

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812075.2

[45] 授权公告日 2006年8月16日

[11] 授权公告号 CN 1269904C

[22] 申请日 2002.4.18 [21] 申请号 02812075.2

[30] 优先权

[32] 2001.4.19 [33] JP [31] 121086/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003854 2002.4.18

[87] 国际公布 WO2002/085984 日 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.16

[71] 专利权人 太平洋精工株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 藤本康治 村上严 安藤英树

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志

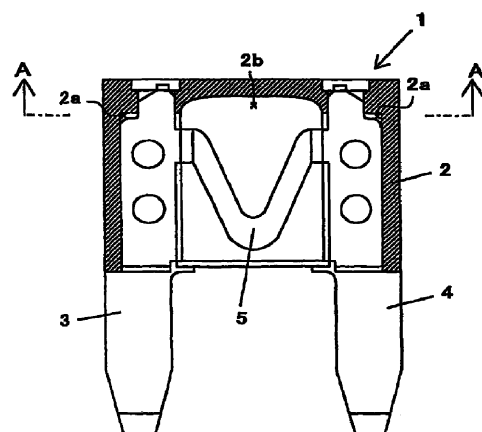
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物以及保险丝元件

[57] 摘要

本发明公开了用于保险丝元件的包括 95 - 5% 质量聚酰胺共聚物(A)和 5 - 95% 质量聚酰胺均聚物(B)的聚酰胺树脂组合物; 上述用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物还包括含量为 0.1 - 20% 质量的硅酸盐层(C), 可膨胀层状硅酸盐以说明书所定义的分子级水平分散于其中; 还公开了一种保险丝元件, 其具有盒和一对从盒的规定平面凸出的平行排列的接头, 以及在盒中连接两个接头基端的保险丝, 其中所述盒由上述聚酰胺树脂组合物制成。



1. 一种用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，所述聚酰胺树脂组合物包含 95-5%质量聚酰胺共聚物(A)和 5-95%质量聚酰胺均聚物(B)，上述含量基于聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)的总量；和基于聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)的量 0.1-20%重量的以分子级水平分散于聚酰胺树脂组合物中的可膨胀层状硅酸盐的硅酸盐层(C)；聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)在其分子结构中无芳香族环。
2. 权利要求 1 的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，所述组合物中还加入了 0.1-4 质量份的耐热改性剂(D)，基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。
3. 权利要求 1 或 2 的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，所述组合物还加入了 0.01-0.5 质量份的脱模改性剂(E)，基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。
4. 权利要求 1 或 2 的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，所述组合物还加入了 3-10 质量份的无机纤维增强改性剂(F)，基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。
5. 权利要求 1 或 2 的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，其中聚酰胺共聚物(A)是选自尼龙 6/66、尼龙 6/12 和尼龙 6/11 的任一种。
6. 权利要求 1 或 2 的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，其中聚酰胺均聚物(B)是选自尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11 和尼龙 12 的任一种。

7. 一种保险丝元件，所述保险丝元件具有盒和一对从所述盒的固定平面凸出的接头，其中所述盒由权利要求1到6中任一项的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物形成，并且在所述盒中具有连接两个接头末端的保险丝。

5

用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物以及保险丝元件

技术领域

本发明涉及一种聚酰胺树脂组合物，所述组合物具有优异的耐电弧性、透明性、耐热变形性和生产率，并且可用作如适合汽车电路的保险丝元件，本发明也涉及由所述组合物制成的保险丝元件。

发明背景

一般来说，汽车中各种电子设备的导线均集合到保险丝盒中，并且各种电子设备均经过一个保险丝元件与电池相连，所述保险丝元件具有适合于设备运行的电流大小和使用频率的额定电流值。这种保险丝元件1(图1)具有盒2和一对从盒的固定平面凸出并且并排的接头3和4，并且盒2中具有连接两个接头的保险丝5的结构。当由于任何原因导致电流超过额定值以及发生短路时，输入端和输出端间的连接由于所述保险丝元件的保险丝5熔融而断开，从而避免过大电流通过各个电子设备。对于保险丝元件1的盒2来说，使用具有优异耐热性和绝缘性的透明树脂诸如聚砜、聚醚砜等，从而可容易地从外部辨认保险丝是否融化。

