



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91107982.3

[51] Int. Cl.⁵
C08L 77/06

[43] 公开日 1992年7月22日

[22] 申请日 91.12.5

[30] 优先权

[32] 90.12.5 [33] JP [31] 400461/90

[71] 申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 山本实裕 丰田昭德

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 林蕴和

C08L 81/00

说明书页数: 23 附图页数:

[54] 发明名称 芳族聚酰胺树脂组合物

[57] 摘要

本发明的芳族聚酰胺树脂组合物包括:

(I) 芳族聚酰胺, 包括

二羧酸单元, 包括 30—100 摩尔%的对苯二酸衍生的单元, 0—70 摩尔%的其它芳族二羧酸(除了对苯二酸)衍生的单元和/或 0—70 摩尔%的具有 4—20 个碳原子的脂族二羧酸, 和由脂族二胺和/或脂环族二胺衍生的二胺单元, 以及

(II) 聚苯硫

其中(I)与(II)的重量比为 5:95—95:5.

<21>

权 利 要 求 书

1、一种芳族聚酰胺树脂组合物，该组合物包括：

(I) 芳族聚酰胺，包括：

二羧酸单元，它包括 30—100 摩尔%的由对苯二酸衍生的单元，和 0—70 摩尔%的其它芳族二羧酸（除了对苯二酸外）衍生的单元和/或 0—70 摩尔%的具有 4—20 个碳原子脂族二羧酸，和

由脂族二胺和/或脂环族二胺衍生的二胺单元，以及

(II) 聚苯硫

其中 (I) 与 (II) 的重量比为 5 : 95—95 : 5。

2、按照权利要求 1 的芳族聚酰胺树脂组合物，其中芳族聚酰胺的特性粘度（在浓硫酸中 30℃ 测得）为 0.50—3.00dl/g，熔点至少为 280℃。

3、按照权利要求 1 或 2 的芳族聚酰胺树脂组合物，其中该树脂组合物含有 0.5—200 份重的纤维填料（以芳族聚酰胺和聚苯硫总量为 100 份重为基）。

4、按照权利要求 1 的芳族聚酰胺树脂组合物，其中聚苯硫的粘度为 100—10,000 泊，该粘度用流动试验仪在 20 公斤负荷、300℃ 条件下测得。

5、一种芳族聚酰胺树脂组合物，该组合物包括：

(I) 芳族聚酰胺，包括：

二羧酸单元，它包括 50—100 摩尔%的对苯二酸衍生的单元，0—50 摩尔%的其它芳族二羧酸（除了对苯二酸外）衍生的单元和/或 0—50 摩尔%的具有 4—20 个碳原子的脂族二羧酸，

和

由脂族二胺和/或脂环族二胺衍生的二胺单元，以及

(II) 聚苯硫

其中 (I) 与 (II) 的重量比为 5 : 95—95 : 5。

6、一种芳族聚酰胺树脂组合物，该组合物包括 [A] (I) 芳族聚酰胺，包括：

二羧酸单元，包括 30—100 摩尔%的对苯二酸衍生的单元，0—70 摩尔%的其它芳族二羧酸（除对苯二酸外）衍生的单元和/或 0—70 摩尔%的具有 4—20 个碳原子脂族二羧酸，和

由脂族二胺和/或脂环族二胺衍生的二胺单元，以及

(II) 聚苯硫

其中 (I) 与 (II) 重量比为 5 : 95—95 : 5，

[B] 0. 05—2 份重的磷稳定剂，以 (I) 芳族聚酰胺和 (II) 聚苯硫的总量为 100 份重为基，

[C] 0. 05—2 份重的胺稳定剂和/或酚稳定剂，以 (I) 芳族聚酰胺和 (II) 聚苯硫的总量为 100 份重为基。

芳族聚酰胺树脂组合物

本发明涉及具有改进的耐热老化性的芳族聚酰胺树脂组合物。特别是，本发明涉及具有改进的耐热老化性，以及压缩收湿性和收湿性尺寸变化的芳族聚酰胺树脂组合物。

脂族聚酰胺（尼龙）如尼龙 6、尼龙 66 或尼龙 610 一直被用作工程塑料。

虽然上述这些脂族聚酰胺的模压能极好，但是它们的玻璃转化温度较低（例如，通常的玻璃转化温度为 60℃ 或 60℃ 左右）。因此，脂族聚酰胺不太适于用作高温应用中的工程塑料。

已经有人尝试通过改进脂族聚酰胺本身的耐热性能，提供甚至能在高温环境中使用的工程塑料。众所周知，通过掺入亚苯基硫可以改善脂族聚酰胺的耐热性。例如，日本专利 L—O—P 公开号 126172/1986 公开了由含有尼龙 66、聚苯硫和增强纤维的组合物制成的注模制品。然而，当将该模制品在高于约 60—80℃ 的温度下使用时，含有脂族聚酰胺如尼龙 66 的模制品的抗弯强度和弯曲模量明显的降低。因此，就脂族聚酰胺被用于树脂组合物而言，含有所说的脂族聚酰胺的树脂组合物的工作温度约为 60—80℃，所以这些含脂族聚酰胺的树脂组合物不适于在高于约 60—80℃（例如 100℃ 或更高）的温度下长期使用。

