



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102112527 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200980129973. 2

(22) 申请日 2009. 07. 30

(30) 优先权数据

61/137, 345 2008. 07. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/052212 2009. 07. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02010/014785 EN 2010. 02. 04

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·J·帕尔默 T·科巴亚斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李连涛

(51) Int. Cl.

C08G 69/26(2006. 01)

C08G 69/36(2006. 01)

C08K 5/053(2006. 01)

C08L 77/00(2006. 01)

C08K 5/00(2006. 01)

C08K 5/18(2006. 01)

C08K 5/06(2006. 01)

C08K 5/103(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1802416 A, 2006. 07. 12,

US 2002151625 A1, 2002. 10. 17,

CN 1802416 A, 2006. 07. 12,

US 2002151625 A1, 2002. 10. 17,

审查员 杨欣

权利要求书5页 说明书21页

(54) 发明名称

包含共稳定剂的耐热热塑性制品

(57) 摘要

本发明公开了一种包括聚酰胺组合物的模塑或挤塑的热塑性制品,所述聚酰胺组合物包含:

(a) 具有熔点和/或玻璃化转变的聚酰胺树脂;

(b) 0.1至10重量%的一种或多种多元醇;(c) 0.1

至3重量%的一种或多种共稳定剂;(d) 10至60

重量%的一种或多种增强剂;以及(e) 0至50重

量%的包含活性官能团和/或羧酸的金属盐的聚

合物增韧剂;其中由所述聚酰胺组合物制备的

4mm 测试棒在空气气氛中暴露于170℃的测试温

度500小时的测试时间后,和/或在空气气氛中

暴露于210℃的测试温度500小时的测试时间后,

与具有相同组成和形状的未经暴露的对照物的拉

伸强度相比,具有至少50%的平均拉伸强度保持

率。

1. 包含聚酰胺组合物的模塑或挤塑的热塑性制品,所述聚酰胺组合物包含:

(a) 具有熔点和 / 或玻璃化转变的聚酰胺树脂;

(b) 0.1 至 10 重量%的一种或多种多元醇,所述多元醇具有多于两个的羟基并具有小于 2000 的数均分子量 (M_n);其中所述多元醇选自包含多于两个羟基的脂族羟基化合物、包含多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、包含多于两个羟基的脂环族化合物以及糖类;

(c) 0.1 至 3 重量%的一种或多种共稳定剂,根据热重量分析 (TGA) 测定,如果所述聚酰胺树脂的所述熔点存在,则所述共稳定剂的 10% 重量损失温度比所述聚酰胺树脂的所述熔点低超过 30°C,或者如果所述聚酰胺树脂的所述熔点不存在,则所述共稳定剂的 10% 重量损失温度为至少 250°C;所述共稳定剂选自仲芳胺和受阻胺光稳定剂 (HALS)、以及它们的混合物;

(d) 10 至 60 重量%的一种或多种增强剂;和

(e) 0 至 50 重量%的包含活性官能团和 / 或羧酸的金属盐的聚合物增韧剂;

其中所有的重量百分比均基于所述聚酰胺组合物的总重量计;并且

其中由所述聚酰胺组合物制备的 4mm 测试棒,在空气气氛中暴露于 170°C 的测试温度 500 小时的测试时间后,按照 ISO527-2/1A 进行测试,与具有相同组成和形状的未经暴露的对照物的拉伸强度相比,具有至少 50% 的平均拉伸强度保持率。

2. 权利要求 1 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中在此所述聚酰胺树脂包含一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺独立地选自:

第 (I) 组聚酰胺,其具有小于 210°C 的所述熔点,并包括选自下列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) 和聚(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) ;

第(II)组聚酰胺,其具有至少 210°C 的所述熔点,并包括选自下列的脂族聚酰胺: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)、聚(十六烷二酰己二胺) (PA616) 和聚(己二酰丁二胺/己二酰 2-甲基戊二胺) (PA46/D6) ;

第(III)组聚酰胺,其具有至少 210°C 的所述熔点并包含:

(aa) 20 至 35 摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

i. 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 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,所述脂族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

ii. 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;

iii. 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;

第(IV)组聚酰胺,其包含:

(cc) 50 至 95 摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 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,所述脂族重复单元源自选自

下列中的一者或多者的单体:

(ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;

(iii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;

第(V)组聚酰胺,其具有至少 260°C 的所述熔点并包含:

(ee) 大于 95 摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的脂族二胺;

(ff) 小于 5 摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;

(iii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;以及第(VI)组聚酰胺,其不具有熔点并选自聚(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)。

3. 权利要求 2 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂包含两种或更多种聚酰胺的共混物,所述聚酰胺选自:第(I)组和第(II)组聚酰胺、第(I)组和第(III)组聚酰胺、第(I)组和第(VI)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、第 (II) 组和第 (VI) 组聚酰胺、第 (III) 组和第 (VI) 组聚酰胺、以及第 (IV) 组和第 (V) 组聚酰胺。

4. 权利要求 3 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂包含第 (II) 组和第 (V) 组聚酰胺的共混物。

5. 权利要求 3 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂包含第 (II) 组和第 (III) 组聚酰胺的共混物。

6. 权利要求 3 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂包含第 (III) 组和第 (VI) 组聚酰胺的共混物。

7. 权利要求 1 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述多元醇选自季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、双-三羟甲基丙烷、D-甘露糖醇、D-山梨醇和木糖醇。

8. 权利要求 1 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述一种或多种共稳定剂为一种或多种仲芳胺。

9. 权利要求 1 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述一种或多种增强剂选自碳酸钙、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、硅灰石、焙烧粘土、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。

10. 权利要求 1 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中根据原子吸收光谱法测得,所述聚酰胺组合物包含小于 25ppm 的铜。

11. 权利要求 1 的模塑或挤塑的热塑性制品,所述模塑或挤塑的热塑性制品选自:增压空气冷却器、汽缸盖罩、油底壳、发动机冷却系统、恒温器和加热器外壳、冷却剂泵、消声器、触媒转换器的外壳、进气歧管、以及正时链带前盖。

12. 一种包含聚酰胺组合物的模塑或挤塑的热塑性制品,所述聚酰胺组合物包含:

(a) 具有熔点和 / 或玻璃化转变的聚酰胺树脂;

(b) 0.1 至 10 重量%的一种或多种多元醇,所述多元醇具有多于两个的羟基并具有小于 2000 的数均分子量 (M_n);其中所述多元醇选自包含多于两个羟基的脂族羟基化合物、包含多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、包含多于两个羟基的脂环族化合物以及糖类;

(c) 0.1 至 3 重量%的一种或多种共稳定剂,根据热重量分析测定,如果所述聚酰胺树脂的所述熔点存在,则所述共稳定剂的 10% 重量损失温度比所述聚酰胺树脂的所述熔点低超过 30°C,或者如果所述聚酰胺树脂的所述熔点不存在,则所述共稳定剂的 10% 重量损失温度为至少 250°C;所述共稳定剂选自仲芳胺和受阻胺光稳定剂、以及它们的混合物;

(d) 10 至 60 重量%的一种或多种增强剂;以及

(e) 0 至 50 重量%的聚合物增韧剂,所述聚合物增韧剂包含活性官能团和 / 或羧酸的金属盐;

其中所有的重量百分比均基于所述聚酰胺组合物的总重量计;并且

其中由所述聚酰胺组合物制备的 4mm 模制测试棒在空气气氛中暴露于 210°C 的测试温度 500 小时的测试时间后,按照 ISO527-2/1A 进行测试,与具有相同组成和形状的未经暴露的对照物的拉伸强度相比,具有至少 50% 的平均拉伸强度保持率。

13. 权利要求 12 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂包含一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺独立地选自:

第 (II) 组聚酰胺,其具有至少 210°C 的所述熔点,并包括选自下列的脂族聚酰胺: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)、聚(十六烷二酰己二胺)(PA616)和聚(己二酰丁二胺/己二酰 2-甲基戊二胺)(PA46/D6);

