

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00816166.6

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264922C

[22] 申请日 2000.11.14 [21] 申请号 00816166.6

[30] 优先权

[32] 1999.12.7 [33] US [31] 09/455,615

[86] 国际申请 PCT/US2000/031289 2000.11.14

[87] 国际公布 WO2001/042364 英 2001.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.5

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S·B·布郎 N·西尔维

M·H·贾马泰 N·辛格

F·F·扈利 J·黄

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

聚苯醚-聚酰胺树脂共混物、方法和由其制备的制品

[57] 摘要

含有聚丁烯或有机硅氧烷混合物的经过冲击改性和增容的聚苯醚-聚酰胺组合物，与没有添加有机硅氧烷混合物或聚丁烯的对比共混物比较，所述组合物赋予模塑制品良好的表面外观、在高剪切速率下改进的流动性和改进的低温冲击强度。

1. 一种组合物，所述组合物包括以下物质及其任何反应产物：
 - (A) 包括至少一种聚酰胺的连续相；
 - 5 (B) 分散相，其包括组合物总重量的 20-60%的至少一种聚苯醚树脂；
 - (C) 组合物总重量的 1-20%的至少一种冲击改性聚合物；
 - (D) 0.1-2.0 份的非聚合物官能化化合物，其选自马来酸酐、富马酸、柠檬酸、1,2,4-苯三酸酐酰氯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、莱基缩水甘油基氯代氰尿酸酯、4-丙烯酰氧基甲基-2-甲氧基-2-甲基-1,3-二氧戊环、2-氯-4-(2-甲氧基-2-甲基-1,3-二氧戊环基甲氧基)-6-苯氧基-1,3,5-三嗪、苹果酸、马来酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐或含水柠檬酸；和
 - (F) 占冲击改性聚合物 (C) 1-30%重量的有机硅氧烷混合物，所
 - 15 述混合物基本上由含有 0.25%摩尔乙烯基的聚(二甲基硅氧烷)生胶组成。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种聚酰胺为聚酰胺-66 或聚酰胺-6。
3. 权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种聚酰胺为聚酰胺-66
- 20 和聚酰胺-6 的混合物。
4. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚苯醚为聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)或聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚-共-2,3,6-三甲基-1,4-苯醚)中的至少一种。
5. 权利要求 1 的组合物，其中所述冲击改性聚合物选自以下物质
- 25 的至少一种：苯乙烯-丁二烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物和氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。
6. 权利要求 1 的组合物，其中所述非聚合物官能化化合物选自柠

柠檬酸、马来酸酐和富马酸中的至少一种。

7. 权利要求 1 的组合物，其中至少一种聚酰胺为聚酰胺-66，组分(C)的抗冲击改性聚合物的存在量为组合物总重量的 1-15%，其选自苯乙烯-丁二烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-
5 苯乙烯共聚物或氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物；所述非聚合物官能化合物为柠檬酸；组分(F)的有机硅氧烷混合物由含有 0.25%摩尔乙烯基的聚(二甲基硅氧烷)生胶组成，所述生胶的存在量为冲击改性聚合物(C)的 1-15%重量。

8. 由权利要求 1 的组合物制成的制品，所述制品为内部、外部或
10 发动机机罩内的汽车零件。

9. 一种制备如权利要求 1 所述的组合物的方法，

所述方法包括使所述混合物经受挤出加工，其中将所述聚(二甲基硅氧烷)生胶与至少一种所述树脂状组分的至少一部分一起进料至所述第一个进料口下游的进料口。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述在下游进料的至少一部分树脂状组分包含至少一种聚酰胺树脂。

11. 一种制备含有如权利要求 1 所述的组合物的方法，

- 所述方法包括使所述混合物经受挤出加工，其中将所述聚(二甲基硅氧烷)生胶与其它共混组分一起进料至第一个进料口，并且其中将至少一种所述树脂状组分的至少一部分进料至所述第一个进料口下游的进料口。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述在下游进料的至少一部分树脂状组分包含至少一种聚酰胺树脂。

13. 一种制备如权利要求 1 所述的组合物的方法，其中所述组合物含有：
25

(A) 连续相，所述连续相包括至少一种聚酰胺-66 树脂；

(B) 分散相，所述分散相包括占所述组合物总重量 20-60%的至少一种聚苯醚树脂；

(C) 至少一种冲击改性聚合物, 所述冲击改性聚合物占所述组合
物总重量的 1%至 15%, 选自苯乙烯-丁二烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二
烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯
共聚物;

5 (D) 柠檬酸, 所述柠檬酸的量为每 100 份组分 A、B 和 C 的组合
0.1 至 2.0 份; 和

(F) 含 0.25%摩尔乙烯基的聚(二甲基硅氧烷)生胶, 所述聚(二甲
基硅氧烷)生胶的量占所述冲击改性聚合物(C)重量的 1-15%,

所述方法包括使所述混合物经受挤出加工, 其中将所述聚(二甲基
10 硅氧烷)生胶与所述聚酰胺的一部分一起进料至所述第一个进料口下
游的进料口。

14. 一种提高包含以下物质的组合物的低温冲击强度的方法:

(A) 连续相, 所述连续相包括至少一种聚酰胺-66;

(B) 分散相, 所述分散相包括占所述组合物总重量 20-60%的至少
15 一种聚苯醚树脂;

(C) 至少一种冲击改性聚合物, 所述冲击改性聚合物占所述组合
物总重量的 1%至 15%, 选自苯乙烯-丁二烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二
烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯
共聚物;

20 (D) 柠檬酸, 所述柠檬酸的量为每 100 份组分 A、B 和 C 的组合
0.1 至 2.0 份; 和

其中所述方法包括向所述组合物中加入占所述冲击改性聚合物
(C)的 1-15%重量的含有 0.25%摩尔乙烯基的聚(二甲基硅氧烷)生胶。

15. 权利要求 9 的方法, 其中所述至少一种聚酰胺为具有不同胺
25 端基浓度的聚酰胺-66 树脂的混合物。

聚苯醚-聚酰胺树脂共混物、方法和由其制备的制品

5 发明背景

本发明涉及含有聚丁烯或有机硅氧烷混合物的、经过冲击改性和增容的聚苯醚-聚酰胺树脂共混物的组合物。本发明还涉及制备所述组合物的方法和由所述组合物形成的制品。

10 聚苯醚-聚酰胺共混物结合了这两种树脂的有利性质。这些性质包括由聚苯醚提供的高热稳定性和由聚酰胺提供的耐溶剂性。

为了制备这两种树脂的共混物，而不是那些其中一种树脂仅占极少比例的混合物，必须存在增容剂，否则这两种聚合物是不相容的。增容的聚苯醚-聚酰胺共混物的例子可参见美国专利 4,315,086(Ueno 等人)、4,659,760(van der Meer)和 4,732,938(Grant 等人)。
15 在不存在增容作用下，对聚苯醚-聚酰胺共混物的形态检测一般显示出连续的聚酰胺相，聚苯醚在其中形成分散不均的第二相，这种情况经常以肉眼可见的规模导致形成具有不良物理性能的层压结构。

在一般的聚苯醚-聚酰胺组合物中通常还存在至少一种冲击改性剂。适合的冲击改性剂包括那些与聚酰胺相容的冲击改性剂和特别是那些与聚苯醚相容的冲击改性剂。这些共混物的性质可通过加入各种添加剂，如光稳定剂、阻燃剂、热稳定剂、抗氧化剂和填料来增强性能。
20

聚苯醚-聚酰胺共混物的物理性能使它们对于汽车市场中的各种最终用途制品，特别是发动机罩内和各种外部零件具有吸引力。在其它市场的其它应用则由于这些共混物低温冲击强度的不足而在某些程度上受到限制。这些共混物还必须具有优异的延性、流动性和表面外观。因此很显然仍需要具有改进低温冲击强度，并结合其它具有吸引力的物理性能的聚苯醚-聚酰胺组合物。
25

