



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110832030 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201880044090.0

(22)申请日 2018.07.12

(30)优先权数据

17181102.9 2017.07.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/068995 2018.07.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/012061 DE 2019.01.17

(71)申请人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国科隆

(72)发明人 德特勒夫·约阿希米

托马斯·林德

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 曲在丹

(51)Int.Cl.

C08L 77/06(2006.01)

C08K 3/00(2018.01)

B29C 48/00(2019.01)

B29C 45/00(2006.01)

C08K 3/014(2018.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

热稳定的组合物

(57)摘要

本发明涉及热稳定的基于聚酰胺66的组合物,由此生产的模制化合物,以及由此生产的注射模制、吹塑模制或挤出的产物,该组合物包含增强材料,且该增强材料基于至少一种半芳香族聚酰胺、至少一种卤化铜和至少一种多元醇。

1. 一种组合物,其包含:

- A) 聚酰胺66
 - B) 至少一种半芳香族聚酰胺,
 - C) 至少一种卤化铜,
 - D) 至少一种多元醇,和
 - E) 至少一种增强材料,
- 条件是A) 和B) 不形成共聚物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,基于100质量份的组分A),使用6.0至50.0质量份的组分B)、0.01至0.30质量份的组分C)、1至5质量份的组分D) 和17.5至185质量份的组分E)。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,除了组分A) 至E) 之外,还使用F) 至少一种碱金属卤化物,基于100质量份的组分A),优选地其量在0.05至0.60质量份的范围内。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在于,组分C) 和F) 总是一起使用。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其特征在于,除了所述组分A) 至F) 之外或代替所述组分F),还使用G) 至少一种脱模剂,基于100质量份的所述组分A),优选地其量在0.05至0.50质量份的范围内。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其特征在于,除了所述组分A) 至G) 之外或代替所述组分F) 和/或G),还使用H) 至少一种不同于组分B) 至G) 的另外的添加剂,基于100质量份的组分A),优选地其量在0.05至3.00质量份的范围内。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其特征在于,所使用的半芳香族聚酰胺是基于间苯二甲酸或对苯二甲酸和己二胺,优选地基于间苯二甲酸和己二胺。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物,其特征在于,作为组分C),使用至少一种卤化铜(I),优选碘化铜(I)。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其特征在于,作为组分D),使用具有多于两个羟基的多元醇。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其特征在于,使用选自二季戊四醇、三季戊四醇、季戊四醇及它们的混合物的组的多元醇,优选地使用二季戊四醇。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物,其特征在于,作为组分E),使用选自碳纤维、玻璃球、实心或空心玻璃球、毛玻璃、无定形二氧化硅、蓝晶石、硅酸钙、偏硅酸钙、碳酸镁、高岭土、煅烧高岭土、白垩、粉末状或磨碎的石英、云母、金云母、硫酸钡、长石、硅灰石、蒙脱石和玻璃纤维的组的至少一种填料和增强剂,优选地使用玻璃纤维。

12. 一种模制材料及可由其生产的制品,包含根据权利要求1至11中任一项所述的组合物。

13. 一种内燃机部件,特别是机动车辆内燃机部件,所述内燃机部件是基于根据权利要求1至10中任一项所述的组合物。

14. 一种用于生产制品的方法,其特征在于,将根据权利要求1至11中任一项所述的组合物的组分混合、挤出以形成呈股料形式的模制材料、冷却直至可粒化并粒化,以及作为基质材料经受注射模制、吹塑模制操作或挤出,优选注射模制。

15. 一种稳定剂体系用于减少对于与至少一种增强剂混合的聚酰胺66或可由其生产的

制品的光氧化损害和/或热氧化损害的用途,所述稳定剂体系基于半芳香族聚酰胺、至少一种多元醇和至少一种卤化铜,所述制品呈膜、纤维或模制品形式,其中所述聚酰胺66不与所述半芳香族聚酰胺呈共聚物的形式。

热稳定的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及热稳定的基于聚酰胺66的组合物,可由其生产的模制材料,以及进而可由其生产的注射模制、吹塑模制或挤出的制品,该组合物包含增强材料,该增强材料进一步包含至少一种半芳香族聚酰胺、至少一种卤化铜和至少一种多元醇。

[0002] 聚酰胺,特别是半结晶的聚酰胺,经常被用作模制品的构造材料,这些模制品在它们的寿命期间在延长的时期内暴露于高温。对于许多应用必要的是构造材料对伴随的热氧化损害是足够稳定的,特别是对于机动车辆的发动机舱应用。有关“热氧化损害”的信息,参见:P.Gijsman,e-Polymers,2008,第065期。

[0003] 玻璃纤维增强的聚酰胺66化合物特别地在用于生产经受高水平的热应力的制品的汽车构造中已建立,其中高水平的热应力应理解为意指在从180°C至240°C范围内的温度,现今可以发生在具有内燃机的机动车辆的发动机舱内的温度,特别是当制品是涡轮增压空气管、进气管、阀盖、增压空气冷却器或发动机盖时。

[0004] 由于近年来实现的机动车辆发动机性能的提高,制造商对用于生产这些制品的材料施加了甚至更高的要求。

[0005] 当聚酰胺在延长的时期内经受高温时其通常表现出它们的机械特性的劣化。这种效应主要是基于在高温下对聚酰胺的氧化损害(热氧化损害)。在本发明的上下文中延长的时期意指长于100小时;在本发明的上下文中高温意指高于80°C。

[0006] 热塑性模制材料/由其生产的制品对于热氧化损害的稳定性典型地是通过比较机械特性特别是比较以下项评估的:根据ISO180的抗冲击性、根据ISO 527在拉伸测试中测量的断裂应力和断裂伸长率,和在限定温度下经过限定的时期的弹性模量。

