(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102510881 B
(45)授权公告日 2014.03.19

(21)申请号 201080041754.1
(22)申请日 2010.09.16
(30)优先权数据
09170743.0 2009.09.18 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.03.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2010/063638 2010.09.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/033035 EN 2011.03.24
(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦
(72)发明人 科纳德·杜勒特
艾里克·威廉·维格特·范德凯塔琳娜·托米奇
亚历山大·安东尼厄斯·马莉亚·斯特雷克斯
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
代理人 李剑
(51)Int.Cl.
C08L 77/00(2006.01)
C08L 77/02(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
(56)对比文件
WO 0009586 A1,2000.02.24,
EP 0382277 A1,1990.08.16,
Cor Koning etal.Polyamides 4.10 and 4.12 and their isomers.《High Performance Polymers》.1999,第11卷387-394.
审查员 黄靖

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

包含聚酰胺4,10的聚酰胺组合物

(57)摘要

本发明涉及一种包含第一聚酰胺的聚酰胺组合物,其特征在于,基于组合物中聚酰胺的总量,该组合物进一步包含至少0.01wt%量的聚酰胺4,10。在本发明一个优选的实施方式中,第一聚酰胺是选自由聚酰胺6、聚酰胺6,6和聚酰胺4,6组成的组中的脂肪族聚酰胺。

CN 102510881 B

1. 包含第一聚酰胺的聚酰胺组合物，所述第一聚酰胺是聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6，其特征在于，基于所述组合物中聚酰胺的总量，所述组合物包含 1wt％到 99wt％的所述第一聚酰胺，并且所述组合物进一步包含 1wt％到 99wt％的量的聚酰胺 4,10。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，基于所述组合物中聚酰胺的总量，所述聚酰胺 4,10 的量为至少 5wt％。

3. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，基于所述组合物中聚酰胺的总量，所述聚酰胺 4,10 的量为至少 10wt％。

4. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，基于所述组合物中聚酰胺的总量，所述聚酰胺 4,10 的量为至少 20wt％。

5. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述聚酰胺 4,10 的量为至多 95wt％。

6. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述聚酰胺 4,10 的量为至多 90wt％。

7. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述聚酰胺 4,10 的量为至多 80wt％。

8. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述组合物包含至少 50wt.％的第一聚酰胺。

9. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述组合物包含至多 90wt.％的第一聚酰胺。

10. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述组合物进一步包含第三聚酰胺。

11. 如权利要求 10 所述的聚酰胺组合物，其特征在于，所述第三聚酰胺选自由聚酰胺 6 和聚酰胺 6,6 组成的组。

包含聚酰胺 4,10 的聚酰胺组合物

[0001] 本发明涉及一种包含第一聚酰胺（例如聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6）的聚酰胺组合物。

[0002] 这样的聚酰胺组合物是本领域已知的。这些组合物可能遭受抗燃料渗透性低的困扰。已知存在于这样的组合物中的聚酰胺的抗燃料渗透性可能很低，特别是对含醇（例如乙醇）的燃料。例如，聚酰胺 6 和聚酰胺 6,6 遭受这种低抗性的困扰。非常期望增大这种抗性，因为含醇燃料得到越来越多的应用。

[0003] 因此，本发明的目标是增大这样的聚酰胺组合物的抗燃料渗透性，特别是抗含醇燃料渗透性。

[0004] 业已令人惊讶地通过如下的聚酰胺组合物实现了上述目标，该聚酰胺组合物基于组合物中聚酰胺的总量进一步包含至少 0.01wt％量的聚酰胺 4,10（聚癸二酰丁二胺；也被称为 PA410）作为第二酰胺。

[0005] 业已令人惊讶地发现，组合物的抗燃料渗透性（特别是对含有诸如乙醇的醇类的燃料）可以被增大到比从第一聚酰胺和聚酰胺 4,10 的单独抗燃料渗透性所预期的高很多的程度。