由于聚(二有机硅氧烷)或聚丁烯具有低的 T_g (例如聚(二甲基硅氧烷)为大约 -129°C , 聚丁烯一般为低于大约 -60°C), 因此它们可提供低温冲击强度。另外, 与其它添加剂如丁二烯基橡胶比较, 聚(二有机硅氧烷)还可提供优异的耐候性、高流动性和改进的阻燃性。但是, 聚(二有机硅氧烷)与大部分热塑性塑料不溶混。当聚(二有机硅氧烷)作为共混物组分时, 为了得到最佳的共混物物理性能, 一般要求对其进行增容。使用聚(二有机硅氧烷)的常规方法是将它们以和其它热塑性塑料的共聚物的形式, 如嵌段共聚物、核-壳共聚物或接枝共聚物的形式加入到共混物中, 其中所述其它的热塑性塑料与所述共混物中的一种或多种聚合物相容。采用共聚物的方法还有助于控制含聚(二有机硅氧烷)相的颗粒大小, 这对于设计所述共混物的冲击性能相当关键。虽然这些方法是可行的, 但由聚(二有机硅氧烷)制备嵌段共聚物、核-壳共聚物或接枝共聚物的附加的成本使得它们不具实用性。

已经报导了没有预形成共聚物 and 没有添加增容剂的含聚(二有机硅氧烷)的粉末改进热塑性塑料的阻燃性的应用。所述粉末可采用例如在美国专利第 3,824,208 号和第 5,153,238 号中描述的方法通过分散高分子量的硅橡胶纯胶料和添加剂来制备, 这些专利声称所得的粉末具有贮存稳定性并且不含凝胶。美国专利 5,153,238 建议通过在高强度混合机中, 在 100°C 至 200°C 的温度下混合来制备所述粉末。美国专利第 5,391,594 号和第 5,508,323 号涉及使用含聚(二有机硅氧烷)粉末来改进热塑性树脂(如聚苯醚或聚酰胺)的燃烧特性的方法, 结果是改进了烟释放的速率、烟的产生和有毒一氧化碳的释放。美国专利 5,412,014 涉及磷阻燃剂作为增效剂与聚(二有机硅氧烷)粉末一起改进热塑性树脂的阻燃性的应用。Buch 等人(“用于提供改进的燃烧特性, 如用 Cone 热量计测量的降低的放热速率、减少的有毒气体和烟的热塑性树脂的硅氧烷基添加剂”, Dow Corning Corp., Fire Retardant Chem. Assoc., Oct. 26-29, 1993, 第 1-15 页)报导了使用含聚

(二有机硅氧烷)树脂改性剂产品(称为 RM 4-7081 和 RM 4-7051)以改进有机树脂的阻燃性。该文还公开了在不存在其它加入的冲击改性剂下对工程树脂(如聚苯醚)的冲击性能的改进。

5 美国专利第 5,610,223 号的主题是使用由包含环氧和羧基官能团的含聚(二有机硅氧烷)生胶(gum)制备的粉末以改进聚酰胺树脂的冲击性能。所述聚酰胺基共混物依靠所述生胶上的反应性环氧或酯官能团来实施与聚酰胺树脂上的氨基或酸端基的增容反应。这类方法取决于预官能化的聚(二有机硅氧烷)生胶的工业效用并且受到这些生胶上有效的官能团浓度的限制。此外,在所述热塑性树脂和官能化
10 生胶之间的形成共聚物的增容反应会由于所述含聚(二有机硅氧烷)生胶的分子量的提高而受到聚硅氧烷链的移动性的限制。

转让给 Rhône-Poulenc Chimie 的法国专利申请 FR 2,640,632 涉及一种增容聚(二有机硅氧烷)与据称具有改进抗冲击性和表面质量的聚酯或聚酰胺的方法。将热塑性树脂与非反应性聚(二有机硅氧烷)生
15 胶和单-或双-官能的聚(二有机硅氧烷)油共混。在该专利的描述中,所述聚(二有机硅氧烷)生胶是高粘度的线形聚合物,分子量大于 300,000g/mol。在一个优选的实施方案中,所述生胶含有 100-1000ppm 的乙烯基。所述官能化的聚(二有机硅氧烷)油与聚酰胺或聚酯端基反应以提供共聚物增容剂。

20 1999 年 4 月 19 日提交的美国专利申请第 09/293,915 号公开了一种用于改进热塑性模塑组合物的物理性能的方法。将聚酯和/或聚酰胺与含聚(二有机硅氧烷)的冲击改性剂以及环氧或原酸酯官能的化合物共混。所述环氧或原酸酯官能的化合物为用于聚酯和/或聚酰胺共混物以及冲击改性剂的增容剂。所述冲击改性剂可含有几种含聚硅
25 氧烷组分如聚(二有机硅氧烷)化合物、无机填料和任选的聚硅氧烷添加剂中的至少一种。所述含聚硅氧烷组分与增容剂结合得到具有高冲击强度的共混产物。

上述专利的化合物均提供了具有一定程度性能改进的聚合物共

混组合物，但仍需要增容的聚苯醚-聚酰胺共混物，这些共混物可被模塑成具有优异的冲击强度，特别是优异的低温缺口伊佐德冲击强度，同时仍然保留其它重要的物理性能如流动性和良好的表面外观的高质量零件。特别是在含聚(二有机硅氧烷)组合物的情况下，仍然有对不仅仅依赖聚(二有机硅氧烷)作为冲击改性剂并且其中所述含聚(二有机硅氧烷)类未采用官能化化合物增容的聚苯醚-聚酰胺共混物的需求。

发明概述

本发明以如下的发现为基础：通过添加聚丁烯或有机硅氧烷混合物改进了增容的聚苯醚-聚酰胺共混物的各种物理性能，包括低温冲击强度。更具体地讲，本发明人意外发现当所述共混物已含有至少一种冲击改性剂时，加入聚丁烯或有机硅氧烷混合物改进了其冲击强度。另外，所述组合物不要求添加官能化的增容剂以增容所述共混物中的有机硅氧烷混合物。

因此，本发明包括树脂组合物，所述组合物包含以下物质及其任何反应产物：

- (A) 包含至少一种聚酰胺的连续相；
- (B) 至少一种聚苯醚树脂；
- (C) 至少一种冲击改性聚合物；
- (D) 非聚合物官能化化合物，所述化合物含有至少两个能够与聚苯醚和聚酰胺反应的官能团；和

少量的、能有效改进所述组合物的物理性能或表面外观的：

- (E) 至少一种聚丁烯

或

- (F) 有机硅氧烷混合物，所述混合物包括：
 - (i) 100 重量份的至少一种聚(二有机硅氧烷)化合物；
 - (ii) 0 至大约 100 重量份的至少一种无机填料；

和

(iii)0 至大约 20 重量份的至少一种聚硅氧烷添加剂。

本发明还提供制备所述含聚丁烯和含聚(二有机硅氧烷)增容的聚苯醚-聚酰胺树脂组合物的方法以及由这些树脂组合物制成的制品。

5

本发明的详细描述

本发明包括上述物质的简单的共混物，也包括其中两种或多种所述物质发生了化学反应的组合物。当确定比例时，它们适用于原来被掺混的物质，而不是发生任何这类反应后剩余的物质。

10

适合用作反应物 A(连续相)的聚酰胺可通过任何已知的方法制备。适合的聚酰胺包括那些通过下述聚合反应制备的类型，即：单氨基-单羧酸或其内酰胺(其中在所述氨基和羧酸基团之间具有至少 2 个碳原子)的聚合；基本等摩尔比例的二胺(在两个氨基之间含有至少两个碳原子)和二羧酸的聚合；或上述单氨基羧酸或其内酰胺与基本等摩尔比例的二胺和二羧酸一起发生的聚合。所述二羧酸可以其官能衍生物，如酯或酰氯的形式使用。