[0007] 基于聚酰胺的模制材料或制品在高温下经过延长的时期的热氧化降解通常不能阻止,仅使用稳定剂体系使其延迟。在高温应用中对基于聚酰胺的模制材料/可由其生产的制品施加的要求尚未被现有技术的热稳定体系充分满足。尤其是由基于聚酰胺的模制材料制成的组成零件-该组成零件进一步包括通过振动、加热元件、红外、热气、超声波、旋转焊接或激光焊接方法制成的至少一个焊缝-特别是在上述范围内的温度下老化后在焊缝区域内示出降低的稳定性。

背景技术

[0008] 使用多元醇和铜化合物对聚(N,N'-六亚甲基己二酰胺)或聚(己二酰己二胺)(下文也称为聚酰胺66或PA 66(CAS号32131-17-2))进行热稳定化是例如从WO 2010/014801 A1已知的。WO 2010/014791 A1进而描述了用乙烯-乙烯醇共聚物和碘化铜/碘化钾对PA66进行热稳定化。

[0009] 从现有技术开始,本发明解决的问题是改进包含增强材料和铜盐的基于聚酰胺66的组合物及可由其生产的制品针对在220°C温度下的热空气老化3000小时后的热氧化损害的稳定化,使得无缺口试样的冲击强度不下降到低于新模制的试样的值的50%。

发明内容

[0010] 问题的解决方案和本发明的主题是组合物,该组合物包含

[0011] A) 聚酰胺66,

[0012] B) 至少一种半芳香族聚酰胺,

[0013] C) 至少一种卤化铜,

[0014] D) 至少一种多元醇,和

[0015] E) 至少一种增强材料,

[0016] 其前提是A) 和B) 不形成共聚物。

[0017] 为避免疑问,应指出的是本发明的范围包括概况地或在优选的范围内以任何所希望的组合提及的所有在下文中列出的定义和参数。标准引用是指在本申请的申请日有效的版本。

[0018] 术语的定义

[0019] 在本说明书中使用的术语“高于”、“处于”或“约”旨在意指跟随的量或值可以是具体值或大致相等的值。该表述旨在传达相似的值产生根据本发明是等同的并且被本发明包括的结果或作用。

[0020] 在本申请的上下文中使用的聚酰胺的命名法对应于国际标准,开头一个或多个数字指示起始二胺中碳原子的数目并且最后一个或多个数字指示二羧酸中碳原子的数目。如果仅陈述了一个数字,如在PA 6的情况下,这意指起始材料是 α, ω -氨基酸或由其衍生的内酰胺,即在PA 6的情况下 ϵ -己内酰胺;关于另外的信息,参考DIN EN ISO 1874-1:2011-03。

[0021] 冲击强度描述了构造材料吸收冲击能量的能力。抗冲击性被计算为冲击能量与样品截面的比值(测量单位: kJ/m^2)。可以通过各种种类的(缺口)冲击挠曲测试(夏比(Charpy)、伊佐德(Izod))来确定抗冲击性。与缺口冲击强度相反,在冲击强度的情况下,试样没有缺口。在本发明的上下文中,在竖立的试样上进行测试,其中摆锤冲击试样的自由端,并且根据ISO 180 1U按照伊佐德(IZOD)在无缺口或有缺口的试样上确定冲击强度。

[0022] 根据本发明使用的组分A)至E)的加工优选地提供根据本发明的组合物,其在塑料技术中也通常称为模制材料,作为呈股料形式的粒料或作为粉末。通过在至少一个混合单元中、优选地在配混器中、特别优选地在同向旋转双螺杆挤出机中混合根据本发明使用的组分来进行根据本发明的组合物的制备,其中在本发明的上下文中,组合物(也称为制剂)还包含在相关组分混合期间形成的纯物理混合物。混合组分A)至E)和任选地另外组分以生产根据本发明的呈粉末、粒料形式或股料形式的组合物在塑料工业中经常也称为配混。这提供作为中间体的基于根据本发明的组合物的模制材料。这些模制材料(也被称为热塑性模制材料)可以仅由组分A)、B)、C)、D)和E)组成或者除了组分A)、B)、C)、D)和E)之外还可包含至少一种另外的组分。

[0023] 在本申请中关于d₁₀、d₅₀和d₉₀值、其确定以及其含义,参考Chemie Ingenieur Technik[化学工程师技术](72)第273-276页,3/2000,Wiley-VCH Verlags GmbH,Weinheim[威利VCH出版社股份有限公司,魏因海姆],2000,根据该文献,d₁₀值是10%的颗粒位于其之下的粒度,d₅₀值是50%的颗粒位于其之下的粒度(中值)并且d₉₀是90%的颗粒位于其之下的粒度。

具体实施方式

[0024] 然而,本发明优选地还提供基于包含以下的组合物的内燃机部件、特别是机动车辆内燃机部件:

[0025] A) 聚酰胺66,

[0026] B) 至少一种半芳香族聚酰胺,

[0027] C) 至少一种卤化铜,

[0028] D) 至少一种多元醇,和

[0029] E) 至少一种增强材料,

[0030] 其前提是A) 和B) 不形成共聚物。

[0031] 本发明优选地涉及组合物和基于这些组合物的模制材料以及制品,优选地内燃机部件,特别是机动车辆内燃机部件,其基于100质量份的组分A)、使用6.0至50.0质量份的组分B)、0.01至0.30质量份的组分C)、1至5质量份的组分D) 以及17.5至185质量份的组分E)。

[0032] 基于100质量份的组分A),尤其优选的是使用20至25质量份的组分B)、0.01至0.1质量份的组分C)、4至5质量份的组分D) 和70至80质量份的组分E)。