第 (III) 组聚酰胺,其具有至少 210°C 的所述熔点并包含:

(aa) 20 至 35 摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 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,所述脂族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;
和

(ii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;和

第 (IV) 组聚酰胺,其包含:

(cc) 50 至 95 摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 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,所述脂族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;
和

(iii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

第 (V) 组聚酰胺,其具有至少 260°C 的所述熔点并包含:

(ee) 大于 95 摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的脂族二胺;和

(ff) 小于 5 摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元源自选自下列中的一者或多者的单体:

(ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;
和

(iii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;以及

第 (VI) 组聚酰胺,其不具有熔点并选自聚(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)。

14. 权利要求 12 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述一种或多种共稳定剂为一种或多种仲芳胺。

15. 权利要求 13 的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂包含两种或更多种

聚酰胺的共混物,所述聚酰胺选自: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、第(II)组和第(VI)组聚酰胺、第(III)组和第(VI)组聚酰胺、以及第(IV)组和第(V)组聚酰胺。

包含共稳定剂的耐热热塑性制品

发明领域

[0001] 本发明涉及模制和挤出的热塑性制品领域,这些热塑性制品具有改善的长期高温老化特性。

[0002] 发明背景

[0003] 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,目前普遍需要耐高温结构,这是因为汽车发动机罩区域内的温度通常达到 150℃ 以上,甚至达到 200℃ 以上。塑性部件 (如机动车机罩下方应用的或电气 / 电子器件应用的塑性部件) 长时间暴露于此类高温下时,由于聚合物发生热氧化,故其机械特性通常会降低。这种现象称为热老化。

[0004] 在试图改善热老化性能的过程中,常规的做法是向热塑性聚酰胺树脂中添加热稳定剂 (也称为抗氧化剂)。此类热稳定剂的实例包括受阻酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂和基于磷的抗氧化剂。对于聚酰胺组合物,通常使用三类热稳定剂让暴露于高温中的组合物得以保持其机械特性。一类是先前提到的任选地结合基于磷的增效剂的酚类抗氧化剂,第二类是任选地结合基于磷的增效剂的芳香胺,第三类是铜盐和衍生物。已知的是,使用酚类抗氧化剂可提高热塑性组合物在最高达 120℃ 的老化温度下的机械 / 物理特性。

[0005] 美国专利 5,965,652 公开了包含原位形成的胶态铜的热稳定聚酰胺模制组合物。然而,公开的组合物在不高于 140℃ 的热老化温度下才能保持抗冲击强度。

[0006] GB 专利 839,067 公开了包含铜盐和强有机碱的卤化物的聚酰胺组合物。然而,公开的组合物在不高于 170℃ 的热老化温度下才能表现出改善的热弯曲稳定性。

[0007] 现有的技术不仅对长期耐热老化性能的改善效果不明显,而且改善的热老化性能无法满足要求更高的、涉及暴露于更高温度的应用,例如机动车机罩下方的应用和电气 / 电子器件中的应用。

[0008] US 2006/0155034 和 US 2008/0146718 专利公布公开了包含金属粉末 (用作热稳定剂) 和纤维增强剂的聚酰胺组合物。公开的组合物在 215℃ 的长期热老化温度下表现出改良的机械特性 (例如拉伸强度和断裂伸长率)。然而,此类金属粉末不但昂贵,而且还因为易于自燃而高度不稳定。

[0009] EP 1041109 公开了包含聚酰胺树脂、熔点为 150 至 280℃ 的多元醇的聚酰胺组合物,其具有良好的流动性和机械强度,可用于注塑焊接工艺。

[0010] 遗憾的是,使用现有技术制得的基于聚酰胺或聚酯组合物的模制品要么在长期暴露于高温后其机械特性出现不能接受的劣化,要么因为使用高成本的热稳定剂而变得非常昂贵。

[0011] 一直以来,人们需要的是适于制造制品并且在长时间暴露于高温后仍具备良好机械特性的低成本聚酰胺组合物。

[0012] 发明概述

[0013] 本文公开并受权利要求书保护的是包含聚酰胺组合物的模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺组合物包含:

- [0014] (a) 具有熔点和 / 或玻璃化转变的聚酰胺树脂 ;
- [0015] (b) 0.1 至 10 重量 % 的一种或多种多元醇, 其具有两个以上的羟基并具有小于 2000 的数均分子量 (M_n) ;
- [0016] (c) 0.1 至 3 重量 % 的一种或多种共稳定剂, 根据热重量分析测定, 这些共稳定剂的 10% 重量损失温度为 : 比所述聚酰胺树脂的所述熔点 (如果所述熔点存在) 低 30℃ 以上, 或者至少 250℃ (如果所述熔点不存在); 这些共稳定剂选自仲芳胺和受阻胺光稳定剂、以及它们的混合物 ;
- [0017] (d) 10 至 60 重量 % 的一种或多种增强剂 ; 和
- [0018] (e) 0 至 50 重量 % 的包含活性官能团和 / 或羧酸的金属盐的聚合物增韧剂 ;
- [0019] 其中所有的重量百分比均基于聚酰胺组合物的总重量计 ; 并且其中由所述聚酰胺组合物制备的 4mm 测试棒, 在空气气氛中暴露于 170℃ 的测试温度 500 小时的测试时间后, 按照 ISO 527-2/1A 进行测试, 与具有相同组成和形状的未经暴露的对照物的拉伸强度相比, 具有至少 50% 的平均拉伸强度保持率。
- [0020] 本文还公开了如上文所公开的模塑或挤塑的热塑性制品, 其中由所述聚酰胺组合物模制的 4mm 测试棒, 在空气气氛中暴露于 210℃ 的测试温度 500 小时的测试时间后, 按照 ISO 527-2/1A 进行测试, 与具有相同组成和形状的未经暴露的对照物的拉伸强度相比, 具有至少 50% 的平均拉伸强度保持率。
- [0021] 发明详述
- [0022] 就本发明而言, 除非另外指明, 否则“高温”是指等于或高于 170℃ 的温度、优选地等于或高于 210℃、并最优选地等于或高于 230℃。
- [0023] 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、优选地等于或长于 1000 小时的暴露时间。
- [0024] 如本文所用, 适用于本文所公开的聚酰胺组合物或由该组合物制成的制品的术语“高热稳定性”是指由聚酰胺组合物组成的 4mm 厚模制测试棒在空气气氛中暴露于 170℃ 的测试温度 (热空气箱老化 (AOA) 条件) 至少 500 小时的测试时间后, 按照 ISO 527-2/1A 方法进行测试测得的物理特性 (例如拉伸强度) 保持率。将测试棒的物理特性与具有和其相同的组成和形状的未暴露对照物进行对比, 结果用“保持率 %”形式表示。在另一个优选实施方案中, 测试温度为 210℃, 测试时间为 500 小时, 暴露的测试棒具有至少 70% 的拉伸强度保持率。本文中的“高热稳定性”是指所述模制测试棒在暴露于 170℃ 的测试温度至少 500 小时的测试时间后, 其拉伸强度保持率平均等于或大于 50%。在给定暴露温度下经给定测试时间后显示较高物理特性保持率的组合物具备更佳的热稳定性。
- [0025] 术语“170℃下”和“210℃下”是指与测试棒直接接触的环境的标称温度 ; 应当理解, 实际温度可在标称测试温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 的范围内变化。
- [0026] 术语“(甲基)丙烯酸酯”旨在包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。
- [0027] 用于本发明中的聚酰胺树脂具有熔点和 / 或玻璃化转变。本文中的熔点和玻璃化转变温度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点。
- [0028] 聚酰胺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,