另外，日本专利 L—O—P 公开号 155462/1984 公开了含有聚苯硫、聚酰胺和环氧树脂的树脂组合物。可以在上述树脂组

合物中使用的聚酰胺包括那些从草酸、己二酸、癸二酸、对苯二酸、间苯二酸或 1,4 环己烷二甲酸衍生的具有二羧酸单元的聚酰胺。上述公开文献的意图在于通过改善聚酰胺与聚苯硫的相容性来改善树脂组合物的各种特征。因此，在该文献中具体公开的聚酰胺是尼龙 66 (脂族聚酰胺)，它与聚苯硫的相容性较差。

通常，除了在上述文献中具体公开的脂族聚酰胺之外，已知的还有具有二羧酸单元的芳族聚酰胺，该二羧酸单元基本上是由芳族二羧酸构成的。

虽然这两种聚酰胺都具有一个酰胺键，但是脂族聚酰胺在耐热性、防水性、溶解性、模压性能等等特征和特性上与芳族聚酰胺差别很大。这就是说，脂族聚酰胺和芳族聚酰胺是两种不仅种类不同而且它们的特征和特性也不相同的树脂，因此，脂族聚酰胺所属的技术领域完全不同于芳族聚酰胺所属的技术领域。

本发明的目的在于进一步改进芳族聚酰胺的耐热性，所说的耐热性优于脂族聚酰胺的耐热性。更具体地说，本发明的目的在于提供，在芳族聚酰胺的固有特征，尤其是所说特征中的抑制氧化特性，即当所说的芳族聚酰胺受到长时间高温作用时的耐热老化性上得到显明改进的芳族聚酰胺树脂组合物。

本发明的芳族聚酰胺树脂组合物的特征在于所说的树脂组合物含有

(1) 芳族聚酰胺，它含有

二羧酸单元，包括 30—100 摩尔%的对苯二酸衍生的单元，0—70 摩尔%的其它一种芳族二羧酸 (除了对苯二酸) 衍生的单

元和/或 0—70 摩尔%具有 4—20 碳原子的脂族二羧酸，以及由一种脂族二胺和/或一种脂环族二胺衍生物的二胺单元，和

(II) 聚苯硫

其中 (I) 与 (II) 的重量比为 5 : 95—95 : 5。

用于本发明的上述芳族聚酰胺最好是特性粘度（在浓硫酸中于 30℃测得）为 0.50 至 3.00dl/g、熔点至少为 280℃的芳族聚酰胺。

本发明的芳族聚酰胺树脂组合物含有以上限定的特定比例的上述特定的芳族聚酰胺和聚苯硫，我们发现在芳族聚酰胺和聚苯硫的协同作用下，该树脂组合物的高温（如 120℃）刚性（如弯曲模量）明显优于含有脂族聚酰胺和聚苯硫的树脂组合物，还发现本发明的树脂组合物在受到高温（如 200℃）作用后，其特征变化很小。另外，还发现由该树脂组合物制成的模制品的收湿性低于含有脂族聚酰胺的树脂组合物的收湿性。

此外，通过向该组合物中引入纤维填料提高了本发明树脂组合物的耐热性和力学特性。

下面对本发明的芳族聚酰胺树脂组合物进行详细说明。

本发明的芳族聚酰胺树脂组合物含有如下所示的特定芳族聚酰胺和聚苯硫。

芳族聚酰胺由特定的二羧酸单元 [a] 和特定的二胺组分单元 [b] 组成。

上述特定的二羧酸单元 [a] 包括由作为一种基本单元的对苯二酸衍生的对苯二酸单元。这种含有对苯二酸单元 (a-1) 的重复单元可以用下式 [I-a] 表示。



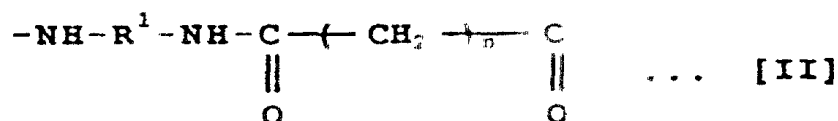
式中 R^1 代表相应于如下所述二胺组份的二价烃基。

并没有要求羧酸单元 [a] 全部由上述式 [I-a] 所示的对苯二酸单元组成，它可以含有其它的二羧酸单元，取代部分上述对苯二酸单元 (a-1)。

二羧酸单元 (除对苯二酸单元外) 包括除了对苯二酸单元之外的芳族二羧酸单元 (a-2) 和脂族二羧酸单元 (a-3)。

除对苯二酸单元外的芳族二羧酸单元 (a-2) 的例子包括间苯二酸单元、2-甲基对苯二酸单元、萘二甲酸单元和联苯二甲酸单元。当本发明中所用的聚酰胺含有从芳族二羧酸 (除对苯二酸以外) 衍生物的酸单元时，本发明特别优选间苯二酸。