迄今，许多汽车安装了用于14V发动机(12V蓄电)的电池系统，并且上述保险丝元件被设计成32V额定电流、 $32V \times 1000A$ 截断(interception)性(额定电流 \times 额定截断功率)以适应这些电池系统。但是，由于安装在汽车上的电子设备和电子控制装置的增加以及尺寸的变大，整个汽车的电量消耗也越来越大。结果，由于电池系统(发电机)尺寸变大以及电子配线的缆线变重，车身重量成为麻烦，并且作为激烈应对手段，考虑将车用电压变成较高的值(升高至42V系统)。

当汽车电压升到42V系统时，由于比常规的14V系统高的电压，在保险丝元件中的保险丝的熔融中经长时间产生电弧。但是，构成

常规盒的聚砜和聚醚砜等的防漏电性不足以适用于42V系统。这是由于在主链中含芳环的聚合物发生碳化，并且是树脂本身的基本现象所造成。就是说，即使保险丝熔融，漏电电流仍会由于盒表面的碳化而沿其内表面流动，两个接头间的连接条件得以保持，结果可能导致盒和接头熔融和断裂。所以，在42V系统中，迫切需要开发由在保险丝熔融时其结构不会导致盒内侧碳化的树脂所制成的保险丝元件。

在这种背景下，检测了由脂族聚酰胺树脂(如尼龙6/尼龙66聚合物合金)制成的保险丝元件是否保持了作为保险丝所需的耐电弧性。但是，这种聚酰胺均聚物结晶性太高，其模塑制品透明性差。因此，当其模塑成保险丝元件时，存在着不能检查盒内状况的问题。

考虑到安全性和更换的方便性，对保险丝盒按额定电流大小进行分类着色加以区分。所以，要求用于保险丝元件的材料不会由于发动机室产生的热而导致变色。

发明公开

本发明的目的是提供一种树脂组合物以及由所述树脂组合物制成的保险丝元件，所述树脂组合物可抑制当安装于汽车高电压电池系统上的保险丝元件中的保险丝融断时，由于盒内侧的碳化导致的漏泄电流的产生，并且具有保险丝盒的基本功能，例如透明性和耐热性以及耐热变色性。

本发明人通过对上述目的的研究，发现可通过使用由聚酰胺共聚物和聚酰胺树脂组成的树脂组合物来实现上述目标并且可以获得优良的保险丝元件盒。

也就是说，本发明的概述如下：

(1) 由95-5%质量聚酰胺共聚物(A)和5-95%质量聚酰胺均聚物(B)组成的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，

(2) 上面(1)中所述的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，其中可膨胀层状硅酸盐的硅酸盐层(C)以分子级水平分散，并且硅酸盐

层(C)的含量为 0.1-20%质量,

(3) 上述(1)和(2)的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 其中进一步配混了 0.1-4 质量份的耐热改性剂(D), 基于 100 质量份的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物计算,

(4) 上述(1)和(2)的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 其中进一步配混了 0.01-0.5 质量份的脱模改性剂(E), 基于 100 质量份的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物计算,

(5) 上述(1)和(2)的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 其中进一步配混了 3-10 质量份的无机纤维增强改性剂(F), 基于 100 质量份的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物计算,

(6) 上述(1)和(2)的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 其中聚酰胺共聚物(A)选自尼龙 6/66、尼龙 6/12 和尼龙 6/11,

(7) 上述(1)和(2)的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 其中聚酰胺均聚物(B)选自尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11 和尼龙 12,

(8) 具有盒和一对从所述盒的固定平面凸出并且并排的接头, 并且在所述盒中具有连接两个接头的保险丝 5 的保险丝元件, 其中所述盒由上述(1)到(7)中任一项的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物形成。

特别地, 本发明提供 1): 一种用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 所述聚酰胺树脂组合物包含 95-5%质量聚酰胺共聚物(A)和 5-95%质量聚酰胺均聚物(B), 上述含量基于聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)的总量; 和基于聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)的量 0.1-20%重量的以分子级水平分散于聚酰胺树脂组合物中的可膨胀层状硅酸盐的硅酸盐层(C); 聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)在其分子结构中无芳香族环。

2): 上述 1) 优选的的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物, 所述组合物中还加入了 0.1-4 质量份的耐热改性剂(D), 基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。

3)：上述1)或2)优选的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，所述组合物还加入了0.01-0.5质量份的脱模改性剂(E)，基于100质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。

4)：上述1)或2)优选的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，所述组合物还加入了3-10质量份的无机纤维增强改性剂(F)，基于100质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。

5)：上述1)或2)优选的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，其中聚酰胺共聚物(A)是选自尼龙6/66、尼龙6/12和尼龙6/11的任一种。

