



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107974080 B

(45) 授权公告日 2021.07.20

(21) 申请号 201710983651.0

C08K 3/16 (2006.01)

(22) 申请日 2017.10.20

C08K 5/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B32B 15/088 (2006.01)

申请公布号 CN 107974080 A

B32B 27/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.05.01

B32B 27/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

B32B 7/08 (2019.01)

16195092.2 2016.10.21 EP

B32B 33/00 (2006.01)

B32B 37/06 (2006.01)

(73) 专利权人 EMS专利股份公司

(56) 对比文件

地址 瑞士埃姆斯

CN 106029782 A, 2016.10.12

(72) 发明人 藤井孝昌 佐佐木直之

CN 106029783 A, 2016.10.12

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

CN 1324719 A, 2001.12.05

务所(普通合伙) 11413

CN 105690916 A, 2016.06.22

代理人 王春伟 刘继富

DE 102014004430 A1, 2015.10.01

(51) Int.Cl.

WO 2015188798 A1, 2015.12.17

C08L 77/06 (2006.01)

JP 2016108531 A, 2016.06.20

C08L 77/02 (2006.01)

CN 102209750 A, 2011.10.05

C08K 13/04 (2006.01)

审查员 张旭

C08K 7/14 (2006.01)

权利要求书6页 说明书19页

(54) 发明名称

聚酰胺模塑组合物和由其制成的多层结构

(57) 摘要

本发明涉及具有对金属表面的优异黏附的聚酰胺模塑组合物。此外,本发明涉及结构部件,其具有与热塑性组件直接黏合的金属组件(在不使用黏合剂/黏合层的情况下相互连接)。本发明还涉及通过注塑或挤出工艺制造这种结构部件的方法。

1. 一种由以下组分组成的聚酰胺模塑组合物：

- (A) 25重量%至99.3重量%的至少一种聚酰胺；
- (B) 0.5重量%至15重量%的至少一种茛化合物；
- (C) 0.2重量%至3.0重量%的至少一种吡嗪化合物；
- (D) 0重量%至70重量%的至少一种填料；
- (E) 0重量%至15.0重量%的不同于(B)、(C)和(D)的至少一种添加剂；

其中组分(A)至(E)整体总计100重量%。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物，其中以以下重量比例包含所述组分(A)至(E)的每一个：

- (A) 30.0重量%至98.7重量%的至少一种聚酰胺；和/或
- (B) 0.8重量%至10.0重量%的至少一种茛化合物；和/或
- (C) 0.3重量%至2.0重量%的至少一种吡嗪化合物；和/或
- (D) 15.0重量%至65.0重量%的至少一种填料；和/或
- (E) 0.2重量%至10.0重量%的不同于(B)、(C)和(D)的至少一种其他添加剂。

3. 根据权利要求2所述的聚酰胺模塑组合物，其中以以下重量比例包含所述组分(A)至(E)的每一个：

- (A) 35.0重量%至98.3重量%的至少一种聚酰胺；和/或
- (B) 1.0重量%至7.0重量%的至少一种茛化合物；和/或
- (C) 0.4重量%至1.5重量%的至少一种吡嗪化合物；和/或
- (D) 20重量%至60重量%的至少一种填料；和/或
- (E) 0.3重量%至9.0重量%的不同于(B)、(C)和(D)的至少一种其他添加剂。

4. 根据权利要求3所述的聚酰胺模塑组合物，其中聚酰胺模塑组合物包含(A) 35.0重量%至83.7重量%的至少一种聚酰胺。

5. 根据权利要求1至4之一所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，所述聚酰胺(A)选自

- (A1) 部分结晶的脂肪族聚酰胺；
- (A2) 部分结晶的部分芳香族聚酰胺；
- (A3) 脂环族聚酰胺或脂环族共聚酰胺；
- (A4) 非晶形的部分芳香族聚酰胺；

或前述类型的聚酰胺(A1)至(A4)中至少两种的混合物。

6. 根据权利要求5所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，(A1)部分结晶的脂肪族聚酰胺选自PA 46、PA 56、PA 6、PA 66、PA 6/66、PA 69、PA 610、PA 612、PA 614、PA 1010、PA 1012、PA 1014、PA 1212、PA 11、PA 12、PA 6/12及其共聚物和混合物。

7. 根据权利要求5所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，(A2)部分结晶的部分芳香族聚酰胺选自PA 4T/4I、PA 4T/6I、PA 5T/5I、PA 6T/6、PA 6T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/6I/66、PA 6T/6I/610、PA 6T/6I/612、PA 6T/66、6T/610、6T/612、PA 6T/10T、PA 6T/10I、PA 9T、PA 9MT、PA 10T、PA 12T、PA 10T/10I、PA 10T/106、PA 10T/12、PA 10T/11、PA 6T/9T、PA 6T/12T、PA 6T/10T/6I、PA 6T/6I/12、PA MXD6、PA MXD10及其混合物，其中M=甲基辛二胺。

8. 根据权利要求5所述的聚酰胺模塑组合物，其特征在于，(A3)脂环族聚酰胺选自MACM9、MACM10、MACM11、MACM12、MACM13、MACM14、MACM16、MACM18、PACM9、PACM10、PACM11、

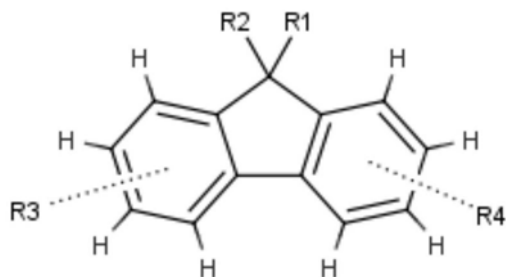
PACM12、PACM13、PACM14、PACM16、PACM18、TMDC9、TMDC10、TMDC11、TMDC12、TMDC13、TMDC14、TMDC15、TMDC16、TMDC17、TMDC18,或脂环族共聚酰胺为MACMI/12、MACMT/12、MACMI/MACMT/12、6I/6T/MACMI/MACMT/12、6I/MACMI/MACMT、6I/PACMI/PACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、12/PACMI或12/MACMT、6/PACMT、6/IPDT或其混合物、MACM9-18/PACM9-18、MACM9-18/TMDC9-18、TMDC9-18/PACM9-18,及其混合物。

9. 根据权利要求8所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于,(A3)脂环族共聚酰胺为MACM10/PACM10、MACM12/PACM12或MACM14/PACM14,及其混合物。

10. 根据权利要求5所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于,(A4)非晶形的部分芳香族聚酰胺选自PA 5I、PA 6I、PA DI、PA 5I/5T、PA DI/DT、PA 6T/6I、PA5I/5T/6I/6T、PA 5I/5T/DI/DT、PA6I/6T/DI/DT、PA 6I/10I、PA 10I/10T、PA MXDI、MXD6/MXDI、3-6T以及其共聚物和混合物,其中D=2-甲基-1,5-戊二胺,3-6=三甲基六亚甲基-1,6-二胺。

11. 根据权利要求5所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于,所述聚酰胺(A)选自(A1)或(A2)与聚酰胺(A3)和(A4)中至少一种的混合物。

12. 根据权利要求1至4之一所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述至少一种茈化合物(B)选自根据式I的化合物



式 I

其中

取代基R1、R2、R3和R4中的至少一个不是氢原子。

13. 根据权利要求12所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于取代基R1、R2、R3和R4中的两个不是氢原子。

14. 根据权利要求12所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于R1和/或R2选自羟基苯基、苯氧基烷醇、C1-C4烷基羟基苯基、二羟基苯基、3,4-二羟基-5-甲基苯基、3,4-二羟基-6-甲基苯基、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯基、三羟基苯基、单环氧丙氧基苯基、4-环氧丙氧基-3-甲基苯基、二环氧丙氧基苯基、三环氧丙氧基苯基、环氧丙氧基烷氧基苯基、4-环氧丙氧基乙氧基-3-甲基苯基、氨基苯基、4-氨基-3-甲基苯基、3-氨基-2-甲基苯基、4-氨基-3,5-二甲基苯基、或4-氨基-3,5-二-叔丁基-苯基、4-氨基-2,6-二甲基苯基或羟基。

15. 根据权利要求14所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于

羟基苯基为2-羟基苯基、3-羟基苯基或4-羟基苯基,

苯氧基烷醇为4-苯氧基乙醇、4-苯氧基丙醇或4-苯氧基异丙醇,

C1-C4烷基羟基苯基为4-羟基-3-甲基苯基、3-羟基-2-甲基苯基、4-羟基-2,6-二甲基苯基、4-羟基-3,5-二甲基苯基或4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基,

二羟基苯基为3,4-二羟基苯基、2,4-二羟基苯基或2,5-二羟基苯基,

三羟基苯基为2,3,5-三羟基苯基、2,4,5-三羟基苯基、3,4,5-三羟基苯基、2,3,4-三羟基苯基、2,3,6-三羟基苯基或2,4,6-三羟基苯基,

单环氧丙氧基苯基为4-环氧丙氧基苯基,

二环氧丙氧基苯基为3,4-二-(环氧丙氧基)苯基,

三环氧丙氧基苯基为3,4,5-三-(环氧丙氧基)苯基,

环氧丙氧基烷氧基苯基为单环氧丙氧基烷氧基苯基或4-环氧丙氧基乙氧基苯基,或氨基苯基为4-氨基苯基。

16. 根据权利要求12所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于R3和R4是氢。

17. 根据权利要求12所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述至少一种茈化合物(B)选自

9,9-双(羟基苯基)茈,

9,9-双(苯氧基烷醇)茈,

9,9-双(C1-C4烷基羟基苯基)茈,

9,9-双(二羟基苯基)茈、9,9-双(3,4-二羟基-5-甲基苯基)茈、9,9-双(3,4-二羟基-6-甲基苯基)茈、9,9-双(2,4-二羟基-3,6-二甲基苯基)茈,

9,9-双(三羟基苯基)茈,

9,9-双(单环氧丙氧基苯基)茈和9,9-双(4-环氧丙氧基-3-甲基苯基)茈,

9,9-双(二环氧丙氧基苯基)茈,

9,9-双(三环氧丙氧基苯基)茈,

9,9-双(环氧丙氧基烷氧基苯基)茈、9,9-双(4-环氧丙氧基乙氧基-3-甲基苯基)茈,

9,9-双(4-氨基苯基)茈、9,9-双(4-氨基-3-甲基苯基)茈、9,9-双(3-氨基-2-甲基苯基)茈、9,9-双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)茈、9,9-双(4-氨基-3,5-二-叔丁基-苯基)茈、9,9-双(4-氨基-2,6-二甲基苯基)茈,

9,9-双羟基茈和

其混合物及其组合。

18. 根据权利要求17所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于

9,9-双(羟基苯基)茈为9,9-双(2-羟基苯基)茈、9,9-双(3-羟基苯基)茈或9,9-双(4-羟基苯基)茈,

9,9-双(苯氧基烷醇)茈为9,9-双(4-苯氧基-乙醇)茈、9,9-双(4-苯氧基-丙醇)茈或9,9-双(4-苯氧基-异丙醇)茈,

9,9-双(C1-C4烷基羟基苯基)茈为9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)茈、9,9-双(3-羟基-2-甲基苯基)茈、9,9-双(4-羟基-2,6-二甲基苯基)茈、9,9-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)茈或9,9-双(4-羟基-3,5-二-叔丁基-苯基)茈,