[0033] 在优选的实施例中,组合物和可由其生产的模制材料和制品,优选地内燃机部件,特别是机动车辆内燃机部件,除组分A) 至E) 之外还包含F):至少一种碱金属卤化物,基于100质量份的组分A),优选地其量在从0.05至0.60质量份的范围内。在优选的实施例中,组分C) 和F) 总是一起使用。

[0034] 在优选的实施例中,组合物和可由其生产的模制材料和制品,优选地内燃机部件,特别是机动车辆内燃机部件,除组分A) 至F) 之外或代替组分F) 还包含G):至少一种脱模剂,基于100质量份的组分A),优选地其量在从0.05至0.50质量份的范围内。

[0035] 在优选的实施例中,组合物和可由其生产的模制材料和制品,优选地内燃机部件,特别是机动车辆内燃机部件,除组分A) 至G) 之外或代替组分F) 和/或G) 还包含H):至少一种不同于组分B) 至G) 的另外的添加剂,基于100质量份的组分A),优选地其量在从0.05至3.00质量份的范围内。

[0036] 组分A)

[0037] 优选的是使用具有在从2.0至4.0范围内的在间甲酚中的相对溶液粘度的聚酰胺66作为组分A)。特别优选的是使用具有在2.6-3.2范围内的在间甲酚中的相对溶液粘度的聚酰胺66。确定相对溶液粘度的方法包括测量溶解的聚合物穿过乌氏(Ubbelohde)粘度计的流动时间以便然后确定聚合物溶液与其溶剂(在这种情况下间甲酚)(1%溶液)之间的粘度差。适用标准为DIN 51562;DIN ISO 1628或对应标准。在本发明的上下文中,根据DIN 51562第1部分,利用毛细管II在25°C ($\pm 0.02^\circ\text{C}$) 下使用乌氏粘度计在硫酸中测量粘度。

[0038] 用作根据本发明的组分A) 的聚酰胺66优选地具有20至80毫当量氨基端基/1kg PA和20至80毫当量酸端基/1kg PA,特别优选地35至60毫当量氨基端基/1kg PA和40至75毫当量酸端基/1kg PA,其中PA表示聚酰胺。在本发明的上下文中,通过以下方法确定氨基端基:G.B.Taylor, J. Am. Chem. Soc. [美国化学会志]69, 635, 1947。用作根据本发明的组分A) 的聚酰胺66 [CAS号32131-17-2] 可以例如以商标 **Vydyne®** 从奥升德高性能材料有限责任公司(Ascend Performance Materials LLC) 获得。

[0039] 组分B)

[0040] 作为组分B),使用至少一种半芳香族聚酰胺。半芳香族聚酰胺是其单体部分衍生自芳香族前体的聚酰胺。

[0041] 用作组分B)的半芳香族聚酰胺可以通过不同的方法生产并且从不同的结构单元合成。半芳香族聚酰胺可通过大量程序生产,其中取决于所希望的最终产品,可以使用不同的单体结构单元、不同的链转移剂来实现目标分子量或具有反应基团的单体用于随后地预期的后处理。

[0042] 用于生产用作组分B)的聚酰胺的工业相关的方法通常经由在熔体中的缩聚进行。在本发明的上下文中,内酰胺的水解聚合也被认为是缩聚。

[0043] 用作根据本发明的组分B)的优选的半芳香族聚酰胺是基于 α, ω -二胺和至少一种苯二甲酸。

[0044] 优选的苯二甲酸是间苯二甲酸或对苯二甲酸、优选地间苯二甲酸。优选的任选地另外的芳香族构造单元选自苯二胺或二甲苯二胺。优选的 α, ω -二胺是1,4-二氨基丁烷(六亚丁基二胺)或1,6-二氨基丁烷(己二胺)、特别是己二胺。

[0045] 用作组分B)的特别优选的半芳香族聚酰胺是基于间苯二甲酸(PA6I) [CAS号25668-34-2]或对苯二甲酸(PA6T) [CAS号24938-70-3]和己二胺 [CAS号124-09-4]。给予非常特别优选的是PA6I,其尤其是作为 **Durethan® T40**从科隆的朗盛德国股份有限公司(LANXESS Deutschland GmbH,Cologne)可获得的。

[0046] 组分C)

[0047] 作为组分C),使用至少一种卤化铜、优选地至少一种卤化铜(I)。特别优选的是至少使用碘化铜(I) [CAS号7681-65-4]。

[0048] 组分D)

[0049] 作为组分D),使用至少一种多元醇。优选的是使用具有多于两个羟基的多元醇。非常特别优选的是使用来自二季戊四醇、三季戊四醇、季戊四醇或它们的混合物的组的至少一种多元醇。根据本发明,尤其优选的是二季戊四醇 [CAS号126-58-9],其可以例如从西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)获得。

[0050] 组分E)

[0051] 作为组分E),优选的是使用纤维状、针状或微粒状的填料和增强剂。优选的是使用来自以下项的组的至少一种填料和增强剂:碳纤维 [CAS号7440-44-0]、玻璃珠、实心或空心玻璃珠(尤其是 [CAS号65997-17-3])、毛玻璃、无定形二氧化硅 [CAS号7631-86-9]、硅酸钙 [CAS号1344-95-2]、偏硅酸钙 [CAS号10101-39-0]、碳酸镁 [CAS号546-93-0]、高岭土 [CAS号1332-58-7]、煅烧高岭土 [CAS号92704-41-1]、白垩 [CAS号1317-65-3]、蓝晶石 [CAS号1302-76-7]、粉状或磨碎的石英 [CAS号14808-60-7]、云母 [CAS号1318-94-1]、金云母 [CAS号12251-00-2]、硫酸钡 [CAS号7727-43-7]、长石 [CAS号68476-25-5]、硅灰石 [CAS号13983-17-0]、蒙脱石 [CAS号67479-91-8]和玻璃纤维 [CAS号65997-17-3]。

