



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102378786 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 14

(21) 申请号 201080015130. 2

C08L 77/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 29

(30) 优先权数据

61/164543 2009. 03. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/029006 2010. 03. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02010/117706 EN 2010. 10. 14

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 G·托普洛斯

(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 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 7/02 (2006. 01)

C08L 77/02 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

环境友好的电子器件外壳

(57) 摘要

本发明涉及天然纤维增强的聚酰胺组合物领域,尤其是其涉及用于生产显示良好机械特性、环境友好的电子器件外壳的天然纤维增强的聚酰胺组合物。

1. 由树脂组合物制备的电子器件外壳,所述组合物包含:
 - a) 至少一种聚酰胺 ;和
 - b) 天然纤维材料。
2. 根据权利要求 1 的电子器件外壳,其中所述至少一种聚酰胺具有如用标准 ISO3146C 测量的小于或等于 230℃的熔点。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电子器件外壳,其中所述至少一种聚酰胺选自聚酰胺 11、PA6, 10、PA6, 14、PA10, 10、PA10, 12、PA1014、PA12, 10、PA12, 12、PA610/6T、PA612/6T、PA1010/10T 以及它们的共聚物和混合物。
4. 根据权利要求 3 的电子器件外壳,其中所述至少一种聚酰胺为聚酰胺 10, 10。
5. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述至少一种聚酰胺具有如用 ASTM-D6866 方法 B 测量的至少 50%的现代碳的碳含量。
6. 根据权利要求 5 的电子器件外壳,其中所述至少一种聚酰胺具有如用 ASTM-D6866 方法 B 测量的至少 90%的现代碳的碳含量。
7. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料包含下列的至少一种 :洋麻、亚麻、木料、棉、羊毛、竹子、大麻、苧麻、剑麻、亚麻布、黄麻、丝绸、草、稻壳、蔗渣、以及它们的混合物。
8. 根据权利要求 7 的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料包含下列的至少一种 :洋麻、亚麻、木料、棉、羊毛、和 / 或它们的混合物。
9. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料具有 5 微米或约 5 微米至 60 微米或约 60 微米的平均直径。
10. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料具有 1mm 或约 1mm 至 70mm 或约 70mm 的平均长度。
11. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述至少一种聚酰胺以 40 重量%或约 40 重量%至 95 重量%或约 95 重量%存在,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。
12. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料以 5 重量%或约 5 重量%至 60 重量%或约 60 重量%存在,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。
13. 根据权利要求 12 的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料以 5 重量%或约 5 重量%至 40 重量%或约 40 重量%存在,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。
14. 根据权利要求 12 或 13 的电子器件外壳,其中所述天然纤维材料以 5 重量%或约 5 重量%至 30 重量%或约 30 重量%存在,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。
15. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述树脂组合物进一步包含一种或多种增强剂,所述增强剂选自玻璃增强剂和填料,所述填料选自 :碳酸钙、碳纤维、滑石、云母、硅灰石、煅烧粘土、高岭土、硫酸镁、硅酸镁、硫酸钡、二氧化钛、碳酸铝钠、钡铁氧体、钛酸钾以及它们的混合物。
16. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述树脂组合物进一步包含一种或多种相容剂和 / 或施胶剂,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

17. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述树脂组合物还包含一种或多种抗氧化剂,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

18. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述树脂组合物还包含一种或多种抗冲改性剂,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

19. 根据任何一项前述权利要求的电子器件外壳,其中所述电子器件为手持式电子器件。

20. 根据权利要求 19 的电子器件外壳,所述外壳为移动电话外壳的形式。

环境友好的电子器件外壳

发明领域

[0001] 本发明涉及天然纤维增强的聚酰胺组合物领域，尤其是其涉及用于生产环境友好的电子器件外壳的天然纤维增强的聚酰胺组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 因为热塑性聚酰胺组合物具有良好的机械特性、耐热性、抗冲击性和耐化学品性，并且因为可方便灵活地将其模制成多种不同复杂与精细程度的制品，所以期望将热塑性聚酰胺组合物用于各种不同的应用（包括用于汽车的部件、电子 / 电气部件、家用电器和家具）。

[0004] 例如，热塑性聚酰胺组合物尤其适于制备手持式电子器件（也称之为便携式电子器件），例如移动电话、个人数字助理、膝上型计算机、平板电脑、全球定位系统接收器、便携式游戏机、收音机、照相机和照相机配件的外壳。由于它们需要聚酰胺组合物在表现出良好的机械特性和美学角度的平衡的同时，不会妨碍所述手持式电子器件意欲达到的可操作性，例如通过吸收电磁波，所以此类应用是要求极高的应用。