9,9-双(二羟基苯基)茈为9,9-双(3,4-二羟基苯基)茈、9,9-双(2,4-二羟基苯基)茈或9,9-双(2,5-二羟基苯基)茈,

9,9-双(三羟基苯基)茈为9,9-双(2,4,6-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,3,5-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,4,5-三羟基苯基)茈、9,9-双(3,4,5-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,3,4-三羟基苯基)茈或9,9-双(2,3,6-三羟基苯基)茈,

9,9-双(单环氧丙氧基苯基)茈为9,9-双(4-环氧丙氧基苯基)茈,

9,9-双(二环氧丙氧基苯基)茱为9,9-双[3,4-二(环氧丙氧基)苯基]茱(双-邻苯二酚茱四环氧丙基醚),

9,9-双(三环氧丙氧基苯基)茱为9,9-双[3,4,5-三(环氧丙氧基)苯基]茱,或

9,9-双(环氧丙氧基烷氧基苯基)茱为9,9-双(4-环氧丙氧基乙氧基苯基)茱。

19.根据权利要求1至4之一所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述至少一种吡嗪化合物选自苯胺黑和对氮蒽蓝。

20.根据权利要求1至4之一所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述至少一种吡嗪化合物具有5微米至20微米的根据ISO 13320:2009的体积平均粒度X50。

21.根据权利要求20所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述至少一种吡嗪化合物具有5微米至15微米的根据ISO 13320:2009的体积平均粒度X50。

22.根据权利要求1至4之一所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述至少一种填料(D)选自(D1)纤维和/或(D2)颗粒填料。

23.根据权利要求22所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于(D1)纤维是玻璃纤维和/或碳纤维。

24.根据权利要求22所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于使用短纤维和/或连续纤维,所述短纤维和连续纤维各自具有5微米至40微米的直径。

25.根据权利要求24所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于使用具有2mm至50mm长度的短纤维和/或连续纤维。

26.根据权利要求22所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于使用具有圆形和/或非圆形横截面的纤维。

27.根据权利要求26所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于在非圆形横截面的情况下,横截面纵横比 >2 。

28.根据权利要求22所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于(D2)颗粒填料选自:滑石、云母、硅酸盐、石英、硅灰石、高岭土、硅酸、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、重质或轻质碳酸钙、石灰、长石、无机颜料、永磁性或可磁化的金属或合金、氧化铝、氮化硼、碳化硼、氮化铝、氟化钙以及其混合物或其组合。

29.根据权利要求28所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于硅酸盐为凹形硅酸盐填料材料。

30.根据权利要求28所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于无机颜料为硫酸钡、硫化锌、金属氧化物、铜-铬-锰-复合物、金红石颜料或镍-锑钛酸盐。

31.根据权利要求30所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于金属氧化物为尖晶石、氧化锌、二氧化钛、氧化铁、铁锰氧化物、铜铬氧化物、锌铁氧化物、钴铬氧化物、钴铝氧化物、镁铝氧化物或铜-锰-铁-复合物氧化物。

32.根据权利要求31所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于尖晶石为铜铁尖晶石。

33.根据权利要求30所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于金红石颜料为钛-锌-金红石。

34.根据权利要求1至4之一所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述不同于(B)、(C)和(D)的至少一种添加剂选自

(E1)热稳定剂,和

(E2) 光稳定剂,加工助剂,着色物质和标记物质,IR吸收剂,抗静电剂,防结块剂,晶体生长抑制剂,成核剂,缩合催化剂,扩链剂,消泡剂,链增长添加剂,导电添加剂,脱模剂,分离剂,阻燃剂,抗滴落剂,冲击改性剂,光亮剂,光致变色添加剂以及前述稳定剂的混合物和组合。

35. 根据权利要求34所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于(E1)热稳定剂是一价铜和二价铜的化合物,基于芳香族仲胺的稳定剂,基于位阻酚、金属盐或金属氧化物、亚磷酸酯和亚膦酸酯的稳定剂以及前述稳定剂的混合物和组合。

36. 根据权利要求35所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述金属盐或金属氧化物来源于过渡金属。

37. 根据权利要求36所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述金属盐或金属氧化物是铁盐或铁氧化物。

38. 根据权利要求34所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述加工助剂是润滑剂。

39. 根据权利要求34所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述着色物质和标记物质是有机颜料或金属颜料。

40. 根据权利要求34所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述阻燃剂是不含卤素的阻燃剂。

41. 根据权利要求34所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于所述导电添加剂是炭黑、石墨、碳纳米管或石墨烯。

42. 根据权利要求1所述的聚酰胺模塑组合物,其由以下组分组成:

(A) 30.0重量%至88.4重量%的部分结晶的脂肪族聚酰胺,

(B) 1.0重量%至10.0重量%的至少一种茛化合物,

(C) 0.4重量%至1.5重量%的至少一种吡嗪化合物,

(D) 10.0重量%至68.4重量%的以下填料,

(D1) 10重量%至60重量%的玻璃纤维,

(D2) 0重量%至30重量%的至少一种颗粒填料,

(E) 0.2重量%至10.0重量%的至少一种以下添加剂,

(E1) 0.2重量%至2.0重量%的至少一种热稳定剂,

(E2) 0重量%至8.0重量%的至少一种其他添加剂,

其中组分(A)至(E)整体总计100重量%。

43. 根据权利要求42所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于至少一种吡嗪化合物是至少一种苯胺黑。

44. 根据权利要求34所述的聚酰胺模塑组合物,其特征在于光稳定剂为UV稳定剂。

45. 一种多层结构,其包括基材以及由热塑性组件构成的至少一个层,所述热塑性组件由根据权利要求1至44之一所述的聚酰胺组合物组成或包含根据权利要求1至44之一所述的聚酰胺组合物,所述热塑性组件与所述基材直接接触。

46. 根据权利要求45所述的多层结构,其特征在于所述基材为金属基材。

47. 根据权利要求46所述的多层结构,其特征在于所述金属基材是钢、锡或轻金属。

48. 根据权利要求47所述的多层结构,其特征在于所述钢为高级钢。

49. 根据权利要求47所述的多层结构,其特征在于轻金属是铝或镁。

50. 根据权利要求46所述的多层结构,其特征在于金属基材为金属合金。

51. 根据权利要求50所述的多层结构,其特征在于所述金属合金为具有碳、铬、镍和钼的金属合金。

52. 用于制造根据权利要求45至51之一所述的多层结构的方法,其包括以下步骤或由以下步骤组成:

- a) 提供基材,
- b) 将所述基材引入到注塑模具中,
- c) 将由根据权利要求1至44之一所述的聚酰胺组合物组成的或包含根据权利要求1至43之一所述的聚酰胺组合物的热塑性组件注塑到所述基材上或其周围,和
- d) 在冷却后将金属-热塑性组件组装件脱模。

53. 根据权利要求52所述的方法,其特征在于所述基材为金属组件。

54. 根据权利要求53所述的方法,其特征在于所述金属组件具有80℃至200℃的温度。

55. 根据权利要求54所述的方法,其特征在于所述金属组件具有100℃至160℃的温度。

56. 用于制造根据权利要求45至51之一所述的多层结构的方法,其包括以下步骤或由以下步骤组成:

- a) 提供基材,
- b) 提供由根据权利要求1至44之一所述的聚酰胺模塑组合物制成的至少一种模塑部件,
- c) 至少在待建立所述基材和至少一个模塑部件之间永久接触的区域中加热所述基材和/或所述至少一个模塑部件至所述聚酰胺模塑组合物变为热弹性或热塑性的温度,
- d) 使所述基材与所述至少一个模塑部件接触。

57. 根据权利要求56所述的方法,其特征在于所述基材为金属组件。

58. 用于制造根据权利要求45至51之一所述的多层结构的方法,其包括以下步骤或由以下步骤组成:

- a) 提供基材,
- b) 使所述基材的表面的至少一部分与熔融的根据权利要求1至44之一所述的聚酰胺模塑组合物接触。

59. 根据权利要求58所述的方法,其特征在于所述基材为金属组件。

聚酰胺模塑组合物和由其制成的多层结构

技术领域

[0001] 本发明涉及具有对金属表面的优异黏附的聚酰胺模塑组合物。此外,本发明涉及结构部件,其具有与热塑性组件直接黏合的金属组件(在不使用黏合剂/黏合层的情况下相互连接)。本发明还涉及通过注塑或挤出工艺制造这种结构部件的方法。

背景技术

[0002] 金属/塑料复合部件将金属组件和塑料组件各自的积极特性结合在一个部件中。具有两个不同组件即金属和塑料的部件在此称为“混合”部件。然而,金属和塑料的特性和工作行为有很大不同并且因此不能够容易地相互连接使得获得永久且适于承载的连接。

[0003] 由EP0370342A2已知一种复合部件,其中塑料的加强肋被注入到金属基体。金属基体包括开口,塑料通过该开口注入。这意味着这是其中塑料被锚固在金属中的刚性连接。或者,刚性连接可以通过金属组件的珠锁(bead-locking)来实现。这种刚性连接对于承载部件在其黏合强度方面不令人满意。此外,部件是可被腐蚀的,因为水分由于毛细作用可以渗透在金属部件和塑料部件之间。

[0004] 为了提高金属表面和聚合物之间的黏附,DE102014008815A1提出了通过脉冲激光辐射来使金属表面变粗糙。以这种方式产生的微小底切在之后的注塑工艺期间可以被聚合物部分地填充。但是,金属的预处理是耗时间的并且只有低分子量的聚合物能够成功地渗入微小底切。

[0005] 因为只有很少聚合物适用于直接与未经修饰的金属表面黏合,WO 2008/089873 A2提出在聚合物和金属层之间引入黏附层。在将黏附层应用到金属表面后,聚合物层被热熔黏合到黏附层,形成三层的复合材料。

[0006] US 4690856描述了由金属层和由具有高剥离强度的聚酰胺黏附组合物制成的层组成的层压材料。黏附组合物包含聚酰胺、经修饰的聚烯烃和氨基硅烷化合物,并且作为片提供。使用辊通过压制成形或连续成形使聚酰胺-聚烯烃芯层和金属层热熔黏合。

[0007] DE 102014004430 A1涉及通过注塑或挤出工艺使金属表面和自黏附聚合物层合的方法,自黏附聚合物包含选自酸或硅烷化合物的官能团。

[0008] WO 2015/159834 A1涉及半芳香族聚酰胺树脂组合物,其含有半芳香族聚酰胺和多元醇,其特征在于半芳香族聚酰胺与多元醇的质量比为99.95/0.05至90/10,半芳香族聚酰胺具有300℃至350℃的熔点。多元醇的添加提高了该组合物的耐热性能和耐水性能以及流动性。该文件未提及这种聚酰胺组合物与金属结合的黏附行为。