[0006] 本发明的另一个优点是聚酰胺 4,10 出乎意料地显示出与第一聚酰胺可混溶。这通过与单独各聚酰胺的熔点相比组合物的熔点降低及结晶点降低得到例证。

[0007] 根据本发明的组合物包含聚酰胺 4,10。相对于聚酰胺的总量，本发明的组合物中聚酰胺 4,10 的量为至少 0.01wt％。优选地，PA410 的量为至少 1wt％，更优选为至少 5wt％，甚至更优选为至少 10wt％，甚至更优选为至少 15wt.％，甚至更优选为至少 20wt.％。这些值之间的任何百分比均可以，例如 0.5wt％、2wt％、3wt％、4wt％、6wt％、7wt％、8wt％、9wt％、11wt％、12wt％、13wt％、14wt％、16wt％、17wt％、18wt％和 19wt％。除非另外指出，所有百分比都是基于组合物中聚酰胺的总量。聚酰胺 4,10 的量越高，聚酰胺 4,10 对本发明组合物的抗燃料渗透性的有益影响越明显，然而出乎意料地是，在本发明的组合物中即使非常低含量的聚酰胺 4,10 已显示出能显著增大抗燃料渗透性，这通过实施例得到例证。低含量的聚酰胺 4,10（例如相对于聚酰胺的总量，优选至多 20wt％）的好处是在干燥条件以及潮湿条件（即 85％相对湿度）下均保持足够的氧渗透性。

[0008] 优选地，本发明的组合物中聚酰胺 4,10 的量为至多 99wt.％，更优选至多 95wt％，更优选至多 90wt.％，甚至更优选至多 85wt.％，甚至更优选至多 80wt.％，甚至更优选至多 70wt.％，甚至更优选至多 60wt.％，甚至更优选至多 50wt.％。

[0009] 例如可以通过 WO00/09586 中所述的方法得到聚酰胺 4,10。

[0010] 第一聚酰胺可以是除聚酰胺 4,10 之外的任何聚酰胺。根据本发明的聚合物中的合适的第一聚酰胺包括脂肪族聚酰胺、半芳族或芳族聚酰胺。脂肪族聚酰胺的非限制性例子为聚酰胺 -6、聚酰胺 -4,6、聚酰胺 -6,6、聚酰胺 -11、聚酰胺 -12。半芳族聚酰胺的非限制性例子为 MXD6、聚酰胺 -6，I/6，T、聚酰胺 -6,6/6，T。

[0011] 在本发明的一个实施方式中，组合物包含脂肪族聚酰胺作为第一聚酰胺。优选地，组合物包含聚酰胺 6、聚酰胺 6,6 或聚酰胺 4,6 或其组成单体的共聚酰胺作为第一聚酰胺。更优选地，组合物包含聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6，因为这些聚酰胺的抗燃料渗透性（特别是抗

含醇燃料的渗透性）低。

[0012] 优选地，相对于聚酰胺的总量，本发明的组合物中第一聚酰胺的量在 1wt％到至多（包括）99.99wt.％的范围内。优选地，第一聚酰胺的量优选高于 5wt％，更优选高于 10wt％，甚至更优选高于 15wt％，甚至更优选高于 20wt.％，甚至更优选高于 25wt.％，甚至更优选高于 30wt.％。这些值之间的任何百分比均可以，例如 2wt％、3wt％、4wt％、6wt％、7wt％、8wt％、9wt％、11wt％、12wt％、13wt％、14wt％、16wt％、17wt％、18wt％和 19wt％。在一个特别优选的实施方式中，组合物包含至少 50wt.％的第一聚酰胺。

[0013] 优选地，本发明的组合物中第一聚酰胺的量为至多 95wt％，更优选至多 90wt.％，甚至更优选至多 85wt.％，甚至更优选至多 80wt.％。这些值之间的任何百分比均可以，例如 94wt％、93wt％、92wt％、91wt％、89wt％、88wt％、87wt％、86wt％、84wt％、83wt％、82wt％和 81wt％。

[0014] 在本发明一个优选的实施方式中，第一聚酰胺是聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6，其在组合物中存在的量在 10wt.％到至多（包括）90wt.％的范围内，聚酰胺 4,10 的量在 10wt.％到至多（包括）90wt.％的范围内。