[0005] 在改善机械特性的尝试中，将各种无机增强材料（例如像玻璃纤维、玻璃片、碳纤维、云母、硅灰石、滑石、碳酸钙）加入到树脂中以获得增强的聚酰胺组合物一直是常规的做法。此外，重要的是由聚酰胺组合物制成的此类器件的外壳能够经得起频繁使用的苛刻要求。通常期望此类组合物具有良好的硬度和抗冲击性，表现出优异的表面外观并且可容易地被油漆。

[0006] 便携式电子器件行业和其供应商日益关注环境足迹、温室气体排放和自然资源耗竭问题。因此，使用源自可再生资源并对整体环境具有低负面影响的材料很有必要。

[0007] 如上所述，由于玻璃纤维在热塑性聚合物中具有优异的分散性能，并在标准条件下导致优良的机械特性，因此它们目前被用于热塑性聚合物。然而，通过能量密集过程形成的玻璃纤维需要大量的能耗，因此增加它们对环境和与制造相关的成本的影响。不仅如此，并且除了玻璃纤维可能具有磨蚀作用因此使得它们在被处理时具有危险性的缺点以外，玻璃纤维在它们使用完后也难于处置。由于残渣趋于导致焚烧炉损坏，玻璃纤维增强的组合物不能被焚烧。处置的一种方法是将所述垃圾丢弃在垃圾掩埋地点，这样不但从环境的观点上看是有问题的，而且非常昂贵。

[0008] 随着目前且通常期望的具有为环境友好的热塑性组合物，已开发包含作为从可再生的来源聚合的以及在堆肥条件下可降解的材料的聚（乳酸）(PLA) 的组合物。

[0009] US7, 445, 835 公开了包含可生物降解的树脂经、例如聚（乳酸）(PLA) 和洋麻纤维的组合物。据称此类组合物可用于生产电气设备和电子设备。由于便携式电子器件外壳是材料要求尤其严格的应用，因此需要高机械性能，但由于 PLA 的脆性，使用此类组合物用于生产便携式电子器件外壳是受限制的。

[0010] W02008/107615 公开了包含 10% 至 60% 重量的聚（乳酸）的聚酰胺组合物。据称此类组合物可用于生产便携式电子器件外壳。尽管如此，包含聚（乳酸）(PLA) 的树脂组合物的机械性能随着使用和时间尤其是当所述电子设备在湿热地方使用时由于所述树脂的

生物降解性而劣化。

[0011] 需要有这样的电气外壳,其包含环境友好的具有优良机械特性的聚酰胺组合物。

[0012] 发明概述

[0013] 已发现,包含 a) 至少一种聚酰胺,和 b) 天然纤维材料的树脂组合物具有优良机械特性。

[0014] 在第一方面,本发明提供由包含至少一种聚酰胺和天然纤维材料的树脂组合物制备的电子器件外壳。

[0015] 在第二方面,本发明提供用于制备电子器件外壳的方法,所述方法包括成型所述包含至少一种聚酰胺和天然纤维材料的树脂组合物的步骤。

[0016] 发明详述

[0017] 如本文所用,术语“约”是指数量、尺寸、配方、参数以及其他数量和特性是不精确的并且不需要是精确的值,但是可以与精确值近似和 / 或大于或小于精确值,以便反映容许偏差、转换因子、数值修约、测量误差等,以及本领域内的技术人员已知的其他因素。一般来讲,数量、尺寸、配方、参数或者其他量或特性为“约”或者“近似的”,无论是否进行此类明确表述。

[0018] 本文所述的树脂组合物尤其适用于生产电子器件外壳。“电子器件外壳”的意思是所述装置的外壳、覆盖件、骨干、构架等。外壳可以是单一制品、或包括两个或更多个组件。所谓“骨干”,是指在其上安装装置的其他组件(例如电子器件、微处理器、屏幕、键盘和小键盘、天线、电源插座等)的结构组件。骨干可以是电话外部不可见或仅部分可见的内部组件。外壳可为装置的内部组件提供保护,以避免冲击和污染和 / 或避免环境因素(例如液体、尘埃等)的破坏。覆盖件之类的外壳组件还可为装置提供基本的或主要的结构支撑,并且保护装置的某些暴露于外界的组件(诸如屏幕和 / 或天线)免遭冲击。优选地,本文所述的电子器件被设计成手持式,即为手持式电子器件或便携式电子器件。

