



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104945898 B

(45)授权公告日 2019.02.19

(21)申请号 201510144176.9

C08K 13/04(2006.01)

(22)申请日 2015.03.30

C08K 7/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/34(2006.01)

申请公布号 CN 104945898 A

C08K 3/16(2006.01)

(43)申请公布日 2015.09.30

(30)优先权数据

14162674.7 2014.03.31 EP

(73)专利权人 EMS 专利股份公司

地址 瑞士埃姆斯

(72)发明人 安德烈亚斯·拜尔 博托·霍夫曼

尼古拉·兰贝茨 菲利普·哈德

曼弗雷德·赫韦尔

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51)Int.Cl.

C08L 77/06(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101395203 A, 2009.03.25, D1说明书第1页第1-6段, 第2页第6-12段, 第3页第7-9段, 第4页第3段, 第5页第6-7段, 第6页第3段, 第7页第2段, 第8页第1-7段, 第11页第6-7段, 第12页第1, 6段, 第13页第4-5段.

CN 101395203 A, 2009.03.25, D1说明书第1页第1-6段, 第2页第6-12段, 第3页第7-9段, 第4页第3段, 第5页第6-7段, 第6页第3段, 第7页第2段, 第8页第1-7段, 第11页第6-7段, 第12页第1, 6段, 第13页第4-5段.

CN 101298517 A, 2008.11.05, D2说明书第3页倒数4段-第5页第3段, 第11页第2-6段.

EP 0368281 A1, 1990.05.16, 全文.

审查员 谢恺君

权利要求书4页 说明书19页

(54)发明名称

聚酰胺模制组合物、其生产方法及用途

(57)摘要

本发明涉及聚酰胺模制组合物、其生产方法及用途。所述聚酰胺模制组合物包含以下组分：(M)按重量计32%至84.9%的(A)和(B)的混合物；(A)按重量计85%至97%的熔点高于270℃的半结晶的半芳香族聚酰胺；(B)按重量计3%至15%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与具有至少一个烯属碳碳双键的至少一种其他单体的共聚物；(C)按重量计15%至65%的纤维增强材料；(D)按重量计0.1%至3.0%的热稳定剂；(E)按重量计0%至25%的助剂和/或添加剂和/或聚合物，前提条件是所述聚酰胺模制组合物不含接枝的冲击改性剂。

1. 一种聚酰胺模制组合物,其由以下组分组成:

(M) 按重量计32%至84.9%的由以下比例的(A)和(B)组成的混合物:

(A) 按重量计85%至97%的半结晶的半芳香族聚酰胺或该聚酰胺的混合物,所述半芳香族聚酰胺具有基于存在的二羧酸全部的至少52mol%的对苯二甲酸含量,并且具有基于存在的二胺全部的100mol%的具有4至18个碳原子的一种或更多种脂肪族二胺,具有高于270℃的熔点;

(B) 按重量计3%至15%的丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一者与具有至少一个烯属碳碳双键的至少一种其他单体的共聚物或该共聚物的混合物;

其中(A)和(B)的全部给出了100%的组分(M);

(C) 按重量计15%至65%的纤维增强材料;

(D) 按重量计0.1%至3.0%的热稳定剂;

(E) 按重量计0%至25%的不同于组分(C)和(D)的助剂或添加剂和不同于(A)和(B)的聚合物中的至少一者,

其中(M)、(C)和(D)的全部构成按重量计100%,或者分别地,(M)、(C)、(D)和(E)的全部构成按重量计100%,

前提条件是所述聚酰胺模制组合物不含接枝的冲击改性剂。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,在基于(A)和(B)的全部为所述组分(M)的100%的每种情况下,存在的所述组分(A)的比例在按重量计88%至97%的范围,并且所述组分(B)的比例相应地在按重量计3%至12%的范围。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述聚酰胺模制组合物中(M)的比例在按重量计35%至79.8%的范围。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述组分(B)为丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一者与具有至少一个碳碳双键的至少一种其他不饱和单体的共聚物,其中基于所述共聚物中所有单体的全部,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物的浓度在按重量计5%至15%的范围。

5. 根据权利要求4所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述其他不饱和单体为具有2至8个碳原子的单不饱和烯烃,具有4至12个碳原子的(甲基)丙烯酸酯或乙酸乙烯酯中的至少一者。

6. 根据权利要求4或5所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述共聚物(B)包含选自以下的至少一种其他不饱和单体与丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一者并存:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯及其组合。

7. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述组分(B)是甲基丙烯酸缩水甘油酯和乙烯及任选的其他烯属不饱和单体的共聚物,其中乙烯的含量在按重量计50%至95%的范围,其中根据ISO1133在190℃下以2.16kg的施加重量测定的熔体流动速率(MFR)在2g/10min至20g/10min的范围。

8. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述组分(C)是玻璃纤维、碳纤维或这些纤维的混合物。

9. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述组分(D)选自以下组:单

价或二价铜化合物、基于芳香族仲胺的稳定剂、基于空间位阻酚的稳定剂、亚磷酸酯、亚膦酸酯及其混合物。

10. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其特征在于,所述组分(E)是:

(E1) 经表面处理或未经表面处理形式的选自以下组的填料:滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形氧化硅、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、石灰、长石、硫酸钡、实心或中空玻璃珠或磨砂玻璃、永久磁性或可磁化金属化合物和/或合金;

(E4) 阻燃剂;

(E2) 脂肪族聚酰胺或无定形的半芳香族聚酰胺;

(E3) 光稳定剂、润滑剂、染料、成核剂、金属颜料、抗静电剂、导电性添加剂、脱模剂、光学增亮剂;

及其混合物。

11. 一种模制品,其由根据前述权利要求中任一项所述的聚酰胺模制组合物制成。

12. 一种用于生产根据权利要求11所述的模制品的方法,其特征在于,其以注塑方法、吹塑方法或挤出方法生产。

13. 根据权利要求11所述的模制品在以下行业中的至少一者中的用途:

电气设备、运动用品、光学设备、清洁和卫生用品、家用设备、通讯技术、汽车技术、能量和驱动技术、机械工程、医疗设备。

14. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中,在基于(A)和(B)的全部为所述组分(M)的100%的每种情况下,存在的所述组分(A)的比例在按重量计89%至97%的范围,并且所述组分(B)的比例相应地在按重量计3%至11%的范围。

15. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中,在基于(A)和(B)的全部为所述组分(M)的100%的每种情况下,存在的所述组分(A)的比例在按重量计90%至97%的范围,并且所述组分(B)的比例相应地在按重量计3%至10%的范围。

16. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中,在基于(A)和(B)的全部为所述组分(M)的100%的每种情况下,存在的所述组分(A)的比例在按重量计92%至97%的范围,并且所述组分(B)的比例相应地在按重量计3%至8%的范围。

17. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述聚酰胺模制组合物中(M)的比例在按重量计40%至74.75%。

18. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述聚酰胺模制组合物中(M)的比例在按重量计45%至69.8%的范围。

19. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(A)是半芳香族聚酰胺:其基于对苯二甲酸,基于所使用二羧酸的全部,对苯二甲酸的含量为至少54mol%;并且基于一种或更多种线性脂肪族二胺,其链长在4至18个碳原子的范围。

20. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(A)是半芳香族聚酰胺:其基于对苯二甲酸,基于所使用二羧酸的全部,对苯二甲酸的含量为至少57mol%。

21. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(A)是半芳香族聚酰胺:其基于对苯二甲酸与作为另一种二酸的间苯二甲酸组合,基于在每种情况下所使用二羧酸的全部,对苯二甲酸的含量为至少52mol%,间苯二甲酸的比例为至少18mol%。

22. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(A)是半芳香族聚酰胺:其

基于对苯二甲酸与作为另一种二酸的间苯二甲酸组合,基于在每种情况下所使用二羧酸的全部,对苯二甲酸的含量为至少54mol%,间苯二甲酸的比例为至少26mol%。

23.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(A)是半芳香族聚酰胺:其基于对苯二甲酸,基于所使用二羧酸的全部,对苯二甲酸的含量为至少52mol%。

24.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中基于所使用二羧酸的全部,所述组分(A)选择为对苯二甲酸含量为62mol%至82mol%的6T/6I。

25.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(B)为丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一者与具有至少一个碳碳双键的至少一种其他不饱和单体的共聚物,其中基于所述共聚物中所有单体的全部,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物的浓度在按重量计7%至14%的范围。

26.根据权利要求4所述的聚酰胺模制组合物,其中所述其他不饱和单体为具有2至8个碳原子的单不饱和 α -烯烃,具有4至12个碳原子的(甲基)丙烯酸酯或乙酸乙烯酯中的至少一者。

27.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(B)是甲基丙烯酸缩水甘油酯和乙烯及任选的其他烯属不饱和单体的共聚物,其中乙烯的含量在按重量计65%至93%的范围,其中根据ISO 1133在190℃下以2.16kg的施加重量测定的熔体流动速率(MFR)在3g/10min至15g/10min的范围。

28.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(C)在所述模制组合物中存在的比例在按重量计20%至60%的范围,所述组分(C)是玻璃纤维、碳纤维或这些纤维的混合物。

29.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(C)在所述模制组合物中存在的比例在按重量计25%至55%的范围,所述组分(C)是玻璃纤维、碳纤维或这些纤维的混合物。

30.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(C)是具有圆形截面的玻璃纤维、具有非圆形截面的玻璃纤维或这些玻璃纤维的混合物,其中具有圆形截面的玻璃纤维直径在3 μ m至12 μ m的范围,并且具有非圆形截面的玻璃纤维第一截面轴与垂直于所述第一截面轴的第二截面轴的尺寸比大于2.5,其中所述第一截面轴的长度在5 μ m至35 μ m的范围,并且所述第二截面轴的长度在3 μ m至17 μ m的范围。