[0009] JP 2016-108531涉及茛化合物以改善增强纤维和热塑性聚合物基体之间的黏合。实施例表明通过使用双(苯氧乙醇)茛可以改善基于聚苯硫醚和碳纤维的聚合物组合物的模量和拉伸强度。

[0010] 在车辆、设备或任何其他装置的结构部件,特别是支撑部件、可移动部件和/或安全部件或安全相关的部件的情况下,必须满足现有技术不能满足的对金属和塑料连接的强度和可靠性的需求。然而,上述纤维增强的聚酰胺模塑组合物的仍未解决的缺点对金属的

黏附不够。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种对金属表面具有改善的黏附的聚酰胺组合物以及具有永久地且适于承载地彼此连接的金属组件(也称为基材)和热塑性组件的结构部件。特别地,根据ISO 19095 (2015-08)对B型样品确定的拉伸搭接剪切强度为至少35MPa,优选至少40MPa。

[0012] 此外,聚酰胺模塑组合物会表现出良好的耐热性、优异的机械特性和热特性,特别是高的拉伸强度和高的载荷挠曲温度。由这些组合物制备的模塑制品会表现出光滑表面。

[0013] 此外,本发明的目的是提供表现出聚酰胺模塑组合物对基材的强黏附的多层结构或结构部件。此外,这些部件会表现出高的抗扭挠曲强度和抗扭刚度,优选地即使在高温下。

[0014] 此外,本发明的目的是提供在其中涉及就剪切强度需求而言的需求受到挑战的区域和/或经受腐蚀的区域中可以采用的结构部件。

[0015] 通过根据权利要求1的聚酰胺模塑组合物、具有权利要求1的特征的模塑制品以及根据权利要求11的多层结构解决了该问题。专利权利要求13至15提供了用于制造根据本发明的多层部件的方法。从属权利要求示出了优选的实施方案。

[0016] 本发明提供由以下组分组成的热塑性聚酰胺模塑组合物:

[0017] (A) 25重量%至99.3重量%的至少一种聚酰胺;

[0018] (B) 0.5重量%至15重量%的优选具有至少一个羟基的至少一种茛化合物;

[0019] (C) 0.2重量%至3.0重量%的至少一种吡嗪化合物,尤其是至少一种苯胺黑;

[0020] (D) 0重量%至70重量%的至少一种填料;

[0021] (E) 0重量%至15.0重量%的不同于(B)、(C)和(D)的至少一种其他添加剂;

[0022] 其中组分(A)至(E)整体总计100重量%。换言之,根据本发明的组合物除以上列举组分(A)至(E)之外不含有任何不同的组分。

[0023] 聚酰胺组合物包含热塑性聚酰胺、吡嗪化合物和茛化合物。已经确定根据本发明的聚酰胺模塑组合物表现出迄今未实现过的通过材料连接、尤其是金属和包含该聚酰胺组合物或由该聚酰胺组合物组成的热塑性聚酰胺模塑组合物之间的材料连接的黏合强度。

[0024] 出人意料地,本发明人确定了根据本发明的聚酰胺模塑组合物对金属、尤其是铝具有优异的黏附,并允许制造包含金属部件(基材)和热塑性组件的结构部件,该结构部件是轻的、刚性的、可靠的、耐热的并且具有根据ISO19095-1:2015的高的拉伸搭接剪切强度。此外,组合物表现出良好的可加工性、特别是优异的流动性,并得到光滑表面。

[0025] 当与金属部件复合时,根据本发明的聚酰胺模塑组合物消除了化学地改变(例如,黏附层的应用)或机械地改变(例如,底切或机械锚固)金属部件的需要,以确保与金属部件的稳定且长久的复合。

[0026] 根据应用温度范围和根据机械需求,塑料组件还可以含有纤维增强和/或颗粒填料和其他的添加剂。

具体实施方式

[0027] 在以下优选的实施方案中,会更详细地讨论根据本发明的聚酰胺模塑组合物的基本组分。

[0028] 聚酰胺(A)

[0029] 在本发明的情况下所使用的术语“聚酰胺”是通用术语,其包括均聚酰胺和共聚酰胺。简写的聚酰胺命名法符合标准ISO 16396-1 (2015-04)。

[0030] 在优选的实施方案中,模塑组合物包含至少一种聚酰胺(A),其可以是聚酰胺(A1)至(A4)中的任一种或其组合,其每一个相对于组分(A)至(E)的总和的量为30.0重量%至98.7重量%、更优选35.0重量%至98.3重量%或35.0重量%至98.2重量%、更优选30.0重量%至78.7重量%或30.0重量%至83.7重量%、更优选35重量%至73.3重量%,。

[0031] 聚酰胺(A)优选地选自部分结晶的脂肪族聚酰胺(A1)、部分结晶的部分芳香族聚酰胺(A2)、非晶形或微晶的脂环族聚酰胺(A3)和非晶形的部分芳香族聚酰胺(A4)。所有聚酰胺(A1)至(A4)构成如上所述的至少一种聚酰胺(A)的总含量。

[0032] 最优选的是,聚酰胺类型(A1)和(A2)和(A1)或(A2)与聚酰胺(A3)和(A4)中至少一种的混合物。

[0033] 组分(A1)-部分结晶的脂肪族聚酰胺

[0034] 聚酰胺(A)优选地选自基于脂肪族二胺或芳脂族二胺和脂肪族二羧酸、脂肪族氨基羧酸或内酰胺的部分结晶的脂肪族聚酰胺(A1)。关于聚酰胺(A1),术语脂肪族包括具有开链结构、直链或带支链的、饱和或不饱和的脂肪族结构单元,并且排除具有环状或环结构的脂环族结构单元。芳脂族二胺是包含芳香族结构和与脂肪族结构单元例如亚烷基结构连接的两个主要氨基的化合物。

[0035] 组分(A1)的聚酰胺的特征在于,根据DIN EN ISO 11357-3 (2013-04)以20K/分钟的加热速率确定的熔化焓为至少25J/g,优选为30J/g至70J/g。

[0036] 此外,部分结晶的脂肪族聚酰胺(A1)优选地具有根据DIN EN ISO 11357-3 (2013-04)以20K/分钟的加热速率测量的160℃至300℃、优选175℃至295℃、更优选220℃至270℃的熔点。

[0037] 聚酰胺(A1)优选地选自PA 46、PA 56、PA 6、PA 66、PA 6/66、PA 69、PA 610、PA 612、PA 614、PA 1010、PA 1012、PA 1014、PA 1212、PA 11、PA 12、PA 6/12、PA MXD6、PA MXD10及其共聚物和混合物。特别地,聚酰胺(A1)是PA 6、PA 66、PA610或PA 612及其共聚物和混合物。

[0038] 部分结晶的脂肪族聚酰胺(A1)优选具有根据DIN EN ISO 307:2013-08在20℃的温度下在100ml间甲酚中的0.5g聚合物的溶液中测量的最大为2.60、优选最大为2.3、特别是最大为2.0的溶液黏度 η_{rel} 。尤其优选的聚酰胺(A)具有1.4至2.3、更优选1.45至2.00、更优选1.50至1.90和尤其是1.55至1.85的溶液黏度 η_{rel} 。

[0039] 组分(A2)-部分结晶的部分芳香族聚酰胺(A2)

[0040] 在另一个实施方案中,聚酰胺(A)优选地选自基于脂肪族或芳脂族二胺和芳香族二羧酸的部分结晶的部分芳香族聚酰胺(A2),其中一部分芳香族二羧酸可以被脂肪族或脂环族二羧酸替代。优选地,脂肪族二羧酸不超过聚酰胺(A2)的总二羧酸含量的50摩尔%。

[0041] 组分(A2)的聚酰胺的特征在于,根据DIN EN ISO 11357-3 (2013-04)以20K/分钟

的加热速率确定的熔化焓为至少20J/g,优选为20J/g至70J/g。此外,部分结晶的脂肪族聚酰胺(A2)优选地具有根据DIN EN ISO 11357-3(2013-04)以20K/分钟的加热速率测量的240℃至340℃、优选260℃至330℃、更优选270℃至325℃的熔点。

[0042] 优选的部分芳香族部分结晶的聚酰胺(A2)由以下组分制备:

[0043] a) 相对于二羧酸的总量,50摩尔%至100摩尔%的对苯二甲酸和/或萘二羧酸,特别是萘-2,6-二羧酸,和0摩尔%至50摩尔%的具有6至12个碳原子的至少一种脂肪族二羧酸,和/或0摩尔%至50摩尔%的具有8至20个碳原子的至少一种脂环族二羧酸,和/或0摩尔%至50摩尔%的间苯二甲酸,

[0044] b) 相对于二胺的总量,80摩尔%至100摩尔%的具有4至18个碳原子、优选6至12个碳的至少一种直链或带支链的脂肪族二胺,和0摩尔%至20摩尔%的至少一种脂环族二胺、优选具有6至20个碳的脂环族二胺,例如PACM(4,4'-双(氨基二环己基)甲烷)、MACM(3,3'-二甲基-4,4'-双(氨基二环己基)甲烷)、BAC(1,3-双(氨基甲基)-环己烷)和/或IPDA(3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己基胺)和/或0摩尔%至20摩尔%的至少一种芳脂族二胺,例如MXDA(间-二甲苯基二胺)和PXDA(对-二甲苯基二胺);和任选地

[0045] c) 各自具有6至12个碳原子的氨基羧酸和/或内酰胺。

[0046] 此外,优选的是组分(A)的部分芳香族聚酰胺的所述芳香族二羧酸选自:对苯二甲酸、间苯二甲酸及其混合物。

[0047] 根据另一个优选的实施方案,除对苯二甲酸外可以使用的例如组分(A)的部分芳香族聚酰胺的所述脂肪族二羧酸选自己二酸、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、十八烷二酸和二聚的脂肪酸(C36)。二羧酸中,己二酸、癸二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸或这类二羧酸的混合物、尤其是己二酸和间苯二甲酸、和尤其是单独的己二酸是优选的。

[0048] 根据另一个优选的实施方案,组分(A)的部分芳香族聚酰胺的所述脂肪族二胺选自:1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、甲基-1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、或这类二胺的混合物,其中1,6-己二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺,其中这类二胺的混合物是优选的,其中1,6-己二胺和1,10-癸二胺是尤其优选的。除所述二胺外,可以以相对于二胺总量0摩尔%至20摩尔%的浓度使用脂环族和/或芳脂族二胺。

[0049] 尤其优选地,聚酰胺(A2)是由以下组分形成的:

[0050] (A2a) 二羧酸:

[0051] 相对于存在的二羧酸总含量的50摩尔%至100摩尔%的芳香族对苯二甲酸和/或萘二甲酸,0摩尔%至50摩尔%的优选具有6至12个碳原子的脂肪族二羧酸,和/或优选具有8至20个碳原子的脂环族二羧酸,和/或间苯二甲酸;

[0052] (A2b) 二胺:

[0053] 相对于存在的二胺总含量的80摩尔%至100摩尔%的具有4至18个碳原子、优选具有6至12个碳原子的至少一种直链或带支链的脂肪族二胺,0摩尔%至20摩尔%的优选具有6至20个碳原子的脂环族二胺,最优选PACM、MACM和IPDA,和/或芳脂族二胺,例如MXDA和PXDA,

[0054] 其中二羧酸在高熔点聚酰胺中的摩尔百分比为100%，且二胺的摩尔百分比补足至100%；和任选地

[0055] (A2c) 氨基羧酸和/或内酰胺，其含有优选具有6至12个碳原子的内酰胺和/或优选具有6至12个碳原子的氨基羧酸。

[0056] 在组分 (A2a) 和 (A2b) 主要以等摩尔量使用时，(A2c) 的浓度为在每种情况下相对于 (A2a) 至 (A2c) 总和的最大20重量%、优选最大15重量%、尤其是最大12重量%。在最优选的实施方案中，组分 (A2) 不含任何氨基羧酸和/或内酰胺。

[0057] 除主要以等摩尔量使用的组分 (A2a) 和 (A2b) 外，二羧酸 (A2a) 或二胺 (A2b) 可以用于在聚酰胺的制备中调节分子量或补偿单体损失，使得一种组分 (A2a) 或 (A2b) 的浓度可以在其总体上占优势。

[0058] 合适的脂环族二羧酸为顺式-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)。

[0059] 必须使用的上述脂肪族二胺可以用相对于二胺总量的不多于20摩尔%、优选不多于15摩尔%和尤其地不多于10摩尔%的较少量的其他二胺替代。例如，环己烷-1,3-二胺、环己烷-1,4-二胺、1,3-双(氨基甲基)-环己烷 (BAC)、异氟尔酮二胺 (IPDA)、降莰烷二甲胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷 (PACM)、2,2'-(4,4'-二氨基二环己基) 戊烷 (PACP) 和3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷 (MACM) 可以用作脂环族二胺。作为芳脂族二胺，可以提及的是间-二甲苯二胺 (MXDA) 和对-二甲苯二胺 (PXDA)。在最优选的实施方案中，组分 (A) 不含任何脂环族二胺或任何芳脂族二胺。

[0060] 除所描述的二羧酸和二胺外，也可以使用内酰胺和/或氨基羧酸作为聚酰胺形成组分 (组分 (A2c))。合适的化合物例如己内酰胺 (CL)、 α , ω -氨基己酸、 α , ω -氨基壬酸、 α , ω -氨基十一烷酸 (AUA)、月桂内酰胺 (LL) 和 α , ω -氨基十二烷酸 (ADA)。与组分 (A2a) 和 (A2b) 一起使用的氨基羧酸和/或内酰胺的浓度相对于组分 (A2a) 至 (A2c) 的总和总计为最大20重量%、优选最大15重量%、特别优选最大12重量%。尤其优选的是具有4、6、7、8、11或12个碳原子的内酰胺或 α , ω -氨基酸。这些是内酰胺如吡咯烷-2-酮 (4个碳原子)、 ϵ -己内酰胺 (6个碳原子)、庚内酰胺 (7个碳原子)、辛内酰胺 (8个碳原子)、月桂内酰胺 (12个碳原子) 或 α , ω -氨基酸，1,4-氨基丁酸、1,6-氨基己酸、1,7-氨基庚酸、1,8-氨基辛酸、1,11-氨基十一烷酸和1,12-氨基十二烷酸。

[0061] 在尤其优选的实施方案中，组分A2不含内酰胺或氨基羧酸和另外地不含有脂环族二胺和芳脂族二胺。

[0062] 根据本发明的聚酰胺 (A) 的具体代表是：PA 4T/4I、PA 4T/6I、PA 5T/5I、PA 6T/6、PA 6T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/6I/66、PA 6T/6I/610、PA 6T/6I/612、PA 6T/66、6T/610、6T/612、PA 6T/10T、PA 6T/10I、PA 9T、PA 9MT (M=甲基辛二胺)、PA 10T、PA 12T、PA 10T/10I、PA 10T/106、PA 10T/12、PA 10T/11、PA 6T/9T、PA 6T/12T、PA 6T/10T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/6I/12及其混合物；尤其优选地，组分 (A) 的部分芳香族聚酰胺选自：PA 6T/6I、PA 6T/6I/66、PA 6T/6I/610、PA 6T/6I/612或PA 6T/6I/X，其中X可以是脂肪族单元，其选自66、610或612或其组合、和其混合物。关于聚酰胺PA 6T/6I/X，具有5摩尔%至20摩尔%的脂肪族聚酰胺单元X的含量和20摩尔%至35摩尔%的聚酰胺单元6I的含量的聚酰胺是尤其优选的。

[0063] 因此，根据本发明，尤其优选以下部分芳香族共聚酰胺作为聚酰胺 (A2)：

[0064] 部分结晶的聚酰胺6T/6I,其具有50摩尔%至80摩尔%、优选57摩尔%至73摩尔%、更优选62摩尔%至72摩尔%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元和20摩尔%至50摩尔%、优选27摩尔%至43摩尔%、更优选28摩尔%至38摩尔%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元;

[0065] 部分结晶的聚酰胺6T/66,其具有50摩尔%至65摩尔%、优选52摩尔%至62摩尔%、更优选53摩尔%至58摩尔%、尤其优选54摩尔%至57摩尔%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元和35摩尔%至50摩尔%、优选38摩尔%至48摩尔%、更优选42摩尔%至47摩尔%、尤其优选43摩尔%至46摩尔%的六亚甲基己二酰二胺单元;

[0066] 部分结晶的聚酰胺6T/6I/6I2/X,其具有60重量%至75重量%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元(6T)、20重量%至35重量%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元(6I)、3重量%至15重量%的六亚甲基十二酰胺单元(6I2)和0重量%至5重量%的选自以下单元66、68、69、610、6或这些单元的混合物的单元X,其中组分的总和为聚酰胺6T/6I/6I2/X的100重量%;

[0067] 部分结晶的聚酰胺6T/6I/X,其具有60重量%至75重量%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元(6T)、20重量%至35重量%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元(6I)、5重量%至20重量%的选自以下单元66、68、69、610、6I2、6或这些单元的混合物的单元X,其中组分的总和为聚酰胺6T/6I/X的100重量%;

[0068] 由至少50摩尔%、优选至少70摩尔%的对苯二甲酸和最多50摩尔%、优选至多30摩尔%的间苯二甲酸和选自1,6-己二胺、1,9-壬二胺、甲基1,8-辛二胺、和1,10-癸二胺的至少两种二胺的混合物制备的部分结晶的聚酰胺;其中尤其优选由至少70摩尔%的对苯二甲酸和最多30摩尔%的间苯二甲酸以及1,6-己二胺与1,10-癸二胺的混合物制备的部分结晶的聚酰胺;

[0069] 由至少50摩尔%的对苯二甲酸和最多50摩尔%的十二烷二酸以及由选自1,6-己二胺、1,9-壬二胺、甲基-1,8-辛二胺和1,10-癸二胺的至少两种二胺的混合物制备的部分结晶的聚酰胺;

[0070] 部分结晶的聚酰胺6T/10T,其具有10摩尔%至60摩尔%、优选10摩尔%至40摩尔%的六亚甲基对苯二甲酰胺(6T)和40摩尔%至90摩尔%、优选60摩尔%至90摩尔%的十亚甲基对苯二甲酰胺(10T)单元;

[0071] 部分结晶的聚酰胺6T/10T/6I,其具有50摩尔%至90摩尔%、优选50摩尔%至70摩尔%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元(6T)和5摩尔%至45摩尔%、优选10摩尔%至30摩尔%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元(6I)和5摩尔%至45摩尔%、优选20摩尔%至40摩尔%的十亚甲基对苯二甲酰胺(10T)单元;

[0072] 部分结晶的聚酰胺6T/6I/6,其具有60摩尔%至85摩尔%的六亚甲基对苯二甲酰胺单元(6T)和15摩尔%至40摩尔%的六亚甲基间苯二甲酰胺单元(6I),其另外地含有5重量%至15重量%的己内酰胺。

[0073] 部分芳香族的部分结晶的聚酰胺(A2)优选地具有根据DIN EN ISO307:2013-08在20℃的温度下在100ml间甲酚中的0.5g聚合物溶液中测量的最大为2.60、优选最大为2.3、特别是最大为2.0的溶液黏度 η_{rel} 。尤其优选具有1.4至2.3、更优选1.45至2.00、更优选1.50至1.90和尤其为1.55至1.85的溶液黏度 η_{rel} 的聚酰胺(A2)。

[0074] 根据本发明的聚酰胺(A2)可以在常规缩聚设备中经由预缩合和后缩合的工艺顺序来制备。所描述的链长调节剂优选地用于缩聚以调节黏度。此外,黏度可以通过使用过量

的二胺或二酸来确定。

[0075] 尤其地,部分结晶的聚酰胺6T/6I (70:30)是由作为仅有的二胺的1,6-己二胺、摩尔比为70:30的对苯二甲酸和间苯二甲酸制备的。该部分结晶的聚酰胺的熔点为325℃。

[0076] 部分结晶的聚酰胺10T/6T是由1,10-癸二胺、1,6-己二胺和对苯二甲酸制备的,其中1,10-癸二胺与1,6-己二胺的摩尔比为95-40:5-60、特别为90-75:10-25。

[0077] 部分结晶的聚酰胺10T/6T/10I/6I是由1,10-癸二胺、1,6-己二胺、对苯二甲酸和间苯二甲酸制备的,其中1,10-癸二胺的量为7.5摩尔%至20摩尔%、1,6-己二胺的量为30摩尔%至42.5摩尔%、对苯二甲酸的量为36摩尔%至49.15摩尔%和间苯二甲酸的量为0.85摩尔%至14摩尔%,而四种单体的量合计为100摩尔%,二胺的量合计为50摩尔%,二羧酸的量合计为50摩尔%。

[0078] 部分结晶的聚酰胺6T/6I/6I2是由60重量%至75重量%的由1,6-己二胺和对苯二甲酸组成的6T单元、20重量%至35重量%的由1,6-己二胺和间苯二甲酸组成的6I单元、和3重量%至15重量%的由1,6己二胺和十二烷二酸组成的6I2单元制备的。

[0079] 二胺2-甲基-1,5-戊二胺缩写为MPMD。二胺2-甲基-1,8-辛二胺缩写为MOD。

[0080] 组分(A3)-脂环族聚酰胺

[0081] 聚酰胺(A3)包含至少一种脂环族二胺或脂环族二羧酸并且还可以包含脂肪族单体(开链的)或芳香族单体。

[0082] 优选地,组分(A3)含有或由基于脂环族二胺的非晶形或微晶的聚酰胺组成,其具有根据ISO 11357-2 (2013-04)通过差示扫描量热法(DSC)在20℃/分钟的加热速率下确定的至少100℃、优选至少120℃或130℃、和特别优选至少140℃或150℃、但优选不超过230℃或不超过210℃的玻璃化转变温度。