[0019] 所谓“手持式电子器件”,是指被设计为便于运输并应用于各种位置的电子器件。手持式电子器件的代表性实例包括移动电话、个人数字助理、膝上型计算机、平板电脑、收音机、照相机和照相机附件、手表、计算器、音乐播放器、全球定位系统接收器、便携式游戏机、硬盘驱动器和其他电子存储设备等。

[0020] 优选地,根据本发明所述的手持式电子器件外壳为移动电话外壳的形式,即根据本发明所述的手持式电子器件外壳优选为移动电话外壳。

[0021] 根据本发明所述的电子器件外壳由包含至少一种聚酰胺的树脂组合物制成。所述至少一种聚酰胺的含量优选为 40 重量%或约 40 重量%至 95 重量%或约 95 重量%,更优选为 60 重量%或约 60 重量%至 95 重量%或约 95 重量%,并且还更优选为 70 重量%或约 70 重量%至 95 重量%或约 95 重量%,所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

[0022] 聚酰胺为一种或多种二元羧酸和一种或多种二胺,和 / 或一种或多种氨基酸的缩合产物,和 / 或一种或多种环状内酰胺的开环聚合反应产物。在本发明的上下文中,术语“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。

[0023] 适宜的二元羧酸包括但不限于己二酸(C6)、庚二酸(C7)、辛二酸(C8)、壬二酸(C9)、癸二酸(C10)、十二烷二酸(C12)和十四烷二酸(C14)、对苯二甲酸(在聚酰胺命名

中缩写为“T”)和间苯二甲酸(在聚酰胺命名中缩写为“I”)。优选的二元羧酸为癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、对苯二甲酸以及它们的混合物。

[0024] 二胺可选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于丁二胺、己二胺、辛二胺、壬二胺,2-甲基-1,5-戊二胺、2-甲基辛二胺、三甲基六亚甲基二胺、癸二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、十三烷二胺、丁二胺、戊二胺和己二胺。优选的二胺为己二胺、癸二胺和十二烷二胺以及它们的混合物。

[0025] 优选至少一种聚酰胺选自 PA6,10(聚癸二酰己二胺)、PA6,14(聚十四烷二酰己二胺)、PA10,10(聚癸二酰癸二胺)、PA10,12(聚十二烷二酰癸二胺)、PA10,14(聚十四烷二酰癸二胺)、PA12,10(聚癸二酰十二烷二胺)、PA12,12(聚十二烷二酰十二烷二胺)、PA610/6T(癸二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺共聚酰胺)、PA612/6T(十二烷二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺共聚酰胺)、PA1010/10T(癸二酰癸二胺/对苯二甲酰癸二胺共聚酰胺)和它们的共聚物和混合物。至少一种聚酰胺更优选为 PA10,10。

[0026] 由于根据本发明的电子器件外壳由包含天然纤维材料的树脂组合物制成,且由于该材料会对高温暴露导致的分解或劣化敏感,优选所述至少一种聚酰胺具有小于或等于 230℃ 的熔点,如根据 ISO3146C 所测量。

[0027] 根据本发明另一个实施方案,根据本发明所述的电子器件外壳由包含至少一种聚酰胺的树脂组合物制成,所述聚酰胺部分或完全衍生自可再生的资源,即所述树脂组合物包含至少一种可再生的聚酰胺。近年来,从环境保护的角度来看,生物基树脂已经受到关注,并且使用可再生资源代替化石燃料资源来作为燃料和石油基产品的原材料已成为总体趋势。为此,所述电子器件企业和他们的供应商对环境印迹、温室气体排放和环境资源的耗尽日益关注。因此,使用源自可再生资源并对整体环境具有低负面影响的材料很有必要。

[0028] 如上所述,聚酰胺为一种或多种二元羧酸和一种或多种二胺,和/或一种或多种氨基酸的缩合产物,和/或一种或多种环状内酰胺的开环聚合反应产物。部分或完全衍生自可再生资源的聚酰胺由脂族二元羧酸和脂族二胺制备,它们的至少一种为生物来源的或“可再生的”。“生物来源的”或“可再生的”的意思是材料为或可在若干年(不同于石油,需要上千年或几百万年)内,例如通过发酵和转化生物材料的其它方法补充至原料或至所述最终可再生的聚合物,所述生物材料例如植物,包括谷物、植物油、纤维素、木质素、脂肪酸;和动物,包括脂肪、牛油、油,如鲸油、鱼油、。