31.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(C)是具有圆形截面的玻璃纤维、具有非圆形截面的玻璃纤维或这些玻璃纤维的混合物,其中具有圆形截面的玻璃纤维直径在5 μ m至12 μ m的范围,并且具有非圆形截面的玻璃纤维第一截面轴与垂直于所述第一截面轴的第二截面轴的尺寸比为3至5,其中所述第一截面轴的长度在12 μ m至30 μ m的范围,并且所述第二截面轴的长度在4 μ m至10 μ m的范围。

32.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(D)在所述模制组合物中存在的比例在按重量计0.15%至2%的范围,所述组分(D)选自以下组:单价或二价铜化合物、基于芳香族仲胺的稳定剂、基于空间位阻酚的稳定剂、亚磷酸酯、亚膦酸酯及其混合物。

33.根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(D)在所述模制组合物中存在的比例在按重量计0.17%至1.5%的范围,所述组分(D)选自以下组:单价或二价铜化合物、基于芳香族仲胺的稳定剂、基于空间位阻酚的稳定剂、亚磷酸酯、亚膦酸酯及其混合

物。

34. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(E)在所述模制组合物中存在的比例在按重量计0%至15%的范围,所述组分(E)是:

(E1) 经表面处理或未经表面处理形式的选自以下组的填料:滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形氧化硅、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、石灰、长石、硫酸钡、实心或中空玻璃珠或磨砂玻璃、永久磁性或可磁化金属化合物或合金;

(E4) 阻燃剂;

(E2) 脂肪族聚酰胺和/或无定形的半芳香族聚酰胺;

(E3) 光稳定剂、润滑剂、染料、成核剂、金属颜料、抗静电剂、导电性添加剂、脱模剂、光学增亮剂;

及其混合物。

35. 根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物,其中所述组分(E)在所述模制组合物中存在的比例在按重量计2%至10%的范围,所述组分(E)是:

(E1) 经表面处理或未经表面处理形式的选自以下组的填料:滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形氧化硅、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、石灰、长石、硫酸钡、实心或中空玻璃珠或磨砂扁玻璃纤维、永久磁性或可磁化金属化合物和/或合金;

(E4) 无卤素阻燃剂;

(E2) 尼龙-6和/或无定形的半芳香族PA 6I/6T;

(E3) UV稳定剂、UV吸收剂或UV阻断剂、润滑剂、染料、成核剂、金属颜料、抗静电剂、导电性添加剂、脱模剂、光学增亮剂;

及其混合物。

36. 一种模制品,其由根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物制成,其用于以下行业之一:

电气设备、运动用品、光学设备、清洁和卫生用品、家用设备、通讯技术、汽车技术、能量和驱动技术、机械工程、医疗设备。

37. 一种模制品,其由根据权利要求1所述的聚酰胺模制组合物制成,其用于以下行业之一:

电气设备、运动用品、光学设备、清洁和卫生用品、家用设备、通讯技术、汽车技术、能量和驱动技术、机械工程、医疗设备,并且在所有的这些情况下为以下形式:壳体或壳体零件、功能元件、用于介质运输或存储的装置,为中空物体、承载元件、框架元件、轮廓件,及其组合的形式。

38. 根据权利要求11所述的模制品在以下行业中任意一种中的用途:

电气设备、运动用品、光学设备、清洁和卫生用品、家用设备、通讯技术、汽车技术、能量和驱动技术、机械工程、医疗设备,并且在所有的这些情况下为以下形式:壳体或壳体零件、功能元件、用于介质运输或存储的装置,为中空物体、承载元件、框架元件、轮廓件,及其组合的形式,作为包括便携式设备的电子器件的零件或整个壳体。

聚酰胺模制组合物、其生产方法及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺模制组合物、用于生产其的方法及这些聚酰胺模制组合物的用途。

背景技术

[0002] 半结晶的半芳香族聚酰胺或共聚酰胺已被开发用于高温应用,并且特别地,当半脂肪族对苯二甲酰胺单元的含量为至少50mol%时,其特征在于具有特别良好的热机械性能。这种类型聚酰胺的熔点通常在270℃至340℃的范围。基于这些聚酰胺的模制组合物有时表现出由其组成所决定的缺陷,特别是在韧性(即断裂拉伸应变)、断裂能、抗冲击性和切口抗冲击性。此外,特别是在纤维增强模制组合物的情况下,垂直于加工方向测量的机械性能相当差并且明显比加工方向差。虽然通常可通过使用常规冲击改性剂(即,苯乙烯共聚物、聚烯烃或聚烯烃-共-丙烯酸酯,包含出于相容性原因接枝有例如马来酸酐的那些)在纵向上实现抗冲击性或断裂能的略微增加,但是同时也使极限拉伸强度显著降低。这种类型的冲击改性剂添加不改善垂直于加工方向的机械性能,而是一般再次对这些性能产生不利影响。

[0003] WO-A-2000/73375描述了用于缩聚物的无卤素阻燃剂添加物,其包含具有按重量计0.1%至30%的带有酸、酸酐或环氧基团之单体的聚烯烃。向缩聚物中添加聚烯烃不但减少了燃烧测试中的续燃时间(afterflame time),而且保留了几乎相同水平的机械性能。这意味着改性聚烯烃的添加不会导致缩聚物机械性能的改善。提议具有环氧基的改性聚烯烃被提议用于聚酯,并且提议具有马来酸酐基团的聚乙烯-共- α -烯烃用于聚酰胺。

[0004] DE-A-100 30 716描述了聚酰胺模制组合物,其包含具有过量端氨基的脂肪族聚酰胺以及两种冲击改性剂(IM)的混合物,其中第一IM组分是聚烯烃或具有酸酐基团的SEBS,并且第二IM组分是由以下单体构成的共聚物:(1) α -烯烃,(2)(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯和(3)烯属(olefinically)不饱和羧酸酐、羧酰亚胺(carboximide)、环氧化物、噁唑啉或噁嗪酮。特别地,未增强剂的特征在于汽车行业汽油管线所需的这种类型较高的低温抗冲击性。冲击改性剂与对于脂肪族聚酰胺所产生的机械性能之间的关系不适用于高熔点的,纤维增强的半芳香族聚酰胺模制组合物。

[0005] EP-A-0 350 689涉及使用红磷作为阻燃剂的基于半芳香族聚酰胺的聚酰胺模制组合物。模制组合物可任选地用玻璃纤维来增强,并且任选地包含按重量计高达40%的冲击改性聚合物(IM)。在包含非常多的可用冲击改性剂的广泛列表中,尤其提及的是包含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。该实例根本没有使用冲击改性剂,并且在该上下文中也没有对可来源于IM添加的任何可能效果的任何描述。WO-A-2000/24830描述了用于在汽车工业中生产电连接器的包含半芳香族聚酰胺和冲击改性剂的模制组合物。与良好的可模制性一起,还提及了聚邻苯二甲酰胺常规的低表面粗糙度、高尺寸稳定性,还有耐高温值。通过接枝羧酸或羧酸酐进行改性的聚烯烃被描述为冲击改性剂。该实例不使用纤维增强的模制组合物。

[0006] WO-A-2004/092274涉及用于吹塑的冲击改性聚邻苯二甲酰胺,产生了实现模制组合物的低水平玻璃纤维增强的可能性。各种各样的聚合物可用作冲击改性剂,实例为分别通过接枝烯属不饱和单体进行改性的聚烯烃、聚苯乙烯-聚烯烃嵌段共聚物和聚烯烃-丙烯酸酯共聚物。模制组合物旨在型坯(parison)生产期间表现出低垂跨比(sag ratio)。

[0007] DE 198 41 234 C1涉及可逆的热致塑料模制组合物,其由热力学上彼此不混溶的两种组分构成,其中第一组分由透明塑料组成。第二种组分可尤其为乙烯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(EGMA)。使用无定形聚酰胺PA MACM12和EGMA共聚物的未增强混合物,并且随着第二组分的浓度增加,切口抗冲击性增加而透明度降低。此外,那些模制组合物的透明度根据温度而变化。

[0008] US2013338260公开了在熔融中混合(mixed-in-the-melt)的热塑性组合物,其包含a)半结晶聚酰胺树脂;b)具有至少两个或更多个环氧基团的聚环氧化合物,其中所述化合物的平均分子量小于8000;以及选自以下的一种或更多种羧酸化合物:多元酸、酸醇及这些化合物的组合,其中羧酸化合物的平均分子量小于2000;此外还任选地包含d)增强材料、e)聚合硬化剂和f)另一些添加剂。在比较例的上下文中,与按重量计1%的小部分乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物一起使用诸如熔点低于270℃的尼龙-6,6/6,6,T的体系。

[0009] EP 2 325 260公开了具有以下组成的聚酰胺模制组合物:(a)按重量计40%至90%的共聚酰胺,其由(a1)1,6-己二胺和1,10-癸二胺和(a2)对苯二甲酸和至少一种其他、聚酰胺形成单体构成,所述其他聚酰胺单体选自:具有8至18个碳原子的二羧酸、十二内酰胺、氨基月桂酸和/或其混合物;(b)按重量计10%至40%的大分子增塑剂,前提条件是其可在某种程度上替换为低分子量增塑剂;(c)按重量计0%至20%的添加剂和/或额外的物质。此外,描述了这种类型模制组合物的用途,特别是用于生产用于汽车行业的燃料管线、冷却剂管线、油管线或尿素管线,同样描述了得到模制品的生产方法。

[0010] EP 0 368 281公开了聚酰胺树脂组合物,其包含以下组分:(A)芳香族聚酰胺树脂,其包含(a)芳香族二羧酸组分,(b)包含至少一种脂肪族二胺组分或脂环族二胺组分的二胺组分;(B)烯烃共聚物,其量为基于100重量份的芳香族聚酰胺树脂的0.5重量份至50重量份,其含量为基于共聚物的1%至30%的 α -烯烃组分和 α,β -不饱和羧酸缩水甘油酯组分。基于100重量份的聚酰胺树脂,聚酰胺树脂组合物还可包含量为10重量份至200重量份的聚芳酯,其中聚芳酯是双酚和芳香族二羧酸或其衍生物的聚合产物。