本发明含有间苯二酸单元的重复单元可以用下式表示：



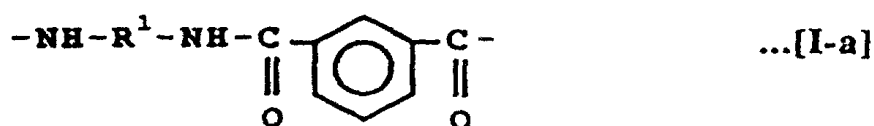
式中 R^1 代表二价烃基，最好是具有 4—18 个碳原子的亚烷基。

脂族二羧酸单元 (a-3) 是由具有亚烷基的脂族二羧酸衍生得到的，其中亚烷基通常含有 4—20 个碳原子，优选 6—12 个碳原子。用于衍生脂族二羧酸单元 (a-3) 的脂族二羧酸例子包

括琥珀酸、己二酸、壬二酸和癸二酸。

当本发明的聚酰胺含有脂族二羧酸单元时，最优选的酸单元为己二酸单元和癸二酸单元。

含有脂族二羧酸单元 (a-3) 的重复单元可以用下式表示



式中 R^1 如上定义， n 通常是 4—20、优选的是 6—12 的整数。

如上所述，本发明的聚酰胺的重复单元含有二羧酸单元 [a] 和二胺单元 [b]。

二胺单元 [b] 可以从具有 4—18 优选 6—18 个碳原子的脂族亚烷二胺获得。

脂族亚烷二胺的具体例子包括

- 1, 4—二氨基丁烷,
- 1, 6—二氨基己烷,
- 三甲基—1, 6—二氨基己烷,
- 1, 7—二氨基庚烷,
- 1, 8—二氨基辛烷,
- 1, 9—二氨基壬烷,
- 1, 10—二氨基癸烷,
- 1, 11—二氨基十一烷, 和
- 1, 12—二氨基十二烷,

本发明使用的二胺单元 [b] 最好从直链的亚烷基二胺衍生获得,

具体地说该直链亚烷基二胺包括:

- 1, 6—二氨基己烷
- 1, 8—二氨基辛烷,
- 1, 10—二氨基癸烷,
- 1, 12—二氨基十二烷及其混合物。

上面所列举的化合物中特别优选的是 1, 6—二氨基己烷。

脂环二胺单元是从通常具有 3—18 个碳原子、优选 6—18 个碳原子的脂环二胺得到的。

上述脂环二胺的具体例子包括

环己二胺,

双(氨基)环己烷,

双(4—氨基环己基)甲烷,

4, 4'—二氨基—3, 3'—二甲基二环己基甲烷,

1, 3—双(氨基环己基)甲烷和

1, 3—双(氨基)环己烷。

上面所列举的二胺可以单独使用或结合使用。

芳族聚酰胺(A)的羧酸单元(100 摩尔%)含有 30—100 摩尔%, 优选 50—100 摩尔%的对苯二酸单元(a—1), 0—70 摩尔%, 优选 0—50 摩尔%的除对苯二酸单元之外的芳族二羧酸单元(a—2)和/或 0—70 摩尔%、优选 0—50 摩尔%的脂族二羧酸单元(a—3)。

另外, 除了上述重复单元之外, 二羧酸单元还可以含有少量的由多元度至少为 3 的多元羧酸, 如 1, 2, 4—苯三酸或 1, 2, 4, 5—苯四酸衍生的单元。这种多元羧酸单元的含量一般为 0—5 摩尔%。

本发明所使用的芳族聚酰胺的特性粘度 $[\eta]$ 一般为 0.5—3.0dl/g, 优选 0.5—2.8dl/g, 最好为 0.6—2.5dl/g, 该粘度在浓硫酸中于 30℃ 测得。本发明芳族聚酰胺中的氨基含量一般为 0.04—0.2mill 当量/g, 优选 0.045—0.15 mill 当量/g, 最好为 0.05—0.1mill 当量/g, 该含量通过用对甲苯磺酸的间甲苯酚溶液中和滴定定量测得。

另外, 本发明使用的芳族聚酰胺 (A) 可以是以上式 [I-a] 表示的重复单元作为主要重复单元的芳族聚酰胺和以上式 [I-b] 表示的重复单元作为主要重复单元的芳族聚酰胺的混合物。在这种情况下, 芳族聚酰胺混合物中, 以式 [I-a] 表示的重复单元作为主要重复单元的聚酰胺的含量通常至少 50% (重量), 优选至少 60% (重量)。

