TTE	1.25	1.25	1.00	1.50	1.50
Epon 1002F		2.00			
赖氨酸-HCl	1.25	2.00	1.75	1.00	1.50
拉伸特性,干法成型					
拉伸强度[MPa]	208	197	202	216	210
伸长率[%]	4.5	4.4	4.5	4.9	4.4
拉伸特性,230℃下 500 小时					
拉伸强度[MPa]	212	201	188	193	170
拉伸强度保留[%]	102%	102%	93%	90%	81%
伸长率[%]	4.4	4.5	4.2	4.1	4.1
伸长保持率[%]	97%	104%	93%	83%	94%
拉伸特性,230℃下 1000 小时					
拉伸强度[MPa]	174	159	177	209	132
拉伸强度保留[%]	84%	81%	88%	97%	63%
伸长率[%]	3.8	3.7	3.7	4.7	4.3
伸长保持率[%]	84%	86%	82%	96%	98%
熔体粘度@ 290℃					
MV @ 5min	77.0	70.0	87.0	151.0	89.0

[0341]

MV @ 25min	61.0	14.0	61.0	68.0	62.0
MV 保留%	79%	20%	70%	45%	70%

[0342] 40mm挤出机,1751b/h,300rpm,280℃筒体温度,由方法1加入液体环氧树脂。

[0343] 表12

[0344]

实例	C-17	C-18	C-19	C-20
PA 66		58.00		58.00
聚酰胺 B (PA 66/6T)	58.00		58.00	
PA 6	5.00	5.00	5.00	5.00
玻璃纤维 A	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黑色颜料 B	1.00	1.00	1.00	1.00
拉伸特性, 干法成型				
拉伸强度[MPa]	191	208	210	209
断裂伸长率[%]	5.4	5.7	5.5	5.7
AOA, 230℃下 500h				
拉伸强度[MPa]	113	72	147	63
拉伸强度保留[%]	59%	35%	70%	30%
断裂伸长率[%]	2.8	2.2	3.7	2.1
断裂伸长率保留[%]	52%	38%	66%	38%
AOA, 230℃下 1000h				
拉伸强度[MPa]	17	24	13	0
拉伸强度保留[%]	9%	12%	6%	0%
断裂伸长率[%]	0	1	0.3	0.0
断裂伸长率保留[%]	6%	20%	5%	0%

[0345] 30mm挤出机, 301b/h, 300rpm, 280℃筒体温度

[0346] 表13

[0347]

实例	C-21	C-22	C-23
PA 66	58.00	58.00	58.00
PA 6	5.00	5.00	5.00
玻璃纤维 A	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10
铜热稳定剂	0.30	0.30	0.30
黑色颜料 A	0.60	0.60	0.60

[0348]

黑色颜料B	1.00	1.00	1.00
拉伸特性, 干法成型			
拉伸强度[MPa]	199	199	199
断裂伸长率[%]	5.6	5.7	5.3
AOA, 230℃下 500h			
拉伸强度[MPa]	0	0	0
拉伸强度保留[%]	0%	0%	0%
断裂伸长率[%]	0	0	0
断裂伸长率保留[%]	0%	0%	0%
AOA, 230℃下 1000h			
拉伸强度[MPa]	0	0	0
拉伸强度保留[%]	0%	0%	0%
断裂伸长率[%]	0	0	0
断裂伸长率保留[%]	0%	0%	0%
熔体粘度@ 290℃			
MV @ 5min	246	245	266
MV @ 25min	227	203	226
MV 保留%	92%	83%	85%

[0349] 40mm挤出机, 1751b/h, 300rpm, 280℃筒体温度。