6)：上述1)或2)优选的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物，其中聚酰胺均聚物(B)是选自尼龙6、尼龙66、尼龙11和尼龙12的任一种。

7)：一种保险丝元件，所述保险丝元件具有盒和一对从所述盒的固定平面凸出的接头，其中所述盒由上述1)到6)中任一项的用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物形成，并且在所述盒中具有连接两个接头末端的保险丝。

下面将对本发明作出详细说明。

本发明的用于保险丝元件的树脂组合物需要是如下的一种聚酰胺树脂组合物，它包括由95-5%质量聚酰胺共聚物(A)和5-95%质量聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂。尽管在这种聚酰胺树脂组合物中聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)的混和比率取决于透明性和其它物理性质(机械性能和耐热性等)间的平衡，但在本发明中，要求该比率(A)/(B)为95/5到5/95(质量比)，并且优选80/20到20/80。当聚酰胺共聚物(A)的含量超过95%质量时，模塑盒的刚性和耐热性降低，因而不优选。另一方面，当聚酰胺共聚物的含量低于5%质量时，模塑盒的透明性降低，因而也不优选。

在本发明中，聚酰胺树脂是指在主链中具有由作为主成分的氨

基羧酸、内酰胺或二胺和二羧酸(包含其所形成的盐)形成的酰胺键的聚合物。作为这些成分的具体例子,氨基羧酸包括6-氨基乙酸、11-氨基十一碳酸、12-氨基十二碳酸、对氨基苯甲酸等。内酰胺包括 ϵ -己内酰胺、 ω -十一内酰胺、 ω -月桂内酰胺等。二胺包括1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、2,2,4-/2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、5-甲基-1,9-壬二胺、2,4-二甲基-1,8-辛二胺、1,3-二(氨基甲基)环己烷、二(4-氨基环己基)甲烷、二(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-二(4-氨基环己基)丙烷等。二羧酸包括己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸、六氢化对苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸等。这些二胺和二羧酸也可以其所形成的盐的形式使用。

本发明的聚酰胺共聚物(A)的例子包括聚(己内酰胺/十一内酰胺)共聚物(尼龙6/11)、聚(己内酰胺/十二内酰胺)共聚物(尼龙6/12)、聚(己内酰胺/己二酰己二胺)共聚物(尼龙6/66)、聚(己内酰胺/双(4-氨基环己基)甲烷十二烷二酰胺)共聚物、聚(己内酰胺/双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷十二烷二酰胺)共聚物等或它们的混合物。其中,优选尼龙6/11、尼龙6/12和尼龙6/66。

所述聚酰胺共聚物的共聚物组合物不能一成不变地确定,因为其取决于与聚酰胺均聚物(B)的混合比率以平衡保险丝盒的耐电弧性、透明性和耐热性。但是以尼龙6/11和尼龙6/12作为例子,优选(尼龙6组分)/(尼龙11或尼龙12组分)的比率为50/50到95/5(基于摩尔百分比计算),特别优选70/30到90/10。当尼龙6组分低于50%摩尔时,在一些情况下作为保险丝盒的聚酰胺共聚物的耐热性较差,当尼龙6组分超过95%摩尔时,某些情况下聚酰胺共聚物不能保持透明性。在尼龙6/66的情况下,优选(尼龙6组分)/(尼龙66组分)的比率为50/50到98/2(基于摩尔百分比计算),更优选70/30到95/5,并且特别优选80/20到90/10。当尼龙6组分低于50%摩尔时,聚酰胺共聚物在某些情况下的耐热性较差,当尼龙6组分超过98%摩尔时,某些情况下聚酰胺共聚物不能保持透明性。

本发明的聚酰胺均聚物(B)的例子包括聚己内酰胺(尼龙6)、聚(己

二酰丁二胺)(尼龙 46)、聚(己二酰己二胺)(尼龙 66)、聚十一内酰胺(尼龙 11)、聚十二内酰胺(尼龙 12)、聚(癸二酰己二胺)(尼龙 610)、聚(十二烷二酰己二胺)(尼龙 612)、聚(己二酰十一烷二胺)(尼龙 116)、聚[双(4-氨基环己基)甲烷十二烷二酰胺](尼龙 PACM12)、聚[双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷十二烷二酰胺](尼龙二甲基 PACM12)和它们的混合物。其中,特别优选尼龙 6 和尼龙 66。