15

可用于制备聚酰胺的上述单氨基-单羧酸或其内酰胺的例子包括那些在氨基和羧酸基团之间含有 2 至 16 个碳原子的化合物，在内酰胺的情况下，所述碳原子与-CO-NH-基团形成一个环。作为氨基羧酸和

20 和内酰胺的具体例子可提及的有 6-氨基己酸、丁内酰胺、戊内酰胺、 ϵ -己内酰胺、辛内酰胺、庚内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺以及 3-和 4-氨基苯甲酸。

20

适用于制备聚酰胺的二胺包括直链和支链烷基、芳基和烷芳基二胺。示例性的二胺有三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、八亚甲基二胺、六亚甲基二胺(通常优选该物质)、三甲基六亚甲基二胺、间苯二胺和间苯二甲胺。

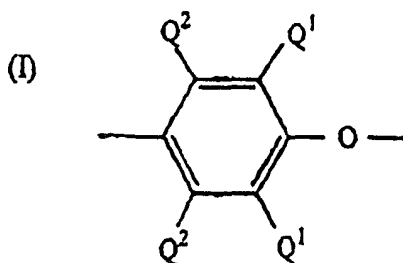
25

适合的二羧酸包括那些含有脂族或芳族基团的二羧酸，所述基团中含至少两个间隔羧基的碳原子。通常优选脂族酸，包括癸二酸、

十八烷二酸、辛二酸、戊二酸、庚二酸和己二酸。

对于大多数目的而言，根据可获得性和特别的适合性，优选的聚酰胺为聚(己二酰己二胺)(以下称为“聚酰胺-66”)和聚(己内酰胺)(以下称为“聚酰胺-6”)。通常优选胺端基浓度为至少大约 20 微当量/克的聚酰胺，原因是它们适合于通过与聚苯醚形成共聚物起增容作用。聚酰胺的混合物也适合用在本发明的组合物中。特别是具有不同胺端基浓度的聚酰胺的混合物是适合的，如两种级别的聚酰胺-6 的混合物、两种级别的聚酰胺-66 的混合物或具有不同胺端基浓度的聚酰胺-6 和聚酰胺-66 的混合物。另外，所述聚酰胺树脂的胺端基和酸端基的比例以及所述树脂组合物中所含的聚酰胺的相对粘度也可变化。在许多情况下，胺端基浓度为至少大约 60 微当量/克的聚酰胺或聚酰胺的混合物特别有用。采用主要被羧酸封端的聚酰胺也在本发明的范围内。

用作本发明的组分 B 的聚苯醚为已知的含有多种下式的结构单元的聚合物：



其中在各个独立所述单元中， Q^1 各自独立为卤素、伯或仲低级烷基(即最多可含有 7 个碳原子的烷基)、苯基、卤代烷基、氨基烷基、炔氧基或卤代炔氧基(其中在卤素和氧原子之间具有至少两个碳原子)； Q^2 各自独立为氢、卤素、伯或仲低级烷基、苯基、卤代烷基、炔氧基或卤代炔氧基(如对 Q^1 的定义)。最常用的是 Q^1 各自为烷基或苯基，特别是 C_{1-4} 烷基并且各 Q^2 为氢。

包括聚苯醚的均聚物和共聚物。优选的均聚物为那些含有 2,6-二甲基-1,4-苯醚单元的聚合物。适合的共聚物包括含有与(例如)2,3,6-

三甲基-1,4-苯醚单元结合的这种单元的无规共聚物。还包括含聚苯醚的部分以及偶联的聚苯醚,所述含聚苯醚的部分是通过用已知方法在聚苯醚上接枝如乙烯基单体或聚合物(如聚苯乙烯和弹性体)的物质制备的;所述偶联的聚苯醚中偶联剂如低分子量的聚碳酸酯、醌、杂环化合物和甲醛与两条聚苯醚链的羟基以已知的方式反应得到更

5 高分子量的聚合物。

在 25℃下,在氯仿中测定所述聚苯醚具有大于大约 0.09、优选大于大约 0.25、更优选大约 0.25-0.6 并最优选 0.4-0.6dl/g 的特性粘度(IV)。具有不同特性粘度的聚苯醚混合物也适合用于本发明的组

10 合物。这些混合物包括那些同时含有低和高特性粘度聚苯醚树脂的混合物,如 0.12 IV 的树脂与 0.46 IV 的树脂的组合。

所述聚苯醚一般通过氧化偶联至少一种单羟基芳族化合物如 2,6-二甲苯酚或 2,3,6-三甲基苯酚来制备。通常使用催化剂体系来进行这种偶联;这类催化剂一般含有至少一种重金属化合物,如铜、锰或

15 钴化合物,通常与各种其它物质组合使用。

对于许多目的来说,特别有用的聚苯醚为那些包含具有至少一个含氨基烷基端基的分子的聚苯醚。所述氨基烷基一般位于羟基的邻位。含有这类端基的产物可通过掺入适量的伯或仲一元胺(如二正丁基胺或二甲基胺)作为一种所述氧化偶联反应混合物的成分获得。

20 还经常存在的是 4-羟基联苯基端基,一般由其中存在有二苯酚合苯醌副产物的反应混合物得到,特别是在铜-卤化物-仲或季胺体系中。大部分的聚合物分子、一般大约有 90%重量的聚合物可含有至少一种所述含氨基烷基的端基和 4-羟基联苯基端基。

通过以上描述,对于本领域的技术人员来说考虑用于本发明的聚苯醚显然包括所有现在已知的聚苯醚,不考虑在结构单元中或附属化学特征上的变化。

25

组分 C 作为至少一种冲击改性聚合物,可为任何已知改进所述聚(苯醚)-聚酰胺共混物的冲击强度的聚合物。适合的聚合物的例子

5 为高抗冲聚苯乙烯；聚二烯，如聚异戊二烯和聚丁二烯；包括二嵌段和三嵌段共聚物的苯乙烯-二烯嵌段共聚物，其中所述二烯结构单元可被部分或完全氢化；含有羧酸或酯基的烯烃聚合物；和具有橡胶状核和刚性壳的核-壳聚合物，带有羧酸基团或其官能衍生物(如酸酐、酯、酰胺或二酰亚胺基团)。

10 用于该目的的弹性体为本领域已知的，包括如苯乙烯类嵌段共聚物和各种酸官能化的乙烯-丙烯共聚物(如 EP-马来酸酐接枝共聚物)。特别优选的有所谓的弹性体嵌段共聚物，如 A-B-A 三嵌段共聚物和 A-B 二嵌段共聚物。可使用的 A-B 和 A-B-A 类嵌段共聚物橡胶添加剂为含有一种或两种链烯基芳族嵌段的热塑性橡胶，其中所述链烯基芳族嵌段一般为苯乙烯嵌段和橡胶嵌段，如部分或完全氢化的丁二烯嵌段。在本发明的组合物中特别优选这些三嵌段共聚物和二嵌段共聚物的混合物。

15 适合的 A-B 和 A-B-A 类嵌段共聚物公开在如美国专利 3,078,254、3,402,159、3,297,793、3,265,765 和 3,594,452 和英国专利 1,264,741 中。典型的 A-B 和 A-B-A 类嵌段共聚物的例子包括聚苯乙烯-聚丁二烯(SBR)、氢化聚苯乙烯-聚丁二烯(有时也称为聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯))、聚苯乙烯-聚异戊二烯、聚(α -甲基苯乙烯)-聚丁二烯、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)、氢化聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(有时也称为聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯(SEBS))、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯和聚(α -甲基苯乙烯)-聚丁二烯-聚(α -甲基苯乙烯)，以及它们的选择性氢化形式。这种 A-B 和 A-B-A 嵌段共聚物可由多种来源购得，包括 Phillips Petroleum(商标 SOLPRENE)、Shell Chemical Co.(商标 KRATON)、Dexco(商标 VECTOR)和 Kuraray(商标 SEPTON)。

