

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410071233.7

[51] Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

B29D 23/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100422262C

[22] 申请日 2004.7.16

[21] 申请号 200410071233.7

[30] 优先权

[32] 2003.7.18 [33] DE [31] 10333005.4

[73] 专利权人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 F·-E·鲍曼 W·巴茨

M·希梅尔曼 O·法格斯

[56] 参考文献

US2002026009A 2002.2.28

US5869414A 1999.2.9

US5506024A 1996.4.9

US5348804A 1994.9.20

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

基于聚醚酰胺的模制组合物

[57] 摘要

模制组合物, 包括下列成分: I. 97-80 重量份的聚醚酰胺, 基于具有 6-14 个碳原子的线性脂肪族二胺、具有 6-14 个碳原子的线性脂肪族或芳香族二羧酸、和每个醚氧具有至少 3 个碳原子且在链端具有伯胺基团的聚醚二胺, II. 3-20 重量份的含有橡胶的官能团, 其中 I 和 II 的总重量份为 100。适用于柔性管的挤出, 也适用于柔性吹塑成型制品的生产。

1. 模制组合物，其包含下列组分：

I. 97-80 重量份的聚醚酰胺，该聚醚酰胺基于具有 6-14 个碳原子的直链脂族二胺、具有 6-14 个碳原子的直链脂族或芳族二羧酸和每个醚氧具有至少 3 个碳原子且在链端具有伯胺基团的聚醚二胺，

II. 3-20 重量份的含有官能基团的橡胶，其选自下组：

-含有酸酐基团的乙烯- α -烯烃共聚物，

-含有酸酐基团的苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物，

-乙烯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物，

-乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物，

和/或

-乙烯-(甲基)丙烯酸酯- α, β -不饱和羧酸酐三元共聚物，

其中 I 和 II 的总重量份为 100。

2. 权利要求 1 的模制组合物，其特征在于，

所含组分 I 的量为 95-85 重量份，所含组分 II 的量为 5-15 重量份。

3. 权利要求 1 的模制组合物，其特征在于，

所含组分 II 的量为大于 5 重量份 - 20 重量份。

4. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，

组分 I 的聚醚酰胺的微晶熔点 T_m 按照 ISO 11357 测定为至少 160°C。

5. 权利要求 4 所述的模制组合物，其特征在于，

微晶熔点 T_m 按照 ISO 11357 测定为至少 175°C。

6. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，

聚醚酰胺的相对溶液粘度 η_{rel} 按照 ISO 307 测定为至少 1.80。

7. 权利要求 6 的模制组合物，其特征在于，

聚醚酰胺的相对溶液粘度 η_{rel} 按照 ISO 307 测定为至少 1.85。

8. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，

220°C 时，聚醚酰胺的静止剪切粘度按照 ASTM D 4440 测定为至少 500Pas。

9. 权利要求 8 的模制组合物，其特征在于，

220°C 时，聚醚酰胺的静止剪切粘度按照 ASTM D 4440 测定为至少 800Pas。

10. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，

用来制备聚醚酰胺的聚醚二胺的数均分子量为 230-4000。

11. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，
衍生自聚醚二胺的聚醚酰胺的含量为 5-50 重量%。

12. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，
220℃时，其静止剪切粘度按照 ASTM D 4440 测定为至少 2000Pas。

13. 权利要求 12 的模制组合物，其特征在于，
220℃时，其静止剪切粘度按照 ASTM D 4440 测定为至少 5000Pas。

14. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，
以模制组合物计，它包含最多 50 重量%的其它聚合物。

15. 权利要求 1-3 之一的模制组合物，其特征在于，
以模制组合物计，它包含最多 10 重量%的常规添加剂。

16. 由权利要求 1-15 之一的模制组合物制得的成型件。

17. 权利要求 16 的成型件，通过挤出成型、共挤出成型、吹塑成型、
3D 吹塑成型、共挤出吹塑成型、共挤出 3D 吹塑成型、共挤出抽吸吹塑成
型或注塑成型制得。