正如上面所述,在耐电弧性的观点来看,优选聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)在其分子结构中均不含任何芳环,但是为了保持作为保险丝盒的其它性质如耐热性和透明性等,它们可包含不损害其耐电弧性的量的芳环。在这种情况下,可使用包含诸如间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、5-钠磺基间苯二甲酸等单体组分的聚酰胺。含芳环的聚酰胺共聚物的例子有聚(己内酰胺/对苯二甲酰己二胺)共聚物(尼龙 6/6T)、聚(己内酰胺/间苯二甲酰己二胺)共聚物(尼龙 6/6I)、聚(己内酰胺/对苯二甲酰间苯二甲胺)共聚物、聚(己内酰胺/间苯二甲酰间苯二甲胺)共聚物、聚[己内酰胺/双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷对苯二甲酰胺]共聚物、聚[己内酰胺/双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷间苯二甲酰胺]共聚物、聚[己内酰胺/双(4-氨基环己基)甲烷对苯二甲酰胺]共聚物、聚[己内酰胺/双(4-氨基环己基)甲烷间苯二甲酰胺]共聚物、聚(对苯二甲酰己二胺/间苯二甲酰己二胺)共聚物(尼龙 6T/6I)、聚(己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺)共聚物(尼龙 66/6T)、聚(己二酰己二胺/间苯二甲酰己二胺)共聚物(尼龙 66/6I)等。含芳环的聚酰胺均聚物的例子有聚(间苯二甲酰己二胺)(尼龙 6I)、聚(对苯二甲酰己二胺)(尼龙 6T)、聚(对苯二甲酰三甲基己二胺)(尼龙 TMDT)、聚(对苯二甲酰十一烷二胺)(尼龙 11T)、聚(己二酰间苯二甲胺)(尼龙 MXD6)等。

上述聚酰胺树脂的分子量(相对粘度)并无具体限定,但是在使用 96%质量浓硫酸作为溶剂、测量温度为 25℃以及聚酰胺浓度为 1 g/dl 的条件下测得的相对粘度优选为 1.5 到 5.0,特别是 2.0 到 4.0。

当相对粘度低于 1.5 时，模塑件的机械性能会处于低水平，相反当相对粘度超过 5.0 时，模塑性明显降低。

本发明的聚酰胺树脂化合物可包含需要时作为细填料分散的可膨胀层状硅酸盐。可膨胀层状硅酸盐的含量优选为 0.1-20%质量，更优选为 0.5-10%质量、并且最优选 1-5%质量。当其含量低于 0.1%质量时，通过层状硅酸盐的硅酸盐层对树脂基料的增强效果差，用于保险丝元件的聚酰胺树脂组合物的刚性和耐热性降低。另一方面，当其含量超过 20%质量时，聚酰胺树脂组合物的韧性和透明性下降。

为了使硅酸盐层以细填料形式存在于聚酰胺树脂组合物中，优选使用含层状硅酸盐的聚酰胺树脂，其中硅酸盐层以细填料形式分散于聚酰胺共聚物(A)和/或聚酰胺均聚物(B)中。

在本发明中，“含层状硅酸盐聚酰胺树脂”是指可膨胀层状硅酸盐的基体硅酸盐层以分子级水平分散于其中的聚酰胺树脂。硅酸盐层是构成可膨胀层状硅酸盐的基本单位，并且是通过分开(后文称为解离)可膨胀层状硅酸盐的层状结构获得的无机层状晶体。在本发明中，“硅酸盐层”是指每个平均具有五或以下层的这种硅酸盐层或分层状态。“以分子级水平分散”是指每个可膨胀层状硅酸盐的硅酸盐层以分散于树脂基料中，但没有形成任何集合的形式存在，保持平均低于 2 nm 的层间距离。“层间距离”是指上述硅酸盐层重心间的距离。这种状态可如通过观察含层状硅酸盐聚酰胺树脂样品，如观察通过透射电子显微镜照片来证实。

这种可膨胀层状硅酸盐可以是天然产品或者可以是人工合成或改性的产品，它们的例子有绿土类(蒙脱土、贝得石、锂蒙脱石、锌蒙脱石等)、蛭石类(蛭石等)、云母类(氟云母、白云母、pallagonite、金云母、红云母等)、脆云母类(珍珠云母、绿脆云母、钡铁脆云母等)、绿泥石类(片硅铝石、铝绿泥石、锂绿泥石、斜绿泥石、鲕绿泥石、镍绿泥石等)。Na-型或 Li-型可膨胀氟云母基矿物或蒙脱土特别适合本发明。