[0052] 在本发明的上下文中“纤维”是具有长度与截面面积的高比率的宏观地均匀体。纤维截面可以是任何希望的形状但总体上是圆形或椭圆形的。

[0053] 根据“<http://de.wikipedia.org/wiki/Faser-Kunststoff-Verbund>”在以下项之间进行区分:

[0054] -具有在从0.1至5mm范围内、优选地在从3至4.5mm范围内的平均长度的短切纤维

(也称为短纤维),

[0055] -具有在从5至50mm范围内的平均长度的长纤维,以及

[0056] -具有平均长度 $L > 50$ mm的连续纤维(endless fiber)。

[0057] 纤维长度可以例如通过微焦点X射线计算机断层摄影(μ -CT)确定;J.Kastner等人,Quantitative Messung von Faserlängen und-Verteilung in faserverstärkten Kunststoffteilen mittels μ -Röntgen-Computertomographie, DGZfP-Jahrestagung 2007-论文47,第1-8页。

[0058] 特别优选的是使用玻璃纤维,非常特别优选地使用由E-玻璃制成的玻璃纤维。尤其优选的是使用玻璃纤维作为用于注射模制的模制材料的短玻璃纤维。当使用根据本发明的组合物作为复合材料的基质聚合物时,玻璃纤维优选地用作连续纤维和/或长纤维。

[0059] 在优选的实施例中,纤维状或微粒状填料和增强剂提供有合适的表面改性,优选提供有包括硅烷化合物的表面改性,以与组分A)更好地相容。尤其优选地用作组分E)的是具有圆形截面面积和在从6至14 μ m范围内的长丝直径的玻璃纤维或具有非圆形截面面积的扁平玻璃纤维(其主截面轴线具有在从6至40 μ m范围内的宽度并且其次截面轴线具有在从3至20 μ m范围内的宽度),其中在玻璃纤维制造商技术数据表中报告的数据被用来确定玻璃纤维产品是否属于这个尺寸范围。例如,来自朗盛德国股份有限公司的玻璃纤维CS7928(圆形截面,平均直径11 μ m)可以以尤其优选使用。在本发明的上下文中,截面面积/长丝直径是借助于根据DIN65571的至少一种光学方法确定的。光学方法是a)光学显微镜和目镜测微计(距离测量圆柱体直径),b)光学显微镜和数码相机使用后续测面法(截面测量),c)激光干涉法和d)投射。

[0060] 在此列出的填料和增强剂的所有报告的长度、宽度或直径为平均数字(d_{50} 值)并且与配混前的状态有关。关于本申请中的 d_{50} 值、其确定以及其含义,参考化学工程师技术72,273-276,3/2000,威利VCH出版社股份有限公司,魏因海姆,2000,根据该文献, d_{50} 值是50%的颗粒位于其之下的粒度(中值)。

[0061] 组分F)

[0062] 作为组分F),使用至少一种碱金属卤化物。优选的碱金属卤化物是碱金属氯化物、碱金属溴化物或碱金属碘化物,特别优选地金属钠或钾的碱金属卤化物,非常特别优选地溴化钾或碘化钾。

[0063] 当与组分F)的至少一种代表物一起使用组分C)的至少一种代表物时是优选的。当与溴化钾一起使用碘化铜(I)时根据本发明是优选的。在替代性实施例中,优选的是使用碘化铜(I)与碘化钾。

[0064] 组分G)

[0065] 用作根据本发明的组分G)的脱模剂优选地为长链脂肪酸的酯衍生物或酰胺衍生物,特别是乙烯-双-硬脂酰胺、三硬脂酸甘油酯、硬脂酸硬脂酯、褐煤酯蜡,特别是褐煤酸与乙二醇的酯和低分子量的聚乙烯/聚丙烯蜡(以氧化和非氧化形式)。根据本发明特别优选的脱模剂属于具有8至40个碳原子的饱和或不饱和的脂肪族羧酸与具有2至40个碳原子的饱和脂肪族醇或胺的酯或酰胺的组。在另一个优选的实施例中,根据本发明的组合物/模制材料包含脱模剂的混合物。褐煤酯蜡(也简称为褐煤蜡[CAS号8002-53-7]),用作脱模剂优选

的)是具有在从28至32个碳原子范围内的链长的直链、饱和羧酸的混合物的酯。此类褐煤酯蜡是例如从科莱恩国际有限公司(Clariant International Ltd.)以名称Licowax®可商购的。根据本发明尤其优选的是Licowax® E或蜡的混合物,优选地酯蜡和酰胺蜡的混合物,如EP 2607419 A1中所述的。

[0066] 组分H)

[0067] 作为用作组分H)的添加剂,优选的是使用至少一种来自以下项的组的物质:不同于组分C)和D)的热稳定剂、UV稳定剂、 γ 射线稳定剂、水解稳定剂、抗静电剂、成核剂、增塑剂、加工助剂、冲击改性剂、染料、颜料和阻燃剂。这些和另外合适的添加剂是现有技术并且可以由本领域的技术人员例如在Plastics Additives Handbook[塑料添加剂手册],第5版,Hanser-Verlag,Munich[汉泽尔维拉格出版社,慕尼黑],2001,第80-84、546-547、688、872-874、938、966页中找到。用作组分H)的添加剂可以单独地或以混合形式或以母料的形式使用。

[0068] 用作根据本发明的添加剂并且不同于组分C)和D)的另外的热稳定剂优选地是不同于组分F)的金属卤化物或碱土金属卤化物,优选地氯化钙或氯化锰,位阻酚和/或亚磷酸盐,磷酸盐,优选地二磷酸二氢二钠,氢醌,取代的间苯二酚,水杨酸盐,苯并三唑或苯甲酮,以及这些基团的不同取代的代表物和/或它们的混合物。明确排除的是芳香族仲胺和受阻芳香族胺(HALS)。