25 还可用的弹性体包括官能化的弹性体聚烯烃，如含有至少一部分酸酐、环氧、噁唑啉和原酸酯的弹性体聚烯烃。所述弹性体聚烯烃的主要结构单元一般衍生自乙烯和至少一种 $C_{3-8}\alpha$ -烯烃，如丙烯、

1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。如果乙烯和至少一种 $C_{3-8}\alpha$ -烯烃一起构成所述聚合物的主要部分，则它们的比例不是关键的。

5 在一个优选的实施方案中，所述官能化的弹性体聚烯烃为官能化的二元乙丙橡胶或官能化的三元乙丙二烯弹性体。二烯部分是至少一种非共轭二烯，如亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯或二环戊二烯。这些弹性体聚烯烃在本领域中分别被称为 EPR 和 EPDM 弹性体。冲击改性剂的混合物，如前面描述的那些冲击改性剂的混合物也是有用的。

10 所述非聚合物官能化化合物或增容剂(组分 D)可为任何已知的具有能够与聚苯醚和/或聚酰胺反应而形成共聚物分子的官能团的非聚合化合物。这类官能团包括羧酸、酸酐、酰胺、酯、原酸酯、环氧化物、烯烃、卤代三嗪、磷酸根、羟基和氨基。优选组分 D 含有至少一个能够与反应物 A 和 B 各自反应的基团。示例性的官能化化合物包括马来酸酐、富马酸、柠檬酸、1,2,4-苯三酸酐酰氯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、莱基缩水甘油基氯代氰尿酸酯、4-丙烯酰氧基甲基-2-甲氧基-2-甲基-1,3-二氧戊环、2-氯-4-(2-甲氧基-2-甲基-1,3-二氧戊环基甲氧基)-6-苯氧基-1,3,5-三嗪和 2-氯-4-(2-二乙基磷酸根合乙氧基)-6-莱氧基-1,3,5-三嗪。优选的增容剂包括一种或多种柠檬酸、富马酸、苹果酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、15 以及前述化合物和相似化合物的各种衍生物。特别优选的增容剂包括无水柠檬酸、柠檬酸酐或含水柠檬酸。

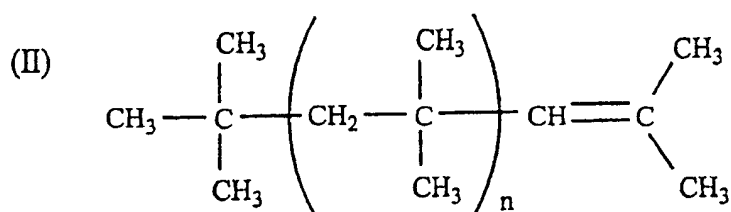
25 所述官能化化合物的化学性质在一定程度上决定了其将怎样被掺混到所述组合物中。例如所述官能化化合物如酰氯迅速与聚苯醚反应，因此通常先与所述聚苯醚溶液共混，随后再将所得的反应产物与其它成分共混。另一方面，化合物如马来酸酐、富马酸和柠檬酸可方便地同时与聚苯醚和任选的一种或多种其它成分进行熔融共混，发生官能化反应。

虽然本发明不依靠作用机理，但相信组分 D 是作为聚(苯醚)-聚

酰胺的增容剂，并且对聚丁烯(组分 E)或有机硅氧烷混合物(组分 F)与聚苯醚或聚酰胺不起增容作用。在一个实施方案中，本发明以如下的发现为基础：通过向经过冲击改性的聚(苯醚)-聚酰胺共混物中添加少量的有机硅氧烷混合物或聚丁烯，不需要加入单独的增容剂以改进所述共混物的物理性能(如低温冲击强度)。

只要所述聚酰胺构成连续相，聚苯醚构成分散相，则本发明组合物中组分 A、B 和 C 的比例不是关键的。通常聚苯醚(组分 A)的比例占所述组合物总重量的大约 20-60%，优选大约 25-45%。将所述聚酰胺(组分 B)的含量提高至高于 40%重量一般将会增强延性和流动性，因此通常是优选的。所述至少一种冲击改性剂(组分 C)的比例一般占所述组合物总重量的大约 1-20%，优选大约 1-15%，更优选大约 1-10%重量。在本发明优选的实施方案中，所述冲击改性剂主要存在于聚苯醚分散相中和/或其周围。所述增容剂(组分 D)的存在量一般为每 100 份组分 A、B 和 C 的组合大约 0.1-2.0 份。

当存在组分 E(至少一种聚丁烯)时，它一般为通过含有各种丁烯异构体，如 1-丁烯和/或 2-丁烯的异丁烯或富含异丁烯的烯烃流的聚合制备的聚合物。所述聚丁烯的主要组分一般为式 II 所示物质：

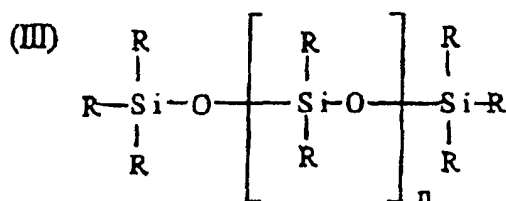


优选非氢化聚丁烯。因此，适合的聚丁烯具有端基不饱和度，还具有可以在聚合过程中产生的任何内部双键。适合的聚丁烯的数均分子量(通过凝胶渗透色谱法测定)为大约 250 至大约 3000，优选大约 350 至大约 2300。在特别优选的实施方案中，适合的聚丁烯的数均分子量为大约 350 至大约 500。适合的聚丁烯在 38℃下的运动粘度(按照 ASTM D445 测定)可为大约 20 至大约 300 厘泊，优选在 38℃下为大

约 100 至大约 150 厘施。适合的聚丁烯在 99°C 下的运动粘度(按照 ASTM D445 测定)可为大约 20 至大约 5000 厘施, 优选在 99°C 下为大约 25 至大约 250 厘施。在特别优选的实施方案中, 适合的聚丁烯在 38°C 下的运动粘度(按照 ASTM D445 测定)为大约 110 至大约 130 厘施。

适合的聚丁烯可具有如环氧化物或酸酐的官能团。当存在官能团时, 聚丁烯中的所有或至少部分双键在官能化反应中可能已被消耗。优选的聚丁烯具有每克聚合物小于大约 0.03, 优选小于或大约等于 0.02 毫克氢氧化钾的中和值(按照 ASTM D974 测定)。

当存在组分 F(有机硅氧烷混合物)时, 它包括: (i)至少一种聚(二有机硅氧烷)化合物; 任选(ii)至少一种无机填料; 和任选(iii)至少一种聚硅氧烷添加剂。聚(二有机硅氧烷)通常由交替的硅原子和氧原子主链构成, 在硅原子上具有各种有机取代基。所述聚(二有机硅氧烷)可具有不同的结构: 均聚物、嵌段共聚物或无规共聚物。优选的聚(二有机硅氧烷)具有以下结构:



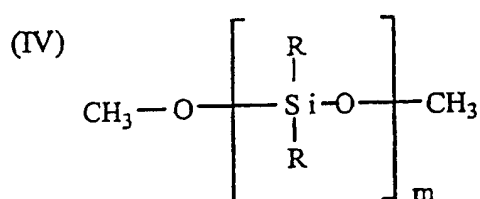
式中 R 各自独立代表氢、C₁₋₁₅ 烷基、C₂₋₁₀ 链烯基、C₅₋₁₂ 环烷基或芳基, 这些基团可被卤化, 特别是氟化, 式中 n 为使所述化合物具有大约 100,000 至大约 1,500,000g/mol 的标称重均分子量的数值。优选的聚(二有机硅氧烷)衍生自聚(二甲基硅氧烷)。在一个更优选的实施方案中, 所述聚(二有机硅氧烷)具有大约 800,000 的标称重均分子量。