用于本发明的可膨胀氟云母基矿物通常具有如下所示的结构：



(在该式中, $0 \leq \alpha \leq 1$, $0 \leq \beta \leq 0.5$, $2.5 \leq x \leq 3$, $10 \leq y \leq 11$, $1 \leq z \leq 2$)

制备上述可膨胀氟云母基矿物方法的一个例子是熔融方法, 其中二氧化硅、氧化镁和各种氟化物混合一起, 并且将所获得的混合物在电炉或燃气炉中, 在 1400-1500℃ 下完全熔融, 在冷却过程中可膨胀氟云母基矿物结晶在反应器中生长。

也可使用将作为原料的滑石嵌入碱金属离子来获得膨胀性能的可膨胀氟云母基矿物的制备方法(日本临时专利公开 149415/1990 号)。在这种方法中, 可膨胀氟云母基矿物可通过在瓷坩埚中, 在 700-1200℃ 下热处理规定比率的滑石与氟代碱金属硅酸盐或碱金属氟化物混合物来获得。可膨胀氟云母基矿物的形成通过将经淘析处理纯化的可膨胀氟云母基矿物按下面所述测量阳离子交换容量来证实。只在产生可膨胀氟云母基矿物时才可能进行这种测量, 因为可离子交换的阳离子只有在那时才在层间出现。

用于本发明的蒙脱土由下式表示:



(在该式中, M 代表阳离子如钠, 并且 $0.25 \leq a \leq 0.6$ 。与层间可离子交换阳离子结合的水分子的数目由 $n\text{H}_2\text{O}$ 表示, 因为其根据诸如阳离子种类和湿度等条件而作较大的变化。)

具有相同类型的蒙脱土的离子取代产物如镁蒙脱土、铁蒙脱土、铁镁蒙脱土为人们所熟悉并且也可使用。

在本发明中, 对于可膨胀层状硅酸盐的最初粒径没有限定。“最初粒径”是指作为原料用于制备含可膨胀层状硅酸盐聚酰胺树脂中的可膨胀层状硅酸盐的粒径, 该粒径与在复合材料中的硅酸盐层的粒径不同。但是这种粒径对含层状硅酸盐聚酰胺树脂的机械性能的影响并不小, 因此为了控制物理性质, 优选通过使用喷射磨等磨碎可膨胀层状硅酸盐控制粒径。在可膨胀氟云母基矿物使用嵌入方法合成的情况下, 初始粒径可通过适当地选择原料滑石的粒径来改变。就粒径可连同使用粉碎来宽范围控制来说, 这是一种优选的方法。

本发明的可膨胀层状硅酸盐具有由主要包含硅酸盐的负电荷层状晶体和位于所述层间的可离子交换阳离子组成的结构。对于通过下述方法测得的阳离子交换容量(CEC)没有具体限定,但是在下面情况下必须加以考虑并优选其范围为 50-200 毫当量/100g。当 CEC 低于 50 毫当量/100g 时,膨胀能力太低而使得在含层状硅酸盐聚酰胺树脂的聚合时不能获得足够的解离,结果获得的改善含层状硅酸盐聚酰胺树脂的机械性质和耐热性的效果差。相反,当 CEC 超过 200 毫当量/100g 时,获得的含层状硅酸盐聚酰胺树脂的韧性大幅度下降并且变脆,因此并不优选。就是说,存在着下面的可能性:在使用包括本发明的树脂组合物的保险丝盒构建保险丝元件的过程中出现由于注塑模具设计而导致盒的熔接强度不足所产生的断裂。为了避免这种现象(产生生产率方面的问题),优选使用在所需的上述层状硅酸盐的 CEC 范围内具有较小 CEC 的层状硅酸盐。在这种情况下,使用具有例如 50-100 毫当量/100g 并更优选 50-70 毫当量/100g 的 CEC 的层状硅酸盐更有效。如果使用任何这样的层状硅酸盐,聚酰胺树脂化合物的刚性和耐热性不会大幅度波动,并且其可无问题地用作保险丝盒。

接下来将解释制备本发明的聚酰胺树脂组合物的方法。

制备本发明的聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)的方法不受具体限制,这些聚酰胺通过熔融聚合来获得,聚合条件为 240-300℃、0.2-3 Mpa 的压力以及将定量的所述单体置入压热器中后的时间为 1-15 小时。将这样获得的聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)以上述范围内的一定混合比率进行粒料共混或熔体捏合来获得本发明的聚酰胺树脂组合物。