和 / 或一种或多种环状内酰胺的开环聚合反应产物的缩合产物。合适的环状内酰胺为己内酰胺和月桂内酰胺。聚酰胺可以是全脂族的或半芳族的。

[0029] 在本发明的树脂组合物中使用的全脂族聚酰胺由脂族和脂环族单体（例如二胺、二元羧酸、内酰胺、氨基酸、以及它们的反应等同物）形成。合适的氨基酸为 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以及两种或更多种全脂族聚酰胺的共混物的共聚物。可以使用直链、支链和环状的单体。

[0030] 全脂族聚酰胺中包含的羧酸单体包括但不限于脂族羧酸，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) 和十五烷二酸 (C15)。二胺可以选自具有四个或更多个碳原子的二胺，包括但不限于四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,8- 辛二胺、癸二胺、十二烷二胺、2- 甲基戊二胺、2- 乙基四亚甲基二胺、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。

[0031] 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以是对苯二甲酸或对苯二甲酸与一种或多种其他羧酸（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以与一种或多种脂族二元羧酸混合，如上文所公开。作为另外一种选择，可以用芳族二胺（例如间苯二甲基二胺 (MXD)）形成半芳族聚酰胺，这样的实例为 MXD6，它是包含 MXD 和己二酸的均聚物。

[0032] 本文所公开的优选的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其进行标识。对于本文所公开的共聚物，重复单元基于它们在共聚物中的摩尔 % 从高到低的顺序列出。以下列表例示了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：

[0033]	HMD	六亚甲基二胺（或 6，与二酸联合使用时）
[0034]	T	对苯二甲酸
[0035]	AA	己二酸
[0036]	DMD	癸二酸
[0037]	6	ε - 己内酰胺
[0038]	DDA	癸二酸
[0039]	DDDA	十二烷二酸
[0040]	I	间苯二甲酸
[0041]	MXD	间苯二甲基二胺
[0042]	TMD	1,4- 四亚甲基二胺
[0043]	4T	由 TMD 和 T 形成的聚合物重复单元
[0044]	6T	由 HMD 和 T 形成的聚合物重复单元
[0045]	DT	由 2-MPMD 和 T 形成的聚合物重复单元
[0046]	MXD6	由 MXD 和 AA 形成的聚合物重复单元
[0047]	66	由 HMD 和 AA 形成的聚合物重复单元

[0048]	10T	由 DMD 和 T 形成的聚合物重复单元
[0049]	410	由 TMD 和 DDA 形成的聚合物重复单元
[0050]	510	由 1,5- 戊二胺和 DDA 形成的聚合物重复单元
[0051]	610	由 HMD 和 DDA 形成的聚合物重复单元
[0052]	612	由 HMD 和 DDDA 形成的聚合物重复单元
[0053]	6	由 ϵ - 己内酰胺形成的聚合物重复单元
[0054]	11	由 11- 氨基十一烷酸形成的聚合物重复单元
[0055]	12	由 12- 氨基十二烷酸形成的聚合物重复单元

[0056] 注意,在本领域中,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。此外,当“6”与二酸(例如 T)联合使用时,例如 6T,“6”是指 HMD。在包含二胺和二酸的重复单元中,首先指定的是二胺。此外,当“6”与二胺联合使用时,例如 66,第一个“6”是指二胺 HMD,第二个“6”是指己二酸。同样地,源自其他氨基酸或内酰胺的重复单元被指定为代表碳原子数量的单一数字。

[0057] 在一个实施方案中,聚酰胺组合物包含一种或多种聚酰胺,这些聚酰胺选自下列各组:第(I)组聚酰胺,其具有小于 210°C 的所述熔点,并包括选自下列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)和聚(十二烷二酰十二碳二胺/对苯二甲酰十二碳二胺)(PA1212/12T);第(II)组聚酰胺,其具有至少 210°C 的所述熔点,并包括选自下列的脂族聚酰胺: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)、聚(十六烷二酰己二胺) (PA616) 和聚(己二酰丁二胺/己二酰 2-甲基戊二胺) (PA46/D6) ;

[0058] 第(III)组聚酰胺,其具有至少 210°C 的所述熔点并包含:

[0059] (aa) 约 20 至约 35 摩尔%的半芳族重复单元,其源自选自下列中的一者或多者的单体:

[0060] (i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 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,其源自选自下列中的一者或多者的单体:

[0062] (ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;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,其包含

[0065] (cc) 约 50 至约 95 摩尔%的半芳族重复单元,其源自选自下列中的一者或多者的单体:

[0066] (i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 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,其源自选自下列中的一者或多者的单体:

[0068] (ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;和

[0069] (iii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;

[0070] 第(V)组聚酰胺,其具有至少 260°C 的所述熔点并包含:

[0071] (ee) 大于 95 摩尔%的半芳族重复单元,其源自选自下列中的一者或多者的单体:

[0072] (i) 具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的脂族二胺;和

[0073] (ff) 小于 5 摩尔%的脂族重复单元,其源自选自下列中的一者或多者的单体:

[0074] (ii) 具有 6 至 20 个碳原子的脂族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的所述脂族二胺;

[0075] (iii) 具有 4 至 20 个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;以及

[0076] 第(VI)组聚酰胺,其不具有熔点并选自聚(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)。

[0077] 第(I)组聚酰胺可以具有半芳族重复单元,其含量应使得熔点小于 210°C,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源自选自下列中的一者或多者的单体的那些重复单元:具有 8 至 20 个碳原子的芳族二元羧酸和具有 4 至 20 个碳原子的脂族二胺。

[0078] 另一个实施方案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,该组的聚酰胺选自: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 PA66/6T。

[0079] 另一个实施方案为模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(V)组聚酰胺,该组的聚酰胺选自: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。

[0080] 另一个实施方案为模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(V)组聚酰胺,该组的聚酰胺选自: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/对苯二甲酰癸二胺)(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。

[0081] 在各种实施方案中,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、第(V)组聚酰胺或第(VI)组聚酰胺。

[0082] 聚酰胺也可以是两种或更多种聚酰胺的共混物。优选的共混物包括选自下列的那些:第(I)组和第(II)组聚酰胺、第(I)组和第(III)组聚酰胺、第(I)组和第(VI)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、第(II)组和第(VI)组聚酰胺、第(III)组和第(VI)组聚酰胺、以及第(IV)组和第(V)组聚酰胺。

[0083] 优选的共混物包括第(II)组和第(V)组聚酰胺的共混物,具体优选的共混物包括聚(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)的共混物。

[0084] 另一种优选的共混物包括第(II)组和第(III)组聚酰胺的共混物,具体优选的共混物包括聚(ϵ -己内酰胺)(PA6)和聚(己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)(PA66/6T)的共混物。

[0085] 另一个实施方案为模塑或挤塑的热塑性制品,其包含上文所公开的热塑性聚酰胺组合物,其中由所述聚酰胺组合物制备的4mm测试棒在空气气氛中暴露于210℃的测试温度500小时的测试时间后,按照ISO 527-2/1A进行测试,与具有相同组成和形状的未经暴露的对照物的拉伸强度相比,具有至少50%的平均拉伸强度保持率。将符合这些测试要求的热塑性聚酰胺组合物称为“符合AOA 210℃/500小时测试要求”的热塑性聚酰胺组合物。

[0086] 满足AOA 210℃/500小时测试要求的热塑性聚酰胺组合物包含一种或多种聚酰胺树脂,其中所述聚酰胺树脂包含一种或多种独立地选自以上公开的第(II)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)组聚酰胺的聚酰胺。

[0087] 在各种实施方案中,满足AOA 210℃/500小时测试要求的热塑性聚酰胺组合物分别为第(II)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。

[0088] 另一个优选实施方案为模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(IV)组聚酰胺,并且其中所述测试温度为至少210℃,测试时间为至少500小时,并且所述拉伸强度保持率为至少70%、更优选地为至少80%和90%。

[0089] 另一个优选实施方案为模塑或挤塑的热塑性制品,其中所述聚酰胺树脂选自第(V)组聚酰胺,并且其中所述测试温度为至少230℃,测试时间为至少500小时,所述拉伸强度保持率为至少60%、更优选地为至少70%、80%和90%。