发明内容

[0011] 本发明尤其以提供基于高熔点(特别是半结晶的半芳香族聚酰胺)的改良模制组合物的目的为基础,所述改良模制组合物不但优选在至少240℃的区域中具有高HDT A(1.80MPa)热变形温度和/或优选在至少130℃的区域中具有HDT C(8MPa),而且垂直于加工方向具有高的极限拉伸强度和断裂拉伸应变以及改善的机械性能(即,高的极限拉伸强度、断裂拉伸应变和断裂能)。意图在于经按重量计40%的玻璃纤维增强的模制组合物的热变形温度为:HDT A优选至少为250℃和/或HDT C优选至少为140℃。

[0012] 所述目的是通过提供包含以下组分的聚酰胺模制组合物来实现:

[0013] (A)熔点大于270℃的半结晶的半芳香族聚酰胺或这些聚酰胺的混合物;

[0014] (B) 环氧乙烷基丙烯酸酯和/或环氧乙烷基甲基丙烯酸酯(优选丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯的形式)与至少一种其他烯属不饱和单体的共聚物或这些共聚物的混合物;

[0015] (C) 一种或更多种纤维增强材料;

[0016] (D) 一种或更多种热稳定剂。

[0017] 这里(B)的比例基于按重量计100%的组分(A)和(B)全部在按重量计1%至15%的范围。

[0018] 此外,排除改性(即,接枝)冲击改性剂作为聚酰胺模制组合物的组分。出于本发明的目的,在从聚酰胺模制组合物中排除冲击改性剂的上下文中,术语“接枝”意指聚合物的改性剂(冲击改性剂)已通过与优选低分子量的不饱和化合物如马来酸酐的接枝反应(即,通过接枝)产生,并且通过接枝反应将反应性官能团引入聚合物中。因此,接枝冲击改性剂是具有反应性官能团的那些聚合物,其中官能团已通过举例来说例如苯乙烯共聚物、聚烯烃或聚烯烃与不饱和化合物的共聚物的自由基接枝产生。这里的表达“不饱和化合物”意指例如不饱和羧酸如衣康酸或不饱和羧酸酐如马来酸酐。因此,被排除的化合物的实例特别地为以这种方式改性的聚烯烃或聚烯烃共聚物。

[0019] 根据本发明排除了这些接枝聚烯烃或接枝聚烯烃共聚物的使用,原因是其存在不改善特别是垂直于加工方向的机械性能,反而相反地通常削弱机械性能。

[0020] 上面列出的现有技术文件都没有描述具有所要求保护的组分的聚酰胺模制组合物。也没有关于可如何改善具有高熔点之纤维增强半芳香族聚酰胺模制组合物垂直于加工方向的机械性能或者那些聚酰胺模制组合物可特别地适于必须承受垂直于纤维方向之高负荷的模制领域的任何指示,原因是模制品例如包括嵌条(fillet),或者是经受内部压力或暴露于高冲击负荷的中空体。特别地,现有技术的文件不能引导本领域技术人员想到这种类型的模制组合物能够实现对于这些应用所需的优良的纵向和横向性能,以及高的热变形温度及高的抗冲击性和口抗冲击性。

[0021] 因此,本发明的实质要素尤其在于这样的发现:出乎意料地,所提出的特定组合物实际上不但可具有高的热变形温度,而且可首先在纵向上具有高极限拉伸强度和断裂拉伸应变,其次垂直于加工方向具有与现有技术相比显著改善的机械性能,特别是极限拉伸强度、断裂拉伸应变和断裂能,并且在所述增强水平(组分(C)的比例)下保留良好的可加工性。

[0022] 根据第一优选实施方案,构成聚酰胺模制组合物以包含以下比例的以下组分:

[0023] (M) 按重量计32%至84.9%的由以下比例的(A)和(B)组成的混合物:

[0024] (A) 按重量计85%至99%的熔点高于270℃的半结晶的半芳香族聚酰胺或这些聚酰胺的混合物;

[0025] (B) 按重量计1%至15%的丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯与具有至少一个烯属碳碳双键的至少一种其他单体的共聚物或这些共聚物的混合物;

[0026] 其中A和B全部给出了100%的组分(M);

[0027] (C) 按重量计15%至65%的纤维增强材料;

[0028] (D) 按重量计0.1%至3.0%的热稳定剂;

[0029] (E) 按重量计0%至25%的不同于组分(C)和(D)的助剂和/或添加剂和/或不同于

(A) 和 (B) 的聚合物。

[0030] 这里优选的是,聚酰胺模制组合物由所述组分组成,即 (M)、(C)、(D) 和 (E) 全部给出了按重量计100%。

[0031] (M) 的比例优选在按重量计35%至79.8%的范围,优选在按重量计40%至74.75%或按重量计45%至69.8%的范围。

[0032] 在所述组分 (M) 中,优选的是组分 (A) 与 (B) 之比如下:在基于 (A) 和 (B) 全部为组分 (M) 的100%的每个情况中,存在的组分 (A) 的比例在按重量计88%至98%的范围或在按重量计85%至97%的范围,优选地在按重量计89%至97%的范围,特别优选地在按重量计90%至97%的范围或在按重量计92%至97%的范围,和/或存在的组分 (B) 的比例在按重量计2%至12%的范围或在按重量计3%至15%的范围,优选地在按重量计3%至11%的范围,特别优选地在按重量计3%至10%或按重量计3%至8%的范围。

[0033] 优选地,根据本发明使用的熔点高于270℃的半结晶的半芳香族聚酰胺(组分A)是聚邻苯二甲酰胺,特别是这样的聚酰胺,其中在存在二羧酸的全部的每个情况中,其具有基于在每种情况下存在的二羧酸全部的至少52mol%含量,优选至少54mol%并且特别优选至少57mol%的对苯二甲酸,并且具有基于存在的二胺全部至少70mol%含量,优选至少80mol%并且特别优选100mol%的具有4至8个C原子、优选6至12个C原子的脂肪族二胺。基于存在的二羧酸全部,对苯二甲酸的含量优选在52mol%至100mol%的范围,特别优选在54mol%至82mol%或57mol%至74mol%的范围。

[0034] 在本发明的半芳香族聚酰胺中,除了对苯二甲酸之外,还可使用具有6至36个碳原子的另一些芳香族二羧酸、芳香族二羧酸或脂环族二羧酸。其中适当的芳香族二羧酸是萘二羧酸(NDA)和间苯二甲酸(IPA)。适当的脂肪族二羧酸是己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸和具有36个碳原子的二聚酸。适当的脂环族二羧酸是顺式-和/或反式-环己烷-1,4-二羧酸和/或顺式-和/或反式-环己烷-1,3-二羧酸(CHDA)。

[0035] 具有4至18个C原子的适当的脂肪族二胺(可为线性或支化的)是1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺(MPMD)、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺(OMDA)、1,9-壬二胺(NMDA)、2-甲基-1,8-辛二胺(MODA)、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺(TMMD)、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺(TMMD)、5-甲基-1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,12-十二烷二胺,以及1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,16-十六烷二胺和1,18-十八烷二胺及其混合物。

[0036] 除了具有4至12个碳原子的脂肪族二胺以外,聚酰胺(A)还可包含次要量的优选不多于30mol%(基于二胺的总量),特别优选地不多于20mol%的脂环族二胺,例如1,4-环己二胺、1,3-二(氨基甲基)-环己烷(BAC)、异佛尔酮二胺、降冰片烷二甲胺、4,4'-二氨基-二环己基甲烷(PACM)、2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷(PACP)和3,3'-二甲基-4,4'-双(氨基二环己基)甲烷(MACM),以及芳脂族二胺,例如对-二甲苯二胺和间-二甲苯二胺(MXDA)。

[0037] 优选地,组分A包含不多于30mol%(基于单体全部)的任选额外存在的内酰胺和氨基酸。适当的化合物的实例是己内酰胺(CL)、 α,ω -氨基己酸、 α,ω -氨基壬酸、 α,ω -氨基十一酸(AUA)、月桂内酰胺(LL)和 ω -氨基十二酸(ADA)。

[0038] 组分(A)的优选代表是以下聚酰胺:6T/MPMDT、6T/MPMDT/6I、6T/6I/66、PA 4T/4I、

PA 4T/6I、PA 5T/5I、PA 6T/6、PA 6T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/66、6T/610、6T/612、PA 6T/10T、PA 6T/10I、PA 9T、PA 10T、PA 12T、PA 10T/10I、PA10T/106、PA10T/12、PA10T/11、PA 6T/9T、PA6T/12T、PA 6T/10T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/6I/12及其混合物。特别地，优选组分(A)的半芳香族聚酰胺选自：PA 6T/6I、6T/MPMDT、PA 6T/10T、PA 6T/10T/6I及其混合物。

[0039] 因此，特别地，根据本发明优选以下半芳香族共聚酰胺作为组分(A)的高熔点聚酰胺：

[0040] • 半结晶尼龙-6,T/6,I,其具有55mol%至75mol%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元和25mol%至45mol%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元；

[0041] • 半结晶尼龙-6,T/6,I,其具有62mol%至73mol%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元和25mol%至38mol%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元；

[0042] • 半结晶尼龙-6,T/6,I,其具有68mol%至72mol%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元和28mol%至32mol%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元；

[0043] • 半结晶聚酰胺，其由至少52mol%的对苯二甲酸和至少48mol%的间苯二甲酸，特别地100mol%的对苯二甲酸，以及选自六亚甲基二胺、壬二胺、甲基辛二胺、癸二胺和十二烷二胺的至少两种二胺的混合物产生；