[0069] 用作根据本发明的添加剂的UV-稳定剂优选地是取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑或苯甲酮。

[0070] 用作添加剂的冲击改性剂或弹性体改性剂优选地为共聚物,该共聚物优选地由以下系列的至少两种单体构成:乙烯、丙烯、丁二烯、异丁烯、异戊二烯、氯丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈和在醇组分中具有1至18个碳原子的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。这些共聚物可以包含增容基团,优选地马来酸酐或环氧化物。

[0071] 用作根据本发明的添加剂的染料或颜料优选地是无机颜料,特别优选地是二氧化钛、群青蓝、氧化铁、硫化锌或碳黑,以及还有有机颜料,特别优选地是酞菁、喹吖啶酮、二萘嵌苯,以及染料,特别优选地是苯胺黑或蒽醌,以及还有其他着色剂。

[0072] 用作根据本发明的添加剂的成核剂优选地是苯基次膦酸钠或苯基次膦酸钙、氧化铝、二氧化硅或滑石。特别优选的是使用滑石[CAS-号14807-96-6]作为成核剂,特别是微晶滑石,其中微晶滑石具有在从0.5至10 μm 范围内的平均粒度 d_{50} (通过沉降图(Sedigraph)测量的)。参见: Micromeritics Instrument Corp, The Science and Technology of Small Particles, Norcross, USA[美国诺克斯麦克仪器公司,小颗粒的科学与技术],部分#512/42901/00。

[0073] 用作根据本发明的添加剂的阻燃剂优选地是无机阻燃剂、含氮阻燃剂或含磷阻燃剂。

[0074] 在无机阻燃剂之中,氢氧化镁是特别优选的。氢氧化镁[CAS号1309-42-8]由于其来源和生产模式可能是不纯的。典型的杂质包括例如包含硅、铁、钙和/或铝的物种,这些物种可以例如是以氧化物的形式作为客体物种存在于氢氧化镁晶体中。根据本发明使用的氢氧化镁的表面可以是未上浆的或提供有浆料,其中浆料是用于赋予物质的表面某些特性的浸渍液体。根据本发明使用的氢氧化镁优选地提供有基于硬脂酸酯或氨基硅氧烷的浆料,

特别优选地提供有氨基硅氧烷。使用的优选的氢氧化镁具有在从0.5 μm 至6 μm 的范围内的平均粒度 d_{50} ,其中在从0.7 μm 至3.8 μm 范围内的 d_{50} 是优选的,并且在从1.0 μm 至2.6 μm 范围内的 d_{50} 是特别优选的,并且平均粒度是根据ISO 13320通过激光衍射法确定的。

[0075] 根据本发明合适的氢氧化镁类型包括例如来自德国贝格海姆马丁斯韦克有限公司(Martinswerk GmbH, Bergheim, Germany)的**Magnifin**[®] H5IV或者来自墨西哥墨西哥城佩诺莱斯公司(Penoles, Mexico City, Mexico)的**Hidromag**[®] Q2015 TC。

[0076] 优选的含氮阻燃剂是三氯三嗪、哌嗪和吗啉的CAS号1078142-02-5的反应产物,特别是来自瑞士比尔-本肯市MCA技术股份有限公司(MCA Technologies GmbH, Biel-Benken, Switzerland)的MCA PPM三嗪HF,还有氰尿酸三聚氰胺酯以及三聚氰胺的缩合产物(例如蜜勒胺、蜜白胺、三聚二氰亚胺或这种类型的更高缩合的化合物)。优选的无机含氮化合物是铵盐。

[0077] 进一步还有可能的是使用脂肪族和芳香族磺酸的盐以及无机阻燃添加剂,如氢氧化铝、Ca-Mg碳酸盐水合物(例如DE-A 4 236 122)。

[0078] 还合适的是来自以下项的组的阻燃增效剂:含氧、含氮或含硫的金属化合物,给予特别优选的是无锌化合物,尤其是氧化钼、氧化镁、碳酸镁、碳酸钙、氧化钙、氮化钛、氮化镁、磷酸钙、硼酸钙、硼酸镁或它们的混合物。

[0079] 然而,在替代性实施例,如果需要的话,还可以使用含锌化合物作为组分H)。这些优选包括氧化锌、硼酸锌、锡酸锌、羟基锡酸锌、硫化锌和氮化锌、或它们的混合物。

[0080] 优选的含磷阻燃剂是有机金属次膦酸盐,特别是三(二乙基次膦酸)铝,膦酸的铝盐,红磷,无机金属次膦酸盐,特别是次磷酸铝,另外的金属膦酸盐,尤其是膦酸钙,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物的衍生物(DOPO衍生物),间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)(包括低聚物),以及双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP)(包括低聚物),以及还有焦磷酸三聚氰胺以及聚磷酸三聚氰胺、还有三聚氰胺聚(磷酸铝)、三聚氰胺聚(磷酸锌)或苯氧基磷腈低聚物及它们的混合物。

[0081] 用作组分H)的另外的阻燃剂是成炭剂(char former),特别优选地苯酚-甲醛树脂、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜或聚醚酮、以及还有抗滴落剂(尤其是四氟乙烯聚合物)。