优选所述聚(二有机硅氧烷)化合物在所述有机硅氧烷混合物中的存在量为大约 100 重量份。所述聚(二有机硅氧烷)可根据常规的方法制备并且许多这类化合物是可以买到的, 如购自 GE Silicones、Dow Corning 等。特别优选的聚(二有机硅氧烷)包括 GE Silicones, 88488-

8 级, 其为针入度 800mm 的在链末端和主链上含乙烯基的聚(二甲基硅氧烷)生胶。88488-8 生胶的通式为 $M^{Vi}-D_xD_y^{Vi}-M^{Vi}$ 并且含有大约 0.25% 摩尔的 Vi 基团。还优选 GE Silicones 81366-8 级, 其为针入度 800mm 的通式为 MD_xM 的聚(二甲基硅氧烷)生胶。

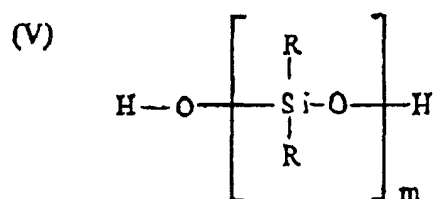
- 5 任选有机硅氧烷混合物可含有无机填料组分。适合的填料包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硅灰石、硅酸钙、炭黑、碳酸钙、粘土、高岭石、硅酸铝、膨润土、蒙脱石、滑石、合成硅酸镁、沸石、氧化锌、硫酸钡、硫酸钙、木粉、木纤维素, 或它们的混合物。
- 10 所述填料可经煅烧和/或表面处理和/或采用适当有机添加剂掺杂以改进含有所述填料的组合物的最终性能。特别优选的填料组分为沉淀法二氧化硅或热解法二氧化硅, 优选经硅烷处理的热解法二氧化硅。最优选所述填料组分为经 D_4 (八甲基环四硅氧烷)处理的热解法二氧化硅。当存在所述热解法二氧化硅时, 它在所述有机硅氧烷混合物中的使用量为大约 30 至大约 100 重量份, 最优选大约 60 至大约 70 重量份, 基于所述聚(二有机硅氧烷)化合物的重量计算。
- 15

所述有机硅氧烷混合物还任选含有一种或多种聚硅氧烷添加剂。一种适合的添加剂类型包括具有以下结构的甲氧基封端的聚硅氧烷:



- 20 式中 m 为大约 4 至大约 30, R 各自独立代表氢、 C_{1-15} 烷基、 C_{2-10} 链烯基、 C_{5-12} 环烷基或芳基。在优选的实施方案中, m 大约为 9。

另一类适合的添加剂为具有以下结构的硅烷醇封端的聚硅氧烷:

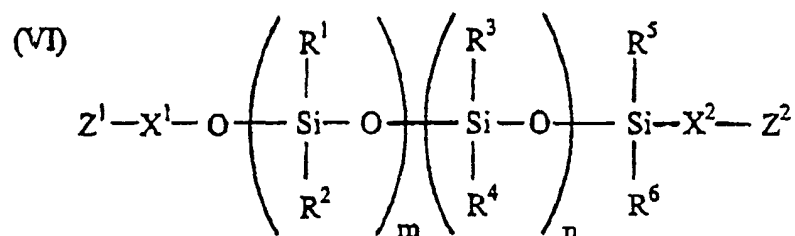


式中 m 为大约 4 至大约 30, R 各自独立代表氢、 C_{1-15} 烷基、 C_{2-10} 链烯基、 C_{5-12} 环烷基或芳基。在优选的实施方案中, m 大约为 7。这种混合物可购自 GE Silicones。

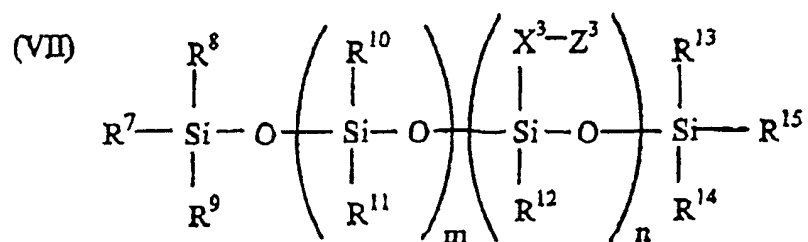
5 另一适合的聚硅氧烷添加剂是乙烯基官能化的烷氧基硅烷。优选的乙烯基官能化的烷氧基硅烷包括商品乙烯基三乙氧基硅烷。

还可以使用官能化的聚(二有机硅氧烷)作为聚硅氧烷添加剂, 所述官能化的聚(二有机硅氧烷)包含一种或多种能够与聚酰胺上的羧基和/或胺基团反应的基团(部分)。这种基团的例子包括胺基团、环氧基和衍生自羧酸的基团。在这方面, 有时优选使用至少一种具有下式的官能化的聚(二有机硅氧烷)化合物:

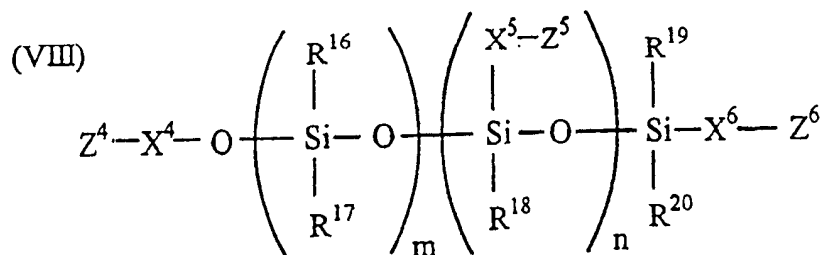
10



或



或



在各式中 $m+n$ 具有大约 5 至大约 2,000 的值, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立代表氢原子或以下具有 1 至 12 个碳原子的基团中的一种: 烷基、烷氧基、链烯基、芳基、芳烷基、烷芳基, 这些基团可以是卤化的; 式中 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 和 X^6 各自独立代表以下的一种基团: 亚烷基、环亚烷基、亚芳基、芳亚烷基、烷基亚芳基; 式中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6 各自独立代表以下的一种基团:

(a) $-NR^{21}R^{22}$ 和 $(-NH-(CH_2)_k-NR^{21}R^{22})$, 式中 R^{21} 和 R^{22} 各自独立代表氢原子或具有 1-12 个碳原子的烷基, k 为 1-10 的值;

(b) 脂族或环脂族环氧化物;

(c) 羧酸基团;

但是其中所述官能化的聚(二有机硅氧烷)化合物可不同时含有胺基团和环氧化物基团, 或不同时含有胺基团和羧酸基团, 或不同时含有环氧化物基团和羧酸基团。适合的羧酸基团包括酸酐基团。

如果存在聚硅氧烷添加剂, 则可使用前述优选的添加剂中任何一种或它们的任何组合。所述聚硅氧烷添加剂的存在量可占所述聚(二有机硅氧烷)化合物的 0 至大约 20 重量份。在一个优选的实施方案中, 存在所有三种上述添加剂, 其中甲氧基封端的聚硅氧烷和硅烷醇封端的聚硅氧烷各自的存在量为大约 2.5 重量份, 而所述乙烯基三乙氧基硅烷的存在量为大约 0.8 重量份, 基于所述聚(二有机硅氧烷)化合物的重量计算。

聚丁烯(组分 E)或有机硅氧烷混合物(组分 F)在所述组合物中的存在量占少部分,能有效改进所述聚(苯醚)-聚酰胺共混物的物理性能或表面外观。在本说明书中,少部分是指在所述组合物中存在的有机硅氧烷混合物或聚丁烯的量(重量)比冲击改性剂(组分 C)的少。