[0083] 在此,非晶形和微晶的聚酰胺在人眼可见的波长范围中都是透明的,特别是在它们还没有与颜料混合的情况下。在这种情况下,“透明的”指仅由聚酰胺A3形成的模塑部件具有至少85%、优选至少88%和特别地大于90%的高的光透射(LT)。在本申请的范围内用作透明度的量度的光透射值在此一直被理解为是根据ASTM D 1003方法(光类型CIE-C)指定的。在此,在下文详述的实验中使用BYK Gardner的名为Haze Guard Plus的装置在70×2mm圆盘上或测量大小为60×60×2mm的盘上测量光透射。透射值指定为针对根据CIE-C限定的可见波长范围,换言之,基本强度为约400nm至770nm。70×2mm圆盘是例如为此目的使用Arburg注塑机在抛光模具中制备的,其中料筒温度为200℃至340℃,模具温度为20℃至140℃。

[0084] 非晶形聚酰胺优选具有不可测量的熔解热或至多4J/g、优选至多2J/g(根据ISO11357-3 (2013-04)以颗粒通过差示扫描量热法(DSC)在20℃/分钟的加热速率下确定的)的仅非常低的熔解热(熔化焓)。微晶的聚酰胺(A3)具有小的微晶,其不显著地使可见光散射,并且具有4J/g至25J/g、优选8J/g至22J/g(根据ISO11357-3 (2013-04)以颗粒通过差示扫描量热法(DSC)在20℃/分钟的加热速率下确定的)的中等的熔解热。

[0085] 组分(A3)中含有的脂环族二胺或脂环族二羧酸的浓度优选为基于(A3)中含有的二胺或二羧酸的总和的至少20摩尔%、特别是至少40摩尔%、特别优选至少50摩尔%或60摩尔%。特别优选基于组分(A3)的所有二胺或二羧酸的总和的60摩尔%至100摩尔%的脂环族二胺或脂环族二羧酸的浓度。最优选包含基于所有二胺的总和的60摩尔%至100摩

尔%的脂环族二胺的聚酰胺(A3),其不含脂环族二羧酸。

[0086] 关于组分(A3),合适的脂环族二胺是包含6至24个碳原子的那些,例如双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷(MACM)、双-(4-氨基-环己基)-甲烷(PACM)、双-(4-氨基-3-乙基-环己基)-甲烷(EACM)、双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷(TMDC)、2,6-降莰烷二胺或2,6-双-(氨基甲基)-降莰烷或1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己二胺、异佛尔酮二胺、1,3-双-(氨基甲基)环己烷、1,4-双-(氨基-甲基)环己烷、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷(PACP)或其混合物。特别地,烷基取代的双(氨基环己基)甲烷或双(氨基环己基)丙烷是优选的。直链和/或带支链的C1-C6烷基、优选C1-C4烷基优选作为烷基取代基,因此,特别是甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基,其中甲基是特别优选的。在特别优选的实施方案中使用双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷(MACM)和双-(4-氨基-3,5-二甲基-环己基)-甲烷(TMDC)作为烷基取代的双(氨基环己基)甲烷。脂环族二胺PACM、MACM和TMDC是特别优选的。

[0087] 除了脂环族二胺之外,也可以在有限的范围内使用其他脂肪族和芳香族二胺来形成聚酰胺(A3),例如,1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,8-辛二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,13-十三烷二胺、1,14-十四烷二胺、间-二甲苯二胺和对-二甲苯二胺。

[0088] 包含6至10个碳原子的直链脂肪族二胺、特别是1,6-己二胺是优选的。这些组分(A3)中的其他二胺构成组分(A3)中二胺总体的不多于80摩尔%,然而,其优选地构成组分(A2)中二胺总体的不多于60摩尔%、特别优选不多于40摩尔%。组分(A2)特别优选地基本不含有这种不是脂环族二胺的其他二胺。

[0089] 适合于聚酰胺(A3)的二羧酸是: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、十七烷二酸、十八烷二酸、C36-二聚体脂肪酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸、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)和其混合物。芳香族二羧酸和直链脂肪族二羧酸是优选的。二羧酸对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸和十二烷二酸是特别优选的。

[0090] 聚酰胺(A3)还可以含有内酰胺或氨基酸、特别是 α , ω -氨基酸或包含6至12个碳原子的内酰胺作为其他单体,其中通过举例的方式提及以下选择:间-氨基苯甲酸、对-氨基苯甲酸、己内酰胺(CL)、 α , ω -氨基己酸、 α , ω -氨基庚酸、 α , ω -氨基辛酸、 α , ω -氨基壬酸、 α , ω -氨基癸酸、 α , ω -氨基十一烷酸(AUA)、月桂内酰胺(LL)和 α , ω -氨基十二烷酸(ADA)。己内酰胺、 α , ω -氨基己酸、月桂内酰胺、 α , ω -氨基十一烷酸和 α , ω -氨基十二烷酸是特别优选的。组分(A3)中的内酰胺或氨基酸的比例在每种情况下为基于形成(A3)的所有单体总和的0摩尔%至45摩尔%、优选2摩尔%至40摩尔%和特别优选3摩尔%至35摩尔%,其中,脂环族二胺的浓度总是为至少20摩尔%。

[0091] 基于脂环族二胺的优选聚酰胺(A3)为MACM9、MACM10、MACM11、MACM12、MACM13、MACM14、MACM16、MACM18、PACM9、PACM10、PACM11、PACM12、PACM13、PACM14、PACM16、PACM18、TMDC9、TMDC10、TMDC11、TMDC12、TMDC13、TMDC14、TMDC15、TMDC16、TMDC17、TMDC18或共聚酰胺,例如MACMI/12、MACMT/12、MACMI/MACMT/12、6I/6T/MACMI/MACMT/12、3-6T(3-6=三甲基六亚甲基-1,6-二胺)、6I/MACMI/MACMT、6I/PACMI/PACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、12/

PACMI或12/MACMT、6/PACMT、6/IPDT或其混合物、MACM9-18/PACM9-18、MACM9-18/TMDC9-18、TMDC9-18/PACM9-18、特别是MACM10/PACM10、MACM12/PACM12和MACM14/PACM14及其混合物。

[0092] 组分(A4)-非晶形的部分芳香族聚酰胺

[0093] 聚酰胺(A4)的特征在于,根据DIN EN ISO 11357-3(2013)以20K/分钟的加热速率确定的熔化焓为小于8J/g,优选小于5J/g。

[0094] 此外,非晶形的部分芳香族聚酰胺(A4)优选具有根据DIN EN ISO 11357-2(2013-04)以20K/分钟的加热速率测量的90℃至250℃、优选110℃至220℃、更优选115℃至200℃的玻璃化转变温度。

[0095] 聚酰胺(A4)优选地选自PA 5I、PA 6I、PA DI(D=2-甲基-1,5-戊二胺)、PA 5I/5T、PA DI/DT、PA 6T/6I、PA5I/5T/6I/6T、PA 5I/5T/DI/DT、PA6I/6T/DI/DT、PA 6I/10I、PA 10I/10T、PA MXDI、PA MXD6/MXDI以及其共聚物和混合物。特别地,优选使用PA 5I/5T、PA DI/DT或PA 6T/6I作为聚酰胺(A4)。在聚酰胺(A4)来源于间苯二甲酸和对苯二甲酸的情况下,优选的是间苯二甲酸:对苯二甲酸的摩尔比为51至100:49至0(摩尔%),最优选60至80:40至20(摩尔%),其中I/(I+T)=100摩尔%的比例意味着在所研究的聚酰胺(A4)中仅使用间苯二甲酸。

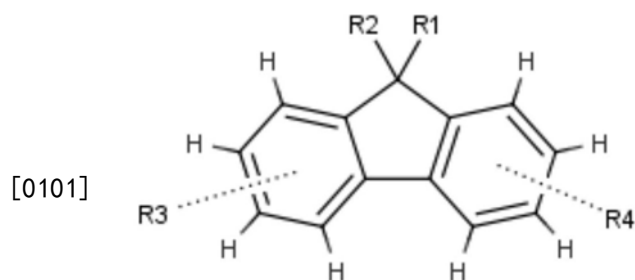
[0096] 聚酰胺(A4)优选地具有根据DIN EN ISO 307:2013-08在20℃的温度下在100ml间甲酚中的0.5g聚合物溶液中测量的最大为2.7、优选最大为2.3、特别是最大为2.0的溶液黏度 η_{rel} 。优选具有1.5至2.3、尤其是1.6至2.0的溶液黏度 η_{rel} 的聚酰胺(A4)。

[0097] 组分(B)-茆化合物

[0098] 聚酰胺组合物含有相对于组分A至E的总和的0.5重量%至15重量%、优选0.8重量%至10重量%和最优选1.0重量%至7.0重量%的组分(B)。组分(B)来源于化学物质茆或9H-茆,IUPAC指定其为三环[7.4.0.0^{2,7}]十三-2,4,6,9,11,13-己烷,化学式为C₁₃H₁₀。

[0099] 优选地,(B)的熔点低于用于基体的热塑性树脂(A)的熔点。

[0100] 茆化合物(B)优选地具有式I的化学结构,其中取代基R1、R2、R3和R4中至少一个不是氢原子。优选的是,取代基中至少两个不同于氢原子。取代基R3和R4可以取代各个六元环中四个氢原子中的一个或更多个。优选地,R3和R4是氢原子。



式I

[0102] 尤其地,R1和R2是相同的或不同的,R3和R4是氢原子。尤其地,R1和R2是相同的。

[0103] 优选地,R1和R2选自:

[0104] 羟基苯基,例如2-羟基苯基、3-羟基苯基、4-羟基苯基,

[0105] 苯氧基烷醇,例如4-苯氧基-乙醇、4-苯氧基-丙醇、4-苯氧基-异丙醇,

[0106] C1-C4烷基羟基苯基,例如4-羟基-3-甲基苯基、3-羟基-2-甲基苯基、4-羟基-2,6-

二甲基苯基、4-羟基-3,5-二甲基苯基、4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基,

[0107] 二羟基苯基,例如3,4-二羟基苯基、2,4-二羟基苯基、2,5-二羟基苯基、3,4-二羟基-5-甲基苯基、3,4-二羟基-6-甲基苯基、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯基、2,4,6-三羟基苯基,

[0108] 三羟基苯基,例如2,3,5-三羟基苯基、2,4,5-三羟基苯基、3,4,5-三羟基苯基、2,3,4-三羟基苯基、2,3,6-三羟基苯基,

[0109] 单环氧丙氧基苯基,例如4-环氧丙氧基苯基、4-环氧丙氧基-3-甲基苯基,

[0110] 二环氧丙氧基苯基,例如3,4-二-(环氧丙氧基)苯基,

[0111] 三环氧丙氧基苯基,例如3,4,5-三-(环氧丙氧基)苯基,

[0112] 环氧丙氧基烷氧基苯基,例如单环氧丙氧基烷氧基苯基、4-环氧丙氧基乙氧基苯基、4-环氧丙氧基乙氧基-3-甲基苯基,

[0113] 氨基苯基,例如4-氨基苯基、4-氨基-3-甲基苯基、3-氨基-2-甲基苯基、4-氨基-3,5-二甲基苯基、或4-氨基-3,5-二-叔丁基-苯基、4-氨基-2,6-二甲基苯基或