本发明中使用的芳族聚酰胺的熔点高于通常使用的脂族聚酰胺。这就是说, 本发明中所使用的芳族聚酰胺的熔点高于 280℃, 优选 290—340℃, 更优选 305—340℃, 最好是 310—340℃。优选熔点为 305—340℃, 特别优选在 310—340℃ 的芳族聚酰胺具有极好的耐热性。此外, 本发明使用的非晶形部分的芳族聚酰胺的玻璃转化温度一般为 110℃ 或更高。

由于在树脂组合物中使用了具有上述定义的熔点和非晶形部分玻璃转化温度的芳族聚酰胺, 所以由此制成的模制品即使是在相当恶劣的温度条件 (如 200℃ 或 200℃ 左右) 下使用, 其特性也不发生大的变化, 因此这种模制品可以使用很长时间。另外, 含有上述这种芳族聚酰胺的本发明树脂组合物的模压性能极好, 因此使用该树脂组合物对模制品的制备工艺有利。由于本发明的树脂组合物中使用的芳族聚酰胺的非晶形部分的玻璃

转化温度至少为 110℃，因此，由本发明树脂组合物制成的模制品即使受到高温作用，也难以产生开裂或类似缺陷。

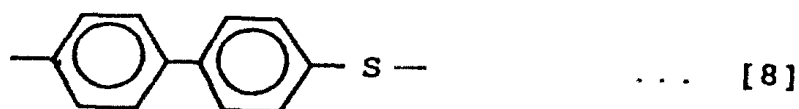
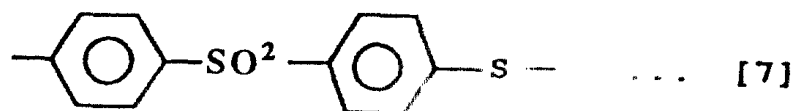
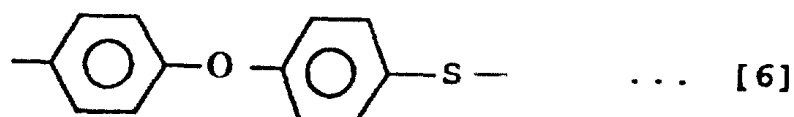
与传统的脂族聚酰胺比较，本发明使用的芳族聚酰胺吸水性较低，因此含有这种芳族聚酰胺和聚苯硫的本发明树脂组合物的吸水性很低。

与上述芳族聚酰胺一起在本发明树脂组合物中使用的聚苯硫是一种聚合物，它具有下式 [3] 所示的重复单元，其含量一般至少为 70 摩尔%，优选至少为 90 摩尔%。



除了单一具有上述式 [3] 所示重复单元的聚合物之外，本发明使用的聚苯硫还可以是具有上述式 [3] 重复单元与如下所示式 [4] 至式 [9] 分别表示的重复单元的共聚物。





由上述式 [3] 至 [8] 分别表示的重复单元可以在其芳环上带一个取代基，例如烷基、硝基、苯基或烷氧基。

进一步说，可作用本发明芳族聚酰胺的上述共聚物还可以包括，如下式 [9] 所示的三功能一苯硫醚，其含量不超过 10 摩尔%。



本发明使用的聚苯硫优选包括那些粘度在 100—10000 泊，优选 200—5000 泊，最好是 300—3000 泊的聚苯硫，该粘度是在 300℃、20 公斤的负荷下由流动试验仪测得的。

上述这种聚苯硫可以通过各种已知的聚合技术制备，例如，在硫和碳酸钠存在条件下的对氯苯聚合，在硫化钠或氢硫化钠和氢氧化钠存在条件下的对氯苯在极性溶剂中的聚合，或者在硫化氢和氢氧化钠存在条件下的对氯苯硫酚自聚。在上述已知聚合技术中，优选对二氯苯和硫化钠在酰胺型溶剂如 N—甲基吡咯烷酮或二甲基乙酰胺，或者在砜型溶剂如硫代呋喃中的聚

合。在上述反应物进行聚合反应的过程中，以控制生成的聚苯硫的聚合度。

有关本发明使用的聚苯硫的制备方法，可以参见 US2,513,188; 3,274,165, 英国专利 GB1,160,660, 比利时专利 29,437, 日本专利公开号 27671/1969, 3368/1970, 27255/1971, 日本专利 L—O—P 公开号 84698/1985 和 144495/1986。