[0044] • 半结晶聚酰胺，其由70mol%至100mol%的对苯二甲酸和0至30mol%的间苯二甲酸以及六亚甲基二胺和十二烷二胺的混合物产生；

[0045] • 半结晶聚酰胺，其由至少52mol%的对苯二甲酸和至多48mol%的癸二酸或十二烷二酸以及选自六亚甲基二胺、壬二胺、甲基辛二胺、癸二胺和十二烷二胺的至少一种二胺产生；

[0046] • 半结晶尼龙-6,T/10,T,其具有10mol%至60mol%，优选10mol%至40mol%的六亚甲基对苯二甲酰胺(6,T)单元和40mol%至90mol%，优选60mol%至90mol%的十亚甲基对苯二甲酰胺(10,T)单元；

[0047] • 半结晶尼龙-6,T/10,T/6,I,其具有52mol%至90mol%，优选52mol%至72mol%的六亚甲基对苯二甲酰胺(6,T)单元和5mol%至43mol%，优选10mol%至30mol%的六亚甲基间苯二甲酰胺(6,I)单元和5mol%至43mol%，优选18mol%至38mol%的十亚甲基对苯二甲酰胺(10,T)单元；

[0048] • 半结晶尼龙-6,T/6,I/6,其具有60mol%至85mol%的六亚甲基对苯二甲酰胺(6,T)单元和15mol%至40mol%的六亚甲基间苯二甲酰胺(6,I)单元，其还包含按重量计5%至15%的己内酰胺。

[0049] 优选地，组分(A)是半芳香族聚酰胺PA6T/6I，基于所使用的二羧酸全部，其具有62mol%至82mol%或66mol%至78mol%，非常特别优选地按重量计68%至74%含量的对苯二甲酸，并且其熔点在270℃至340℃的范围，特别地在280℃至325℃的范围。

[0050] 此外，优选地，组分A具有以下特征：

[0051] • 端氨基浓度在20mmol/kg至250mmol/kg，优选30mmol/kg至150mmol/kg的范围并且特别优选地在35mmol/kg至150mmol/kg的范围，和/或

[0052] • 端羧基浓度在20mmol/kg至250mmol/kg，优选20mmol/kg至200mmol/kg的范围并且特别优选地在35mmol/kg至150mmol/kg的范围，和/或

[0053] • 封端基团浓度在10mmol/kg至150mmol/kg，优选20mmol/kg至90mmol/kg的范围

并且特别优选地在25mmol/kg至80mmol/kg的范围,其中特别地,端氨基通过单官能羧酸,优选地通过芳香族一元羧酸来封端,和/或

[0054] • 磷含量在40ppm至100ppm,优选50ppm至90ppm的范围并且特别地在60ppm至85ppm的范围。

[0055] 关于聚酰胺PA 6T/6I (组分A),优选的是端氨基含量与羧基含量之间的差异大小为至多140mmol/kg,特别地至多120mmol/kg,其中端氨基和端羧基的全部优选为至少180mmol/kg,特别优选地至少200mmol/kg。

[0056] 此外,聚酰胺A所有端基的全部(即,端氨基、端羧基和封端基团的全部)优选在200mmol/kg至300mmol/kg的范围,特别地在220mmol/kg至280mmol/kg的范围。

[0057] 聚酰胺A中20%至80%,优选30%至60%并且特别优选地35%至55%的端氨基表现为封端基团的形式,其中端氨基优选地通过一元羧酸,特别地通过芳香族一元羧酸来封端。

[0058] 对模制组合物的性能及其加工而言,已证明有利的是,聚酰胺(A)的溶液粘度(η_{rel})为1.4至1.8,特别优选地1.45至1.7;和/或聚酰胺(A)的玻璃化转变温度 T_g 大于100°C,优选大于110°C,特别优选地大于120°C。同样地已证明有利的是,半结晶聚酰胺(A)的熔点在270°C至340°C的范围,特别地在280°C至330°C的范围,并且其熔化焓在30J/g至70J/g的范围,特别地在40J/g至65J/g的范围。

[0059] 一般优选地,组分(A)是这样的半芳香族聚酰胺,其基于对苯二甲酸和优选的间苯二甲酸作为另一种二酸的组合,基于在每种情况下所使用二羧酸的全部,对苯二甲酸的含量为至少52mol%,优选至少54mol%和特别优选至少57mol%量,对苯二甲酸的比例为至少18mol%,优选至少26mol%;并且基于一种或更多种线性脂肪族二胺,其链长在4至18个碳原子的范围,优选在6至12个碳原子的范围,特别优选选自1,6-六亚甲基二胺和/或1,10-癸二胺,其中特别优选地,基于所使用二羧酸的全部,组分(A)选择为对苯二甲酸含量为62mol%至82mol%的6T/6I。

[0060] 组分(B)是侧链中具有环氧基的聚合物。优选的是由包含环氧基的单体和至少一种其他单体构成的共聚物,其中单体的两种基团包含至少一种可聚合碳碳双键。优选地,基于组分(A)和(B)的全部,(B)的浓度在按重量计2%至12%的范围,特别地在按重量计3%至11%或按重量计3%至10%的范围。按重量计低于1%时,组分(B)的效果是轻微的,并且组分(B)的优点在于对模制组合物有很小的影响;按重量计大于15%时,刚度显著降低并且模制组合物由于过度的熔体粘度(极低的MVR值)而不再能充分地进行加工。三元共聚物也可包含在其中。

[0061] 优选的包含环氧基的单体是丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。具有C-C双键的其他单体优选选自烯烃(非环状烯烃、环烯烃、多烯)、丙烯酸单体和乙烯基单体,这里特别优选地是具有2至10个碳原子的非环状烯烃、丙烯酸酯和乙酸乙烯酯。

[0062] 因此,优选使用丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯与包含至少一个非芳香族碳碳双键的至少一种其他不饱和单体(即,烯属不饱和单体)的共聚物作为组分(B)。优选地,组分(B)是丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯与至少一种其他烯属不饱和单体的共聚物,其中基于共聚物,丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的浓度在按重量计5%至15%的范围,优选在按重量计6%至14%的范围并且特别优选在按重

量计7%至13%的范围。如果共聚物包含按重量计少于5%的丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯,则组分B的反应性不足并且没有获得期望的机械性能。如果丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯在组分B中的浓度超过按重量计15%,则可加工性、表面质量和机械性能的恶化增加。

[0063] 此外,优选地,其他烯属不饱和单体是具有2至8个碳原子的单不饱和烯烃,优选 α -烯烃,或(甲基)丙烯酸酯或乙烯基单体。特别地,共聚物(B)与丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯一起还包含选自以下的至少一种其他烯属不饱和单体:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、丙烯腈和乙酸乙烯酯。特别优选地,组分(B)是甲基丙烯酸缩水甘油酯和乙烯与任选的其他烯属不饱和单体的共聚物,其中乙烯的含量在按重量计50%至95%的范围,优选在按重量计65%至93%的范围,并且特别优选地在按重量计80%至95%或按重量计85%至94%的范围。

[0064] 具体实例是是乙烯和丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;乙烯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;乙烯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;乙烯、乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。

[0065] 特别优选地是以下单体的共聚物:

[0066] • 乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯,基于共聚物中所有单体的全部,其甲基丙烯酸缩水甘油酯的含量为按重量计7%至14%量;

[0067] • 基于共聚物中所有单体的全部,按重量计71%至88%的乙烯、按重量计5%至15%的乙酸乙烯酯和按重量计7%至14%的甲基丙烯酸缩水甘油酯;

[0068] • 基于共聚物中所有单体的全部,按重量计56%至73%的乙烯、按重量计20%至30%的丙烯酸甲酯和按重量计7%至14%的甲基丙烯酸缩水甘油酯;

[0069] • 基于共聚物中所有单体的全部,按重量计51%至78%的乙烯、按重量计15%至35%的丙烯酸丁酯和按重量计7%至14%的甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0070] 因此,组分(B)一般优选为丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯与具有至少一个碳碳双键的至少一种其他不饱和单体的共聚物,其中基于共聚物中所有单体的全部,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其混合物的浓度优选在按重量计5%至15%的范围,优选在按重量计7%至14%的范围。在这里,其他不饱和单体可为具有2至8个碳原子的单不饱和烯烃,优选 α -烯烃,和/或具有4至12个碳原子的(甲基)丙烯酸酯和/或乙酸乙烯酯。

[0071] 优选地,共聚物(B)与丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯一起还包含选自以下的至少一种其他不饱和单体:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯及其组合。

[0072] 根据一个非常优选的实施方案,化合物(B)是甲基丙烯酸缩水甘油酯和乙烯及任选的其他烯属不饱和单体的共聚物,其中乙烯的含量在按重量计50%至95%的范围,优选在按重量计65%至93%的范围。

[0073] 优选地,根据ISO 1133在190℃下以2.16kg的施加重量为所测定的组分(B)的熔体流动速率(MFR)在2g/10min至20g/10min的范围,优选在3g/10min至15g/10min的范围。

[0074] 根据本发明可使用的组分(B)的特别优选实例为可得自于Arkema的产品名称为Lotader AX,特别是AX8840(92%乙烯和8%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物)或AX8900(67%乙烯、25%丙烯酸甲酯和8%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物)的体系。同样优选的是来自DuPont的Elvaloy产品,特别是Elvaloy PTW(67%乙烯、28%丙烯酸丁酯和5%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物),以及可得自于Sumitomo的Igetabond产品,特别是Igetabond E(88%乙烯和12%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物)。

[0075] 此外,模制组合物包含纤维形式(例如,玻璃纤维或碳纤维)的纤维增强材料,优选浓度为按重量计15%至65%(组分(C))。优选地,模制组合物包含按重量计20%至60%,特别地按重量计25%至55%或按重量计30%至45%的纤维增强材料。

[0076] 优选地,所使用的组分(C)采取玻璃纤维的形式,例如被称为短纤维(例如,长度从0.2mm至20mm的切短玻璃)或连续长丝纤维(粗纱)的形式。玻璃纤维可具有各种截面,这里优选地为具有圆形截面(圆形纤维)或非圆形截面(扁纤维)的玻璃纤维。