[0114] 羟基。

[0115] 此外,如果R3和R4是氢则是优选的。

[0116] 本发明可以使用的这种茈化合物(B)的实例是:

[0117] 9,9-双(羟基苯基)茈,例如9,9-双(2-羟基苯基)茈、9,9-双(3-羟基苯基)茈、9,9-双(4-羟基苯基)茈(双苯酚茈,BPF),

[0118] 9,9-双(苯氧基烷醇)茈,例如9,9-双(4-苯氧基-乙醇)茈、9,9-双(4-苯氧基-丙醇)茈、9,9-双(4-苯氧基-异丙醇)茈,

[0119] 9,9-双(C1-C4-烷基羟基苯基)茈,例如9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)茈、(双-甲酚茈,BCF)、9,9-双(3-羟基-2-甲基苯基)茈、9,9-双(4-羟基-2,6-二甲基苯基)茈、9,9-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)茈、9,9-双(4-羟基-3,5-二-叔丁基-苯基)茈,

[0120] 9,9-双(二羟基苯基)茈,例如9,9-双(3,4-二羟基苯基)茈(双邻苯二酚茈,BCAF)、9,9-双(2,4-二羟基苯基)茈、9,9-双(2,5-二羟基苯基)茈、9,9-双(3,4-二羟基-5-甲基苯基)茈、9,9-双(3,4-二羟基-6-甲基苯基)茈、9,9-双(2,4-二羟基-3,6-二甲基苯基)茈,

[0121] 9,9-双(三羟基苯基)茈,例如9,9-双(2,4,6-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,3,5-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,4,5-三羟基苯基)茈、9,9-双(3,4,5-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,3,4-三羟基苯基)茈、9,9-双(2,3,6-三羟基苯基)茈,

[0122] 9,9-双(单环氧丙氧基苯基)茈,例如9,9-双(4-环氧丙氧基苯基)茈(BPFG)和9,9-双(4-环氧丙氧基-3-甲基苯基)茈(BCFG),

[0123] 9,9-双(二环氧丙氧基苯基)茈,例如9,9-双[3,4-二-(环氧丙氧基)苯基]茈(双-邻苯二酚茈四环氧丙基醚),

[0124] 9,9-双(三环氧丙氧基苯基)茈,例如9,9-双(3,4,5-三(环氧丙氧基)苯基)茈,

[0125] 9,9-双(环氧丙氧基烷氧基苯基)茈,例如9,9-双(单环氧丙氧基烷氧基苯基)茈、9,9-双(4-环氧丙氧基乙氧基苯基)茈、(双-苯氧基乙醇茈二环氧丙基醚,BPEFG)、9,9-双(4-环氧丙氧基乙氧基-3-甲基苯基)茈(BCEFG),

[0126] 9,9-双(4-氨基苯基)茈,例如9,9-双(4-氨基苯基)茈、(双-苯胺茈)、9,9-双(4-氨基-3-甲基苯基)茈、9,9-双(3-氨基-2-甲基苯基)茈、9,9-双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)茈、

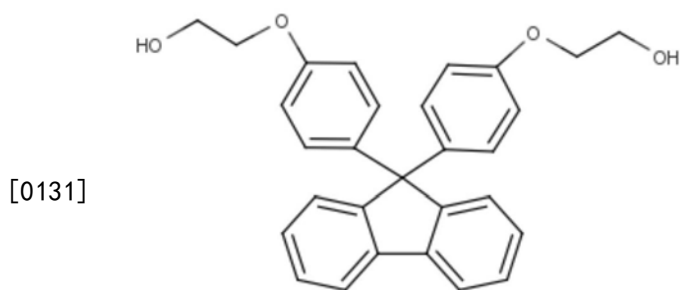
9,9-双(4-氨基-3,5-二-叔丁基-苯基)芴、9,9-双(4-氨基-2,6-二甲基苯基)芴

[0127] 9,9-双羟基芴和

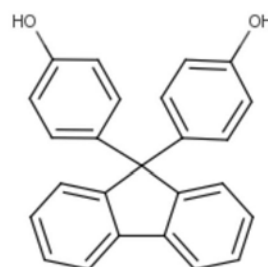
[0128] 其混合物和其组合。

[0129] 优选使用的是以下芴化合物：双-苯氧基乙醇芴(BPEF)，双酚芴(BPF)，9,9-双(单-环氧丙氧基苯基)芴，例如9,9-双(4-环氧丙氧基-苯基)芴(BPFG)和9,9-双(4-环氧丙氧基-3-甲基苯基)芴(BCFG)，9,9-双(二-环氧丙氧基-苯基)芴，例如9,9-双[3,4-二(环氧丙氧基)苯基]芴(双-邻苯二酚芴四环氧丙基醚)，9,9-双(三-环氧丙氧基-苯基)芴，例如9,9-双[3,4,5-三(环氧丙氧基)苯基]芴，9,9-双(环氧丙氧基-烷氧基苯基)芴，例如9,9-双(单环氧丙氧基-烷氧基苯基)芴，例如9,9-双(4-环氧丙氧基-乙氧基苯基)芴(双-苯氧基乙醇芴二环氧丙基醚(BPEFG))，9,9-双(4-环氧丙氧基乙氧基-3-甲基苯基)芴(BCEFG)。

[0130] 最优选的是可以从Osaka Gas Chemical有限公司以商标名Ogsol MF-11(式2)获得的双-苯氧基-乙醇-芴(BPEF)和可以以商标名Ogsol MF-12(式3)获得的双酚芴(BPF)。



式2



式3

[0132] 组分(C)-吡嗪化合物

[0133] 吡嗪化合物是商业产品，例如在H. Bernetz, Azine Dyes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (DOI 10.1002/14356007.a03_213.pub3)中所描述的。优选的吡嗪化合物是例如苯胺黑和对氮蒽蓝，其中苯胺黑是尤其优选的。为了本发明的目的，只要涉及吡嗪化合物则参考前述教科书。

[0134] 本发明的模塑组合物包含0.2重量%至3.0重量%、优选0.3重量%至2.0重量%、特别是0.4重量%至1.5重量%的吡嗪化合物，尤其是苯胺黑作为组分(C)。

[0135] 苯胺黑染料的合成可以通过例如在金属铁或铜和金属盐如氯化铁(FeCl_3)的存在下在160℃至180℃的反应温度下加热苯胺、盐酸苯胺和硝基苯使它们氧化和脱水缩合来实现。苯胺黑是作为取决于反应温度、进料的原材料、进料比例等的各种不同化合物的混合物而制备的；例如，假定苯胺黑可以是各种三吩嗪、吩嗪和吩嗪吡嗪化合物的混合物。

[0136] 组分(C)可以以游离碱的形式或者以盐(例如，盐酸盐)的形式来使用。

[0137] 作为本发明的苯胺黑(组分(C))，在COLOUR INDEX中描述为C.I.酸性黑2、C.I.溶剂黑5、C.I.溶剂黑5:1、C.I.溶剂黑5:2和C.I.溶剂黑7的黑色吡嗪系列混合物可以合适地使用(在本说明书中，C.I.通用名称是根据第三版COLOUR INDEX描述的)。

[0138] 可商购获得的苯胺黑染料的实例包括醇溶黑SB、醇溶黑SSBB、醇溶黑AB(其全部都分类在C.I.溶剂黑5下)；油溶苯胺黑SA、油溶苯胺黑SAP、油溶苯胺黑SAP-L、油溶苯胺黑EE、油溶苯胺黑EE-L、油溶苯胺黑EX、油溶苯胺黑EX-BP(其全部都分类在C.I.溶剂黑7下)和类似物[全部都是Orient Chemical Industries, Ltd的产品]。

[0139] 优选使用C.I.溶剂黑7 (CAS No 8005-02-5)。

[0140] 作为组分 (C) 的吡嗪、尤其是苯胺黑的根据ISO 13320:2009的体积平均粒度(中数粒径) X50优选为5至20微米,更优选为5至15微米。当以上苯胺黑用于本发明时,辅助注塑步骤可以容易地进行并且制备了具有降低的内表面粗糙度的中空制品。

[0141] 特别地,可以将组分 (C)、尤其是苯胺黑以优选地基于聚酰胺 (A)、优选聚酰胺 (A1) 作为母料或缩合物引入到本发明的模塑组合物中,其中吡嗪组分 (C) 例如苯胺黑的含量优选为20重量%至40重量%。作为这些母料的基础,优选脂肪族聚酰胺PA6、PA66、PA6/12或其混合物。

[0142] 吡嗪组分 (C) 例如苯胺黑中铁的浓度为例如小于1重量%、优选小于0.5重量%、更优选小于0.4重量%。这改善了作为树脂颜色的苯胺黑的分散性或相容性和由此的由该树脂制成的辅助注塑制品的质量。

[0143] 吡嗪组分 (C) 例如苯胺黑中苯胺的浓度为例如小于1重量%、优选小于0.5重量%、更优选不大于0.4重量%。

[0144] 组分 (D) - 填料

[0145] 在优选的实施方案中,模塑组合物包含至少一种填料 (D),其选自纤维填料 (D1) 或颗粒填料 (D2),在每种情况下相对于组分 (A) 至 (E) 总和的量为15重量%至65重量%、更优选20重量%至60重量%、更优选25重量%至55重量%。

[0146] 组分 (D1) - 纤维

[0147] 优选地包含以相对于组分 (A) 至 (E) 的总和各自为0重量%至70重量%的量、更优选为15重量%至65重量%或20重量%至60重量%的量、特别最优选为25重量%至55重量%的量的纤维增强剂(组分 (D1))。组分D1可以作为仅有的填料存在。

[0148] 根据所提出的聚酰胺组合物的另一优选实施方案,组分 (D1) 的增强剂是纤维、特别是玻璃和/或碳纤维,其中优选使用优选地具有2mm至50mm长度的短纤维和/或连续纤维(粗纱),其各自具有5至40微米直径,其中特别地使用具有圆形和/或非圆形横截面的纤维,其中在非圆形横截面的情况下,横截面纵横比(横截面的长轴与短轴的比)特别地 >2 。

[0149] 优选使用具有非圆形横截面且横截面纵横比为大于2、优选3至8、尤其是3至5的玻璃纤维。这些所谓的扁平玻璃纤维具有卵形、椭圆形、具有颈缩的椭圆形(所谓的“茧形”[或“花生形”]纤维)、矩形、或近矩形的横截面区域。

[0150] 优选地使用具有非圆形横截面区域的根据本发明的扁平玻璃纤维作为短玻璃纤维(短切原丝;具有0.1mm至50mm、优选0.2mm至20mm、更优选2mm至12mm长度的切割玻璃)。

[0151] 所使用的扁平玻璃纤维的另一个优选特征为主(长)横截面轴的长度优选为6微米至40微米、尤其为15微米至30微米,短横截面轴的长度为3微米至20微米、尤其为4微米至10微米。具有圆形和非圆形横截面的玻璃纤维的混合物也可以用于增强根据本发明的模塑料,其中如上所限定的扁平玻璃纤维的量优选是主要的,即多于纤维总重量的50重量%。