[0090] 模塑或挤塑的热塑性制品包含0.25至15重量%的一种或多种多元醇,这些多元醇具有多于两个的羟基并具有小于2000的数均分子量(M_n),其中数均分子量是在用凝胶渗透色谱法(GPC)分析聚合材料的过程中测得的。

[0091] 多元醇可以选自包含多于两个羟基的脂族羟基化合物、包含多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、包含多于两个羟基的脂环族化合物、芳族多元醇以及糖类。

[0092] 多元醇中的脂肪链不仅可以包含碳原子,还可以包含一个或多个选自(例如)氮、氧和硫原子的杂原子。存在于多元醇中的脂环族环可以为单环、或为二环或多环环系的一部分,并可以为碳环或杂环。存在于多元醇中的杂环可以为单环、或为二环或多环环系的一部分,并可以包含一个或多个选自(例如)氮、氧和硫原子的杂原子。上述一种或多种多元

醇可以包含一个或多个取代基,例如醚、羧酸、羧酸酰胺或羧酸酯基团。

[0093] 包含多于两个羟基的多元醇的实例包括但不限于三醇,例如甘油、三羟甲基丙烷、2,3-二(2'-羟基乙基)-1-环己醇、1,2,6-己三醇、1,1,1-三(羟基甲基)乙烷、3-(2'-羟基乙氧基)-1,2-丙二醇、3-(2'-羟基丙氧基)-1,2-丙二醇、2-(2'-羟基乙氧基)-1,2-己二醇、6-(2'-羟基丙氧基)-1,2-己二醇、1,1,1-三[(2'-羟基乙氧基)-甲基]-乙烷、1,1,1-三[(2'-羟基丙氧基)-甲基]-丙烷、1,1,1-三(4'-羟基苯基)-乙烷、1,1,1-三(羟基苯基)-丙烷、1,1,3-三(二羟基-3-甲基苯基)-丙烷、1,1,4-三(二羟基苯基)-丁烷、1,1,5-三(羟基苯基)-3-甲基戊烷、双-三羟甲基丙烷、乙氧基化三羟甲基丙烷、或丙氧基化三羟甲基丙烷;多元醇,例如季戊四醇、二季戊四醇和三季戊四醇;以及糖类,例如环糊精、D-甘露糖、葡萄糖、半乳糖、蔗糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、D-甘露糖醇、D-山梨醇、D-或L-阿拉伯糖醇、木糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇、蒜糖醇、阿卓糖醇、山梨糖醇、赤藓糖醇、苏糖醇和D-古洛糖酸- γ -内酯;等等。

[0094] 优选的多元醇包括具有一对连接到相应碳原子上的羟基的那些多元醇,其中这些碳原子彼此间隔至少一个原子。特别优选的多元醇为具有一对连接到相应碳原子上的羟基的那些多元醇,其中这些碳原子彼此间隔一个碳原子。

[0095] 热塑性组合物中所使用的多元醇优选地为季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、双-三羟甲基丙烷、D-甘露糖醇、D-山梨醇和木糖醇。所使用的多元醇更优选地为二季戊四醇和/或三季戊四醇。最优选的多元醇为二季戊四醇。

[0096] 在各种实施方案中,热塑性组合物中所述多元醇的含量为0.25至15重量%、优选地为0.25至8重量%、并且更优选地为0.25至5和1至4重量%。

[0097] 聚酰胺组合物包含0.1至3重量%的一种或多种共稳定剂,根据热重量分析(TGA)测定,这些共稳定剂的10%重量损失温度为:比聚酰胺树脂的熔点(如果熔点存在)低30°C以上、或至少250°C(如果所述熔点不存在),这些共稳定剂选自仲芳胺和受阻胺光稳定剂(HALS)、以及它们的混合物。就本发明而言,TGA重量损失是根据ASTM D 3850-94、采用10°C/分钟的升温速率以及0.8毫升/秒适当流量的吹扫气流测得的。共稳定剂具有的10%重量损失温度优选地为至少270°C,更优选地为至少290°C、320°C和340°C,并最优选地为至少350°C,这些10%重量损失温度是通过TGA测得的。按聚酰胺组合物的总重量计,上述一种或多种共稳定剂的含量优选地为由或约为0.1至为或约为1重量%、或更优选地为由或约为0.1至为或约为0.7重量%。

[0098] 用于本发明的仲芳胺为具有低挥发性的高分子量有机化合物。该高分子量有机化合物优选地选自还具有以下特征的仲芳胺:分子量为至少260g/mol、并优选地为至少350g/mol,并且通过热重量分析(TGA)测得的10%重量损失温度为至少290°C、优选地为至少300°C、320°C、340°C,并最优选地为至少350°C。

[0099] 所谓仲芳胺,是指包含两个化学键合至氮原子的碳基的胺类化合物,其中至少一个碳基为芳基、优选地是两个碳基均为芳基。优选地,芳基中的至少一者(例如苯基、萘基或杂芳基)被至少一个优选地包含1至约20个碳原子的取代基所取代。

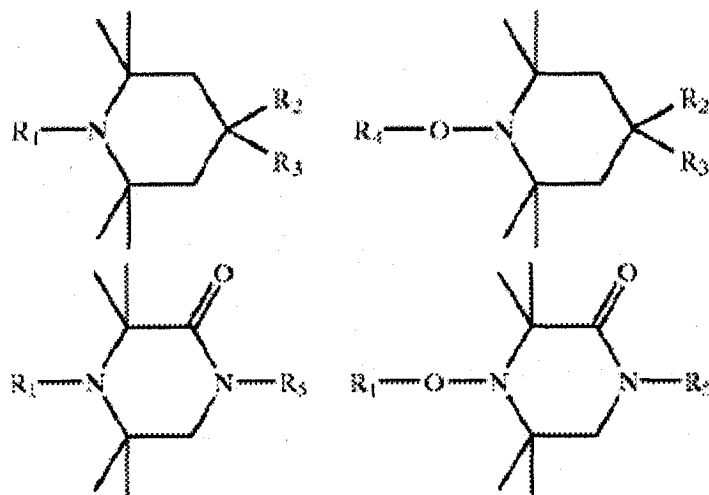
[0100] 合适的仲芳胺的实例包括以Naugard 445从Uniroyal Chemical Company(Middlebury, Conn.)商购获得的4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺;以Aminox从Uniroyal Chemical Company商购获得的二苯胺与丙酮反应所得的仲芳胺缩合

产物;和以 Naugard SA 获得的对-(对甲苯磺酰氨基)二苯胺,也得自 Uniroyal Chemical Company。其他合适的仲芳胺包括得自 ICI Rubber Chemicals(Calcutta, India) 的 N, N' - 二(2-萘基)对苯二胺。其他合适的仲芳胺包括 4,4'-双(α, α'-叔辛基)二苯胺、4,4'-双(α-甲基二苯甲基)二苯胺和得自 EP 0509282 B1 的其他仲芳胺。

[0101] 受阻胺光稳定剂 (HALS) 可以为一种或多种受阻胺型光稳定剂 (HALS)。

[0102] HALS 是具有以下通式的化合物以及它们的组合:

[0103]



[0104] 在这些通式中, R_1 至 R_5 (包括 R_5) 为独立的取代基。合适的取代基的实例为氢、醚基、酯基、氨基、酰胺基、烷基、烯基、炔基、芳烷基、环烷基和芳基, 其中这些取代基继而可包含官能团; 这些官能团的实例是醇、酮、酸酐、亚胺、硅氧烷、醚、羧基、醛、酯、酰胺、酰亚胺、胺、腈、醚、尿烷以及它们的任何组合。受阻胺光稳定剂也可形成聚合物或低聚物的一部分。