[0029] 为生物来源的或可再生的脂族二元羧酸的实例包括 C_n 链长,其中 $n = 10$ (十碳烷二酸,也称为癸二酸)、12(十二烷二酸)和 14(十四烷二酸)的直链二元羧酸。可采用熟知的发酵工艺并结合常规的分离纯化工艺制备生物来源的脂族二元羧酸。例如,可通过使用热带假丝酵母(*Candida tropicalis*)并根据美国专利 6,004,784 和 6,066,480(据此将这两个专利以引用方式并入本文)中公开的步骤,对十四烷酸甲酯进行生物发酵而制备 1,14-十四烷二酸。也可采用相似的发酵方法使用其他脂肪酸或脂肪族酯制备其他 α , ω -烷烃二羧酸。可使用本领域熟知的程序从发酵液中分离出脂族二元羧酸。例如,GB 专利 1,096,326 公开了从发酵液中提取乙酸乙酯,随后在硫酸的催化下使提取物与甲醇发生酯化反应,从而制备二元羧酸的相应二甲酯。可商购获得的生物来源的脂族二元羧酸的具体实例为癸二酸,其源自蓖麻油。

[0030] 可通过例如提交于 2007 年 12 月 19 日、以“Preparation of dodecanedioic acid

decanediamine salt for use synthesizing polyamides”为标题的中国专利 101088983 中所公开的常规化学方法,将如上所述的源自生物来源的脂族二元羧酸转化成脂族二胺。具体方法为:使癸二酸与氨在 134℃至 200℃下反应,然后在 200℃至 400℃下使生成的二酰胺脱水,得到癸二腈,再将癸二腈置于 50℃至 125℃的乙醇-氢氧化钾溶液中并在雷尼镍的催化下氢化生成 1,10-癸二胺。可使用相似的方法将其他 α , ω -烷烃二羧酸转化为 α , ω -烷烃二胺。因此,如上所公开的那样,将发酵和常规化学合成结合可制备适于合成聚酰胺的 α , ω -烷烃二胺的生物来源家族。

[0031] 这些生物资源具有独特的性能,它们均拥有高含量的碳同位素 ^{14}C ;如相比于化石或石油来源的二元酸和脂族二胺。此类脂族二酸和脂族二胺进行非核、常规化学改性后,这种独特同位素性质均保持不变。因此在生物来源的材料中 ^{14}C 同位素含量提供了固定不变的特征,这允许任何下游产品,例如聚酰胺或包含所述聚酰胺的产品如电气外壳,被明白地确认为包含生物来源的材料。

[0032] 当至少一种部分或全部衍生自可再生的资源的聚酰胺被用来制造所述树脂组合物时,优选所述至少一种聚酰胺具有至少 50 百分比现代碳 (pMC),更优选至少 70pMC 且还更优选至少 90pMC 的碳含量,均用 ASTM-D6866 Biobased Determination Method B 测定。数个商业化分析实验室能够使用 ASTM-D6866 方法进行相关测试。本文进行的分析是在 Beta Analytics Inc. (Miami FL, USA) 开展的。

[0033] ASTM-D6866 方法获得的“生物基含量”依靠测量在未知样品中放射性碳 (^{14}C) 与现代基准标准品的含量的比率。将该比率报道为百分比,以“pMC”(现代碳百分比)作为单位。如果被分析的材料为现代放射性碳和化石碳(化石碳源自石油、煤炭或天然气)的混合物,那么得到的 pMC 值与存在于样品中的生物质材料的量直接相关。

[0034] 在放射性碳年代测定法中所用的现代基准标准品为 National Institute of Standards and Technology-USA (NIST-USA) 标准品,具有已知的放射性碳含量,相当于大约公元 1950 年。选择公元 1950 年是由于它代表在热核武器测试之前的时间,所述测试随着每次爆炸(术语“碳爆炸”)向大气中引入了大量的过量放射性碳。使用这一时间作为参照标准已经合理的运用在考古学和地质学上。对于使用放射性碳定年的那些应用,公元 1950 年等同于“零岁”,报告为 100pMC。