5 优选当存在有机硅氧烷混合物时,其存在量占所述冲击改性剂(组分 C)重量的大约 90%、更优选大约 60%、还更优选大约 30%并最优选大约 15%。在特别优选的实施方案中,当存在所述有机硅氧烷混合物时,其在所述共混物中的存在量占所述冲击改性剂(组分 C)的大约 1-30%重量。优选当存在至少一种聚丁烯时,其存在量占所述冲击改
10 性剂(组分 C)的大约 90%、更优选大约 60%、还更优选大约 30%重量。在特别优选的实施方案中,所述有机硅氧烷混合物或聚丁烯在所述共混物中的存在量占所述冲击改性剂(组分 C)的大约 15-30%重量。与由没有有机硅氧烷混合物或聚丁烯的相应组合物制备的模塑制品比较,有效量的有机硅氧烷混合物或聚丁烯能够改进模塑制品的物理性能、特别是低温(即 0℃或更低)冲击强度或表面外观。表面外观
15 的改进可为本领域的技术人员所理解,包括减少或消除浇口白晕、脱层、鲨鱼斑等。

本发明的组合物还可包括有效量的至少一种选自以下物质的添加剂:抗氧化剂、阻燃剂、滴料抑制剂(drip retardant)、染料、颜料、
20 着色剂、热稳定剂、光稳定剂、成核剂、增强剂、增量剂(extending agent)、玻璃纤维、碳纤维和碳原纤;填料,如小颗粒矿物质,包括粘土、云母和滑石,抗静电剂、增塑剂、润滑剂及其混合物。这些添加剂,以及它们的掺入有效量和掺入方法是本领域已知的。所述添加剂的有效量可在大范围内作变化,但它们通常的存在量最高可
25 占整个组合物重量的大约 50%或更高。特别优选的添加剂包括受阻酚、硫代化合物和衍生自各种脂肪酸的酰胺。这些添加剂的优选的总重量通常最高可达大约 2%,基于所述组合物的总重量计。

含有有机硅氧烷混合物或至少一种聚丁烯的组合物可使用任何

常规的方法配制。一般所述聚(二有机硅氧烷)(有时会含有一种或多种聚硅氧烷添加剂和填料)的初始形态为高粘度的生胶或橡胶,这不适用于例如在挤出机的进料斗中均匀地分布在其它共混组分中。同样,聚丁烯会呈液态,这也不适用于例如在挤出机的进料斗中均匀地分布在其它共混组分中。因此,优选将含聚(二有机硅氧烷)的有机硅氧烷混合物或聚丁烯预分散在含有至少一种所述树脂状组分(即聚(苯醚)、聚酰胺或冲击改性剂)的母体中,制得基本自由流动的粉末或碎屑(crumb)。在本说明书中,基本自由流动是指所述粉末或碎屑不发生相分离或发生颗粒附聚至不能方便地被加入至适合的混合设备中(例如使用挤出机进料设备进料)的程度。代表性的组分比为大约40-99.9%重量的母体树脂与大约 60-0.1%重量的有机硅氧烷混合物或聚丁烯。所述母体树脂可为处于高表面积粉末形态的一种或多种聚苯醚或一种或多种聚酰胺。例如,可使用两种不同分子量级别的母体树脂。或者,所述母体树脂可含有至少一种聚苯醚和至少一种聚酰胺高表面积粉末的混合物。聚苯醚由 GE Plastics 以高表面积粉末提供;可使用装备有(如)1mm 筛网的机械磨碎机将以挤出粒料提供的聚酰胺磨成高表面积粉末。

用作含有聚丁烯或有机硅氧烷混合物的自由流动粉末的母体的至少一种树脂的量可构成包括在所述共混物中的树脂的全部或仅仅一部分。例如,如果使用聚酰胺粉末作为热塑性母体以形成自由流动粉末,则可将所述聚酰胺的全部或仅仅一部分以含有聚丁烯或有机硅氧烷混合物的自由流动粉末浓缩物的形式加入到所述共混物中。优选仅仅将全部聚酰胺的一部分以自由流动粉末浓缩物的形式加入,剩余的聚酰胺以粒料或粉末的形式单独加入。

或者,可将所述至少一种聚丁烯或含聚(二有机硅氧烷)的生胶(有时会含有一种或多种聚硅氧烷添加剂)预分散在含有无机填料(如上所述)的母体中。优选的无机母体为热解法二氧化硅。更优选无机母体为经 D_4 -表面处理的高表面积热解法二氧化硅。优选的组合物包括含

聚(二有机硅氧烷)生胶/热解法二氧化硅粉末, 其中生胶和热解法二氧化硅的比例为大约 61.5 重量份:大约 38.5 重量份。根据是否存在聚硅氧烷添加剂, 含聚(二有机硅氧烷)生胶/无机母体分散体可为自由流动粉末或聚硅氧烷橡胶的形态。例如, 含有 100 重量份(pbw) 0.25%mol 5 乙烯基取代的聚(二甲基硅氧烷)、63pbw 经 D₄-处理的热解法二氧化硅(大约 200m²/g 表面积)、2.5pbw 甲氧基封端的聚硅氧烷流体(MeOD₉OMe)、2.5pbw 硅烷醇封端的聚硅氧烷流体(HOD₇OH)和 0.8pbw 乙烯基三乙氧基硅烷的有机硅氧烷混合物可为橡胶形态。可通过将所述橡胶预分散在上述至少一种树脂状组分的母体中来将其 10 转化成自由流动粉末。

所述预分散步骤可在适合的混合设备, 如 Henschel 混合机中实施。将含聚(二有机硅氧烷)生胶分散在适当的、高表面积母体中的方法描述在如上述美国专利 3,824,208 和 5,153,238 中。

可使用适当的混合机将所述在热塑性或无机母体中的自由流动 15 粉末形式的含聚(二有机硅氧烷)的有机硅氧烷混合物与其它共混组分混合。或者, 可在适合的混合机, 如 Henschel 混合机中将所述高粘度的含聚(二有机硅氧烷)生胶本身(有时会含有一种或多种聚硅氧烷添加剂)或所述至少一种聚丁烯与所有其它共混组分混合。

本发明另一个实施方案包括制备经过冲击改性和增容的含有聚 20 丁烯或有机硅氧烷混合物的聚(苯醚)-聚酰胺组合物的方法。通常只是通过在形成均质共混物的条件下将各组分共混来制备所述组合物。这些条件通常包括在可以向各组分施加剪切的单螺杆或双螺杆型挤出机或类似的混合设备中混合。优选使所述共混组分经受挤出加工以熔融配混成均质混合的共混物。通过挤出制得的均匀的粒料 25 适合于通过挤塑、热成形等塑造成有用的最终形状。

可将所有组分在开始时全部加入到所述加工体系中, 或可将其中某些组分预配混, 优选将所述至少一种聚苯醚、至少一种冲击改性剂、至少一种聚酰胺和/或增容剂预配混。在一个实施方案中, 所

述聚苯醚和增容剂(组分 D)可在独立的加工步骤中反应。在与聚酰胺树脂和其它组分配混前,通过将所述聚苯醚和至少一种冲击改性剂,任选与任何其它组分(如增容剂)进行初始预配混似乎有时可增强某些性能(如冲击强度和伸长率)。但是,这些改进有时在提高经过增容的组

5 组合物的粘度下也可以得到。虽然在所述加工中可以使用单独的挤出机,但优选通过使用在其长度方向具有多个进料口(以提供各种组分的添加)的单螺杆挤出机制备这类组合物。通常最好通过挤出机的至少一个或多个排气口向熔体施加真空以除去组合物中的挥发性杂质。本领域的技术人员在没有不适当的附加实验的情况下将能够调整

10 共混时间和温度以及组分的添加。

在一个适合的挤出方法的实施方案中,可将至少一种聚丁烯或有机硅氧烷混合物,优选为自由流动粉末的形式与所有其它共混组分一起加入到挤出机的第一个进料口中。更优选可将至少一种聚丁烯或有机硅氧烷混合物,优选为自由流动粉末的形式与部分其它共混组分一起加入到挤出机的第一个进料口中,而其它共混组分的剩