[0105] 优选地, HALS 为源自取代的哌啶化合物的化合物, 具体地为源自烷基取代的哌啶基、哌啶基或哌嗪酮化合物和取代的烷氧基哌啶基化合物的任何化合物。此类化合物的实例为: 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮; 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇; 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)丁基丙二酸酯; 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Tinuvin® 770, MW 481); N-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和琥珀酸的低聚物 (Tinuvin® 622); 氰尿酸和 N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺的低聚物; 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯; 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Tinuvin® 123); 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Tinuvin® 765); Tinuvin® 144; Tinuvin® XT850; 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-己烷-1,6-二胺 (Chimasorb® T5); N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺; 2,2'-[(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)亚氨基]-双乙醇; 聚((6-吗啉-S-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基六亚甲基-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基) (Cyasorb® UV 3346); 5-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-环十一烷基噁唑 (Hostavin® N20); 1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3',5,5'-四甲基-哌嗪酮); 8-乙酰基-3-dotheacyl-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺(4,5)癸烷-2,4-二酮; 聚甲基丙基-3-氧-[4(2,2,6,6-四甲基)-哌啶基]硅氧烷 (Uvasil® 299); 1,2,3,4-丁烷四甲酸-1,2,3-三(1,2,2,6,6-五

甲基-4-哌啶基)-4-十三烷基酯; α -甲基苯乙烯-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)马来酰亚胺和N-硬脂基马来酰亚胺的共聚物; 1,2,4-丁烷四羧酸与 $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯的聚合物(Mark® LA63); 2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇、 $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-与1,2,3,4-丁烷四羧酸、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯的聚合物(Mark® LA68); D-山梨醇、1,3:2,4-二-O-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶叉)-(HALS 7); 7-氧杂-3,20-二氮杂二螺[5.1.11.2]二十一烷-21-酮-2,2,4,4-四甲基-20-(环氧乙烷基甲基)的低聚物(Hostavin® N30); 丙二酸, [(4-甲氧苯基)亚甲基]-, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(Sanduvor® PR 31); 甲酰胺, N, N'-1,6-己二基双[N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(Uvinul® 4050H)]; 1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺, N, N'''-[1,2-乙二基双[[[4,6-双[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]-双[N', N''-二丁基-N', N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)(Chimassorb® 119, MW 2286)]; 聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](Chimassorb® 944, MW 为 2000 至 3000); 1,5-二氧杂螺(5,5)十一烷 3,3-二元羧酸, 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(Cyasorb® UV-500); 1,5-二氧杂螺(5,5)十一烷 3,3-二元羧酸, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(Cyasorb® UV-516); N-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-N-氨基-草酰胺; 4-丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶; 1,5,8,12-四[2', 4'-双(1'', 2'', 2'', 6'', 6''-五甲基-4''-哌啶基(丁基)氨基)-1', 3', 5'-三嗪-6'-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷; HALS PB-41(Clariant Hünig S.A.); Nylostab® S-EED(Clariant Hünig S.A.); 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-吡咯烷-2,5-二酮; Uvasorb® HA88; 1,1'-(1,2-乙二基)-双(3,3', 5,5'-四甲基哌嗪酮)(Good-rite® 3034); 1,1' 1''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三((环己基亚氨基)-2,1-乙二基)三(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)(Good-rite® 3150); 以及 1,1', 1''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三((环己基亚氨基)-2,1-乙二基)三(3,3,4,5,5-四甲基哌嗪酮)(Good-rite® 3159)。(Tinuvin®和 Chimassorb®材料得自 Ciba Specialty Chemicals; Cyasorb®材料得自 Cytec Technology Corp.; Uvasil®材料得自 Great Lakes Chemical Corp.; Saduvor®, Hostavin®和 Nylostab®材料得自 Clariant Corp.; Uvinul®材料得自 BASF; Uvasorb®材料得自 Partecipazioni Industriali; Good-rite®材料得自 B.F. Goodrich Co.; Mark®材料得自 Asahi Denka Co.。)

[0106] 优选的 HALS 包括高分子量的低聚物或聚合物 HALS, 其具有大于约 1000 的分子量、并优选地具有大于约 2000 的分子量。其他具体的 HALS 选自二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(Tinuvin® 770, MW 481)Nylostab® S-EED(Clariant Hünig S.A.); 1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺, N, N'''-[1,2-乙二基双[[[4,6-双[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]-双[N', N''-二丁基-N', N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)(Chimassorb® 119, MW 2286)]; 以及聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](Chimassorb® 944, MW 为 2000 至 3000)。

[0107] 可以使用仲芳胺和 HALS 的混合物。优选的实施方案包含至少两种共稳定剂,其中至少一种选自仲芳胺;并且至少一种选自如上所述的 HALS,其中共稳定剂混合物的总重量百分比为至少 0.5 重量%、并优选地为至少 0.9 重量%。

[0108] 模塑或挤塑的热塑性制品包含 10 至约 60 重量%、优选地约 12.5 至 55 重量%和 15 至 50 重量%的一种或多种增强剂。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、硅灰石、焙烧粘土、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。

[0109] 具有非圆形横截面的玻璃纤维是指横截面具有长轴的玻璃纤维,所述长轴垂直于玻璃纤维的纵向并且对应于横截面中的最长直线距离。非圆形横截面具有的短轴对应于在横截面中与长轴垂直方向上的最长直线距离。纤维的非圆形横截面可以具有多种形状,包括茧形(8 字形)、矩形、椭圆形、近似三角形、多边形、以及近似椭圆形。本领域的技术人员均能理解,横截面可具有其他形状。长轴长度与短轴长度的比率优选地介于约 1.5 : 1 和约 6 : 1 之间。该比率更优选地介于约 2 : 1 和 5 : 1 之间、而更优选地介于约 3 : 1 至约 4 : 1 之间。合适的玻璃纤维在 EP 0 190 001 和 EP 0 196 194 中有所公开。

[0110] 模塑或挤塑的热塑性制品任选地包含 0 至 50 重量%的聚合物增韧剂,该聚合物增韧剂包含活性官能团和 / 或羧酸的金属盐。在一个实施方案中,模塑或挤塑的热塑性制品包含 2 至 20 重量%的聚合物增韧剂,该聚合物增韧剂选自:乙烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯以及任选的一种或多种(甲基)丙烯酸酯的共聚物;接枝了不饱和羧酸酐的乙烯/ α -烯烃或乙烯/ α -烯烃/双烯共聚物;乙烯、(甲基)丙烯酸 2-异氰酸根合乙酯以及任选的一种或多种(甲基)丙烯酸酯的共聚物;以及与锌、锂、镁或锰化合物反应以生成相应的离聚物的乙烯与丙烯酸的共聚物。

[0111] 在本发明中,聚酰胺组合物还可包含本领域常用的其他添加剂,诸如其他热稳定剂或抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、增塑剂、以及着色剂和颜料。

[0112] 其他热稳定剂包括铜稳定剂和受阻酚、以及它们的混合物。

[0113] 本发明的模塑或挤塑的热塑性制品的显著优点是无需使用常规的铜热稳定剂就可以获得高度的热稳定性。铜热稳定剂在长期高温环境中往往成为腐蚀剂;并且在某些环境中,实际上会导致半芳族聚合物的降解。因此,另一个实施方案为模塑或挤塑的热塑性制品,其中根据原子吸收光谱法测得,所述聚酰胺组合物包含小于 25ppm 的铜。

[0114] 本文的聚酰胺组合物是通过熔融共混形成的混合物,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一次全部加入或以分批的方式逐步加入到熔融搅拌器中,例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、搅拌器、单螺杆捏合机或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机。以分批的方式逐步加入聚合物成分和非聚合物成分时,可以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),则可以采用拉伸挤塑法制备增强组合物。

[0115] 如上所公开的具有多羟基聚合物的聚酰胺组合物可用于增加由其制成的模塑或挤塑的制品在高温下的长期热稳定性。使 4mm 厚的测试样品暴露(热空气箱老化)于多