[0082] 可以按纯的形式或者通过母料或压实物(compactate)添加用作组分H)的阻燃剂。

[0083] 然而,在替代性实施例-如果需要的话并且考虑到阻燃剂的不含卤素的损失的缺点-还可以使用含卤素的阻燃剂作为阻燃剂。优选的含卤素的阻燃剂是可商购的有机卤素化合物,特别优选地亚乙基-1,2-双四溴邻苯二甲酰亚胺、十溴二苯乙烷、四溴双酚A环氧低聚物、四溴双酚A低聚碳酸酯、四氯双酚A低聚碳酸酯、聚丙烯酸五溴苄酯、溴化聚苯乙烯或溴化聚苯醚,其可以单独地或与增效剂(尤其是三氧化二锑或五氧化二锑)组合使用,其中在卤化的阻燃剂之中,溴化的聚苯乙烯是特别优选的。溴化的聚苯乙烯是以多种多样的产品品质可商购的。其实例是例如**Firemaster**[®] PBS64(来自德国科隆朗盛公司(Lanxess, Cologne, Germany)) and **Saytex**[®] HP-3010(来自美国巴吞鲁日雅宝公司(Albemarle, Baton Rouge, USA))。

[0084] 在用作组分H)的阻燃剂之中,三(二乙基次膦酸)铝[CAS号225789-38-8]以及三

(二乙基次磷酸)铝和聚磷酸三聚氰胺的组合或三(二乙基次磷酸)铝和磷酸的至少一种铝盐的组合是非常特别优选的,其中后者组合是尤其优选的。

[0085] 合适的三(二乙基次磷酸)铝是例如 **Exolit**[®] 0P1230或 **Exolit**[®] 0P1240(来自瑞士穆顿兹的科莱恩国际有限公司(Clariant International Ltd.Muttenz,Switzerland))。聚磷酸三聚氰胺是以多种多样的产品品质可商购的。其实例是例如来自德国路德维希港巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany)的 **Melapur**[®] 200/70、以及还有来自德国布登海姆的布登海姆公司(Budenheim,Budenheim,Germany)的 **Budit**[®] 3141。

[0086] 优选的磷酸铝盐选自以下项的组:

[0087] 一级磷酸铝 $[Al(H_2PO_3)_3]$,

[0088] 碱性磷酸铝 $[Al((OH)H_2PO_3)_2 \cdot 2H_2O]$,

[0089] $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x Al_2O_3 \cdot n H_2O$,其中x是在从2.27至1的范围内并且n是在从0至4的范围内,

[0090] $Al_2(HPO_3)_3 \cdot (H_2O)_q$ (Z1)

[0091] 其中q是在从0至4的范围内,特别是磷酸铝四水合物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4H_2O]$ 或二级磷酸铝 $[Al_2(HPO_3)_3]$,

[0092] $Al_2M_z(HPO_3)_y(OH)_v \cdot (H_2O)_w$ (Z2)

[0093] 其中M表示至少一种碱金属离子且z是在从0.01至1.5的范围内,y是在2.63-3.5的范围内,v是在从0至2的范围内且w是在0至4的范围内,以及

[0094] $Al_2(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \cdot (H_2O)_s$ (Z3)

[0095] 其中u是在2至2.99的范围内,t是在从2至0.01的范围内且s是在从0至4的范围内,

[0096] 其中在式(Z2)中的z、y和v以及在式(Z3)中的u和t可以仅采用这样的数字,即,使得相关的磷酸铝盐作为整体是不带电的。

[0097] 式(Z2)中的优选的碱金属是钠和钾。

[0098] 所述的磷酸铝盐可以单独地或以混合形式使用。

[0099] 特别优选的磷酸铝盐选自以下项的组:

[0100] 一级磷酸铝 $[Al(H_2PO_3)_3]$,

[0101] 二级磷酸铝 $[Al_2(HPO_3)_3]$,

[0102] 碱性磷酸铝 $[Al((OH)H_2PO_3)_2 \cdot 2H_2O]$,

[0103] 磷酸铝四水合物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4H_2O]$,以及

[0104] $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x Al_2O_3 \cdot n H_2O$,其中x是在从2.27至1的范围内并且n是在从0至4的范围内。

[0105] 给予非常特别优选的是二级磷酸铝 $[Al_2(HPO_3)_3]$,CAS号71449-76-8],以及二级磷酸铝四水合物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4H_2O]$,CAS号156024-71-4],二级磷酸铝 $[Al_2(HPO_3)_3]$ 是尤其优选的。

[0106] 例如,WO 2013/083247 A1中描述了用作根据本发明的组分H)的磷酸铝盐的生产。

[0107] 在本发明的一个实施例中,可以使用聚酰胺6(PA 6)作为组分H),其前提是PA 6既不与组分A)也不与组分B)形成共聚物。PA 6[CAS号25038-54-4]是例如可从科隆的朗盛德国股份有限公司以名称 **Durethan**[®] 获得的半结晶热塑性塑料。根据DE 10 2011 084 519

A1,半结晶聚酰胺具有通过DSC法根据ISO 11357在第二加热中并且对熔化峰积分测量的在从4至25J/g范围内的熔化焓。相比之下,无定形聚酰胺具有通过DSC法根据ISO 11357在第二加热中并且对熔化峰积分测量的小于4J/g的熔化焓。

[0108] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) PA6I、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0109] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) PA6T、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0110] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) PA6I、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维、F) 溴化钾的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0111] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) PA6T、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维、F) 溴化钾的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0112] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) 半芳香族PA、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维、F) 溴化钾、H) PA 6的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0113] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) PA6I、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维、F) 溴化钾、H) PA 6的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0114] 本发明优选地涉及包含A) PA 66、B) PA6T、C) 碘化铜(I)、D) 季戊四醇、E) 玻璃纤维、F) 溴化钾、H) PA 6的组合物并且还涉及可由其生产的模制材料和制品。