[0077] 根据本发明的聚酰胺模制组合物一个优选实施方案的特征在于,组分(C)仅由玻璃纤维组成,基于模制组合物,其存在的比例在按重量计20%至60%的范围,优选在按重量计25%至55%或按重量计25%至45%的范围。

[0078] 具有圆形截面的玻璃纤维(即圆形玻璃纤维)的直径在3 μ m至20 μ m的范围,优选在5 μ m至13 μ m的范围并且特别优选在5 μ m至10 μ m的范围。其优选地以短玻璃纤维(长度为0.2mm至20mm,优选2mm至12mm的短切玻璃)的形式来使用。

[0079] 在扁玻璃纤维(即具有非圆形截面的玻璃纤维)的情况下,优选使用其中第一截面轴与垂直于其的第二截面轴的尺寸比大于2.5,优选在2.5至6的范围,特别地在3至5的范围的那些。这些(“扁”)玻璃纤维的截面是卵形、椭圆形、具有限定区域的椭圆形(“茧(cocoon)”纤维)、多边形、矩形或几乎为矩形。所使用的扁玻璃纤维的另一个特征在于,第一截面轴的长度优选在5 μ m至35 μ m的范围,特别地在12 μ m至30 μ m的范围,并且第二截面轴的长度优选在3 μ m至17 μ m的范围,特别地在4 μ m至10 μ m的范围。在这里,扁玻璃纤维的最高可能堆积密度(即,玻璃截面填充以最大可能精度围绕玻璃纤维截面的程度)至少为70%,优选至少80%并且特别优选至少85%。

[0080] 本发明的模制组合物还可通过使用具有圆形截面或非圆形截面的玻璃纤维的混合物来增强,其中扁玻璃纤维的比例优选占优势,即,构成纤维全部的按重量计多于50%。

[0081] 优选地,组分(C)选自:E玻璃纤维(根据ASTM D578-00,其由52%至62%的二氧化硅、12%至16%的氧化铝、16%至25%的氧化钙、0%至10%的硼砂、0%至5%的氧化镁、0%至2%的碱金属氧化物、0%至1.5%的二氧化钛和0%至0.3%的氧化铁组成;其性能优选地为密度为2.58 \pm 0.04g/cm³,弹性拉伸模量为70GPa至75GPa,拉伸强度为3000MPa至3500MPa并且断裂拉伸应变为4.5%至4.8%)、A玻璃纤维(63%至72%的二氧化硅、6%至10%的氧化钙、14%至16%的氧化钠和氧化钾、0%至6%的氧化铝、0%至6%的氧化硼、0%至4%的氧化镁)、C玻璃纤维(64%至68%的二氧化硅、11%至15%的氧化钙、7%至10%的氧化钠和氧化钾、3%至5%的氧化铝、4%至6%的氧化硼、2%至4%的氧化镁)、D玻璃纤维(72%至75%的二氧化硅、0%至1%的氧化钙、0%至4%的氧化钠和氧化钾、0%至1%的氧化铝、

21%至24%的氧化硼)、玄武岩纤维(具有以下大致组成的矿物纤维:52%的 SiO_2 、17%的 Al_2O_3 、9%的 CaO 、5%的 MgO 、5%的 Na_2O 、5%的氧化铁和另一些金属氧化物)、AR玻璃纤维(55%至75%的二氧化硅、1%至10%的氧化钙、11%至21%的氧化钠和氧化钾、0至5%的氧化铝、0%至8%的氧化硼、0%至12%的二氧化钛、1%至18%的氧化锆、0%至5%的氧化铁)及其混合物。

[0082] 组分(C)的一个优选实施方案由基于三元体系二氧化硅-氧化铝-氧化镁或基于四元体系二氧化硅-氧化铝-氧化镁-氧化钙通过高强度的玻璃纤维来提供,其中基于玻璃的全部组成,二氧化硅、氧化铝和氧化镁的含量总和为按重量计至少78%,优选按重量计至少87%并且特别优选地按重量计至少92%。

[0083] 特别优选地,使用按重量计58%至70%的二氧化硅(SiO_2)、按重量计15%至30%的氧化铝(Al_2O_3)、按重量计5%至15%的氧化镁(MgO)、按重量计0%至10%的氧化钙(CaO)和按重量计0%至2%的另一些氧化物(例如二氧化锆(ZrO_2)、氧化硼(B_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)或氧化锂(Li_2O))的组合物。在另一个实施方案中,高强度玻璃纤维的组成是按重量计60%至67%的二氧化硅(SiO_2)、按重量计20%至28%的氧化铝(Al_2O_3)、按重量计7%至12%的氧化镁(MgO)、按重量计0%至9%的氧化钙(CaO)和按重量计0至1.5%的另一些氧化物(例如二氧化锆(ZrO_2)、氧化硼(B_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、氧化锂(Li_2O))。

[0084] 特别优选地,高强度玻璃纤维的组成如下:按重量计62%至66%的二氧化硅(SiO_2)、按重量计22%至27%的氧化铝(Al_2O_3)、按重量计8%至12%的氧化镁(MgO)、按重量计0%至5%的氧化钙(CaO)、按重量计0至1%的另一些氧化物(例如二氧化锆(ZrO_2)、氧化硼(B_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、氧化锂(Li_2O))。

[0085] 高强度玻璃纤维的性能优选地为拉伸强度大于或等于3700MPa,优选至少3800MPa至4000MPa,断裂拉伸应变为至少4.8%,优选至少4.9%或5.0%,并且弹性拉伸模量大于75GPa,优选多于78GPa或80GPa,其中玻璃的这些性能是在23℃的温度和50%的相对湿度下针对直径为10 μm 并且长度为12.7mm的各纤维(纯单丝)进行测定的。组分(C)的这些高强度玻璃纤维的具体实例为尺寸为995的来自Owens Corning的S玻璃纤维、来自Nittobo的T玻璃纤维、来自3B的HiPertex、来自Sinoma Jinjing纤维玻璃的HS4玻璃纤维、来自Vetrotex的R玻璃纤维以及来自AGY的S-1和S-2玻璃纤维。

[0086] 根据本发明所使用的玻璃纤维例如作为粗砂(连续长丝纤维)的直径(在圆形玻璃纤维的情况下)或第二截面轴(在扁玻璃纤维的情况下)的直径为8 μm 至20 μm ,优选12 μm 至18 μm ,其中玻璃纤维的截面是圆形、卵形、椭圆形、椭圆形的限定区域、多边形、矩形或几乎为矩形。特别优选地是被称为扁玻璃纤维的那些,其中截面轴之比(即,第一截面轴与第二截面轴之比)为2.5至5。连续长丝纤维可由上述玻璃类型产生,在这里优选的是基于E玻璃和高强度类型玻璃的连续长丝纤维。通生过产拉长纤维增强粒料的已知方法,特别地通过拉挤成型方法将这些连续长丝纤维并入本发明的聚酰胺模制组合物中,其中使连续长丝纤维线束(粗砂)完全被聚合物熔体饱和,然后冷却并切短。由此获得的拉长纤维增强粒料(优选粒料长度为3mm至25mm,特别地4mm至12mm)可通过常用加工方法(例如,注射成型、压缩)进行进一步加工以得到模制品。

[0087] 优选地,由具有非圆形截面并且第一截面轴与第二截面轴之比为至少2.5的E玻璃纤维(扁纤维)和/或具有圆形截面或非圆形截面的高强度玻璃纤维作为组分(C),其中玻璃

的组成基本上基于组分二氧化硅、氧化铝和氧化镁,其中氧化镁(MgO)比例为按重量计5%至15%并且氧化钙的比例为按重量计0%至10%。

[0088] 扁E玻璃纤维形式的组分(C)的玻璃纤维性能优选地为密度为 $2.54\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.62\text{g}/\text{cm}^3$,弹性拉伸模量为7GPa至75GPa或70GPa至75GPa,拉伸强度为3000MPa至3500MPa并且断裂拉伸应变为4.5%至4.8%,其中在23℃和50%的相对湿度下对直径为 $10\mu\text{m}$ 且长度为12.7mm的各个纤维测定机械性能。

[0089] 本发明的玻璃纤维可以以包含基于氨基化合物或环氧硅烷化合物的偶联剂并且适于热塑性塑料,特别是聚酰胺的尺寸提供。

[0090] 因此,一般地,根据本发明的另一个优选实施方案,组分(C)(其在模制组合物中存在的比例优选在按重量计20%至60%的范围,特别优选地在按重量计25%至55%的范围)是玻璃纤维、碳纤维或这些纤维的混合物,优选玻璃纤维,特别优选具有圆形截面的玻璃纤维、具有非圆形截面的玻璃纤维或这些玻璃纤维的混合物,并且在这里特别优选的是,具有圆形截面玻璃纤维的直径在 $3\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 的范围,优选在 $5\mu\text{m}$ 至 $13\mu\text{m}$ 的范围并且特别优选地在 $5\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 的范围,并且具有非圆形截面的玻璃纤维中第一截面轴与垂直于其的第二截面轴的尺寸比大于2.5,优选在2.5至6或3至5的范围,其中第一截面轴的长度优选在 $5\mu\text{m}$ 至 $35\mu\text{m}$ 的范围,优选在 $12\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的范围并且第二截面轴的长度优选在 $3\mu\text{m}$ 至 $17\mu\text{m}$ 的范围,优选在 $4\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的范围。

[0091] 本发明的热塑性模制组合物包含至少一种热稳定剂作为组分(D),优选地其浓度为按重量计0.1%至3%,特别地按重量计0.15%至2%或按重量计0.17%至1.5%。

[0092] 在一个优选实施方案中,热稳定剂选自:

[0093] • 单价或二价铜化合物,例如单价或二价铜与无机或有机酸或者与单羟基或二羟基酚的盐、单价或二价铜的氧化物或者铜盐与氨、胺、酰胺、内酰胺、氰化物或膦的络合物,优选氢卤酸或氢氰酸的Cu(I)或Cu(II)盐或者芳香族羧酸的铜盐。特别优选的是,单价铜化合物CuCl、CuBr、CuI、CuCN和Cu₂O,以及二价铜化合物CuCl₂、CuSO₄、CuO、乙酸铜(II)或硬脂酸铜(II)。就使用铜化合物来说,基于组分(A)至(E)的全部(即,基于模制组合物),铜的量优选按重量计0.02%至0.5%,特别地按重量计0.03%至0.35%并且特别优选地按重量计0.05%至0.25%。

[0094] 铜化合物是可商购的,或者其生产是本领域技术人员已知的。铜化合物可原样或者以浓缩物形式使用。术语浓缩物在这里意指聚合物,优选与组分(A1)或(A2)具有相同化学性质的聚合物,其包含高浓度的铜盐。使用浓缩物是常规方法,并且当测量非常少量的起始材料时特别频繁地使用。铜化合物有利地与其他金属卤化物特别是碱金属卤化物如NaI、KI、NaBr、KBr组合使用,其中金属卤化物与铜卤化物的摩尔比为0.5至20,优选1至10并且特别优选地为3至7。

[0095] • 基于芳香族仲胺的稳定剂,其中存在的这些稳定剂的量优选为按重量计0.2%至2%,优选按重量计0.2%至1.5%,

[0096] • 基于空间位阻酚的稳定剂,其中存在的这些稳定剂的量优选为按重量计0.1%至1.5%,优选按重量计0.2%至1%,以及

[0097] • 亚磷酸酯和亚膦酸酯,以及

[0098] • 上述稳定剂的混合物。

[0099] 基于芳香族仲胺,根据本发明可使用的稳定剂的特别优选的实例是苯二胺与丙酮的加合物(Naugard A)、苯二胺与linolene的加合物、Naugard445、N,N'-二萘基-对苯二胺、N-苯基-N'-环己基-对苯二胺或其两种或更多种的混合物。

[0100] 基于空间位阻酚的稳定剂,根据本发明可使用的稳定剂的优选实例是N,N'-六亚甲基-双-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酰胺、乙二醇双(3,3-双(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸酯、2,1'-硫乙基双(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、4-4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三乙二醇3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯以及这些稳定剂中两种或更多种的混合物。

[0101] 优选的亚磷酸酯和亚膦酸酯是三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二((2,4,6-三(叔丁基)苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂酸基脱水山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚磷酸二酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂phosphocine、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂phosphocine、二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯和二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。特别优选的是,三[2-叔丁基-4-硫(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基)苯基-5-甲基]苯基亚磷酸酯和三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0102] 特别优选的是仅基于CuI和KI的热稳定体系。可能不仅要添加铜或铜化合物而且还要使用其他过渡金属化合物,特别是元素周期表第VB、VIB、VIIB或VIIIB族的金属盐或金属氧化物。此外,优选地向本发明的模制组合物中添加元素周期表第VB、VIB、VIIB或VIIIB族的过渡金属,例如铁粉或钢粉。

[0103] 因此,一般地,根据另一个优选实施方案,组分(D)(其在模制组合物中存在的比例优选在按重量计0.2%至2%的范围,优选在按重量计0.25%至1.5%的范围)是选自以下组的体系:单价或二价铜化合物、基于芳香族仲胺的稳定剂、基于空间位阻酚的稳定剂、亚磷酸酯、亚膦酸酯及其混合物。

[0104] 组分(E)优选包含不同于组分(C)和(D)的添加剂和/或助剂和/或不同于(A)和(B)的聚合物、不同于(C)的其他填料(E1)、不同于(A)和(B)的其他聚合物(E2)、额外的物质(E3)和阻燃剂(E4)。

[0105] 可任选地将与组分(B)的纤维增强材料不同的其他填料添加至模制组合物中作为组分(E1),其量为基于模制组合物的按重量计0%至25%。组分(E1)还可包含任选地经表面加工形式的选自以下组的填料:滑石;云母;硅酸盐;石英;二氧化钛;硅灰石;、高岭土;无定形氧化硅;碳酸镁;氢氧化镁;白垩;石灰;长石;硫酸钡;实心或中空玻璃珠或研磨砂玻璃,并且特别是磨砂玻璃纤维;永久磁性或可磁化金属化合物和/或合金以及该组要素的混合物。特别优选平均直径在5 μ m至100 μ m的范围的玻璃微珠作为填料,因为这些导致了趋向各向同性的模制性能,从而允许低弯曲模制品的产生。

[0106] 模制组合物可包含与(A)和(B)不同的其他聚合物(E2),这里优选的是未改性冲击

改性剂、芳香族聚酰胺(特别地PA6)和无定形的半芳香族聚酰胺(特别是PA 6I/6T)。

[0107] 此外,模制组合物还可包含所述包含缩水甘油基-丙烯酸酯和/或甲基缩水甘油基-丙烯酸酯的共聚物(组分B)与未改性(即,未接枝)冲击改性剂(E2)的混合物,其中B与E2之比优选在5:1至1:1的范围。

[0108] 优选未改性冲击改性剂是基于 α -烯烃的聚烯烃,特别是乙烯、丙烯和/或丁烯、苯乙烯共聚物,特别是SEBS、SEP嵌段共聚物及聚烯烃-烷基(甲基)丙烯酸酯共聚物。特别优选的是乙烯和丙烯酸甲酯、乙烯和甲基丙烯酸甲酯以及乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物。

[0109] 然而,特别地,优选不与(B)组合使用不对应于组分(B)(即,甚至不对应于组分E2)的定義的任何其他冲击改性剂组分。

[0110] 本发明的模制组合物可包含例如选自以下的其他额外的物质(E3):光稳定剂、UV稳定剂、UV吸收剂或UV阻断剂、润滑剂、染料、成核剂、金属颜料、抗静电剂、导电性添加剂、脱模剂、光学增亮剂以及上述额外的物质的混合物。本发明的模制组合物可使用例如炭黑和/或碳纳米管作为抗静电剂。然而,也可使用炭黑以改善模制组合物的黑色着色。

[0111] 本发明的模制组合物还任选地包含阻燃剂作为组分(E4),特别是无卤素的含磷阻燃剂,因此模制组合物达到了UL 94V-0防火级。基于模制组合物,优选使用浓度为按重量计8%至18%,优选按重量计9%至16%并且特别优选地按重量计10%至15%的阻燃剂(E4)。

[0112] 优选的是,膦腈、次膦酸盐和/或二次膦酸盐的阻燃剂,以及任选的含氮增效剂,其中后者优选选自三聚氰胺或三聚氰胺的浓缩物,特别是蜜勒胺、蜜白胺、蜜隆或三聚氰胺与聚磷酸的反应产物,或三聚氰胺浓缩物与聚磷酸的反应产物及其混合物,特别是聚磷酸三聚氰胺。

[0113] 优选的是,次膦酸和/或二次膦酸金属盐和/或其聚合物形式的组分(E4)的阻燃剂,其中金属离子是来自元素周期表第2或第3主族或过渡金属族,并且有机部分优选为C1至C10烷基、线性或支化的和/或芳基、亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基。特别优选的是,铝、钙、钡和锌作为金属离子。

[0114] 根据一个优选的实施方案,模制组合物不含阻燃剂,特别地不含无磷阻燃剂。

[0115] 因此,一般来说,根据另一个优选的实施方案,组分(E)(其在模制组合物中存在的比例优选地在按重量计0%至15%的范围,特别优选地在按重量计2%至10%范围中)是任选地经表面处理形式的选自以下组的填料:滑石;云母;硅酸盐;石英;二氧化钛;硅灰石;高岭土;无定形氧化硅;碳酸镁;氢氧化镁;白垩;石灰;长石;硫酸钡;实心或中空玻璃珠或者磨砂玻璃,并且特别地是磨砂扁玻璃纤维;永磁性或可磁化金属化合物和/或合金;阻燃剂,特别是无卤素阻燃剂;脂肪族聚酰胺,特别是尼龙-6和/或无定形的半芳香族聚酰胺,特别是PA 6I/6T;光稳定剂;UV稳定剂;UV吸收剂或UV阻断剂;润滑剂;染料;成核剂;金属颜料;抗静电剂;导电性添加剂;脱模剂;光学增亮剂及其混合物。

[0116] 本发明的热塑性模制组合物的特征在于,在纵向和垂直于加工方向上具有良好的耐热性、良好的机械性能,以及高抗冲击性和切口抗冲击性。因此,这些模制组合物适于产生任何类型的模制品,特别适于以下所述的应用。本发明的模制组合物特别适于其中模制品或组分暴露于垂直于纤维(这是指增强纤维(C))方向的高负荷,特别是暴露于冲击应力,或者必须具有断裂能的应用。例如,这适用于高应力的汽车零件,如安全带系统、门和掀背锁、手动或自动变速系统的零件和制动器系统的零件,紧固元件如钉和螺钉、压力阀、液压

部件、阀体、配件、家用设备、发动机轴承或咖啡机零件。

[0117] 本发明还提供了如上所述的聚酰胺模制组合物用于生产模制品,特别是用于生产用于以下行业的部件的用途:

[0118] 因此,本发明还提供了由如上所述的聚酰胺模制组合物制成的模制品,其优选地用于以下行业之一:

[0119] 电气设备、运动用品、光学设备、清洁和卫生用品、家用设备、通讯技术、汽车技术、能量和驱动技术、机械工程、医疗设备,并且在所有的这些情况下特别优选的是,壳体或壳体零件、功能元件、用于介质运输或存储的装置的形式,特别是中空物体、承载元件、框架元件、轮廓件的形式及其组合。