本发明芳族聚酰胺树脂组合物含有特定的芳族聚酰胺和聚苯硫，它们的重量比为 5 : 95 至 95 : 5。特别是重量比为 20 : 80 至 80 : 20, 优选 30 : 70 至 70 : 30 的含有芳族聚酰胺和聚苯硫的本发明树脂组合物，可以被制成模制品（含有一种纤维填料），该制品在 220℃ 加热 10 天后其抗强度和弯曲模量降低很小，并且其吸水性（通过浸入 100℃ 热水 24 小时测得）。一般不大于 3%，优选不大于 2.5%。在这种情况下，研究发现所制成的模制品在尺寸变化方面特别优选正如以下事实所证实的，该模制品的尺寸变化程度是用相应的芳族聚酰胺制成的模制品的尺寸变化度的 1/5 至 4/5。另外，用上述本发明树脂组合物可以制成具有很高耐热性的模制品。例如，用含有纤维填料的上述树脂组合物可以制备热变形温度（HDT）一般至少为 270℃，优选 280℃ 的模制品。

上所述的本发明芳族聚酰胺树脂组合物可以含有添加剂，例如无机填料、有机填料、热稳定剂、耐老化稳定剂、抗静电剂、防滑剂、防粘剂、防雾剂、润滑剂、颜料、染料、天然油、合成油和蜡，只要它们不损害该树脂组合物的特性。

特别需要指出的是，本发明的芳族聚酰胺树脂组合物优选掺入了纤维填料的组合物。

本文所用的纤维填料包括有机纤维和无机纤维，而且这两种纤维都可以用于本发明。然而，优选使用含无机纤维的纤维填料。本文所用的优选无机纤维包括玻璃纤维和硼纤维。含有玻璃纤维的纤维填料更为优选。由含有玻璃纤维作为纤维填料的芳族聚酰胺树脂组合物制成的模制品在力学特性上得到改进，所述的力学特性如抗张强度、抗弯强度和弯曲模量，还在耐热特性如热变形温度方面得到改进。适于用作本发明树脂组合物的纤维填料的玻璃纤维包括平均纤维长度通常在 0.1—20mm，优选 0.3—6mm，纵横比通常为 10—2000，优选 30—600 的玻璃纤维。含有如上所述玻璃纤维的本发明树脂组合物的模压性能得到改进，同时由该组合物制成的模制品具有极好的耐热性如热变形温度和极好的力学特性如抗张强度和抗弯强度。

本发明树脂组合物中的纤维填料含量一般为 0.5 至 200 份重，优选 5 至 180 份重，最好 5 至 150 份重（以树脂组合物中的芳族聚酰胺和聚苯硫总量为 100 份重量计）。

除了上述的无机纤维填料外，本发明的芳族聚酰胺树脂组合物可以含有以下形状的各种填料，它们是粉末状、颗粒状、板状、针状、布（cloth）或毡状。以上述形状出现的填料的例子包括粉末或板状的无机化合物如二氧化硅、硅铝（silica alumina）、氧化铝、二氧化钛、滑石、硅藻土、粘土、高岭土、玻璃、云母、石膏、氧化铁红和氧化锌，和由杂环化合物制成的粉末、板、纤维或布状的纺织品，该杂环化合物如聚对亚苯基对苯二酰胺、聚间亚苯基对苯二酰胺、聚对亚苯基间苯二酰胺、聚间亚苯基、间苯二酰胺或二氨基二苯醚与对苯二酸（间苯二酸）的缩合物，

全芳族聚酰胺如对（间）氨基苯甲酸的缩合物，全芳族聚酰胺一酰亚胺缩合物如二氨基二苯醚与 1, 2, 4-苯三酸酐或 1, 2, 4, 5-苯四酸酐的缩合物，全芳基聚酯，全芳基聚酰胺聚苯并咪唑和聚咪唑并菲咯啉，或聚四氟乙烯。

以上所列举的填料也可以以两种或两种以上的混合物的形式使用，还可以将它们在用硅烷偶合剂或钛偶合剂处理之后使用。粉末状填料的平均粒径一般为 0. 1—200 μm ，优选 1—100 μm 。

粉末状填料的用量一般不大于 200 份重，优选不大于 100 份重、最好是 0. 5—50 份重 [以芳族聚酰胺和聚苯硫（即树脂组合物中的树脂组份）总重量为 100 份计]。

本发明树脂组合物可以和耐热树脂混合，只要该树脂不损害本发明树脂组合物的特征。例如在本文中可用作耐热热塑性树脂的例子包括聚苯醚（PPE）、聚醚砜（PES）、聚醚酰亚胺（PEI）和液体结晶聚合物（LCP）。另外还包括这些树脂的改性产物。本发明树脂组合物中的这种耐热热塑性树脂的含量通常小于 50%（重量），优选 0—40%（重量）。

除了芳族聚酰胺和聚苯硫外，本发明的芳族聚酰胺树脂组合物可以含有磷稳定剂。

本发明芳族聚酰胺树脂组合物中的磷稳定剂的例子包括 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物，亚磷酸三苯酯、磷酸 2-乙基己酯、亚磷酸二月桂基酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三（2, 4-二叔丁基苯基）酯、亚磷酸三月桂基酯、二硫代亚磷酸三月桂基酯、三硫代亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三壬基苯酯、二亚磷酸二硬脂酰季戊四醇酯、亚磷酸三（单壬基