[0035] 在协议结束测试之前以及在测试高峰期,“爆炸碳”在大气中在 1963 年达到正常水平的近两倍。它在大气中的分布自其出现以来便受到评估,并在公元 1950 年以来对于植物和动物显示出大于 100pMC 的值。直至今日,此结果随时间逐渐下降到大致为 107.5pMC。这意味着新鲜的生物质材料(例如玉米、植物油等)和由它们衍生得到的材料,其放射性碳标记为约 107.5pMC。

[0036] 通过测定具有 5730 年核半衰期的放射性碳年代测定同位素 (^{14}C) 的含量,研究人员可以很清楚地区分源于化石碳(“死的”)和生物圈(“活的”)原料的样品碳。化石碳来自远古,其 ^{14}C 的含量非常接近于零。

[0037] 将化石碳与现代碳结合到一种材料中将减低现代 pMC 值。将 107.5pMC 的当代生物质材料和 0pMC 的石油(化石碳)衍生物混合,测得的材料 pMC 值将反应两种组分比例。因此,100%源自当代植物油的材料显示接近 107.5pMC 的放射性碳测量结果。如果此种材料用 50%的石油衍生物稀释,那么测量结果接近于 54pMC。

[0038] 一个 100% 生物质含量的结果来自于 107.5pMC, 而 0% 的结果则等同于 0pMC。在这个概念下, 99pMC 的测量结果将等同于 93% 的生物基含量。这个值被称为“平均生物基结果”, 并且假定被分析材料中的所有组分不是来自于当代生物便是来自于化石。

[0039] 使用 ASTM D6866 方法测得的结果为平均生物基结果, 该结果涵盖 6% 的绝对范围 (在平均生物基结果上加上和减去 3%), 这是因为末端组分放射性碳标记可能存在偏差。假设所有材料均来自于当代生物或化石。该结果是材料中“存在的”生物基组分的量, 而非“用于”生产过程的生物基材料的量。

[0040] 根据本发明所述的电子器件外壳由包含天然纤维材料的树脂组合物制成。天然纤维材料的意思是任何植物源或动物源的材料。所述天然纤维材料的含量优选为 5 重量% 或约 5 重量% 至 60 重量% 或约 60 重量%, 更优选为 5 重量% 或约 5 重量% 至 40 重量% 或约 40 重量%, 并且还更优选为 5 重量% 或约 5 重量% 至 30 重量% 或约 30 重量%, 所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

[0041] 优选地, 所述天然纤维材料衍生自植物源, 例如得自种子纤维 (如, 棉花)、茎秆植物 (如大麻、亚麻、竹子、均为韧皮纤维和芯纤维)、叶子植物 (如剑麻和马尼拉麻)、农作物纤维 (如谷类稿秆、玉米棒、稻壳和椰子纤维) 或木质纤维质的纤维 (如木料、木料纤维、木粉、纸材和与木料相关的材料)。这些天然纤维材料被单个独自使用, 或多个这些纤维如所需的那样组合使用。更优选, 所述天然纤维材料包含下列的至少一种: 洋麻、亚麻、木料、棉、羊毛、竹子、大麻、苧麻、剑麻、亚麻布、黄麻、丝绸、草、稻壳、蔗渣、以及它们的混合物; 且还更优选, 所述天然纤维材料包含下列的至少一种: 洋麻、亚麻、木料、棉、羊毛、以及它们的混合物。

[0042] 对于最佳机械特性, 所述天然纤维材料具有优选的 5 微米或约 5 微米至 60 微米或约 60 微米, 并且更优选 10 微米或约 10 微米至 40 微米或约 40 微米的平均直径, 所述平均直径通过电子显微镜法测量。

[0043] 随着最优化根据本发明的树脂组合物的复合的目标, 所述天然纤维材料优选具有 1mm 或约 1mm 至 70mm 或约 70mm, 更优选 2mm 或约 2mm 至 30mm 或约 30mm, 并且还更优选 2mm 或约 2mm 至 6mm 或约 6mm 的平均长度, 所述平均长度通过电子显微镜法测量。

[0044] 优选地, 所述天然纤维材料具有 10GPa 或约 10GPa 至 100GPa 或约 100GPa, 更优选 20GPa 或约 20GPa 至 80GPa 或约 80GPa 的模量, 所述模量根据所述 ASTM-D885 方法测量。