[0152] 尤其优选的是横截面纵横比为3至5的所谓的扁平玻璃纤维。特别地,根据本发明使用E玻璃纤维。然而,可以使用所有其他类型的玻璃纤维,例如A、C、D、M、S和R玻璃纤维或其任意混合物或与E玻璃纤维的混合物。

[0153] 在用具有圆形横截面的连续纤维(粗纱)增强的模塑料的情况下,如果使用直径为10微米至14微米的连续玻璃纤维、尤其是直径为10微米至12微米的连续玻璃纤维,而不是

直径为15微米至19微米的常规连续玻璃纤维,则得到更高的粗糙度并由此得到更像金属特性的特性。

[0154] 根据本发明的聚酰胺模塑料可以通过用于制造长纤维增强的棒状球团的已知方法、特别是通过其中将连续纤维束(粗纱)用聚合物熔体完全浸透然后冷却并切断的拉挤成型工艺来制造。

[0155] 可以使用常规加工方法例如注塑或压制将以这种方式获得的优选具有3mm至25mm、尤其是4mm至12mm球团长度的长纤维增强的棒状球团进一步加工成模塑物品。

[0156] 用于拉挤成型工艺的连续碳纤维具有5微米至10微米、优选6微米至8微米的直径。为了改善基体黏合和纤维处理,可以用如现有技术中对于玻璃和碳纤维已知的化学上不同的层涂覆纤维。

[0157] 独立于纤维的横截面表面的形状和长度,玻璃纤维自身可以选自E玻璃纤维、A玻璃纤维、C玻璃纤维、D玻璃纤维、M玻璃纤维、S玻璃纤维和/或R玻璃纤维,其中E玻璃纤维是优选的。

[0158] 组分(D2)-颗粒填料

[0159] 优选地包含相对于组分(A)至(E)的总和各自为0重量%至30重量%的量、更优选为0重量%至20重量%的量、特别优选为0重量%至10重量%的量的颗粒填料(组分(D2))。

[0160] 用于组分(D2)的颗粒填料材料由该职能的专业人员所熟悉的填料材料组成。这特别地包括选自以下的颗粒填料材料:滑石、云母、硅酸盐、石英、硅灰石、高岭土、硅酸、碳酸镁、氢氧化镁、白垩、重质或轻质碳酸钙、石灰、长石、无机颜料,如硫酸钡、氧化锌、硫化锌、二氧化钛、氧化铁、铁锰氧化物、金属氧化物、特别是尖晶石如铜铁尖晶石、铜铬氧化物、锌铁氧化物、钴铬氧化物、钴铝氧化物、镁铝氧化物、铜-铬-锰复合物铜-锰-铁复合氧化物、金红石颜料如钛-锌金红石、镍-锑钛酸盐、永磁的或可磁化的金属或合金、凹形硅酸盐填料材料、氧化铝、氮化硼、碳化硼、氮化铝、氟化钙以及其复合物。填料材料还可以具有经处理的表面。

[0161] 组分(D2)优选具有0.1 μ m至40 μ m、优选0.2 μ m至20 μ m、尤其是0.3 μ m至10 μ m的根据ISO 13320:2009的平均粒度X50。

[0162] 组分(E)-添加剂

[0163] 在优选的实施方案中,模塑组合物包含至少一种添加剂(E),其相对于组分(A)至(E)总和的量各自为0重量%至10重量%、更优选0.2重量%至10重量%、更优选0.3重量%至9.0重量%或0.4重量%至9.0重量%。

[0164] 组分(E1)-热稳定剂

[0165] 根据本发明的热塑性模塑料在每种情况下相对于(A)至(E)的总和含有0重量%至3.0重量%、优选0.2重量%至2.0重量%、尤其优选0.2重量%至1.5重量%、尤其优选0.3重量%至1.0重量%的至少一种热稳定剂或热-稳定剂作为组分(E1),该热稳定剂或热-稳定剂优选地选自一价铜或二价铜的化合物、基于芳香族仲胺的稳定剂、基于位阻酚、亚磷酸酯、亚膦酸酯、金属盐或金属氧化物,其中特别地金属为铜的稳定剂,和上述稳定剂的混合物。

[0166] 在优选的实施方案中,热稳定剂(组分(E))选自

[0167] 一价铜和二价铜的化合物,例如,一价铜或二价铜与无机酸或有机酸或一元酚或

二元酚的盐,一价铜或二价铜的氧化物,或铜盐与氨、胺、酰胺、内酰胺、氰化物、膦的络合化合物,优选氢卤酸的Cu(I)或Cu(II)盐、氢氰酸的Cu(I)或Cu(II)盐或脂肪族羧酸的铜盐。尤其优选一价铜化合物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(III)。铜化合物可以以原样或者以缩合物的形式使用。缩合物应理解为指聚合物,其优选具有与组分(A)或(B)相同的化学性质,以高浓度含有铜盐。铜化合物有利地与其他金属卤化物、尤其是碱金属卤化物如NaI、KI、NaBr、KBr组合使用,其中金属卤化物与铜卤化物的摩尔比例为0.5至20、优选1至10、尤其优选3至7。

[0168] 基于芳香族仲胺的稳定剂;

[0169] 基于位阻酚的稳定剂;

[0170] 金属盐或金属氧化物,尤其来源于过渡金属,其中优选铁盐或铁氧化物,

[0171] 亚磷酸酯和亚膦酸酯;以及

[0172] 上述稳定剂的混合物。

[0173] 根据本发明可以使用的基于芳香族仲胺的稳定剂的尤其优选的实例是苯二胺与丙酮的加合物(Naugard A),苯二胺与亚麻酸(linolene)的加合物,Naugard 445,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。

[0174] 根据本发明可以使用基于位阻酚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-羟基苯基)丙酰胺、双-(3,3-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)-丁酸)二醇酯、2,1'-硫代乙基双-(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三亚乙基二醇-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-丙酸酯或这些稳定剂中两种或更多种的混合物。

[0175] 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(十八基)亚磷酸酯、二硬脂酰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、双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(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、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基))季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂酰山梨醇三亚磷酸酯、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]-1,3,2-二氧杂磷酰、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷酰、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯和双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。尤其优选的是三[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(Hostanox® PAR24:巴塞尔的Clariant公司的商业产品)。

[0176] 热稳定剂的尤其优选的实施方案包括有机热稳定剂(特别是Hostanox PAR 24和Irganox 1010)、基于双酚A的环氧化物(特别是Epikote 1001)和基于CuI(碘化铜)和KI(碘化钾)的铜稳定剂。仅基于CuI和KI的热稳定剂是尤其优选的。

[0177] 除添加有机热稳定剂和/或铜或铜化合物之外,优选地排除使用元素周期表的第VB、VIIB、VIIIB、或VIIIB族的其他过渡金属化合物、尤其是金属盐或金属氧化物。此外,不向根据本发明的模塑料添加第VB、VIIB、VIIIB、或VIIIB族的过渡金属,例如铁或钢粉末。

[0178] 组分(E2)-不同于组分A至D和E1的其他添加剂

[0179] 更优选的是,聚酰胺组合物包含0重量%至12重量%的不同于组分A至E1中任一种的至少一种添加剂,其选自UV稳定剂和光稳定剂、润滑剂、加工助剂、着色物质和标记物质、有机颜料、IR吸收剂、抗静电剂、防结块剂、晶体生长抑制剂、成核剂、缩合催化剂、扩链剂、消泡剂、链增长添加剂、导电添加剂,例如炭黑、石墨、碳纳米管、石墨烯,脱模剂、分离剂、阻燃剂、不含卤素的阻燃剂、抗滴落剂、冲击改性剂,其特别地是马来酸酐、丙烯酸或甲基丙烯酸改性的聚烯烃形式,光学增亮剂、光致变色添加剂、金属颜料。

[0180] 优选地包含在每种情况下以相对于组分(A)至(E)总和为0重量%至12重量%或0重量%至8.0重量%、更优选0重量%至7.5重量%或0.1重量%至7.5重量%的量的至少一种添加剂(E2)。

[0181] 最优选的是由以下组分组成的聚酰胺组合物:

[0182] (A) 30.0重量%至88.4重量%的部分结晶的脂肪族聚酰胺,

[0183] (B) 1.0重量%至10.0重量%的至少一种茛化合物,

[0184] (C) 0.4重量%至1.5重量%的至少一种吡嗪化合物,尤其是至少一种苯胺黑,

[0185] (D) 10重量%至68.4重量%的填料(D1)和(D2),

[0186] (D1) 10重量%至60重量%的玻璃纤维,

[0187] (D2) 0重量%至30重量%的至少一种颗粒填料,

[0188] (E) 0.2重量%至10.0重量%的至少一种添加剂,

[0189] (E1) 0.2重量%至2.0重量%的至少一种热稳定剂,

[0190] (E2) 0重量%至8.0重量%的至少一种其他添加剂,

[0191] 其中,组分(A)至(E)整体总计100重量%,其中每个给定的浓度范围是相对于(A)至(E)的总和的。

[0192] 此外,本发明提供了一种用于制备模塑制品的方法,以及可由上述模塑组合物制备的模塑制品。包含金属组分的这种模塑制品以及结构混杂部件是通过挤出、挤出吹塑或注塑、优选通过挤出二次注塑工艺制造的。

[0193] 特别地,本发明的模塑制品包括特别地用于轻量构造的金属-聚酰胺组装件,其中需要金属和基于聚酰胺的组合物之间的可靠连接。这些可以特别地用于汽车领域,例如用于部件如踏板、例如加速器或刹车踏板,用于变速器的油盘,用于转向系统的具有金属轴或套筒的塑料齿轮,具有金属轴的塑料节流阀,装饰性的条或型材,用于仪表板的载体,仪表盘装饰面板,连接件,支承结构和臂,挡板拆除(baffle ripping),车辆照明,车辆传感器,巡航控制系统,距离传感器,助力转向装置等,或者用于电器或电子领域,例如用于部件如移动手机外壳或组装件,在打印机中用于传运纸的与金属轴黏合的驱动轮,连接件,被复线和金属导体,气囊触发器,后视镜调节等。

[0194] 所述聚酰胺组合物尤其容易用于以下关于制造金属-聚酰胺组装件的应用:

[0195] 功能性塑料元件或机械塑料增强件注射到金属体或片上、注塑到金属插入件周围、金属型材或片的反注射、金属型材或片的模内层压和涂覆。

[0196] 出人意料地,证明了根据本发明的结构部件具有

[0197] • 在根据ISO 19095的拉伸搭接剪切强度方面的金属和热塑性组件之间的优异黏合强度,

[0198] • 热塑性组件具有优异的表面特性(即非常光滑的表面);