苯基)酯、亚磷酸三(二壬基苯基)酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、1, 1, 3-三(2-甲基-2-亚磷酸三癸酯-5-叔丁基苯基)丁烷、亚磷酸 4, 4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基三癸基)酯、亚磷酸 4, 4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基-二(三癸基)酯、二亚磷酸双(2, 4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸四(2, 4-二叔丁基苯基) 4, 4'-双亚苯基酯、二亚磷酸二硬脂酰基季戊四醇酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三硬脂酰酯、亚磷酸 2, 2'-亚甲基双(4, 6-二叔丁基苯基)辛酯、山梨醇三亚磷酸酯-二硬脂酰-单-C₃₀-二醇酯和二亚磷酸双(2, 4, 6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯。

这些磷稳定剂可以单独使用或混合使用。

以芳族聚酰胺和聚苯硫的总量为 100 份重量计，磷稳定剂的用量为 0.05—2 份重量。而且，磷稳定剂的用量优选为 0.1—1.5 份重量，特别优选为 0.2—1.0 份重量。

除上述磷稳定剂之外，本发明的芳族聚酰胺树脂组合物中，也可以使用其他稳定剂，其他可以与磷稳定剂一起使用的稳定剂包括酚稳定剂和胺稳定剂。

用于本发明的酚稳定剂的例子包括：3, 9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苯基)丙酰基]-1, 1-二甲乙基}-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5, 5]十一烷、2, 6-二叔丁基对甲苯酚、2, 4, 6-三叔丁基苯酚、正十八烷基-3-(4'-羟基-3', 5'-二叔丁基苯基)丙酸酯、苯乙烯(styrenized)、苯酚、4-羟甲基-2, 6-二叔丁基苯酚、2, 5-二叔丁基氢醌、环己基苯酚、丁基羟基苯甲醚、2, 2'-亚甲基双(4-甲基-6-

叔丁基苯酚)、2, 2' - 亚甲基双 (4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4, 4' - 异亚丙基双酚、4, 4' - 亚丁基双 (3-甲基-6-叔丁基) 苯酚、1, 1-双 (4-羟基苯基) 环己烷、4, 4' - 亚甲基双 (2, 6-二叔丁基苯酚)、2, 6-双 (2' - 羟基-3' - 叔丁基-5' 甲基苯基) - 4-甲基苯酚、1, 1, 3-三 (2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基) 丁烷、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三 (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 苯、四 [亚甲基 3- (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基-丙酸)] 甲烷、三 (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 异氰尿酸酯、三 [β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) - 丙酸基己基] 异氰尿酸酯、4, 4' - 硫双 (3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2, 2' - 硫双 (4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4, 4' - 硫双 (2-甲基-6-叔丁基苯酚) 和 N, N' - 六亚甲基双 (3, 5-二叔丁基苯酚-4-羟基) - 肉桂酰胺。

胺稳定剂的例子包括 4, 4' - 双 (α , α -二甲基苄基) 二苯胺、苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、N, N' - 二苯基对亚苯二胺、N, N' - 二- β -萘基-对亚苯二胺、N-环己基-N' - 苯基-对亚苯二胺、N-苯基-N' - 异丙基-对亚苯二胺、3-羟基丁醛- α -萘胺、2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢醌与 6-乙氧基-2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉的聚合物。

这些其它稳定剂 (抗氧化剂) 可以被单独使用也可以结合使用。这些其它稳定剂的用量通常为 0.05-2.0 份重、优选 0.1-1.0 份重 (以芳族聚酰胺和聚苯硫总量为 100 份重计)。

本发明树脂组合物可以通过先将上述芳族聚酰胺、聚苯硫和, 如果需要, 加上上述添加剂和其它树脂混合在一起, 随后

进行熔化的方法制备。例如，将上述芳族聚酰胺和聚苯硫一起熔化，然后捏和生成的熔融混合物进行，如果需要可与上述填料或树脂一起捏和，从而制备本发明热塑性树脂组合物。

在这种情况下，可以采用普通的捏和装置，例如挤压机、捏合机或类似的机器。

可以通过普通的熔体模压法，例如压缩模塑法、注塑法或挤压成形法的装置将制备的芳族聚酰胺树脂组合物模压成具有预定形状的模制品。

例如，可以通过将本发明树脂组合物喂入缸温约 300—350℃的注塑成形机中，并将产生的熔体导入具有预定形状的模子的方法生产模制品。

对于用本发明芳族聚酰胺树脂组合物制成的模制品的形状没有特殊的限制。例如，机器零件如齿轮、凸轮等、和电子部件如印刷线路板、电子部件外壳等都可以用本发明树脂组合物制造。