个测试温度并保持多个测试时间,通过这种方式来评价制品的长期热稳定性。本文所公开的组合物的高温空气箱测试温度包括 170℃ 和 500 小时的测试时间、210℃ 和 500 小时的测试时间、以及 230℃ 和 500 小时的测试时间。在测试样品经热空气箱老化后,按照 ISO 527-2/1A 测试方法测试其拉伸强度和断裂伸长率;并将其与组成和形状与其相同的未暴露对照物(干态模塑件(DAM))进行比较。通过与 DAM 对照物比较可以获得拉伸强度保持率和/或断裂伸长率保持率,从而可评价多种组合物的长期热稳定性能。

[0116] 在各种实施方案中,基于与 DAM 未暴露对照物的比较,热塑性聚酰胺组合物具有至少 50%、并优选地为至少 60%、70%、80% 和 90% 的 AOA 170℃ /500 小时拉伸强度保持率。

[0117] 在各种实施方案中,基于与 DAM 未暴露对照物的比较,热塑性聚酰胺组合物具有至少 50%、并优选地为至少 70%、80% 和 90% 的 AOA 210℃ /500 小时拉伸强度保持率。

[0118] 在另一方面,本发明涉及将上文公开的聚酰胺组合物用于高温应用。

[0119] 在另一方面,本发明涉及通过使本发明的热塑性组合物成形来制造制品的方法。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/电子器件部件。所谓“成形”,是指任何成形技术,例如挤出、注塑、热成型模塑、压塑或吹塑。优选地通过注塑或吹塑使制品成形。

[0120] 本文所公开的模塑或挤塑的热塑性制品可以应用于满足下列一种或多种要求的多种汽车部件:高冲击要求;重量显著降低(例如,与常规的金属相比);耐高温;耐油性环境;耐化学试剂(例如冷却剂);以及噪声消减,允许更紧凑和一体化的设计。具体的模塑或挤塑的热塑性制品选自增压空气冷却器(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以及冷却剂泵)、排气系统(包括消声器和触媒转换器的外壳)、进气歧管(AIM)、以及正时链带前盖。提到了增压空气冷却器,作为对长期高温暴露具有所需机械抗性的示例性实例。增压空气冷却器是汽车散热器的组成部分,可提高发动机的燃烧效率。增压空气冷却器可以降低增压空气温度、并增大汽轮增压器中压缩空气的密度,从而允许更多的空气进入汽缸,以提高发动机效率。因为空气在进入增压空气冷却器时的温度可以大于 200℃,所以该部分需由在长期高温下可保持良好机械特性的组合物制成。

[0121] 通过以下实施例对本发明做进一步说明。应当理解,以下实施例仅用于说明目的,而并不用于对本发明进行限制。

实施例

[0122] 方法

[0123] 配制方法

[0124] 通过在 30mm 双螺杆挤出机(ZSK 30, Coperion 制造)中熔融共混表中列出的成分来制备所有实施例和比较实施例,其中机筒设置温度为约 310℃,螺杆转速为约 300rpm,生产能力为约 13.6kg/h,通过人工方法测得熔融温度为约 355℃。通过螺杆侧面加料器将玻璃纤维加入熔融物。表中所示分量均以按热塑性组合物总重量计的重量%给出。

[0125] 将配制的混合物以花边或股线的形式挤出,并放入水浴中冷却,随后将其短切成颗粒并放入密封的铝内衬袋子中,以防止其吸收水分。调整冷却和切割条件,以确保材料的水分含量始终低于 0.15 重量%。

[0126] 物理特性测量

[0127] 根据 ISO 527-2/1A 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)。测量在注塑 ISO 拉力试棒上进行。PA6T/DT 测试样品的模制温度为 145 至 150℃;PA6T/66 测试样品的模制温度为 90 至 100℃;两种树脂的熔融温度均为 325 至 330℃。

[0128] 按照 ISO 527/1A,测试样品的厚度为 4mm,宽度为 10mm,测试速度为 5mm/min(拉伸强度和断裂伸长率)。以 1mm/min 的速度测量拉伸模量。

[0129] 热空气箱老化(AOA)

[0130] 按照 ISO 2578 中详述的步骤,将测试样品置于循环式热空气箱(Heraeus 制造,UT6060 型)中进行热老化。在多个热老化时间点,从箱中取出测试样品,让其冷却至室温,并封装到铝内衬袋子中以备测试。然后按照 ISO 527 使用 Zwick 拉伸器械测量拉伸机械特性。表中列出了测试 5 个样品得到的平均值。

[0131] 拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EL)的保持率相当于与未热老化的对照物样品的值(视为 100%)相比,在热老化 500 小时、1000 小时后拉伸强度和断裂伸长率的百分比。

[0132] 材料

[0133] PA6T/66是指 HTN502 NC010,它是由对苯二甲酸、己二酸和六亚甲基二胺制成的共聚酰胺;其中所用的两种酸的摩尔比为 55 : 45;熔点为约 310℃,按照 ASTM D2857 方法测得其特性粘度(IV)在 0.9 至 1.0 范围内(通常为 0.96),得自 E. I. DuPont de Nemours and Company(Wilmington, Delaware, USA)。

[0134] PA6T/DT是指 HTN501 NC010,它是对苯二甲酸、六亚甲基二胺和 2-甲基戊二胺的共聚酰胺,按照 ASTM D2857 方法测得其特性粘度(IV)在 0.8 至 0.95 范围内(通常为 0.88),熔点为约 300℃,得自 E. I. DuPont de Nemours and Company(Wilmington, Delaware, USA)。

[0135] DPE是指二季戊四醇,其以 Di-Penta 93 得自 Perstorp Speciality Chemicals AB(Perstorp, Sweden)。

[0136] TPE是指三季戊四醇,其得自 Sigma Aldrich Co. (Milwaukee, WI)。

[0137] 玻璃纤维 D是指 PPG 3540 短切玻璃纤维,其得自 PPG Industries(Pittsburgh, PA)。

[0138] Naugard® 445受阻胺是指从 Uniroyal Chemical Company(Middlebury, Conn)商购获得的 4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺。

[0139] Irganox® 1010稳定剂得自 Ciba Speciality Chemicals Inc. (Switzerland)。

[0140] Irganox® 1098稳定剂得自 Ciba Speciality Chemicals Inc. (Switzerland)。

[0141] Chimassorb® 944是指由 Ciba Specialty Chemicals 提供的(聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-亚氨基]-1,6-己二基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]])。

[0142] Chimassorb® 119为由 Ciba Specialty Chemicals 提供的(1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺,N,N'''-[1,2-乙二基双[[[4,6-双[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]-双[N',N''-二丁基-N',N''-双

(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基))。

[0143] Wax OP 为 Clariant Corp. (Charlotte, NC) 制造的润滑剂。

[0144] 黑色颜料 B 是指 PA6 聚合物中 25 重量%的炭黑。

[0145] 实施例 1 和比较实施例 C-1 至 C-5

[0146] 表 1 中列出了实施例 1 和比较实施例 C-1 至 C-5 的组成,这些实施例和比较实施例均为 PA6T/DT 组合物。表 1 中列出了在 210℃和 230℃下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性,以及物理特性保持率。拉伸强度(TS)的值越高,表明机械特性越好。拉伸强度保持率(%)越高,表明热稳定性越好。

[0147] 表 1 中的数据表明,含有 1.5 重量% DPE 和 1 重量% Naugard® 445 受阻胺的实施例 1 具有的拉伸强度保持率(%)高于仅包含 Naugard、仅包含铜热稳定剂、仅包含 1.5 重量% DPE、或仅包含 Naugard® 445 受阻胺的比较实施例的拉伸强度保持率(%)。与常用于商业产品中的常规铜稳定剂相比,实施例 1 显示出令人吃惊和意外的结果,这从实施例 1 在 AOA 230℃ /1000 小时后具有较高的拉伸强度保持率(%)即可看出。