[0045] 任选地, 在与至少一种聚酰胺在混合或共混之前, 所述天然纤维材料经受处理。此类处理的实例无限制地包括表面的处理以改善所述天然纤维材料与所述聚酰胺的粘附性, 通过用物理和 / 或化学方法 (如氧等离子体、漂白、去木质素作用、脱蜡、单体接枝) 改性所述纤维表面, 干燥所述天然纤维材料或切割所述天然纤维材料至优选的尺寸。

[0046] 除了使用天然纤维材料用于环境有益效果以外, 这些使用还导致其他益处, 例如丰富的可获得的可再生的资源原材料和它们低的成本。

[0047] 取决于最终应用用途, 通过用一种或多种增强剂替代部分量的所述天然纤维材料, 根据本发明的电子器件外壳的机械特性可被精细调整。增强剂的实例包括玻璃增强剂和填料, 例如碳酸钙、碳纤维、滑石、云母、硅灰石、煅烧粘土、高岭土、硫酸镁、硅酸镁、硫酸钡、二氧化钛、碳酸钠铝、钡铁氧体、以及钛酸钾。玻璃增强剂的实例包括 a) 非圆形 (如, 具有例如椭圆、卵形、茧形或矩形) 横截面纤维玻璃填料, 如描述于 EP0190011 和 EP196194 中

的那些；具有圆形横截面的玻璃纤维或玻璃片。当存在时，包含于本文所述的树脂组合物中的一种或多种增强剂选自玻璃增强剂和填料，如碳酸钙、碳纤维、滑石、云母、硅灰石、煅烧粘土、高岭土、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。当部分量的所述天然纤维材料被一种或多种增强剂替代，所述树脂组合物优选包含至多 15 重量%或约为 15 重量%的一种或多种增强剂，并且更优选至多 5 重量%或约 5 重量%所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

[0048] 本文所述的树脂组合物还可包含一种或多种相容剂和 / 或施胶剂以便改善所述天然纤维材料与所述聚酰胺界面的粘附性。相容剂的实例为改性的烯烃均聚物和 / 或共聚物。改性的烯烃均聚物和 / 或共聚物是指所述聚合物为接枝的和 / 或与有机官能团，例如酸酐和 / 或环氧化物官能团共聚合。当存在时，一种或多种相容剂和 / 或施胶剂的量为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 15 重量%或约 15 重量%，或优选 0.2 重量%或约 0.2 重量%至 10 重量%或约 10 重量%，所述重量百分比是按所述树脂组合物的总重量计的。

[0049] 本文所述的树脂组合物还可包含一种或多种抗氧化剂。抗氧化剂的实例无限制地包括磷酸酯（盐）或亚磷酸酯（盐）稳定剂、受阻酚稳定剂、受阻胺稳定剂、芳族胺稳定剂、硫代酯和基于酚的抗氧化剂。当存在一种或多种抗氧化剂时，所述抗氧化剂的量为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 3 重量%或约 3 重量%，或优选为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 1 重量%或约 1 重量%，或更优选为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 0.7 重量%或约 0.7 重量%，所述重量百分比是按树脂组合物的总重量计的。

[0050] 本文所述的树脂组合物还可包含一种或多种抗冲改性剂。优选的抗冲改性剂包括通常用于聚酰胺组合物的那些抗冲改性剂，包括离聚物、羧基官能化聚烯烃、和 / 或它们的混合物。当存在一种或多种抗冲改性剂时，所述抗冲改性剂的含量优选至多为 10 重量%或约 10 重量%，或更优选为 0.5 重量%或约 0.5 重量%至 5 重量%或约 5 重量%，所述重量百分比是按树脂组合物的总重量计的。

[0051] 本发明所述的树脂组合物可进一步包含紫外光稳定剂，例如受阻胺光稳定剂（HALS）、炭黑、取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑、以及二苯甲酮。

[0052] 本发明所述的树脂组合物还可包含改性剂和其他成分，例如流动增强剂、润滑剂、抗静电剂、着色剂、阻燃剂、成核剂、结晶促进剂以及聚合物混合领域已知的其他加工助剂。

[0053] 上述填料、改性剂和其他成分可以本领域熟知的量和形式存在于树脂组合物中，包括所谓的纳米材料形式，其中颗粒的至少一个维度在 1 至 1000nm 的范围内。