本发明芳族聚酰胺树脂组合物适合于制备会受到高温（如，200℃或更高）长期作用的模制品。这就是说，本发明的树脂组合物适合于制造那些将在高温环境下使用的模制品，这种模制品不可能用主要含有脂族聚酰胺的树脂组合物制造。用于上述高温环境的模制品的例子包括，如将被红外线逆流系统焊接的电子部件的外壳、在高温下使用的汽车零件，如汽缸体、汽缸盖、油底壳、汽化器、进气管和轴承支架。本发明树脂组合物适于用水下环境的汽车零件、水泵叶片，热连接器（connector）、辐射器壳等。

如上所述，本发明芳族聚酰胺树脂组合物含有如上所述的

特定芳族聚酰胺和聚苯硫。这就是说，用本发明含有特定芳族聚酰胺的树脂组合物可以制造耐热性极好的模制品，而该模制品不可能用传统的含脂族聚酰胺的树脂组合物制成。特别是，由本发明树脂组合物制成的模制品即使受到很高温度（如 200℃ 或更高）作用，其特性如抗弯强度和弯曲模数也下降很小，因此具有极好的耐热老化性能。

另外，本发明的上述树脂组合物的 HDT 明显高于主要含脂族聚酰胺的树脂组合物。利用上文所述的芳族聚酰胺树脂组合物的极好的特性，可以将其有效地用于制造高温用模制品，而传统的主要含脂族聚酰胺的树脂组合物却不能用于如上所述的相同目的。

此外，本发明的芳族聚酰胺树脂组合物不但具有所有的优良特性，而且在模压性能方面也与传统的脂族聚酰胺树脂组合物相当。因此采用在脂族聚酰胺树脂组合物中使用的模塑技术就可以将本发明树脂组合物制成所需要的模制品。

下文将对本发明作详细说明。但是，不应该认为这些实施例是对本发明的限制。

实施例 1

用对苯二酸、己二酸和六亚甲基二胺制备芳族聚酰胺（A—1）。在该芳族聚酰胺（A—1）中，由对苯二酸衍生的组份单元与由己二酸衍生的重复单元的摩尔比为 55：45。由此制备的芳族聚酰胺的熔点为 312℃，特性粘度 $[\eta]$ 为 1.02dl/g（在浓硫酸中 30℃测得）。

采用双螺旋挤出机、在缸温 320℃条件下捏和一种混合物，该混合物含有 75 份重的芳族聚酰胺（A—1），25 份重的粘度为

2390泊的聚苯硫 (T-4) (Toprene K. K 产品) 和 67 份重的玻璃纤维 (玻璃纤维 chopped store laid 03MA 486A, 一种 AsahiFiber Glass 产品), 随后造粒。

这里所用的聚苯硫的粘度是用流动试验仪测得, 所用负荷为 20 公斤, 预热 6 分钟, 模 $L/D=10/1$, 温度为 300°C 。

用上述造粒后的粒料制备试样 ($63.5\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 3.2\text{mm}$)。用该试样测试原始抗弯强度、原始弯曲模数, 以及将该试样在 220°C 保持 10 天后的抗弯强度和弯曲模数。

按照 ASTM D648 测示试样的 HDT (热变形温度)。

此外, 用上述粒料制备的试样 ($130\text{mm} \times 120\text{mm} \times 2.0\text{mm}$) 测示放在 100°C 热水中 24 小时后的收湿性和尺寸变化 (长度和宽度)。

得到的测示结果示于表 1。

实施例 2

按与实施例 1 相同的方法制备试样, 但要将所用的芳族聚酰胺 (A-1) 和聚苯硫 (T-4) 的用量分别改为 50% (重量) 和 50% (重量)。

制成的试样进行与实施例 1 相同的试验。

得到的测示结果示于表 1。

实施例 3

按照与实施例 1 相同的方法制备试样, 但要用粘度为 350 泊的聚苯硫 (T-1) (Toprene K. K 产品) 代替聚苯硫 (T-4)。

制成的试样进行与实施例 1 相同的试验。

得到的结果示于表 1。

对比例 1

按照与实施例 1 相同的方法制备试样，但是不采用聚苯硫 (T-1)，并且芳族聚酰胺 (A-1) 的用量改为 100 份重。
制成的试样进行与实施例 1 相同的试验。
得到的结果示于表 1。

表 1

	实施例			对比例
	1	2	3	1
<u>原始特性</u>				
抗弯强度 (kg/cm ²)	2840	2410	2880	2890
弯曲模量 (kg/cm ²)	124000	125000	125000	122000
HDT (264psi) (°C)	294	282	295	300
收湿性 (%)	2. 7	1. 7	2. 8	3. 6
吸水时的尺寸变化				
长度	0. 19	0. 11	0. 18	0. 25
宽度	0. 50	0. 33	0. 48	0. 67
<u>耐热老化性</u>				
抗弯强度 (kg/cm ²)	2000	1950	1770	1590
弯曲模数 (kg/cm ²)	127000	142000	138000	120000