- [0199] • 热塑性组件具有优异的长期耐热性;
- [0200] • 良好的机械特性;
- [0201] • 低重量。

[0202] 为了制备聚酰胺模塑组合物,在典型的复合机、例如单螺杆或双螺杆挤出机或螺杆捏合机上使组分(A)至(E)复合。干燥的组分(A)、(B)、(D)和(E)会优选地经由重量计量尺度计量到入口中。组分(D1)可以经由重量计量尺度计量到入口中或经由侧面进料器计量到熔融的组分(A)中。组分(A)、(B)、(D)和(E)还可以以干燥共混物的形式计量到入口中。(B)和/或(C)也可以以优选基于聚酰胺(A)、更优选基于聚酰胺(A1)的浓缩物(母料)的形式使用。

[0203] 复合对于第一料筒并根据组分(A)的性质在优选地70℃至100℃和对于其余料筒在280℃至370℃的设定料筒温度下进行。可以对喷嘴前的气氛应用真空或进行脱气。以股形式挤出熔体,在10℃至90℃的水浴中冷却,之后制成球团。在80℃至120℃下,在氮气下或真空中,将球团干燥12至24小时至小于0.1重量%的水含量。

[0204] 本发明还涉及多层结构(或结构部件),其包括基材以及由热塑性组件制成的至少一个层,热塑性组件由如上更详细地描述的根据本发明的聚酰胺组合物组成或包含该聚酰胺组合物。热塑性组件与基材直接接触。

[0205] 本发明因此还涉及根据本发明对金属具有改善黏附的聚酰胺模塑组合物(作为单独部件或热塑性组件的一个部件),其直接与结构部件(基材)黏合,包括例如金属组件。由根据本发明的聚酰胺模塑组合物和基材组成的或包含根据本发明的聚酰胺模塑组合物和基材的热塑性组件与基材直接地黏合在一起,不需要单独的黏合剂体系、黏合层或底胶。

[0206] 热塑性组件包含根据本发明的聚酰胺组合物或完全由聚酰胺模塑组合物组成。除了聚酰胺模塑组合物中存在的聚酰胺(A)之外,热塑性组分(A)优选地包含其他聚合物,特别地,其同样可以以与聚酰胺组分(A)的混合物形式提供。其他聚合物-如果存在的话-优选地为优选选自:聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈丁二烯、苯乙烯共聚物、丙烯腈苯乙烯共聚物、聚烯烃、聚甲醛、聚酯、特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚砜(特别是PSU、PESU、PPSU型)、聚苯醚、聚苯硫醚、聚苯醚、液晶聚合物、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯酰胺、聚醚酯酰胺、聚氨酯(特别是TPU、PUR型)、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和基于这类体系的混合物或共聚物。

[0207] 基材尤其地是金属组件。基本上可以使用所有金属,特别是在结构部件中常规的那些金属,例如钢(其可以表现出不同类型的强度)、高级钢、锡、轻金属,例如铝和镁等,或例如具有碳、铬、镍和钼的金属合金。

[0208] 金属优选为不含涂层或润滑剂的铝、钢或不锈钢。金属组件通常以金属片或形成成形件的金属片的形式被采用。

[0209] 此外,本发明涉及制造前文所述的多层结构的第一方法。根据本发明的多层结构(或结构部件)可以根据包括以下步骤的方法来获得:

- [0210] a) 提供基材,例如金属组件,
- [0211] b) 将基材,例如金属组件引入到注射模具中,
- [0212] c) 将由上文详细描述的本发明的聚酰胺组合物组成的或包含本发明的聚酰胺组

合物的热塑性组件注塑到基材例如金属组件上或其周围,其中金属组件具有80℃至200℃、优选100℃至160℃的温度。

[0213] d) 在冷却后将金属-热塑性组件组装件脱模。

[0214] 在阶段c) 期间,热塑性模塑组合物或聚酰胺组合物优选以50mm/s至200mm/s的速度、更优选以60mm/s至150mm/s的速度和尤其地以100mm/s至150mm/s的速度注射到模具中,其中模具温度(工具温度)优选为100℃至160℃、更优选120℃至150℃和特别地为130℃至145℃。保压压力优选为40MPa至150MPa、更优选60MPa至120MPa和特别是70MPa至100MPa。

[0215] 根据本发明的第二方法,上述多层结构可以以后成型组装制造。该方法包括以下步骤或由以下步骤组成:

[0216] a) 提供基材,例如金属组件,

[0217] b) 提供根据本发明的且如上文讨论的聚酰胺模塑组合物制成的至少一种模塑部件,

[0218] c) 至少在待建立基材和至少一个模塑部件之间永久接触的区域中加热基材和/或所述至少一个模塑部件至所述聚酰胺模塑组合物变为热弹性或热塑性的温度,

[0219] d) 使基材与至少一个模塑部件接触。

[0220] 优选地,步骤d) 在压力下进行,即将由根据本发明的聚酰胺模塑组合物制成的至少一种模塑部件压在基材上。优选地,在步骤d) 期间将基材和/或至少一个模塑部件保持在步骤c) 的温度下。

[0221] 此外,本发明涉及用于制造如上所述的层结构的第三方法,其特征在于,用由根据本发明的聚酰胺组合物制成的层涂覆基材如金属元件的表面的至少一部分。优选地,涂覆可以在挤出工艺中完成,优选地围绕基材(例如金属元件)的整个周围。优选地,基材可以是连续型材的形式、更特别地优选通过由辊提供的为连续型材的具有圆形或扁平的横截面的电线、扁平导体或管的形式,其与聚酰胺层的材料共同穿过挤压模具。在挤出涂覆之前,金属元件与聚酰胺层的黏附优选地通过清洗浴来改善,其可以包含溶剂和/或酸性或碱性水溶液,将其清洗和去油,然后干燥并预加热至130℃至250℃、优选150℃至230℃、尤其优选170℃至220℃的温度。金属元件的该加热优选使用热空气、燃烧或微波(高频预热)来完成。

[0222] 实施例

[0223] 通过以下实施例更详细地描述本发明。

[0224] 使用以下测量规范来分析聚酰胺并测试聚酰胺模塑料。如果没有另外指出,测试件如所模塑的干燥地分析。

[0225] 相对黏度(RV或 η_{rel} ,两个术语可交换地使用):

[0226] ISO 307:2013-08

[0227] 球团

[0228] 在100ml间甲酚中的0.5g

[0229] 温度20℃

[0230] 根据 $RV = t/t_0$ 计算相对黏度

[0231] 玻璃化转变温度、熔点、熔化焓(熔化热):

[0232] ISO 11357-1/-2/-3 (2013-04)

[0233] 球团

[0234] 以20K/分钟的加热速率进行差示扫描量热法(DSC)。关于熔点,温度指定为最大峰值。

[0235] 拉伸搭接剪切强度

[0236] ISO 19095-1, -2, -3 (2015-08)

[0237] 根据ISO 19095的第3部分的第5.2章以10mm/分钟的测试速度在23℃的温度下确定拉伸搭接剪切强度。

[0238] 重叠的测试样(B类型),规格和布置如ISO 19095第2部分的第4.2章中所描述的。

[0239] 条件:在23℃下48小时/50%rH

[0240] 金属基材:去油的铝

[0241] 模塑组合物的制备

[0242] 在来自Toshiba Machine Co.,Ltd的Modell TEM-37BS型双螺杆挤出机上制备具有表2中的组成的模塑组合物。将组分A、B、C和F计量到进料区中。通过在模具上游的侧进料器3筒单元将玻璃纤维(D1)计量到聚合物熔体中。筒温度设置为对于实施例E1、E2按照升高曲线最高为300℃,对于实施例E3和比较测试CE4最高为340℃。在120rpm至200rpm的转速下实现10kg/小时的生产量。对喷嘴前的气氛进行脱气。从直径为3mm的模具以束的形式排出复合材料并在水冷却后制成球团。在制成球团和在110℃下在真空中(30mbar)干燥24小时至水含量小于0.1重量%之后,测量球团的特性并制造测试样品。

[0243] 测试件的制造

[0244] 在Arburg Company的Modell Allrounder 420C 1000-250的注塑机上用设计用于制造根据ISO 19095 (2015-08)的B型试样的金属-聚酰胺-组装件的模具制造用于拉伸搭接剪切强度测试的测试件。对于聚酰胺6T/6I化合物,由此使用从310℃至340℃增加的料筒温度。对于聚酰胺66化合物,使用从260℃至290℃增加的料筒温度。对于所有的实验,工具温度为145℃,注射速度为150mm/s,保压压力为100MPa。

[0245] 对于聚酰胺模塑组合物的制备,使用以下材料(参见表1):

[0246] 表1:组分(A)-(E)

组分	说明	商品名	制造商
PA 6 (A)	由己内酰胺制成的聚酰胺 6, RV=1.62, 熔点 222℃	Grilon A23	EMS Chemie AG, 瑞士
PA 66 (A)	由六亚甲基二胺和己二酸制成的 聚酰胺 66, RV=1.85, 熔点 260℃	Leona 1200	Asahi Chemical Industry, 日本
PA 6T/6I (A)	由六亚甲基二胺、对苯二甲酸和 间苯二甲酸制成的聚酰胺 6T/6I(70 摩尔%/30 摩尔%), RV=1.56, 熔点 325℃	-	EMS-CHEMIE AG, 瑞士
芴 (B)	双-苯氧基-乙醇-芴(BPEF)	Ogsol MF-11	Osaka Gas Chemical Co. Ltd., 日本
苯胺黑 (C)	C.I.溶剂黑 7	Nubian 黑 TH-807	Orient Chemical Industries Ltd.
玻璃纤维 (D1)	长度为 3mm, 直径为 10μm 的短 切玻璃纤维	CS3J-260	Nitto Boseki Co., Ltd., 日本
CuI (E1)	碘化铜(I), 纯度为至少 98%, CAS-No. 7681-65-4	-	Junsei Chemical Co., Ltd, 日本
KI (E1)	碘化钾, 纯度为至少 98%, CAS-No. 7681-11-0	-	Junsei Chemical Co., Ltd, 日本

[0248] 表2:根据本发明的实施例Ex1至Ex3和比较例CEx1至CEx4

组分	单位	实例						
		Ex1	Ex2	Ex3	CEx1	CEx3	CEx3	CEx4
PA 66	重量%	62.4	46.8		66.7	65.9	65.9	
PA 6T/6I	重量%			65.4				69.7
PA 6	重量%		15.6					
芴	重量%	3.5	3.0	3.5		3.5		
苯胺黑	重量%	0.8	1.3	0.8			0.8	
玻璃纤维	重量%	33.0	33.0	30.0	33.0	33.0	33.0	30.0
CuI	重量%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
KI	重量%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
熔融的树脂温度	℃	290	285	335	290	290	290	335
拉伸搭接剪切强度结构: 铝/PA 组合物	MPa	57.6	52.2	50.5	20.5	33.7	21.5	22.0

[0250] 本发明实施例Ex1至Ex3与比较实施例CEx1至CEx4之间的比较清楚地表明不具有组分(B)和(C)的聚酰胺组合物或仅含有(B)或(C)的组合物具有对金属基材减少的黏附。只有包含(B)和(C)两者的本发明的实施例的聚酰胺组合物使得包含金属基材的多层结构具有高的拉伸搭接剪切强度。