[0120] 本发明还提供了用于生产这些模制品的方法,优选地特征在于模制品以注射成型方法、吹塑方法或挤出方法产生。

[0121] 本发明还提供了这些模制品在以下行业中任何一个中的用途:

[0122] 电气设备、运动用品、光学设备、清洁和卫生用品、家用设备、通讯技术、汽车技术、能量和驱动技术、机械工程、医疗设备,并且在所有的这些情况下特别优选的是,壳体或壳体零件、功能元件、用于介质运输或存储的装置的形式,特别是中空物体、承载元件、框架元件、轮廓件的形式及其组合,特别是作为电子器件的零件或整个壳体,特别优选地是便携式设备。

[0123] 因此,本发明提供了如上所述的聚酰胺模制组合物用于生产模制品,特别是用于生产用于以下行业的部件的用途:

[0124] 电气设备行业

[0125] • 用于具有或没有集成电气功能的电气手动工具的终止元件和/或调节元件(模制互连装置,MID)

[0126] • 均质形式(即,由一种材料制成)或作为混合零件(由材料的组合制成)的用于锤钻的连杆和/或活塞

[0127] • 均匀形式或作为混合零件的用于具有或没有集成电气功能的角磨机、钻床、电整平机或研磨机(MID)的壳体或变速壳体,其中一些功能区域(例如,力传递区、滑动区、装饰性可见区域、握持区域)可由相容或不相容的另一种材料制成(例如,用于控制脱层或变形、限定破坏点、力限制或力矩限制)

[0128] • 用于容纳工具的装置,例如卡盘和/或固定系统

[0129] • 具有或没有集成电气功能的缝纫机壳体或滑台(MID)

[0130] 清洁和卫生行业

[0131] • 均匀形式或作为混合零件的用于具有或没有集成电气功能的口腔冲洗器、牙刷、舒适马桶、淋浴室、卫生中心(例如,用于泵、齿轮系统、阀)的壳体和/或功能元件(MID)

[0132] • 以均匀形式或混合部件零件的用于具有或没有集成电气功能的泵壳体、阀壳体或水表壳体(MID)

[0133] 家用设备行业

[0134] • 用于具有或没有集成电气功能的机械、电气或电化学锁定系统,螺栓系统或传感器的壳体和/或功能元件,其用于

[0135] • 冰箱、卧式冷冻柜

- [0136] • 烘箱、炊具、食物蒸汽机
- [0137] • 洗碗机
- [0138] 汽车行业
- [0139] • 均匀形式或作为混合部件的用于具有或没有集成电气功能的壳体和/或保持器 (MID)
- [0140] • 控制元件/开关 (例如,用于车外镜调整、座椅位置调整、照明、方向指示器)
- [0141] • 内部传感器,例如用于座椅占用
- [0142] • 外部传感器 (例如,用于停车辅助装置、使用超声或使用雷达的距离测量装置)
- [0143] • 发动机室中的传感器 (例如,振动传感器或爆震传感器)
- [0144] • 内部照明和外部照明
- [0145] • 内部和外部部分中的引擎和/或驱动元件 (例如用于座椅舒适功能、外部后视镜调整、主前照灯调整和/或再调整、转向角适应照明)
- [0146] • 车辆驱动控制系统 (例如,用于输送流体和/或调控例如燃料、空气、冷却剂、润滑剂)
- [0147] • 具有或没有集成电气功能的机械功能的元件和/或传感器壳体 (MID),其用于
- [0148] • 锁定系统、螺栓系统、封闭系统,例如用于车辆的铰接门、滑动门、阀帽或发动机室盖、掀背车、车辆窗
- [0149] • 用于手动和自动齿轮箱中档位选择的机械、气动或水压功能元件和制动系统中相同类型的元件
- [0150] 机械工程
- [0151] • 标准尺寸或具有特定或以均匀形式设计的ISO标准零件和/或机器元件 (例如,螺栓、螺母、螺钉、楔块、轴、齿轮)
- [0152] • 标准尺寸或具有应用特定设计或作为混合零件的ISO标准部件和/或机器元件 (例如,螺栓、螺母、螺钉、楔块、轴),其中一些功能区域 (例如,力传递区、滑动区、装饰性可见区域、握持区域)可由相容或不相容的另一种材料制成 (用于控制脱层或变形、限定破坏点、力限制或力矩限制)
- [0153] • 用于机械机器,例如安装在支撑架的钻床、安装在台上的钻床、铣床或用于金属加工和/或木料加工的复合机器的支撑架、支撑座、插座
- [0154] • 插入零件,例如螺纹衬套
- [0155] • 自攻螺钉
- [0156] 电力工程和驱动技术行业:
- [0157] • 均匀形式或作为混合零件的用于具有或没有集成电气功能 (MID) 的太阳能电池的框架、支撑件 (基底) 和/或紧固元件
- [0158] • 用于收集器的调整元件和/或再调整元件 (例如,用于轴承、铰链、连接件、拉杆、止动杆)
- [0159] • 均匀形式或作为混合零件的具有或没有集成电气功能 (MID) 的泵壳体和/或阀壳体
- [0160] 医疗设备行业
- [0161] • 用于监测设备和/或支撑生活机能的设备的均匀形式或作为混合零件的用于具

有或没有集成电气功能 (MID) 的框架、壳体、支撑件

[0162] • 均匀形式或作为混合零件的一次性器械,例如剪刀、夹子、钳子、刀柄

[0163] • 均匀形式或作为混合零件的用于暂时或紧急固定骨裂的结构件

[0164] • 均匀形式或作为混合零件的具有或没有集成电气功能 (MID) 的助步机和/或监测载荷的传感器。

[0165] 从属权利要求中提供了另一些实施方案。

具体实施方式

[0166] 以下参考本发明的实施例对本发明的优选实施方案进行描述,所述实施例仅用于说明而不解释为限制性的。

[0167] 根据表1的实施例使用以下指定的材料:

[0168] A型PA:聚酰胺PA 6T/6I (6T与6I单元之比70:30, $\eta_{rel}=1.58$,端氨基:60mmol/kg,端羧基:160mmol/kg,熔点325°C)

[0169] GMA共聚物1 Lotader AX8840,92%乙烯和8%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物, MFR=5g/10min (ISO 1133,190°C/2.16kg),Arkema

[0170] GMA共聚物2 Lotader AX8900,67%乙烯、25%丙烯酸甲酯和8%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物, MFR=6g/10min (ISO1133,190°C/2.16kg),Arkema

[0171] GMA共聚物3 Elvaloy PTW,67%乙烯、28%丙烯酸丁酯和5%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物, MFR=12g/10min (ISO 1133,190°C/2.16kg),DuPont

[0172] GMA共聚物4 Igetabond E,88%乙烯和12%甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物, MFR=3g/10min (ISO 1133,190°C/2.16kg),Sumitomo

[0173] IM-1 Tafmer MH7010,接枝有马来酸酐的乙烯和丁烯的共聚物,Mitsui

[0174] IM-2 Fusabond N MN493D,接枝有马来酸酐的乙烯和辛烯的共聚物,DuPont

[0175] IM-3 Kraton EG1901GT,接枝有马来酸酐的乙烯、丁烯和苯乙烯的嵌段共聚物, KRATON Polymers Group

[0176] IM-4 Paraloid BTA753,丁二烯、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物,Rohm&Haas

[0177] IM-5 Lotader 4700,接枝有马来酸酐的乙烯和丙烯酸乙酯的共聚物,Arkema

[0178] IM-6 Lotryl 29MA03,乙烯和丙烯酸甲酯的共聚物,Arkema

[0179] IM-7 Lucofin 1494H,接枝有马来酸酐的乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物,Lucobit Thermoplastic Polyolefins

[0180] A型玻璃纤维 E玻璃经Vetrotex 995E切口的玻璃纤维,长度4.5mm,直径10 μ m (圆形截面),来自Owens Corning Fiberglas

[0181] 添加剂 高岭土、碘化钾 (基于模制组合物的0.18%)、碘化铜 (基于模制组合物的0.06%) 的混合物

[0182] 在Werner和Pfleiderer ZSK 25双螺杆挤出机中产生具有表1、2和3中组成的模制组合物。将组分A和C至E计量到进料区域中。将玻璃纤维 (B) 通过冲模侧加料器3筒单元上游计量到聚合物熔体中。

[0183] 将机筒温度设定为升到350°C的上升规律。在150rpm至200rpm下实现了10kg的生产量。将混合材料从直径3mm的冲模中以线状排出并在水冷却之后造粒。在造粒并在110°C

下干燥24h之后,测量粒料的性能并产生测试样品。

[0184] 在筒温度设定在250℃至350℃并且螺钉的圆周速度为15m/min的Arburg Allrounder注射成型机中产生测试样品。所选择的模制温度为80℃至130℃。

[0185] 根据以下标准对以下样品进行测量。

[0186] 根据ISO 527以1mm/min的拉伸速度测定弹性拉伸模量,使用测试样品(ISO拉伸样品,标准:ISO/CD 3167,A1型,170×20/10×4mm)在23℃的温度下根据ISO 527以50mm/min的拉伸测试速度(增强变型)或以5mm/min的拉伸测试速度(增强变型)测定屈服应力、极限拉伸强度、断裂拉伸应变和断裂能。垂直于加工方向的弹性拉伸模量、极限拉伸强度、断裂拉伸应变和断裂能通过用特定BIAX测试样品进行上述拉伸测试进行测定(Noss'Overa StaffMagazine中公开,2006年12月,第12期,第29卷,EMS-CHEMIE AG)。

[0187] Charpy抗冲击性和切口抗冲击性根据ISO 179在23℃的温度下对ISO测试样品(标准:ISO/CD 3167,型B1,80×10×4mm)进行测定。

[0188] 热性能(熔点(T_m)、熔化焓(ΔH_m)、玻璃化转变温度(T_g))基于粒料的ISO标准11357-11-2进行测定。差示扫描量热法(DSC)所使用的加热速率为20℃/min。