[0115] 方法

[0116] 本发明进一步涉及一种用于生产制品的方法,其中将本发明组合物的组分混合、挤出以形成呈股料形式的模制材料、冷却直至可粒化并粒化、并作为基质材料经受注射模制、吹塑模制或挤出操作、优选地注射模制操作。根据本发明的制品还可以是基于连续纤维或长纤维(优选地基于玻璃的连续纤维或基于玻璃的长纤维)的复合材料,例如本领域技术人员例如从DE 10 2006 013 684 A1或DE 10 2004 060 009 A1已知的。

[0117] 在此优选地涉及组分A)至E),并且任选地还涉及组分F)、G)和H)的至少一种代表物。当在上述至少一个混合单元中进行以上混合时是优选的。当通过相互组合、混合、捏合、挤出或轧制在从220°C至400°C范围内、特别优选地从260°C至330°C范围内的温度下进行组分的混合时是优选的。优选的混合单元可以选自配混器、同向旋转的双螺杆挤出机和布斯(Buss)捏合机。将单独的组分预混合可以是有利的。术语“配混物”是指其中已经另外添加了填料、增强剂或其他添加剂的原料的混合物。因此配混将至少两种物质彼此组合以提供均匀的混合物。用于生产配混物的程序被称为配混。

[0118] 当在第一步骤中将组分B)、C)、D)和E)中的至少一种与组分A)或与作为组分H)的PA 6混合以提供预混合物时是优选的。还可以的是在此第一步骤中将至少一种其他组分(优选地组分F)和G)中的至少一种与组分A)或H)PA 6混合。当此第一步骤在<50°C的温度下,在混合单元中,优选地在螺旋式混合器、双锥混合器、Lödige混合器中进行时是优选的。可替代地,在高于组分A)PA66或H)PA 6的熔点的温度下,在同向旋转的双螺杆挤出机、布斯捏合机或行星辊式挤出机中预混可以是有利的。当混合单元配备有脱气功能时是优选的。

[0119] 在混合之后,所获得的模制材料优选地作为股料排出、冷却直到可粒化并粒化。在一个实施例中,将获得的经粒化的材料干燥,优选地在从70°C至130°C范围内的温度下,优

选地在真空干燥箱中或在干风干燥器(dry air dryer)中。对于通过注射模制进行的进一步加工,应该将残留水分含量调整至优选地小于0.12%的值。对于挤出加工,特别是通过吹塑模制的挤出加工,应观察到不大于0.06%的残留水分含量。

[0120] 从在室温下、优选地在从10°C至40°C范围内的温度下生产的预混合的组分和/或单独的组分的物理混合物(所谓的干共混料)直接生产所谓的半成品可能是有利的。在本发明的上下文中半成品是预制的物品并且是在用于生产制品的方法中的第一步骤中形成的。在本发明的上下文中,术语“半成品”不包括散状物料、经粒化的材料或粉末,因为不像半成品,这些不是几何上定义的立体物体并且这样不能实现最终制品的“半完成”。参见:<http://de.wikipedia.org/wiki/Halbzeug>。因此,根据本发明,术语“制品”还包括半成品。

[0121] 热塑性模制材料的注射模制、吹塑模制和挤出方法是本领域的技术人员已知的。

[0122] 根据本发明的用于通过挤出或注射模制来生产基于聚酰胺的制品的方法在从250°C至310°C的范围内、特别优选地从270°C至300°C的范围内的熔体温度下,并且在注射模制的情况下,在不大于2500巴的注射压力下、优选地在不大于2000巴的注射压力下、特别优选地在不大于1500巴的注射压力下并且非常特别优选地在不大于750巴的注射压力下进行。

[0123] 根据本发明从模制材料可生产的制品可以优选地用于其中对热老化的高稳定性是必要的应用,优选地用于机动车辆、电气、电子、电信、太阳能、信息技术和计算机行业中、家庭产业中、体育产业中、医药或休闲产业中。对于此类应用给予优选的是制品在车辆、特别优选地具有内燃机的机动车辆、特别是在机动车辆发动机舱中的用途。根据本发明的组合物尤其优选地适用于生产具有至少一个通过振动、加热元件、红外、热气、超声波、旋转焊接或激光焊接方法制成的焊缝的焊接部件。

[0124] 因此,本发明还涉及包含上述组分的热塑性模制材料以组合物的形式用于生产对热氧化损害具有提高的稳定性的制品(优选地用于机动车辆的制品,特别优选地用于机动车辆的发动机舱的制品,尤其优选地具有至少一个焊缝(特别是通过振动、加热元件、红外、热气、超声波、旋转焊接或激光焊接方法制成的焊缝)的制品)的用途。根据本发明的模制材料还适合用于其中,除了热氧化稳定性外,对于光氧化损害的稳定性也是必要的应用/模制品或制品,优选地太阳能设施。

[0125] 在优选的实施例中,根据本发明可生产的制品是呈基于连续纤维的热稳定的复合材料(也称为有机面板)、或封装的或者包覆模制的复合结构形式的半成品。本发明的组合物/本发明的热稳定剂体系可以用于/可以存在于或者该复合结构的热塑性基质中或该有待模制的模制材料中或两种组分中。热稳定的复合材料是例如从WO 2011/014754 A1已知的并且包覆模制的复合结构描述于例如WO 2011/014751 A1中。

[0126] 本发明还进一步涉及一种用于通过使用由半芳香族聚酰胺、二季戊四醇和碘化铜(I)构成的稳定剂体系,优选地由PA6I、二季戊四醇、碘化铜(I)和溴化钾构成的稳定剂体系来热稳定化聚酰胺66并且特别是基于聚酰胺66的部件的焊缝的方法,其中聚酰胺66不与半芳香族聚酰胺呈共聚物的形式。