[0148] 实施例 2 和比较实施例 C-6 至 C-10

[0149] 表 2 中列出了实施例 2 和比较实施例 C-6 至 C-10 的组成,这些实施例和比较实施例均为 PA6T/DT 组合物。表 2 中列出了在 210℃和 230℃下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性,以及物理特性保持率。表 2 中的数据表明,含有 2 重量% TPE、0.5 重量% Naugard® 445 受阻胺和 0.5 重量% Chimassorb® 944FDL 的实施例 2 具有的拉伸强度保持率(%)高于仅包含 2.0 重量% TPE、仅包含 Chimassorb® 944FDL、或仅包含 Naugard® 445 受阻胺的比较实施例的拉伸强度保持率(%)。

[0150] 表 1

[0151]

实施例	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	1
PA6T/DT	64.75	64.05	63.25	61.75	63.75	62.25
DPE			1.5	3		1.5
铜热稳定剂		0.7				
Naugard 445					1	1
Wax OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 D	35	35	35	35	35	35
AOA 210℃						
TS (MPa) 0 小时	225	223	214	212	214	219
TS (MPa) 500 小时	115	141	218	218	150	220
TS (MPa) 1000 小时	98	130	210	208	133	207
500 小时后的 TS 保持率(%)	51	63	102	103	70	100
1000 小时后的 TS 保持率(%)	44	58	98	98	62	95
El (%) 0 小时	2.3	2.4	2.2	2.2	2.2	2.2
El (%) 500 小时	1.2	1.4	2.2	2.2	1.5	2.2
El (%) 1000 小时	0.9	1.3	2.1	2.1	1.3	2.1
500 小时后的 El 保持率(%)	52	58	100	100	68	100
1000 小时后的 El 保持率(%)	39	54	95	95	59	95
AOA 230℃						
TS (MPa) 0 小时	225	223	214	212	214	219
TS (MPa) 500 小时	75	125	135	172	112	165
TS (MPa) 1000 小时	20	91	115	156	52	141
500 小时后的 TS 保持率(%)	33	56	63	81	52	75
1000 小时后的 TS 保持率(%)	9	41	54	74	24	64
El (%) 0 小时	2.3	2.4	2.2	2.2	2.2	2.2
El (%) 500 小时	0.8	1.1	1.3	1.8	1.2	1.7
El (%) 1000 小时	0.3	0.8	1.2	1.7	0.4	1.4
500 小时后的 El 保持率(%)	35	46	59	82	55	77
1000 小时后的 El 保持率(%)	13	33	55	77	18	64

[0152] 在所有的表中:TS = 拉伸强度;EL = 断裂伸长率

[0153] 表 2

[0154]

实施例	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	2
PA6T/DT	63.75	62.75	61.75	64.25	64.25	61.75
TPE	1	2	3			2
Naugard® 445					0.5	0.5
Chimassorb® 944FDL				0.5		0.5
Wax OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 D	35	35	35	35	35	35

AOA 210℃

TS (MPa) 0 小时	218	218	215	228	220	221
TS (MPa) 500 小时	186	220	213	128	144	223
TS (MPa) 1000 小时	152	210	207	115	131	212
500 小时后的 TS 保持率(%)	85	101	99	56	65	101
1000 小时后的 TS 保持率(%)	70	96	96	50	60	96
El (%) 0 小时	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
El (%) 500 小时	1.8	2.2	2.2	1.2	1.5	2.2
El (%) 1000 小时	1.5	2.1	2.1	1.1	1.2	2.1
500 小时后的 El 保持率(%)	82	100	100	55	68	100
1000 小时后的 El 保持率(%)	68	95	95	50	55	95

AOA 230℃

TS (MPa) 0 小时	218	218	215	228	220	221
TS (MPa) 500 小时	135	158	177	88	98	178
TS (MPa) 1000 小时	128	142	152	38	44	162
500 小时后的 TS 保持率(%)	62	72	82	39	45	81
1000 小时后的 TS 保持率(%)	59	65	71	17	20	73
El (%) 0 小时	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
El (%) 500 小时	1.2	1.7	1.7	0.9	0.7	1.8
El (%) 1000 小时	1.1	1.4	1.5	0.3	0.4	1.6
500 小时后的 El 保持率(%)	55	77	77	41	32	82
1000 小时后的 El 保持率(%)	50	64	68	14	18	73

[0155] 实施例 3 和比较实施例 C-11 至 C-14

[0156] 表 3 中列出了实施例 3 和比较实施例 C-11 至 C-14 的组成, 这些实施例和比较实施例均为 PA6T/66 组合物。表 3 中列出了在 210℃ 和 230℃ 下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性, 以及物理特性保持率。表 3 中的数据表明, 含有 2 重量% DPE 和 0.5 重量% Naugard® 445 受阻胺的实施例 3 具有的拉伸强度保持率(%) 高于仅包含 2.0 重量% DPE、仅包含 Naugard® 445 受阻胺、或仅包含 Naugard® 445 受阻胺和 Irganox® 1098 受阻酚的组的比较实施例的拉伸强度保持率(%)。

[0157] 表 3

[0158]

实施例	C-11	C-12	C-13	C-14	3
PA6T/66	64.35	64.25	63.95	62.75	62.25
DPE				2.00	2.00
Naugard 445		0.50	0.50		0.50
Wax OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1098			0.30		
铜热稳定剂	0.40				
玻璃纤维 D	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
AOA 210°C					
TS (MPa) 0 小时	202	205	204	202	201
TS (MPa) 500 小时	135	132	128	185	207
TS (MPa) 1000 小时	126	128	115	176	191
500 小时后的 TS 保持率(%)	67	64	63	92	103
1000 小时后的 TS 保持率(%)	62	62	56	87	95
EI (%) 0 小时	2.2	2.3	2.3	2.1	2.1
EI (%) 500 小时	1.4	1.4	1.4	1.9	2.3
EI (%) 1000 小时	1.2	1.1	1.1	1.8	2.0
500 小时后的 EI 保持率(%)	64	61	61	90	110
1000 小时后的 EI 保持率(%)	55	48	48	86	95
AOA 230°C					
TS (MPa) 0 小时	202	205	204	202	201
TS (MPa) 500 小时	131	75	88	162	184
TS (MPa) 1000 小时	100	25	26	148	165
500 小时后的 TS 保持率(%)	65	37	43	80	92
1000 小时后的 TS 保持率(%)	50	12	13	73	82
EI (%) 0 小时	2.2	2.3	2.3	2.1	2.1
EI (%) 500 小时	1.4	0.8	1.8	1.8	1.9
EI (%) 1000 小时	1.0	0.3	0.3	1.5	1.6
500 小时后的 EI 保持率(%)	64	35	78	86	90
1000 小时后的 EI 保持率(%)	45	13	13	71	76

[0159] 实施例 4 至 7

[0160] 表 4 列出了实施例 4 至 7 的组成,这些实施例为联合应用各种共稳定剂与 2 重量% TPE 的 PA6T/66 组合物。表 4 中列出了在 210°C 和 230°C 下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性,以及物理特性保持率。与具有常规铜热稳定剂的比较实施例 C-11 相比,实施例 4 至 7 在 AOA 230°C /1000 小时后,均显示出令人难以置信的很高的拉伸强度保持率。

[0161] 表 4

[0162]

实施例	4	5	6	7
PA6T/66	62.25	61.75	61.25	61.75
Chimassorb® 944FD				0.50
TPE	2.00	2.00	2.00	2.00
Chimassorb® 119FL		0.50	1.00	
Naugard® 445	0.50	0.50	0.50	0.50
Wax OP	0.25	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 D	35.00	35.00	35.00	35.00