18. 权利要求 16 或 17 的成型件，其特征在于，
它是单层管、多层管、型材或中空体。

19. 权利要求 16 或 17 的成型件，其特征在于，
它是制动加力器的低压导管，导气管，压缩空气管，控制管，冷却剂
管，燃料管，通风管，挡风玻璃清洗设备管，液压离合器系统的管线，侍
服器控制管线，机动车空调设备的管线，电缆包皮层或电线包皮层，机械
或设备制造领域或药物技术用管，或滤油器或燃料过滤器的注射成模部
件。

20. 权利要求 1-15 之一的模组合物的用途，用于通过挤出或吹塑
来生产成型件。

基于聚醚酰胺的模制组合物

技术领域

本发明涉及聚醚酰胺模制组合物，其具有优异的耐热成型性和抗水解性，且适合于软管的挤出和柔韧性吹塑制品的生产。

背景技术

增塑的部分结晶聚醚酰胺模制组合物，尤其是基于 PA11 或 PA12 的模制组合物，因为其优异的机械稳定性和耐化学性，很久以来就能通过挤出来将其生产成用于汽车制造的管件。然而，现在，在要求引擎盖下的使用温度越来越高的情况下，由于外增塑剂有挥发性，这些模制组合物在经过很短时间的使用后就会变硬。此外，在目前，当要求使用温度提高到 110 到 150℃ 时，如果面对一定压力，它们会产生不可回复的变形趋势。尽管如 EP-A-0095893 所述，可以通过使用基于更高熔点的聚醚酰胺的模制组合物可以避免这些缺点，但是这一类型的聚醚酰胺弹性体不适于生产可用于上述使用目的的管材，因为满足了某使用目的下所需的耐水解性的相应的模制组合物，其远远达不到传统聚醚酰胺模制组合物的稳定性，且几周后就已失效了。

发明内容

因此本发明的任务在于生产具有高耐热成型性的抗水解模制组合物，该组合物具有高熔体粘度并从而可以很好地进行挤出和吹塑。所制得的模制品无须使用外增塑剂就应具有足够且能长期保持的柔软性以及很好的低温冲击强度。

通过包含有下列组分的模制组合物来实现这一目标：

I. 97-80 重量份，优选 95-85 重量份的聚醚酰胺，该聚醚酰胺基于具有 6-14 个碳原子的直链脂族二胺、具有 6-14 个碳原子的直链脂族或芳族二羧酸、和每个醚氧具有至少 3 个碳原子且在链端具有伯胺基团的聚醚二胺，

II. 3-20 重量份，优选 5-15 重量份，更优选为大于 5-15 重量份的含有官能基团的橡胶，

其中 I 和 II 的总重量份为 100,

III. 基于模制组合物的 0-50 重量%, 优选 0.1-30 重量%, 更优选 1-20 重量%的其它聚合物, 以及

IV. 基于模制组合物的 0-10 重量%的常规添加剂.

例如 DE-OS3006961 中就公开了基本的聚醚酰胺。然而, 其中却并没有考虑将详细描述基于己内酰胺或月桂内酰胺的聚醚酰胺用作组分 I, 因为一方面它们的熔点太低, 另一方面它们的熔体粘度也太低。

本发明用来作为组分 I 的聚醚酰胺的熔点 T_m (根据 ISO 11357) 优选为至少 160℃, 更优选为至少 175℃; 根据 ISO 307, 在 23℃ 下并于 0.5 重量%的间甲酚溶液中测得的相对溶液粘度 η_{rel} 优选为至少 1.80, 更优选为 1.85; 并且根据 ASTM D 4440, 在 220℃ 下并于机械频谱计 (Kegel-Platte) 中测得的静止剪切粘度优选为至少 500 Pas, 更优选为至少 800 Pas。本发明所得的模制组合物, 220℃ 时, 同样根据 ASTM D 4440 的方法测量, 应尽可能具有大于 2000Pas 的静止剪切粘度, 优选大于 5000Pas, 因为如果不是这样就不可能稳定地并保持尺寸地挤出成型为理想的管材或其它成型件, 或者只能在对于成本合算的成型生产来说是过于狭窄的一个温度范围内进行生产。