正如上面所述,本发明的聚酰胺共聚物(A)和/或聚酰胺均聚物优选制备成含层状硅酸盐聚酰胺树脂,其中通过在可膨胀层状硅酸盐存在下聚合,使可膨胀层状硅酸盐以分子级水平分散于其中。可膨胀层状硅酸盐以分子级水平分散于聚酰胺树脂中的条件通过在可膨胀层状硅酸盐的存在下聚合定量的上述单体并解离层状硅酸盐来

获得。在这种情况下，所述聚合适合于在 240-300℃ 的温度、0.2-3 Mpa 的压力和使用常规的熔聚方法聚合 1-15 小时的条件下进行。

在这种含层状硅酸盐聚酰胺树脂的聚合中，优选加入任何酸。酸的加入促进了可膨胀层状硅酸盐的解离，以及硅酸盐层向树脂基体的进一步分散。结果获得具有高刚性和耐热性的含层状硅酸盐聚酰胺树脂。

只要具有 0-6 或负的 pKa(25℃, 水中)，所述酸可以是有机酸，也可以是无机酸。具体例子包括苯甲酸、癸二酸、甲酸、乙酸、氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、亚硝酸、磷酸、亚磷酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、硫酸、高氯酸等。

加入的酸的量为所用可膨胀层状硅酸盐的总阳离子交换容量的三倍摩尔量或以下，更优选 1-1.5 倍。当用量超过三倍摩尔量时，含层状硅酸盐聚酰胺树脂的聚合度变得难以提高并且生产率下降，因此不优选。

还有另一种方法，那就是在所述含层状硅酸盐聚酰胺树脂的聚合前，将所有所述层状硅酸盐(其量在上述范围内)和作为催化剂的水混合成构成聚酰胺共聚物(A)和/或聚酰胺均聚物(B)的单体的一部分，然后混合剩余的单体，接着将这些单体聚合。在这种情况下，在聚合前混合上述成分时，优选使用产生尽可能高的旋转和剪切的搅拌装置或使用超声发送装置，或优选在加热下处理。在这种方法中，优选在混合加入的成分时加入所述酸，并且添加量优选在所述范围内。

基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算，用于本发明的保险丝元件的聚酰胺树脂组合物优选包含 0.1-4 质量份、更优选 0.3-3 质量份耐热改性剂。这种成分提供了对保险丝元件重要的耐热变色性。当这种耐热改性剂低于 0.1 质量份时，防止热变色的效果差，当这种耐热改性剂的含量多于 4 质量份时，虽然获得了认可的耐热变色性，但可能模塑性变差。作为这种耐热改性剂的例子有季戊四醇的磷酸酯和含羟基化合物，具体

例子有由 Asahidenka kogyo Inc.生产的 PEP-4、PEP-8、PEP-24G 和 PEP-36 等。

为了改善模塑时的脱模性能，用于本发明的保险丝元件的聚酰胺树脂组合物优选包含 0.01-0.5 质量份、更优选 0.01-0.3 质量份的脱模剂，基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算。当这种脱模剂的含量低于 0.01 质量份时，脱模效果差，当脱模剂含量高于 0.5 质量份时，则明显带来熔接强度降低等不利影响。作为这种优选的脱模剂的例子有金属皂诸如硬脂酸的金属盐系列和褐煤酸的金属盐系列，可列举的具体例子有由 Clariant Company 生产的“Ricomont NaV101”、“Ricomont CaV102”和“Ricomont LiV103”。

基于 100 质量份由聚酰胺共聚物(A)和聚酰胺均聚物(B)组成的聚酰胺树脂计算，偶尔需要时用于本发明的保险丝元件的聚酰胺树脂组合物还可包含 3-10 质量份的无机纤维增强材料，其加入量控制在不损害透明性和不对模具产生磨损的限度内。无机增强材料的例子包括玻璃纤维、硅灰石、金属须晶、瓷须晶、钛酸钾须晶和碳纤维等。

在制备用于本发明的保险丝元件的聚酰胺树脂组合物中，可加入热稳定剂、抗氧化剂、增强材料、染料、颜料、变色抑制剂、耐候剂、阻燃剂、增塑剂、晶核剂、脱模剂等，条件是其特性不受明显损害。如果需要，它们可在聚酰胺制备时或在两种聚酰胺的混合时加入。