[0127] 本申请还进一步涉及一种用于通过使用基于半芳香族聚酰胺、至少一种多元醇和至少一种卤化铜的稳定剂体系来降低对于与至少一种增强剂混合的聚酰胺66或可由其生产的制品(呈膜、纤维或模制品形式)的光氧化损害和/或热氧化损害的方法,其中聚酰胺66不与半芳香族聚酰胺呈共聚物的形式。

[0128] 该制品优选地是基于聚酰胺66的复合结构和包覆模制的复合结构,但也是提供有焊缝的基于聚酰胺66的部件。

[0129] 其中优选地用作稳定剂体系的是半芳香族聚酰胺、二季戊四醇和碘化铜(I),特别优选地由PA6I、二季戊四醇、碘化铜(I)和溴化钾或碘化钾构成的稳定剂体系。

[0130] 在另一个特别优选的变体中,使用的稳定剂体系是半芳香族聚酰胺、二季戊四醇、碘化铜(I)、碘化钾和次磷酸钠。

[0131] 本发明最后涉及一种基于半芳香族聚酰胺、至少一种多元醇和至少一种卤化铜的稳定剂体系用于减少对于与至少一种增强剂混合的聚酰胺66或可由其生产的制品的光氧化损害和/或热氧化损害的用途,该制品呈膜、纤维或模制品形式,其中聚酰胺66不与半芳香族聚酰胺呈共聚物的形式。

[0132] 本发明优选地还进一步提供了基于包含以下的组合物的内燃机部件、特别是机动车辆内燃机部件:

[0133] A) 聚酰胺66

[0134] B) 至少一种半芳香族聚酰胺,

[0135] C) 至少一种卤化铜,

[0136] D) 至少一种多元醇,和

[0137] E) 至少一种增强材料,

[0138] 其前提是A)和B)不形成共聚物,其中涉及涡轮增压空气管、进气管、阀盖、增压空气冷却器或发动机盖。

[0139] 实施例

[0140] 为了证明根据本发明的组合物和可由其生产的制品的优点,首先在挤出机中生产模制材料。随后将从模制材料通过注射模制获得的呈扁条形式的制品作为无缺口的试样以新模制的状态以及在根据DIN EN ISO 1801-U的冲击测试中的事先老化后进行测试。

[0141] 聚酰胺模制材料的生产

[0142] 在约290°C的温度下将表1中列出的单独组分在来自德国斯图加特市科倍隆维尔纳&普弗莱德瑞尔公司(Coperion Werner&Pfleiderer (Stuttgart, Germany))的ZSK 26配混器双螺杆挤出机中混合、以股料形式挤出到水浴中,冷却直到可粒化并粒化。将所粒化的材料在真空干燥箱中在70°C下干燥持续约两天直到残留水分含量小于0.12%。

[0143] 在本发明的上下文中使用的材料:

[0144] 组分A):聚酰胺66,来自奥升德高性能材料有限责任公司的 **Vydyne®** 50BWFS

[0145] 组分B):半芳香族聚酰胺PA6I,来自朗盛德国股份有限公司的 **Durethan®**T40

[0146] 组分C):碘化铜(I), $d_{99}<70\mu\text{m}$

[0147] 组分D):二季戊四醇[CAS号126-58-9]

[0148] 组分E):来自朗盛德国股份有限公司的玻璃纤维、短切原丝CS7928使用的另外的组分:

[0149] 来自朗盛德国股份有限公司的聚酰胺6, **Durethan®**B29

[0150] 溴化钾, $d_{99}<70\mu\text{m}$

[0151] 来自科莱恩公司(Clariant GmbH)的褐煤酯蜡 **Licowax®**E

[0152] 炭黑母料:聚乙烯中50%

[0153] 油溶苯胺黑NB母料(溶剂黑7),在PA 6中40%

[0154] 表1:模制材料的组成(质量份,基于100质量份的PA66)

成分	Comp.1	Ex. 1	Ex. 2
PA66	100.00	100.00	100.00
[0155] PA6I	0.00	20.12	20.26
碘化铜 (I)	0.06	0.07	0.07
二季戊四醇	3.39	4.42	4.45
玻璃纤维	59.39	77.38	77.93

[0156] 在所有模制材料中玻璃纤维的比例为总重量的35%。产生玻璃纤维的质量分数的不同值,因为组成是基于100质量份的PA66,并且此比例由于不同的添加量而变化。

[0157] 注射模制:

[0158] 在来自阿博格公司(Arburg)的SG370-173732注射模制机上进行所获得的模制材料的注射模制。熔化温度是290℃并且模具温度是80℃。将根据DIN EN ISO 180 1-U且具有80mm×10mm×4mm的标称尺寸的扁条模制为试样。

[0159] 老化和测试:

[0160] 为了测试老化行为,将试样在220℃下在再循环空气干燥箱中储存1000小时、2000小时和3000小时,并且随后在兹维克(Zwick)冲击测试机中在ISO 180 1-U的条件下进行测试。从测量获得的结果相对于初始值表示以便由其确定在热空气老化之后的冲击强度保留。

[0161] 表2:220℃下热空气老化的结果

[0162] (冲击强度测试在室温(23+/-2℃)下进行)

配制品	Comp. 1	Ex. 1	Ex. 2
在 220℃ 下老化 时间	伊佐德冲击(无缺口)(kJ/m ²)		
0 h	64	59	50
[0163] 1000 h	30	53	46
rel.保留	47%	90%	92%
2000 h	5	47	43
rel.保留	8%	80%	86%
3000 h	1	53	47
rel.保留	2%	90%	94%

[0164] 出人意料地,在PA66化合物中使用半芳香族聚酰胺具有以下结果:在220℃下热空气老化后(甚至在3000小时后),冲击强度保持明显高于50%的值(rel.保留),因此证明根据本发明的组合物/可由其生产的制品的明显改善的热老化稳定性。