如果能得到或超过上述聚醚酰胺的熔体粘度或溶液粘度, 那么组分 II 橡胶的加入就能毫无问题地导致理想的熔体粘度额外增加。

在制备聚醚酰胺时使用的二胺的实例是 1,6-己二胺, 1,8-辛二胺, 1,9-壬二胺, 1,10-癸二胺, 1,12-十二甲撑二胺等。所使用的二羧酸的实例为己二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 1,12-十二烷二酸, 1,14-十四烷二酸, 对苯二酸或 2,6-萘二甲酸等。适宜的聚醚二胺是通过相应的聚醚二醇经还原性胺化作用进行转化, 或通过丙烯腈偶合并其后进行氢化作用而得到的 (例如, EP-A-0434244; EP-A-0296852)。它们通常都具有 230-4000 的数均分子量, 在聚醚酰胺中的份数优选为 5-50 重量%。

由丙二醇得到的且商业可得的聚醚二胺是由 Huntsman 公司以 JEPFAMIN[®] D 型提供的。原则上, 那些来自于 1,4-丁二醇或 1,3-丁二醇的聚醚二胺, 或是混合构成的且具有得自二醇的单元的无规或嵌段分布的聚醚二胺也是十分合适的。所用的聚醚二酰胺的双官能度的理想值——用可乙酰化的氨基和羧基端基的摩尔份数表示——通常在

至少 95%，优选至少 98%，如可由酸量滴定得出的二胺含量为至少 90%，优选至少为 95%。由于必须要得到高的摩尔质量，所以没有必要进一步要求所用的二羧酸与二胺和聚醚二胺总数更为相等。实际的氨基：羧基的摩尔比率为 0.98:1 至 1.02:1。

从要构造理想分子量的角度看，必须充分抑制那些能损坏端基或分解链段的副反应。因此，熔体缩聚反应的实际温度范围应限制在 220℃-约 245℃，其中的下限是由所基于的聚酰胺的熔点而得出的，上限是根据聚醚二胺开始热分解的温度而确定的。

令人吃惊的是，必须对最终要进行的固相后缩合作用选择剧烈的反应条件：经验表明，155-165℃的温度已足够满足脂族聚酰胺，如 PA612，PA1010，PA1012 或 PA1212，而对于根据本发明所使用的、衍生自上述物质的聚醚酰胺却需要 165-185℃的后缩合温度。为防止结块，固相后缩合温度应该在微晶熔点 T_c 以下不超过 10K。对于技术人员来说，他们清楚地知道既可以在高真空状态下也可以在惰性气体流中进行后缩合作用。关于聚醚酰胺较低的后缩合活性的一个可能的原因是，它们的氨基端基由于一定程度上的空间位阻，其反应活性比一般的由脂族二胺得到的氨基端基要低。

所得到的聚醚酰胺中，优选至少 30%的端基为氨基端基，更优选为至少 50%的端基，特别优选至少 60%的端基为氨基端基。

本发明所使用的橡胶是诸如选自下组中的共聚物：

-带有酸酐基团的乙烯- α -烯烃共聚物

-带有酸酐基团的苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物

-乙烯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物

-乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物，

和/或

-乙烯-(甲基)丙烯酸酯- α ， β -不饱和羧酸酐三元共聚物。

带有酸酐基团的乙烯- α -烯烃共聚物是使用公知的方法，通过将乙烯- α -烯烃共聚物和 α ， β -不饱和二羧酸酐或者它的前体，如马来酐、马来酸-丁酯、马来酸、反丁烯二酸、乌头酸、衣康酸或衣康酸酐通过自由基反应而制备。举例来说，乙烯- α -烯烃共聚物可以是乙烯含量为 20-96 重量%、优选为 25-85 重量%的乙烯/ C_3 至 C_{12} - α -烯烃共聚物，或者可以是乙烯含量为 20-96 重量%、优选为 25-85 重量%的乙烯/ C_3