AOA 210℃

TS (MPa) 0 小时	205	212	211	209
TS (MPa) 500 小时	195	215	218	211
TS (MPa) 1000 小时	192	214	210	210
500 小时后的 TS 保持率(%)	95	101	103	101
1000 小时后的 TS 保持率(%)	94	101	100	100
EI (%) 0 小时	2.3	2.4	2.2	2.2
EI (%) 500 小时	2.2	2.4	2.5	2.3
EI (%) 1000 小时	2.2	2.4	2.4	2.2

AOA 230℃

500 小时后的 EI 保持率(%)	96	100	114	105
1000 小时后的 EI 保持率(%)	96	100	109	100
TS (MPa) 0 小时	205	212	211	209
TS (MPa) 500 小时	185	214	209	211
TS (MPa) 1000 小时	158	199	191	188
500 小时后的 TS 保持率(%)	90	101	99	101
1000 小时后的 TS 保持率(%)	77	94	91	90
EI (%) 0 小时	2.3	2.4	2.2	2.2
EI (%) 500 小时	1.9	2.3	2.3	2.2
EI (%) 1000 小时	1.5	2.1	2.1	2.0
500 小时后的 EI 保持率(%)	83	96	105	100
1000 小时后的 EI 保持率(%)	65	88	95	91

[0163] 实施例 8 至 10

[0164] 表 5 列出了实施例 8 至 10 的组成, 这些实施例为联合应用各种共稳定剂与 2 重量% TPE 的 PA6T/66 组合物。表 5 中列出了在 210℃和 230℃下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性, 以及物理特性保持率。

[0165] 表 5

[0166]

实施例	8	9	10
PA6T/66	61.25	61.75	61.25
Chimassorb® 944FD	1.00		
TPE	2.00	2.00	2.00
Chimassorb® 119FL			
Naugard® 445	0.50	0.50	0.50
Tinuvin® 770DF		0.50	1.00
Wax OP	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 D	35.00	35.00	35.00

AOA 210℃

TS (MPa) 0 小时	212	202	201
TS (MPa) 500 小时	225	208	208
TS (MPa) 1000 小时	209	202	199
500 小时后的 TS 保持率(%)	106	103	103
1000 小时后的 TS 保持率(%)	99	100	99
El (%) 0 小时	2.3	2.2	2.2
El (%) 500 小时	2.4	2.2	2.3
El (%) 1000 小时	2.3	2.1	2.2
500 小时后的 El 保持率(%)	104	100	105
1000 小时后的 El 保持率(%)	100	95	100

AOA 230℃

TS (MPa) 0 小时	212	202	201
TS (MPa) 500 小时	215	208	207
TS (MPa) 1000 小时	184	182	181
500 小时后的 TS 保持率(%)	101	103	103
1000 小时后的 TS 保持率(%)	87	90	90
El (%) 0 小时	2.3	2.2	2.2
El (%) 500 小时	2.2	2.3	2.3
El (%) 1000 小时	2	1.9	1.9
500 小时后的 El 保持率(%)	96	105	105
1000 小时后的 El 保持率(%)	87	86	86

[0167] 实施例 11 至 13 和比较实施例 C-15

[0168] 表 6 列出了实施例 11 至 13 的组成,这些实施例为联合应用各种共稳定剂与 3 重量% DPE 的 PA6T/66 组合物。表 5 中列出了在 210℃和 230℃下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性,以及物理特性保持率。

[0169] 与具有常规铜热稳定剂的比较实施例 C-15 相比,实施例 11 至 13 在 AOA 230℃ /1000 小时后,均显示出令人难以置信的拉伸强度保持率。

[0170] 表 6

[0171]

实施例	11	12	13	C-15
PA6T/66	61.25	60.75	60.75	64.35
Chimassorb® 944FD			0.50	
DPE	3.00	3.00	3.00	
Chimassorb® 119FL		0.50		
Naugard® 445	0.50	0.50	0.50	
Wax OP	0.25	0.25	0.25	0.25
铜热稳定剂				0.40
玻璃纤维 D	35.00	35.00	35.00	35.00

AOA 210℃

TS (MPa) 0 小时	208	211	210	220
TS (MPa) 500 小时	215	225	226	167
TS (MPa) 1000 小时	209	215	218	134
500 小时后的 TS 保持率(%)	103	107	108	76
1000 小时后的 TS 保持率(%)	100	102	104	61
EI (%) 0 小时	2.2	2.1	2.3	2.2
EI (%) 500 小时	2.3	2.3	2.4	1.8
EI (%) 1000 小时	2.2	2.2	2.3	1.3
500 小时后的 EI 保持率(%)	105	110	104	82
1000 小时后的 EI 保持率(%)	100	105	100	59

AOA 230℃

TS (MPa) 0 小时	208	211	210	220
TS (MPa) 500 小时	202	215	218	138
TS (MPa) 1000 小时	181	214	211	98
500 小时后的 TS 保持率(%)	97	102	104	63
1000 小时后的 TS 保持率(%)	87	101	100	45
EI (%) 0 小时	2.2	2.1	2.3	2.2
EI (%) 500 小时	2.2	2.2	2.2	1.5
EI (%) 1000 小时	1.9	2.2	2.2	1.0
500 小时后的 EI 保持率(%)	100	105	96	68
1000 小时后的 EI 保持率(%)	86	105	96	45

[0172] 比较实施例 C-16 至 C-20

[0173] 表 7 中列出了比较实施例 C-16 至 C-20, 这些比较实施例为具有各种共稳定剂但不具有多元醇的 PA6T/66 组合物。表 7 中列出了在 210℃ 和 230℃ 下经 500 小时和 1000 小时热空气箱老化后的拉伸特性, 以及物理特性保持率。与实施例 4 至 13 相比, 共稳定剂的各种组合未能在 AOA 230℃ /1000 小时下提供高拉伸强度保持率。在所有 AOA 230℃ /1000 小时下的实施例中, 例如具有多元醇和共稳定剂的组合的实施例 4 至 13, 均显示出至少 77% 的拉伸强度保持率; 然而, 比较实施例在相同的条件下显示出的最大值仅为 44%。

[0174] 表 7

[0175]

实施例	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20
PA6T/66	64.25	63.75	63.25	63.75	63.3
Chimassorb® 944FD				0.50	1.00
Chimassorb® 119FL		0.50	1.00		
Naugard® 445	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Wax OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
玻璃纤维 D	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
AOA 210°C					
TS (MPa) 0 小时	222	221	218	216	215
TS (MPa) 500 小时	138	133	138	121	88
TS (MPa) 1000 小时	118	62	52	48	41
500 小时后的 TS 保持率(%)	62	60	63	56	41
1000 小时后的 TS 保持率(%)	53	28	24	22	19
EI (%) 0 小时	2.2	2.3	2.3	2.2	2.1
EI (%) 500 小时	1.3	1.3	1.3	1.2	0.9
EI (%) 1000 小时	1.1	0.6	0.5	0.5	0.5
500 小时后的 EI 保持率(%)	59	57	57	55	43
1000 小时后的 EI 保持率(%)	50	26	22	23	24
AOA 230°C					
TS (MPa) 0 小时	222	221	218	216	215
TS (MPa) 500 小时	125	118	109	94	71
TS (MPa) 1000 小时	91	58	48	45	32
500 小时后的 TS 保持率(%)	56	53	50	44	33
1000 小时后的 TS 保持率(%)	41	26	22	21	15
EI (%) 0 小时	2.2	2.3	2.3	2.2	2.1
EI (%) 500 小时	1.2	1.1	1.1	0.9	0.8
EI (%) 1000 小时	0.9	0.6	0.5	0.5	0.3
500 小时后的 EI 保持率(%)	55	48	48	41	38
1000 小时后的 EI 保持率(%)	41	26	22	23	14

[0176] 这些实施例表明,向增强聚酰胺组合物中添加常规热稳定剂要么使形成的组合物的耐热老化性较差,要么使组合物成本高昂,与之相比,向增强聚酰胺组合物中联合添加多元醇和共稳定剂是经济可行的方案,可以获得目前所需要的在长期暴露于热时具有高度耐热性的制品。