作为前面所述以外的增强材料来说，可配混的有例如粘土、滑石、碳酸钙、碳酸锌、硅石、铝土、氧化镁、硅酸钙、铝酸钠、硅铝酸钠、硅酸镁、玻璃珠(baloon)、沸石、水滑石、一氮化硼等。

还有，只要本发明的作用不受损害，任何其它热塑性聚合物均可加入到本发明的聚酰胺树脂组合物中。作为这种热塑性聚合物的例子有弹性体诸如聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯酸橡胶、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯共聚物、天然橡胶、氯化丁基橡

胶、氯化聚乙烯或其用马来酸酐等酸改性的产物；苯乙烯/马来酸酐共聚物、苯乙烯/苯基马来酰亚胺共聚物、聚乙烯、聚丙烯、丁二烯/丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚缩醛、聚偏氟乙烯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚砜、苯氧基树脂、聚苯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚酮、聚碳酸酯、聚四氟乙烯和聚丙烯酸酯等。

用于本发明的保险丝元件的聚酰胺树脂组合物具有优异的耐电弧性、耐热变形性、透明性和低的模磨损性。这种树脂组合物可容易地使用常规的模塑方法(诸如注塑)加工成用于保险丝元件的盒。

附图的简要说明

图1代表显示本发明的一个实施方案的汽车刀片状(blade)保险丝的纵向部分。

图2代表沿图1的A-A'线的横截面。

实施本发明的最佳模式

下面实施例更具体地对本发明作出说明。

用于实施例和对比实施例的成分和测量物理性质的方法如下：

1. 成分

(1) 可膨胀氟云母基矿物(M-1)

将具有 6.0 μm 平均粒径的氟硅酸钠与占混合物总量 15% 质量的具有 6.0 μm 平均粒径的滑石混合。将混合物置于瓷坩埚中并通过置于电炉中于 850 $^{\circ}\text{C}$ 下实施嵌入反应 1 小时，获得具有 6.0 μm 平均粒径的可膨胀氟云母(M-1)。这种可膨胀氟云母的结构为 $\text{Na}_{0.60}\text{Mg}_{2.63}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_{1.77}$ 并且其 CEC 为 100 毫当量/100g。

(2) 可膨胀氟云母基矿物(M-2)

将 45/55 摩尔比率的具有 6.0 μm 平均粒径的氟硅酸钠和氟硅酸锂的混合物与占混合物总量 15% 质量的具有 1.0 μm 平均粒径的滑石

混合。将混合物置于瓷坩锅中并通过置于电炉中于 850℃ 下实施嵌入反应 1 小时，获得具有 1.0 μm 平均粒径的可膨胀氟云母 (M-2)。这种可膨胀氟云母的结构为 $\text{Na}_{0.29}(\text{Mg}_{2.92}\text{Li}_{0.36})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_{1.57}$ 并且其 CEC 为 66 毫当量/100g。

(3) 蒙脱土(M-3)

使用由 Kunimine Kogyo Inc.生产的“Kunipia-F”。其 CEC 为 115 毫当量/100g。

(4) 尼龙 6 (P-8)

使用由 UNITIKA LTD.生产的“A1030BRL”。

(5) 尼龙 66 (P-9)

使用由 UNITIKA LTD.生产的“E2000”。

(6) 耐热改性剂

使用由 Asahidenka Kogyo Inc.生产的“PEP-24G”。

(7) 脱模剂

使用通过 Clariant Corporation 生产的“Ricomont NaV101”。

(8) 无机纤维增强剂

使用由 Nihon Denki Glass Corporation 生产的“T289”。

2. 测量方法

(1) 聚酰胺的相对粘度

将聚酰胺共聚物(A)或聚酰胺均聚物(B)的干燥颗粒以 1 g/dl 的浓度溶解于 96%质量的硫酸中，在通过 G-3 号玻璃滤器滤除无机组分后，测量该溶液的粘度。所述测量在 25℃ 下进行。

(2) 聚酰胺共聚物(A)的组成

将 200 mg 纯化并干燥的聚酰胺共聚物(A)的颗粒溶解于 3 ml 氘代三氟乙酸中，并且将该溶液在 25℃ 下进行 ^{13}C -NMR 测量(Nihon Denshi Corporation, “Lambda 300WB”型)。从羰基碳的强度比测定共聚物组成。

(3) 阳离子交换容量(CEC)

基于通过由日本膨润土工业协会(Japan Bentonite Industrial Society)的标准测试方法提供的膨润土(粉末)的阳离子交换容量测试方法(JBAS-106-77)测定 CEC。