至 C_{12} - α -烯烃/非共轭二烯的三元共聚物，其中具有至多约 10 重量%的非共轭二烯，例如双环[2.2.1]庚二烯，1,4-己二烯，双环戊二烯或 5-亚乙基降冰片烯。举例来说，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯或 1-十二碳烯适合作为 C_3 至 C_{12} - α -烯烃。典型的例子是乙丙橡胶 (EPM)，三元乙丙橡胶 (EPDM)，乙烯-丁烯橡胶，LLDPE (线型低密度聚乙烯) 以及 VLDPE (极低密度聚乙烯)。这些共聚物通常含有 0.5-6 重量%、优选 1-5 重量%、更优选 2-4 重量%的衍生自 α , β -不饱和二羧酸酐的单元。

所用的苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物优选为苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)，它们是通过氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物而得到的。然而，也可以使用二嵌段体系 (SBB) 或多嵌段体系。这类嵌段共聚物属于现有技术。含有酐基团的苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物是通过已知的方法由苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物和 α , β -不饱和二羧酸酐或者其前体，例如马来酐、马来酸-丁酯、马来酸、反丁烯二酸、乌头酸、衣康酸或衣康酸酐之间的自由基反应得到的。这些嵌段共聚物通常含有 0.5-6 重量%、优选 1-5 重量%、更优选 2-4 重量%的从 α , β -不饱和二羧酸酐衍生得到的单元。

实质上，乙烯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物通常含有的是以下单体的单元：

-20-98 重量%，优选 30-97 重量%，更优选为 40-96 重量%的乙烯，和

-2-80 重量%，优选 3-70 重量%，更优选为 4-60 重量%的丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

实质上，乙烯-(甲基)丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物通常含有的是以下单体的单元：

-20-97.9 重量%，优选 30-96.9 重量%，更优选为 40-95.9 重量%的乙烯，

-0.1-78 重量%，优选 1-67 重量%，更优选为 2-56 重量%的与 C_1 至 C_{12} -醇生成的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯，和

-2-80 重量%，优选 3-70 重量%，更优选为 4-60 重量%的丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯，

其中，举例来说，所使用的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是下列化合物：

丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸正己酯, 丙烯酸正辛酯, 丙烯酸-2-乙基己酯, 丙烯酸异壬酯, 丙烯酸十二酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯和/或甲基丙烯酸-2-乙基己酯。

实质上, 乙烯-(甲基)丙烯酸酯- α , β -不饱和羧酸酐三元共聚物含有的是以下单体的单元:

-20-97.5 重量%, 优选 30-95 重量%, 更优选为 40-92 重量%的乙烯,

-2-79.5 重量%, 优选 4-69 重量%, 更优选为 6-58 重量%的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 和

-0.5-6 重量%, 优选 1-5 重量%, 更优选为 2-4 重量%的 α , β -不饱和羧酸酐,

其中, 可以将上述示例性提及的化合物作为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及作为 α , β -不饱和羧酸酐或其前体来用。

适合的组分 III 的聚合物首先是那些与聚醚酰胺相容的物质, 比如聚酰胺。优选选用其类型与聚醚酰胺的硬链段相同的聚酰胺。有利的是, 聚酰胺具有至少为 1.9 的相对溶液粘度 η_{rel} 。

适宜的组分 IV 的添加剂首先是稳定剂, 导电碳黑, 阻燃剂如三聚氰胺氰尿酸酯, 颜料和加工助剂。包括在组分 III 定义中的聚合物不在此列。

组分 II 的共聚物, 以及适当情况下, 组分 III 和 IV 的添加剂的加工, 是在熔融的时候, 并伴随着剪切, 例如在双螺杆挤出机或共捏和机中进行。

本发明的模制组合物可以通过例如挤出, 传统的吹塑或 3D 吹塑成型, 例如通过开放半模中的软管挤出, 3D 软管操作或 3D 抽吸模塑, 通过连续的吹塑成型为硬/软复合物, 或通过其他吹塑成型方法来进行加工。

此外, 模塑组合物还可以通过共挤出, 共挤吹塑, 共挤 3D 吹塑, 共挤抽吸吹塑等, 来形成多层复合物。

模制组合物也可以通过注塑法制备, 也包括如 GIT (气体内压技术) 或 WIT (水注入技术) 等方法的变体。

根据所述的方法还可以制得诸如单层管或多层管。这些管子可以是光滑的也可以是部分或全部有褶皱的。模制组合物也可以用来生产任何形式的型材，如密封型材或中空体，例如容器。