[0189] 在20℃下根据DIN EN ISO 307,使用按重量计0.5%的间甲酚溶液来测量相对粘度(η_{rel})。所使用的样品包含粒料。

[0190] 在340℃下根据ISO 1133以10kg负荷测定粒料的MVR(熔体体积流量)。

[0191] 根据ISO 75对以80×10×4mm测量的ISO冲击试样测定HDT A(1.8MPa)和HDT C(8MPa)形式的热变形温度。

[0192] 表1:本发明实施例IE1至IE6的组成和性能

[0193]

组分	单位	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6
A型PA	按重量计%	53.6	56.6	53.6	53.6	53.6	53.6
GMA聚合物1	按重量计%	6	3	3			
GMA聚合物2	按重量计%				6		
GMA聚合物3	按重量计%					6	
GMA聚合物4	按重量计%						6
IM-6	按重量计%			3			
A型玻璃纤维	按重量计%	40	40	40	40	40	40
添加剂	按重量计%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10min	23	48	43	18	56	15
ISO弹性拉伸模量	MPa	12 000	12 900	12 400	12 100	11 900	12 400
ISO极限拉伸强度	MPa	206	210	211	190	183	214
ISO断裂拉伸应变	%	2.8	2.5	2.7	2.5	2.3	2.9
ISO断裂能	J	10.5	9.7	11	8.5	7.7	10.9
横向弹性拉伸模量	MPa	7400	8300	7300	6500	6800	7500
横向极限拉伸强度	MPa	97	81	101	83	84	102
横向断裂拉伸应变	%	1.7	1.2	1.8	1.5	1.5	1.9
横向断裂能	J	0.4	0.2	0.5	0.3	0.3	0.5
抗冲击性,23℃	kJ/m ²	90	78	91	78	68	92

切口抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	14	12	13	12	10	15
HDT A (1.8MPa)	℃	260	265	257	254	250	260
HDT C (8MPa)	℃	146	142	144	143	142	145

[0194] 表2: 本发明实施例IE7至IE9和比较例CE1至CE3的组成和性能

[0195]

组分	单位	IE7	IE8	IE9	CE1	CE2	CE3
A型PA	按重量计%	62.6	59.6	76.1	59.6	53.6	53.6
GMA聚合物1	按重量计%	7	10	8.5			
IM-4	按重量计%						6
IM-5	按重量计%					6	
A型玻璃纤维	按重量计%	30	30	15	40	40	40
添加剂	按重量计%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10min	22	6	23	62	50	82
ISO弹性拉伸模量	MPa	9300	8600	5500	13 800	12 300	12 900
ISO极限拉伸强度	MPa	177	148	125	237	147	215
ISO断裂拉伸应变	%	3.1	2.7	3.9	2.3	1.5	2.3
ISO断裂能	J	10.2	7.4	10.5	9.6	3.6	8.8
横向弹性拉伸模量	MPa	5600	5900	5000	9400	6800	9000
横向极限拉伸强度	MPa	106	103	116	74	62	58
横向断裂拉伸应变	%	2.6	2.9	4.4	0.8	1.0	0.6
横向断裂能	J	0.7	0.8	1.5	0.1	0.2	0.1
抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	78	83	73	69	46	64
切口抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	13	14	11	10	9	9
HDTA (1.8MPa)	℃	—	—	—	280	263	276
HDT C (8MPa)	℃	—	—	—	145	145	145

[0196] 表3: 比较例CE4至CE9的组成和性能

[0197]

组分	单位	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9
A型PA	按重量计%	53.6	53.6	53.6	53.6	69.6	84.6
IM-1	按重量计%			6			
IM-2	按重量计%		6				
IM-3	按重量计%	6					
IM-7	按重量计%				6		
A型玻璃纤维	按重量计%	40	40	40	40	30	15
添加剂	按重量计%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10min	55	52	53	68	74	68
ISO弹性拉伸模量	MPa	11 800	12 000	11 700	12 500	10 700	6700
ISO极限拉伸强度	MPa	145	127	113	148	198	123
ISO断裂拉伸应变	%	1.9	1.6	1.5	1.6	2.3	2.0
ISO断裂能	J	5.3	3.7	3.2	4.0	7.4	3.7

横向弹性拉伸模量	MPa	5900	5800	4900	7100	7700	6300
横向极限拉伸强度	MPa	70	66	59	74	74	76
横向断裂拉伸应变	%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.0	1.3
横向断裂能	J	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	45	40	33	39	53	28
切口抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	9	9	8	8	9	5.4
HDT A (1.8MPa)	℃	245	253	237	256	—	—
HDT C (8MPa)	℃	138	143	139	140	—	—

[0198] 与未经冲击改性的模制组合物(CE1)相比,经按重量计40%的玻璃纤维增强的本发明模制组合物的热变形温度(HDT A和HDT C)降低了15℃至35℃,但是在提供有常规IM的模制组合物(CE2至CE7)的水平下。其中,仅CE3表现出异乎寻常高的值,冲击改性剂在这里为HDT A为278℃的核壳体系。在250℃至265℃范围中的HDT A和135℃至46℃范围中的HDT C是良好的。

[0199] 同样地,虽然极限拉伸强度低于未改性模制组合物CE1,但是值仍然优于常规IM的值:相比于113MPa至148MPa为183MPa至210MPa。其次,IM-4的模制组合物是例外,实现了215MPa的极限拉伸强度。

[0200] 根据本发明改性的模制组合物实现了高的断裂拉伸应变值2.3%至2.9%,但是经常规IM改性的模制组合物仅实现了在1.5%至1.9%范围中的拉伸应变值。经核壳材料IM-4改性的模制组合物CE3实现了2.3%的断裂拉伸应变,其与未改性模制组合物相同。

[0201] 本发明实施例平行于加工方向的断裂能也高于现有技术的模制组合物。使用IM-4产生的模制组合物CE3再次是个例外。与未改性变体CE1相比,断裂能的改善可只通过使用本发明的组分B来实现。

[0202] 本发明的模制组合物垂直于加工方向的极限拉伸强度、断裂拉伸应变和断裂能的值总是是良好的。还非常清楚的是,经核壳材料IM-4改性的产品在这些“横向性能”(垂直于加工方向上所测量的)方面较差。关于抗冲击性和切口抗冲击性,本发明的模制组合物也显著优于比较例。在这里,核壳系统IM-4再次失败。

[0203] 因此,仅本发明的模制组合物同时符合以下要求:

[0204] • 良好的热变形温度(HDT A为至少245℃,优选至少250℃,并且HDT C为至少130℃,优选至少140℃)

[0205] • 在加工方向上的高极限拉伸强度($UTS_{\text{纵向}}$)和断裂拉伸应变($TSB_{\text{纵向}}$) ($UTS_{\text{纵向}}$ (40%GF) ≥ 160 MPa,优选 ≥ 180 MPa; $TSB_{\text{纵向}} \geq 2.3\%$,优选 $\geq 2.5\%$)

[0206] • 加工方向上的高纵向断裂能($FE_{\text{纵向}}$) ($FE_{\text{纵向}} \geq 7$,优选 ≥ 9)

[0207] • 垂直于加工方向的高极限拉伸强度($UTS_{\text{横向}}$)和断裂时的拉伸应变($TSB_{\text{横向}}$) ($UTS_{\text{横向}}$ (40%GF) ≥ 75 MPa,优选 ≥ 80 MPa; $TSB_{\text{横向}} \geq 1.0\%$,优选 $\geq 1.5\%$)

[0208] • 垂直于加工方向的高断裂能($FE_{\text{横向}}$) ($FE_{\text{横向}} \geq 0.2$,优选 ≥ 0.3)

[0209] • 以及室温下的高抗冲击性(IR)和切口抗冲击性(NIR) ($IR \geq 65$ kJ/m²,优选 ≥ 70 kJ/m²; $NIR \geq 9$ kJ/m²,优选 ≥ 11 kJ/m²)。

[0210] 所有的上述实施例包含纤维增强材料,并且事实上该组分(C)是根据本发明的聚酰胺模制组合物的必需组分。出乎意料地,发现仅当聚酰胺模制组合物实际上包含纤维增

强材料时,组分(B)存在才对聚酰胺模制组合物的性能具有有利影响。这通过以下所示比较例CE10至CE12来证明,其中模制组合物中不存在玻璃纤维:

[0211]

组分	单位	CE10	CE11	CE12
A型PA	按重量计%	89.3	89.3	99.2
IM 1	按重量计%	10		
GMA聚合物1	按重量计%		10	
A型玻璃纤维	按重量计%	0	0	0
添加剂	按重量计%	0.7	0.7	0.8
纵向弹性拉伸模量	MPa	3800	3500	4200
纵向极限拉伸强度	MPa	115	117	128
纵向断裂拉伸应变	%	11	12	3.4
纵向断裂能	J	5.2	5.4	1.1
横向弹性拉伸模量	MPa	3300	3200	4100
横向极限拉伸强度	MPa	119	116	123
横向断裂拉伸应变	%	12	13	3.2
横向断裂能	J	5.5	5.5	1.0
抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	NF	NF	50
切口抗冲击性, 23℃	kJ/m ²	22	21	4.5

[0212] 关于比较例CE10至CE12中的未增强模制组合物,可确定,如果关于加工(注射成型)方向上与垂直于加工方向的机械性能存在任何差异,则其仅是最小的。无论所添加的冲击改性剂类型如何,聚合物A型PA(PA6T/6I,参考以上)的抗冲击性和切口抗冲击性值都显著更好。此外,与比较例CE12相比,不但注射成型方向上而且垂直于注射成型方向的断裂拉伸应变和断裂能显著改善。在横向和纵向极限拉伸强度也几乎没有可辨别的差异。因此,如果将考虑限制为增强聚合物例如A型PA,则没有动机来研究冲击改性剂,特别是会改善垂直于加工方向的机械性能的冲击改性剂。