[0015] 根据本发明的聚酰胺组合物可以进一步包含第三聚酰胺。第三聚酰胺可以是除第一聚酰胺和聚酰胺 4,10 之外的任何聚酰胺。根据本发明的组合物中合适的第三聚酰胺包括脂肪族聚酰胺、半芳族或芳族聚酰胺。脂肪族聚酰胺的非限制性例子为聚酰胺 -6、聚酰胺 -4,6、聚酰胺 -6,6、聚酰胺 -11、聚酰胺 -12。半芳族聚酰胺的非限制性例子为 MXD6、聚酰胺 -6，I/6，T、聚酰胺 -6,6/6，T。

[0016] 优选地，第三聚酰胺的量优选高于 5wt％，更优选高于 10wt％，甚至更优选高于 15wt％，甚至更优选高于 20wt.％，甚至更优选高于 25wt.％，甚至更优选高于 30wt.％。这些值之间的任何百分比均可以，例如 2wt％、3wt％、4wt％、6wt％、7wt％、8wt％、9wt％、11wt％、12wt％、13wt％、14wt％、16wt％、17wt％、18wt％和 19wt％。本发明的组合物中第三聚酰胺的量优选为至多 90wt％，更优选至多 80wt％，甚至更优选至多 70wt％，甚至更优选至多 60wt％，甚至更优选至多 50wt％。

[0017] 在本发明一个优选的实施方式中，第一聚酰胺是聚酰胺 6，第三聚酰胺是聚酰胺 6,6，它们在组合物中存在的量的均在 10wt.％到至多（包括）90wt.％的范围内，聚酰胺 4,10 的量在 10wt.％到至多（包括）80wt.％的范围内。

[0018] 优选地，相对于组合物中聚酰胺的总量，第一聚酰胺和聚酰胺 4,10 的含量之和为至少 80wt.％，更优选至少 90wt.％，甚至更优选 100wt.％。

[0019] 根据本发明的组合物可以进一步包含常用添加剂。该添加剂的例子为阻燃剂、填料（特别是矿物填料）、脱模剂、润滑剂和抗冲改性剂。通常在汽车应用中，组合物还可以包含玻璃纤维和填料。相对于组合物的总量，组合物中聚酰胺的量通常介于 40wt％和 95wt％之间。填料可以至多 40wt％（相对于组合物的总量）的量存在，优选地其量介于 10wt％和 40wt％之间；玻璃纤维可以至多 50wt％（相对于组合物的总量）的量存在，优选地其量介于 5wt％和 50wt％之间。其他功能性填料可以本领域已知的常用有效量存在。

[0020] 将通过下面的实施例说明本发明。除非另外指出，量是基于组合物中聚酰胺的总量用 wt％表示。

实施例

[0021] 相对溶液粘度（η_{rel}）是根据 ISO307 在 25℃的温度下在 90％的甲酸中测量，不同之处在于聚酰胺的浓度为 0.01g/ml。

[0022] 燃料渗透性：实施例 I-VII 与对比例 A 和 B

[0023] 聚酰胺组合物（实施例 I）如表 1 所规定，将聚酰胺 6（对比例 A）和聚酰胺 4,10（对比例 B）注射成型为圆形板，其尺寸为：直径 60mm，厚 1.0mm。还制备具有不同量的聚酰胺 4,10 的共混物（参见表 1）。燃料渗透速率是根据 ASTM E96BW 通过失重法测量的，其中用 ASTM 燃料 CE10（由 10 体积％的乙醇和 90 体积％的 ASTM 燃料 C（甲苯和异辛烷的 50/50wt％混合物）组成）来代替水。燃料渗透性测试在 40℃下进行。杯子装有 20ml 的燃料 CE10。所测板被安放在杯内腔的上方并且位于两个扁平垫圈之间。垫圈由 Viton（低渗透的氟碳弹性体）制成，并且具有与燃料杯相同尺寸的内腔。用在中间具有与杯内腔匹配的开口的不锈钢盖盖上杯子。固定盖并用螺钉拧紧。垫圈位于杯的两个钢构件之间并且不与燃料接触。其目的是防止燃料从燃料杯中泄露。所测的值记录在表 1 中。