本发明的模制品可例如用于机车制造，机械和设备的制造以及药物技术中，尤其是作为制动加力器的低压导管，空气管路，耐压胶管，如压缩空气管，控制管，冷却剂管，输油管，通风管，挡风玻璃清洗设备管，液压离合器系统的管线，伺服器控制管线，机动车辆空调设备的管线，电缆包皮层或电线包皮层，机械或设备制造领域内的或药物技术中的管线或作为滤油器或燃料过滤器的注射成模部件的管线。这些模制品同样都是本发明的内容之一。

通过下面的实施例阐述本发明。

具体实施方式

聚醚酰胺的制备:

200L 的搅动式高压釜装有下列起始反应物料:

26.11kg 75%的 1,6-己二胺水溶液,

52.94kg 的 1,12-十二烷二酸,

25.55kg 的 JEFFAMIN[®] D400 以及

100g 50%的次磷酸水溶液。

起始物料在氮气气氛下熔融并在密封的高压釜中加热搅拌至约 220℃，同时将内压调节为约 20bar。保持该压力 2 小时，之后溶体再加热到 230℃，并且其间连续减压至大气压力，在氮气流中保持该温度 1.5 小时。接着在 3 小时内，容器抽空至 28mbar，并在此压力下再保持 3 小时，直至扭矩表明，熔体的粘度不再上升。再用齿轮泵将熔体放出，并粒化成小条状。这些颗粒在 80℃ 下于氮气中干燥 24 小时。

产品具有以下特征值:

微晶熔点 T_m: 193℃

相对溶液粘度 η_{rel} : 1.91

COOH 端基: 21mmol/kg

氨基端基: 26mmol/kg

由所使用单体的比率得到在该聚醚酰胺中正式的 PA612 嵌段的平均摩尔质量为 1083。

将 50kg 的这些颗粒在容量为 250 升的滚筒式干燥机中于 175℃ 的套管温度下，并在氮气中 (250l/h) 中后浓缩 24 小时。经过这段时间后，产品具有以下特征值：

微晶熔点 T.: 193℃

相对溶液粘度 η_{rel} : 2.06

COOH 端基: 14mmol/kg

氨基端基: 20mmol/kg

模制组合物的制备:

以下给出以重量份计的模制组合物配方。将各个配方组分加入到 Werner&Pfleiderer 公司的双螺杆挤出机中，桶温为 250℃。

表 1: 实施例

组分	对照	1	2	3	4	5	6
聚醚酰胺	97.25	94.25	92.25	87.25	82.25	92.25	82.25
PA612, 氨基端基过量; $\eta_{inh}=2.25$.	-	-	-	5.0	10.0	-	10.0
EXXELOR [®] VA 1803 (根据生产手册, EPM 橡胶含有约 0.7 重量%的接枝的马来酸酐)	-	3.0	5.0	5.0	5.0	-	-
乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物; 重量份为: 60/32/8	-	-	-	-	-	5.0	5.0
胺热稳定剂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
磷基稳定剂配料	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
黑色着色剂颗粒	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Ceasit PC (硬脂酸钙; 外部)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
根据 ISO 179/1eA 的缺口冲击强度 [kJ/m ²]	41	81	113	118	120	109	115
	3.1	4.9	6.5	7.5	7.8	4.9	5.9
根据 ISO 527 的拉伸弹性模量 [MPa]	550	510	490	520	550	480	570
			23 °C				
			-40 °C				

从中看出，如果通过同时添加聚酰胺来弥补由于橡胶的添加而引起的弹性模量的有限下降，则在室温下和在-40℃下均能获得明显改善的缺口冲击强度。弹性模量可以通过成分的混合比率而调节到所期望的值。

实施例 1-6 所得到的模制组合物的熔融粘度比对照的模制组合物要高，同时，它们具有更好的结构粘度（熔融粘度的升高取决于剪切力），这就使得它们尤其适合于挤出成型或吹塑成型。