15 余部分(不包括有机硅氧烷混合物和聚丁烯)在所述第一个进料口下游的第二个进料口中进料。最优选将至少一种树脂状组分的一部分,优选所述聚酰胺(不包括有机硅氧烷混合物和聚丁烯)的一部分在下游进料口进料,而剩余的共混组分在第一个进料口进料。

20 在一个特别优选的实施方案中,可将所有或部分所述至少一种聚丁烯或有机硅氧烷混合物(优选为自由流动粉末形式)不与其它共混物组分,或优选与部分其它共混组分一起在第一个进料口下游的进料口进料。最优选将所述至少一种聚丁烯或有机硅氧烷混合物(优选为自由流动粉末形式)与至少一种树脂状组分,优选所述聚酰胺的一部分一起在下

25 游进料口进料。在所述下流进料口进料的聚酰胺部分可为粒料、粉末或同时有粒料和粉末的形式。将包括聚酰胺剩余部分的所有剩余共混组分(不包括有机硅氧烷混合物和聚丁烯)进料至第一个进料口中。当所述至少一种聚丁烯或有机硅氧烷混合物具有适

合于通过常规的泵设备，在环境温度下处理的粘度时，则可将所述物质作为纯液体，优选与部分聚酰胺一起进料至下游进料口中。任选上游和下游进料口的任一个或两个之后可连接配备有排气口(如真空排气口或空气排气口，以除去任何挥发性物质)的挤出机机筒部分。

- 5 当一部分聚酰胺作为自由流动粉末浓缩物与所述至少一种聚丁烯或有机硅氧烷混合物一起加入，而剩余部分的聚酰胺单独加入时，自由流动粉末浓缩物中的聚酰胺不必与单独加入的聚酰胺相同。例如，可将两种不同分子量(或相对粘度)级别的聚酰胺-66 分别用于自由流动粉末浓缩物和剩余的单独加入的聚酰胺。其它适合的各种聚
- 10 酰胺的组合包括两种不同级别的聚酰胺-6、聚酰胺-11 或聚酰胺-12 或芳基烷基聚酰胺或其它本领域技术人员已知的聚酰胺。还考虑可使用一种类型的聚酰胺与聚丁烯或有机硅氧烷混合物形成自由流动粉末，而使用一种不同的聚酰胺构成组合物中剩余的聚酰胺。同样，当使用聚苯醚作为所述热塑性母体以预分散有机硅氧烷混合物或聚
- 15 丁烯时，可分别使用两种不同的 IV 级聚苯醚作为所述母体和所述单独加入的剩余聚苯醚。其它适合的聚苯醚的组合包括聚苯醚与 2,6-二甲基苯酚和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物的组合。

 应理解制备所述组合物的方法和由所公开的组合物制成的制品均在本发明的范围内。这些制品包括内部、外部和发动机机罩内的

20 汽车零件，如挡泥板、面板、盖子、外罩等。

 将通过以下实施例对本发明作进一步的说明。在实施例中使用了以下物质：

 PPE: 聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)，在 25℃ 的氯仿中测量具有 0.46dl/g 的特性粘度；

- 25 PA-66-A: 聚酰胺-66，胺端基浓度为 55 毫当量/克，相对粘度(RV) 为 48(得自 DuPont, FE3705 级)；

 PA-66-B: 聚酰胺-66，胺端基浓度为 38 毫当量/克，RV 为 32(得自 DuPont, FE3704 级)；

PA-6: 聚酰胺-6, 胺端基浓度为 88 毫当量/克, RV 为 40(得自 Ube Industries, Japan, G1013 级);

CA: 无水柠檬酸;

5 冲击改性剂-A: 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 ABA 嵌段共聚物(即 苯乙烯-[乙烯-丁烯]-苯乙烯嵌段共聚物, 或 SEBS)(得自 Kuraray, Japan, SEPTON 8006 级);

冲击改性剂-B: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 ABA 嵌段共聚物(SBS)(得自 Dexco, VECTOR V8508D 级);

10 聚丁烯: 在 38℃ 下具有大约 116-128 厘沱的运动粘度(通过 ASTM D445 测定)和数均分子量为大约 435(通过凝胶渗透色谱法测定)的聚丁烯(得自 Amoco, INDOPOL L-65 级);

15 硅氧烷混合物: 针入度 800mm 的通式为 $M^{Vi}-D_xD_y^{Vi}-M^{Vi}$ 的聚(二甲基硅氧烷)生胶, 在链末端和主链上具有大约 0.25% 摩尔的 Vi 基团(得自 GE Silicones, Waterford, New York, 88488-8 级)。通过在 Henschel 混合机中将所述生胶与微粉碎的 PA-66-B 按 10:90 的重量比混合, 将生胶转化成自由流动粉末。

20 将所述组合物在 30 毫米直径的双螺杆挤出机上, 在大约 35 磅/小时、450rpm 和 288℃ 的机筒设定温度条件下进行挤出加工。所述挤出机在第一个进料口(即“上游”或“US”进料口)后装备有空气排气口, 在下游进料口(即“下游”或“DS”进料口)后装备有真空排气口。采用挤塑机, 在 305℃ 的机筒设定温度、88℃ 模塑温度、30 秒冷却时间和 15 秒保压时间的条件下将经过干燥的共混物挤出粒料模塑成标准的 ASTM 测试样品。

25 实施例 1-5

表 1 显示了聚苯醚、聚酰胺-66、冲击改性剂-A、柠檬酸增容剂和含聚(二甲基硅氧烷)的有机硅氧烷混合物的组合物, 其中所给量的单位为重量份。聚苯醚、聚酰胺-66、冲击改性剂和增容剂的比例在

各种组合物中均一样。将所有的聚苯醚、冲击改性剂和柠檬酸，以及聚酰胺-66 总量的一部分在第一个进料口(记为“上游”或“US”进料口)进料至挤出机。将纯聚酰胺-66 粒料与聚酰胺-66/含聚(二甲基硅氧烷)的有机硅氧烷混合物浓缩物的自由流动粉末的混合物在所述
5 第一个进料口下游的第二个进料口(“DS”)进料。在上游进料的聚酰胺-66 为粒料形式的 PA-66-A，其含量占聚酰胺-66 总量的 25%。在下游以纯聚酰胺-66 形式进料的聚酰胺-66 也是 PA-66-A，其含量占聚酰胺-66 总量的 75-58%。在下游以含有机硅氧烷混合物的浓缩物形式进料的聚酰胺-66 为 PA-66-B,其含量占聚酰胺-66 总量的 0-17%。
10 这些组合物中有机硅氧烷混合物的总含量为 0、0.1、0.5 和 1.0%重量，基于组合物的总重量计。

制备两种对比共混物，一种对比共混物(对比实施例 1)不含有机硅氧烷混合物并且所有聚酰胺-66 均为 PA-66-A(25%在 US 进料和 75%在 DS 进料)。第二种对比共混物(对比实施例 5)不含有机硅氧烷混合物，总聚酰胺-66 的 25%为 PA-66-A，在 US 进料;总聚酰胺-66 的 75%
15 为 PA-66-A(占总聚酰胺的 58%)和 PA-66-B(占总聚酰胺的 17%)的混合物，在 DS 进料。表 2 显示出表 1 的各种共混物的物理性能。

表 1

实施 例	PPE	CA	冲击 改性 剂-A	PA-66			硅氧烷 混合物 ^c	共混物比例	
				US, 粒料	DS ^b	%PA DS 为 PA-66-A		US	US
	US ^a	US	US				DS		
C1	37.44	0.66	6.55	13.24	39.71	100	0	57.89	39.71
2	37.44	0.66	6.55	13.24	39.71	97.73 ^d	0.1	57.89	39.81
3	37.44	0.66	6.55	13.24	39.71	88.66 ^d	0.5	57.89	40.21
4	37.44	0.66	6.55	13.24	39.71	77.33 ^d	1	57.89	40.71
C5	37.44	0.66	6.55	13.24	39.71	77.33 ^e	0	57.89	39.71