[0024] 表 1

[0025]

实施例编号	第一聚酰胺及其量(wt%)	PA410 的量(wt%)，MW 38 kg/mol	燃料渗透性 [g mm/m^2 天]
对比例 A	PA6 100 η_{rel}=2.2	0	5.93
对比例 B	0	100	1.4
I	PA6 50 η_{rel}=3.6	50	1.6
II	PA6 99 η_{rel}=2.2	1	2.3
III	PA6 98 η_{rel}=2.2	2	2.9
IV	PA6 90 η_{rel}=2.2	10	3.5
V	PA6 80 η_{rel}=2.2	20	3.7
VI	PA6 65 η_{rel}=2.2	35	4.0
VII	PA6 50 η_{rel}=2.2	50	3.6

[0026] 从上表可明显看出，将 50wt.％聚酰胺 4,10 加入 η_{rel} = 3.6 的聚酰胺 6 中很大程度上降低了燃料渗透速率，并且降低程度远大于基于单独组分及其燃料渗透速率所预期的。甚至更出乎意料地是，对于采用相对粘度为 3.6 的聚酰胺 6 的共混物（实施例 I）来说，其燃料渗透性几乎与纯聚酰胺 4,10 一样低。从实施例 II 和 III（其中共混物中分别存在 1wt％和 2wt％的 PA410）可明显看出，即使低含量的 PA410 已显示能降低燃料渗透性。

[0027] 光学透明性：透光率和浊度测试；实施例 VIII-XIX 和对比例 C-F

[0028] 透光率实验在 23℃和 50％的湿度下在 50 微米的浇铸膜上进行。进行无样品的空白测试，在各波长下进入检测器的透射光被设定为 100％。放置样品并重复测试。在各波长下记录的透光率相对于空白测试标准化，因而得到以％计的透光率值。基于聚酰胺的总量，测量 PA6 分别与 1wt％、5wt％、10wt％、25wt％和 50wt％ PA410 混合的共混物（分别为实施例 VIII-XII）。同样，测量 PA66 与 PA410 的共混物（实施例 XIII）。作为比较，分别测量 PA6 与 1wt％和 10wt％ PA610 的两个共混物（对比例 C 和 D）。

[0029] 还根据 ASTM 标准 D 1003-00，过程 B 进行浊度测试。在 780nm 到 380nm 的光谱范围内得到样品的四个透射光谱。如表 2 所示，四次测试中的每一个都需要不同构型的积分

球。

[0030] 表 2 :确定浊度的测试概述

[0031]

测试	样品是否在适当的位置	反射标准参考是否在适当的位置	所代表的分量
T1	否	是	入射光
T2	是	是	通过样品透射的所有光
T3	否	否	通过仪器散射的光
T4	是	否	通过仪器和样品散射的光

[0032] 然后按下式计算浊度百分比 :

[0033] 浊度 = [(T4/T2)-(T3/T1)]×100%

[0034] 基于聚酰胺的总量,将 PA6 分别与 1wt%、5wt%、10wt%、25wt%和 50wt% PA410 混合的共混物 (分别为实施例 XIV 至 XVIII) 浇铸成 50 微米的膜,在该 50 微米的膜上测定浊度。同样,测量 PA66 与 PA410 的共混物 (实施例 XIX)。作为比较,测量 PA6 分别与 1wt% 和 10wt% PA610 混合的两个共混物 (对比例 E 和 F)。

[0035] 结果 :

[0036] 实施例 VIII-XII 显示小于 0.2%的相对于纯 PA6 膜和纯 PA410 膜的透射率差异。在可见光的波长下,所有实施例的透光率为至少 91%。对于含有聚酰胺 6,6 和聚酰胺 4,10 的共混物 (即,实施例 XIII) 的膜来说,观察到类似的效果。观察到 PA6 和 PA410 的共混物 (实施例 XIV-XVIII) 相对于纯 PA6 膜和纯 PA410 膜的浊度差异小于 0.6%。此外,所有实施例在 350-1150nm 的波长下观察到的浊度均小于 1%,显示出组合物的光学均匀性高。对于实施例 XIX(即,含有聚酰胺 6,6 和聚酰胺 4,10 的组合物) 来说,观察到类似的结果。这些结果明显表明,利用根据本发明的聚酰胺组合物,可以得到具有良好光学透明性的膜,并且增大 PA410 的量之后,光学透明性保持良好。