[0054] 本文所述的树脂组合物为熔融混合的共混物，其中所有聚合物组分都均匀分散在彼此中，而且所有非聚合成分都均匀分散在聚合物基质中并由聚合物基质粘合，使得共混物形成一个统一的整体。可使用任何熔融混合方法来混合本发明的聚合物组分和非聚合成分。例如，可以将聚合组分和非聚合成分加入熔融混合器中，例如单螺杆或双螺杆挤出机、共混机、螺杆或双螺杆捏合机或班伯里密炼机，可以在单个步骤中全部添加，也可以分步方式加入，然后进行熔融混合。当逐步加入聚合物组分和非聚合成分时，首先加入一部分聚合物组分和 / 或非聚合成分并熔融混合，然后再加入剩余聚合物组分和非聚合成分，并进一步熔融混合，直到获得混合充分的组合物。为了改善包含如上所述至少一种聚酰胺和天然纤维材料的树脂组合物的加工，优选所述天然纤维材料的水含量小于 5 重量%或约 5 重量%，并且更优选小于 2 重量%或约 2 重量%，所述水含量作为质量的百分比进行表达，并

且根据 ISO15512/B(Karl Fischer 方法) 进行测量。如果所述原生的天然纤维材料的水含量大于 5 重量%或优选大于 2 重量%,所述天然纤维材料通过常规的方法,例如通过在氮气下在烘箱中加热所述天然纤维材料若干个小时被干燥至期望的值。

[0055] 在另一方面,本发明涉及通过注射模塑制备电子器件外壳的方法。提供了以下实施例以进一步详细描述本发明。这些实施例示出了目前设想来实施本发明的优选模式,其旨在说明而不是限制本发明。

实施例

[0056] 使用下列材料来制备根据本发明和比较实施例的树脂组合物:

[0057] 聚酰胺:由癸二酸和癸二胺 (PA10,10) 制备的聚酰胺具有 99% 的 pMC,如根据 ASTM-D6866 方法 B 所测量。ASTM-D6866 生物基测定方法由 Beta Analytics Inc. (Miami F1, USA) 开展,用于测定生物基碳的百分含量。

[0058] 天然纤维材料 1:洋麻纤维,具有约 50 微米的平均直径和约 3mm 的最小长度,如用电子显微镜法测量。这些纤维由 Holstein-Flachs GmbH, Germany 以商品名洋麻型 KE 提供。

[0059] 天然纤维材料 2:亚麻,具有约 25 微米的平均直径和大于约 3mm 的长度,如用电子显微镜法测量。这些纤维由 Holstein-Flachs GmbH, Germany 以商品名亚麻型 KAE 提供。

[0060] 配混

[0061] 在配混所述天然纤维材料和所述聚酰胺之前,所述天然纤维材料在 80℃氮气下在烘箱中干燥 20 小时,以便具有水含量小于 2 重量%,所述重量百分比(水含量)基于所述天然纤维材料的总重量,且通过 Karl Fischer 方法根据 ISO15512/B 测量。在 80℃氮气下 20 小时后,所述天然纤维材料 1 的水含量为 1.71 重量%,并且所述天然纤维材料 2 的水含量为 1.99 重量%。

[0062] 通过将示于表 1 中的成分置于 40mm 双螺杆挤出机 (Berstorff ZE40) 中熔融共混而制备实施例的组合物,所述挤出机使用约 200rpm 的螺杆转速并且手工测量的熔融温度为约 245℃。示出于表 1 中的成分数量以重量%给出,其中重量%是按树脂组合物的总重量计。

[0063] 将配混的混合物以花边或股线的形式挤出,并放入水浴中冷却,将其干燥、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 0.2%。

[0064] 机械特性

[0065] 拉伸模量根据 ISO527-2/1B/1 测量。测量在注塑的 ISO 条状样品(熔融温度:约 226℃、模具温度:约 90℃且保持压力为 90MPa)上进行,根据 ISO 527,测试样品具有 4mm 的厚度,和 10mm 的宽度。所述测试样品如模塑干燥的在 23℃下测量 (DAM)。

[0066] 对由根据本发明的树脂组合物 (E1 至 E2) 制成的 6 个测试样本以及由比较组合物 (C1) 制成测试样本进行机械特性测试,结果为它们的平均值。结果示于表 1 中的“拉伸模量”和“断裂应力”标题下。

[0067] 表 1

[0068]

	C1	E1	E2
聚酰胺	100	75	80
玻璃纤维			
天然纤维材料 1		25	
天然纤维材料 2			20
拉伸模量 (GPa)	1. 6	3. 5	3. 3
断裂应力 /MPa	44	65	58