- ^a上游
- ^b下游
- ^c作为含 PA-66-B 的粉末浓缩物在 DS 进料
- ^d剩余的 PA-66 作为含有机硅氧烷混合物的 PA-66-B 粉末浓缩物在 DS 进料
- 5 ^e剩余的 PA-66 作为 PA-66-B 在 DS 进料。

表 2

实施 例	缺口伊佐德 冲击(J/m)		Dynatup 冲 击, 最大负荷 (kg)		Dynatup 冲击, 总能量(J)		断裂拉 伸伸长 率(%)	稳态毛细管 剪切粘度 ^a (Pa-s)
	23℃	-30℃	23℃	-30℃	23℃	-30℃		
C1	234.5	138.6	548	629	65.1	54.2	58	216
2	261.2	149.2	531	644	61.0	54.2	78	199
3	271.8	175.9	537	606	65.1	55.6	57	201
4	303.8	175.9	535	635 ^b	62.4	62.4 ^d	97	198
C5	309.1	--	586	457 ^c	69.2	31.2 ^e	53	247

- ^a在 288℃、1000s⁻¹下测量
- ^b标准偏差 40kg
- ^c标准偏差 228kg
- 10 ^d标准偏差 5.4J
- ^e标准偏差 23.0J。

在 Dynatup 冲击测试中, 所有样品在 23℃ 下均显示出韧性破坏或韧性冲切(punched out)破坏。

- 15 这些测试数据表明在以不同比例[实施例 2、3 和 4 与对比实施
例 1 相比]含不同级别的聚酰胺-66 混合物的、经过冲击改性的聚(苯
醚)-聚酰胺组合物中含提高量(0.1 至 1.0%重量)的有机硅氧烷混合物
的共混物改进了室温缺口伊佐德冲击强度、含有最高含量有机硅氧
烷混合物时改进了断裂拉伸伸长率、改进了低温 Dynatup 能以及改进
了高剪切速率下的流动性。

- 20 这些测试数据还显示出在以相同比例[实施例 4 与对比实施例 5
的比较]含不同级别的聚酰胺-66 混合物的、经过冲击改性的聚(苯醚)-

聚酰胺组合物中含有机硅氧烷混合物的共混物改进了断裂拉伸伸长率、改进了低温 Dynatup 能、改进了高剪切速率下的流动性、改进了低温 Dynatup 能的一致性[减少了测量的标准偏差]。

5 所述模塑测试零件显示出主观良好的表面外观。具体地讲, ASTM Dynatup 板和拉伸条没有显示出浇口白晕或脱层的迹象。所得的零件具有吸引人的光泽并且没有显示出一般经过冲击改性的聚(苯醚)-聚酰胺所具有的表面不稳定迹象。

实施例 6-8

10 表 3 显示了聚苯醚、聚酰胺-66-A、聚酰胺-6、冲击改性剂-B、无水柠檬酸增容剂和聚丁烯的组合物, 其中所给量的单位为重量份。将所有的聚苯醚、冲击改性剂、柠檬酸, 聚丁烯以及聚酰胺-66-A 在第一个进料口(记为“上游”或“US”进料口)进料至挤出机。将聚酰胺-6 粒料在所述第一个进料口下游的第二个进料口(“DS”)进料。

15 这些组合物中聚丁烯的总含量为大约 1.5 和 2.9%重量, 基于组合物的总重量计。实施例 6-8 的组合物还含有含水碘化钾和受阻酚热稳定剂(各自以占所述组合物的总重量的大约 0.3%重量进料至 US), 它们不包括在表 3 所给的计算量中。

20 制备了一种对比共混物(对比实施例 6)。该共混物不含聚丁烯。表 4 显示出表 3 的共混物的物理性能。

表 3

实施例	PPE	CA	冲击改性剂-B	PA		聚丁烯	共混物比例	
				PA-66-A US	PA-6 DS ^b		US	DS
C6	49	0.6	10	10.35	31.05	0	69.95	31.05
7	49	0.6	10	10.35	31.05	1.5	71.45	31.05
8	49	0.6	10	10.35	31.05	3.0	72.95	31.05

^a 上游

^b 下游

表 4

实施 例	缺口伊佐德 冲击(J/m)		Dynatup 冲 击, 总能量(J)		-30℃下的 Dynatup 破 坏测试	断裂拉 伸伸长 率(%)	断裂拉伸强 度(MPa)
	23℃	-30℃	23℃	-30℃			
C6	665	230	-	54.3 ^a	B ^d	98	42.3
7	683	252	-	59.6 ^b	20%D ^e	180	58.6
8	703	233	-	59.3 ^c	100%D ^f	189	59.5

- 5^a标准偏差 11.0J
- ^b标准偏差 2.5J
- ^c标准偏差 4.2J
- ^dB 脆性
- ^e20%的测试样品不能通过韧性测试
- 10^f100%的测试样品不能通过韧性测试

这些测试数据表明向含各种级别的聚酰胺-66 和聚酰胺-6 的混合物的经过冲击改性的聚(苯醚)-聚酰胺组合物中加入增加量聚丁烯改进了室温缺口伊佐德冲击强度、改进了断裂拉伸伸长率、改进了低温 Dynatup 冲击总能。另外，随着聚丁烯含量的增加，Dynatup 测试板的破坏测试逐渐由脆性向韧性转变。

所述模塑测试零件显示出主观良好的表面外观。具体地讲，ASTM Dynatup 板和拉伸条没有显示出浇口白晕或脱层的迹象。所得的零件具有吸引人的光泽并且没有显示出一般经过冲击改性的聚(苯醚)-聚酰胺所具有的表面不稳定迹象。

实施例 9-10

表 5 显示了聚苯醚、聚酰胺-66-A、冲击改性剂-B、无水柠檬酸

增容剂和聚丁烯的组合物，其中所给量的单位为重量份。将所有的聚苯醚、冲击改性剂、柠檬酸，聚丁烯以及部分聚酰胺-66-A 在第一个进料口(记为“上游”或“US”进料口)进料至挤出机。将剩余部分的聚酰胺-66-A 粒料在所述第一个进料口下游的第二个进料口(“DS”)进料。这些组合物中聚丁烯的总含量为大约 2.9%重量，基于组合物的总重量计。制备了与实施例 10 类似的不含聚丁烯的对比共混物(对比实施例 9)。实施例 9-10 的组合物含有含水碘化钾和受阻酚热稳定剂(各自以占所述组合物的总重量的大约 0.3%重量进料至 US)，它们不包括在表 5 所给的计算量中。表 6 显示了表 5 的共混物的物理性能。

表 5

实施例	PPE	CA	冲击改性剂-B	PA-66-A		聚丁烯	共混物比例	
	US ^a	US	US	US	DS ^b	US	US	DS
C9	49	0.6	10	10.35	31.05	0	69.95	31.05
10	49	0.6	10	10.35	31.05	3	72.95	31.05

^a上游

^b下游

表 6

实施 例	缺口伊佐德 冲击(J/m)		Dynatup 冲 击，最大负荷 (kg)		Dynatup 冲击， 总能量(J)		断裂拉 伸伸长 率(%)	稳态毛细管 剪切粘度 ^a (Pa-s)
	23℃	-30℃	23℃	-30℃	23℃	-30℃		
C9	282	219	564	594	61.0	48.8	37	--
10	432	288	551	625	59.7	61.0	63	313

^a在 288℃、1000s⁻¹下测量

这些测试数据表明向含聚酰胺-66 的经过冲击改性的聚(苯醚)-聚

酰胺组合物中加入聚丁烯改进了室温和低温伊佐德冲击强度、改进了低温 Dynatup 冲击强度和改进了断裂拉伸伸长率。

虽然为了说明已举出了一些典型的实施方案，但不应认为以上描述是对本发明范围的限定。因此，在没有偏离本发明的精神和范围下，本领域的技术人员可作出各种修改、调整和替换。