实施例 4

用对苯二酸、间苯二酸和六亚甲基二胺制备芳族聚酰胺(A-2)。在该芳族聚酰胺(A-2)中,由对苯二酸衍生的重复单元与由间苯二酸衍生的重复单元的摩尔比为70:30。由此制备的芳族聚酰胺的熔点为324℃,特性粘度 $[\eta]$ 为1.00dl/g(在浓硫酸中30℃测得)。

按照与实施例1相同的方法,将含有75份重芳族聚酰胺(A-2),25份重粘度为23%泊聚苯硫(T-4)(Toprene K.K产品)和67份重玻璃纤维(玻璃纤维 chopped store laid 03MA486A,一种Asahi Fiber Glass K.K产品)的混合物捏和,并对捏和后的混合物进行造粒。

按照与实施例1相同的方法,用上述造粒后的粒料制备试样,用该试样做与实施例1相同的测试。

测试结果示于表2。

实施例 5

按照与实施例4相同的方法制备试样,但要将芳族聚酰胺(A-2)和聚苯硫(T-4)的用量分别改变为50%(重量)。

制成的试样进行与实施例1相同的测试。

测试结果示于表2。

实施例 6

按照与实施例4相同的方法制备试样,但要将芳族聚酰胺(A-2)和聚苯硫(T-4)的用量分别改变为30%(重量)和70%(重量)。

制成的试样进行与实施例1相同的测试。

测试结果示于表2。

对比例 2

按照与实施例 4 相同的方法制备试样，但是不使用聚苯硫 (T-4)，而将芳族聚酰胺 (A-2) 的用量改变为 100 份重。

制成的试样进行与实施例 1 相同的测试。

测试结果示于表 2。

对比例 3

通过重复实施例 4 制备一种组合物，但是不使用芳族聚酰胺 (A-2)。由此制备的组合物含有聚苯硫 (T-4) 和 40% 玻璃纤维。该组合物数值示于表 2

表 2

	实施例			对比例	
	4	5	6	2	3
<u>原始特性</u>					
抗弯强度 (kg/cm ²)	2750	2620	2480	3300	2550
弯曲模量 (kg/cm ²)	130000	134000	131000	127000	15000
HDT (264psi) (°C)	290	278	274	300	260
收湿性 (%)	1. 6	0. 90	0. 56	2. 2	—

吸水时的尺寸变化					
长度	0. 07	0. 04	0. 03	0. 13	—
宽度	0. 10	0. 07	0. 04	0. 14	—
<u>耐热老化性</u>					
抗弯强度 (kg/cm ²)	1930	2210	1970	1110	—
弯曲模量 (kg/cm ²)	138000	150000	142000	127000	—

实施例 7

按照与实施例 1 相同的方法制备试样，但要将下列磷稳定剂 A 和下列胺稳定剂加入到芳族聚酰胺、聚苯硫和玻璃纤维的混合物中，加入量分别为 1 份重（以芳族聚酰胺（A—1）和聚苯硫（T—4）总量为 100 份重为基）。

磷稳定剂 A：

二亚磷酸四（2，4—二叔丁基苯基）4，4′—双亚苯基酯
（Sandoz，Sandostab P—EPQ）

胺稳定剂

4，4′—双（ α ， α —二甲基苯基）二苯胺
（Ohuchi Shinko Kagaku，Nocrac CD）

制成的试样进行与实施例 1 相同的测试。

测试结果示于表 3。

实施例 8

按照与实施例 2 相同的方法制备试样，但要将下列磷稳定剂 B 和下列酚稳定剂加入到芳族聚酰胺、聚苯硫和玻璃纤维的混合物中，加入量分别为 0.5 份重（以芳族聚酰胺（A-1）和聚苯硫（T-4）总量为 100 份重计）。

制成的试样进行与实施例 1 相同的测试。

测度结果示于表 3。

磷稳定剂 B：二亚磷酸双（2，6-二叔丁基-4-甲基苯基）季戊四醇酯

酚稳定剂：3，9-双〔2-〔3-（3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基）丙酰基〕-1，1-二甲乙基〕-2，4，8，10-四氧杂螺〔5，5〕十一烷

实施例 9

按照与实施例 5 相同的方法制备试样，但要将下列磷稳定剂 A 和胺稳定剂加入到芳族聚酰胺、聚苯硫和玻璃纤维的混合物中，加入量分别为 0.5 份重（以芳族聚酰胺（A-1）和聚苯硫（T-4）总量为 100 份重计）。

制成的试样进行与实施例 1 相同的测试。

测试结果于表 3。

表 3

	实施例		
	7	8	9
<u>原始特性</u>			
抗弯强度 (kg/cm ²)	2880	2430	2620
弯曲模量 (kg/cm ²)	124000	135000	133000
<u>耐热老化性</u>			
抗弯强度 (kg/cm ²)	2560	2140	2450
弯曲模量 (kg/cm ²)	125000	135000	138000