[0037] 同样,非常令人惊讶的是,尽管聚酰胺 6 和聚酰胺 4,10 的折射率存在预期的差异,但实施例 I 的注射成型板的光学透明性与纯聚酰胺 4,10(对比例 B) 的板的光学透明性非常相似。观察结果证明,不存在比光波长 (几百纳米) 大的相分离状态,因而表明 PA6 和 PA410 的共混物不是处于反混合状态 (demixed state),相反地,PA6 和 PA410 是可混溶的。由于产生的相分离域大于光的波长这一事实,相分离通常导致板变混浊或变白。

[0038] PA610 和 PA6 的共混物的对比测试表明,增大共混物中 PA6,10 的量之后,透光率明显降低 (对比例 C 和 D),并且浊度增大 (对比例 E 和 F)。这表明含有聚酰胺 6,10 的共混物较之本发明的组合物不那么有利。

[0039] 透氧性 :实施例 XX-XXV

[0040] 透氧性测试也是在含有聚酰胺 6 和分别 1wt%、5wt% 以及 10wt% 聚酰胺 4,10 的组合物的 50 微米的膜 (实施例 XX-XXII) 上进行。令人惊讶地,这些共混物在干燥条件下的透氧性与 100wt% PA6 膜相比,能充分地保持。在潮湿条件 (85% 的相对湿度) 下,含有聚酰胺和分别 1wt%、5wt% 以及 10wt% 聚酰胺 4,10 的共混物 (实施例 XXIII-XXV) 的透氧性甚至出现降低。

[0041] PA6 和 PA410(50/50wt%) 可混溶的事实并非所预期的,因为这与现有技术中的教

导相矛盾。针对脂肪族聚酰胺的共混物的混溶性的普遍接受观点是基于 T.S.Ellis 的研究（例如 e.g.Polymer 1992,33,1469），他实验性地研究混溶性并用“共聚物排斥理论”(G. ten Brinke,F.E.Karasz,W.J.MacKnight Macromolecules 1983,16,1827) 进行理论分析。根据这些教导，能量相互作用参数（χ）决定混溶行为。负的 χ 参数反映出二元共混物中两个不同聚合物片段之间的吸引相互作用（导致基于这些有利相互作用的混溶）。正的 χ 参数反映出指示反混合状态的排斥相互作用。T.S.Ellis 描述了例如共混物 PA6/PA46，并基于这种具体共混物的正的 χ 值得出结论，该共混物处于反混合状态（这通过实验信息被进一步证实）。根据 T.S.Ellis 的教导，基于预测的正的 χ 值，同样预计共混物 PA6/PA410 为反混合的共混物。然而令人惊讶地，实验信息表明共混物不是处于反混合状态。PA6 和 PA410 是可混溶的一部分实验证据是基于如上所述的注射成型板的光学透明性。相同的讨论适用于聚酰胺 6,6 和聚酰胺 4,10。

[0042] PA6 和 PA410 是可混溶的另一部分实验证据是基于对共混物的熔融和结晶行为的研究。测试冷却和加热时 PA6/PA410 共混物的热谱图，同时参考纯的材料 PA6 和 PA410。业已观察到，与纯 PA410 材料相比，共混物中 PA410 的结晶和熔融温度均移向较低温度。观察到，相对于纯的 PA410，共混物中 PA410 的结晶温度向下移动 10℃，熔融温度向下移动 4℃。这清楚地表明共混物的混溶性。从 P.J.Flory(P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press) 中已知，可混溶的共混物中单独组分的结晶行为与纯组分的结晶行为相比有所变化。对于可混溶的共混物来说，观察到熔点降低，即熔点向较低的温度移动。对于反混合的共混物来说，单独组分的熔点没有明显变化，因为共混物中分离的相主要存在纯的聚合物。