在该方法中,使用煎煮容器、浸渍管和接收器垂直连接的装置,将层状硅酸盐首先用 pH 为 7 的乙酸铵水溶液处理,由此将层间存在的可离子交换阳离子交换成 NH_4^+ 。在用水和乙醇充分洗涤后,将上述 NH_4^+ 型层状硅酸盐浸渍到 10% 质量氯化钾水溶液中,样品中的 NH_4^+ 被交换成 K^+ 。随着该过程的持续进行,使用 0.1N 氢氧化钠水溶液中和滴定通过上面离子交换反应置换出的 NH_4^+ ,测得作为成分的可膨胀层状硅酸盐的阳离子交换容量(毫当量/100g)。

(4) 含层状硅酸盐的聚酰胺树脂的无机灰分含量

将精确计量的干燥的含层状硅酸盐聚酰胺树脂颗粒加入到瓷坩埚中,在电炉中在 500℃ 下灼烧 15 小时。灼烧后的残渣为无机灰分,其含量通过下式计算:

$$\text{无机灰分(质量\%)} = \left[\frac{\{\text{无机灰分重量(g)}\}}{\{\text{灼烧前样品总重量(g)}\}} \right] \times 100$$

(5) 硅酸盐层在含层状硅酸盐聚酰胺树脂中的分散状态

将从供测定下述弯曲模量的测试片切出的小试样包埋于环氧树脂中,然后将用钻石刀切出的超薄切片使用透射型电子显微镜(JEM-200CX 型,加速电压为 100kV,由 Nihondenshi Inc.生产)拍照。通过粗略测定照片中硅酸盐层的数量和层间距离估计硅酸盐层的分散度。

(6) 聚酰胺树脂组合物的耐电弧性

按照 ASTM D-495 进行测量。

(7) 试片的弯曲模量

按照 ASTM D-790 进行测量。

(8) 试片的负荷挠曲温度

使用 0.45 MPa 的负荷按照 ASTM D-648 测量。

(9) 保险丝盒的透明性

制备图 1 和图 2 所示的刀片型保险丝元件，判断以下所述每种聚酰胺树脂组合物的透明性是否适合作为保险丝元件 1 的盒 2。即是基于下面的标准：当在离保险丝元件 1 30 cm 处观察时，将所看到的盒 2 内保险丝 5 的情况分“O”、“Δ”或“×”三级估计透明性。一般来说，保险丝元件 1 的盒 2 的颜色按照额定电流为粉红、紫色、灰色、淡棕色、深棕色、红色、蓝色、黄色、绿色、透明等。所以，由许多不同种类的聚酰胺树脂样品模塑出具有不同颜色的盒 2，并且通过下面标准评级透明性：

O：大致所有颜色的盒均可观测到保险丝 5，

Δ：一部分颜色的盒可观测到保险丝 5，

×：除了透明的盒外均不能观测到保险丝 5。

在图 1 中，盒 2 的厚度为 0.5 mm。

(10) 在保险丝元件断裂后的绝缘强度

基于断裂后(保险丝熔融后)绝缘强度是否大于 1MQ 判断以下所述每种样品在断裂后的绝缘强度方面是否足够作为保险丝元件 1 的盒 2。

(11) 热变色

在 270℃的模塑温度和 40℃的模温的条件下模塑 50×90×1mm 的试片。保持在 125℃的热空气干燥器中热处理 1000 小时后评价试片的颜色变化值ΔE。使用由 Nihondensyoku Kogyo Inc.生产的 SZ-Σ90 型色差计进行测量。该值越小表明颜色变化越小。

(12) 脱模性

在 270℃ 的模塑温度和 40℃ 的模温的条件下注塑出具有 2.0(宽) × 0.5(高) × 3.0(长)(mm)侧口的 10 × 10 × 1(mm)扁平模塑品 100,000 次。计算和评价总注塑次数中的次品百分率(%)。次品百分率越小，脱模性越优异，产生率越高。

(13) 模具的磨损

在 270℃ 的模塑温度和 30℃ 的模温的条件下使用由 PX5 钢制造的模(由 Daido Tokusyukou Inc.生产)注塑出具有 2.0(宽) × 0.5(高) × 3.0(长)(mm)侧口的 10 × 10 × 1(mm)扁平模塑品 100,000 次。比较注塑开始阶段和最终阶段获得的模塑品的开口部分的高度。通过开口部分高度的升高率(%)评估模具的磨损。该值越小，磨损量越小生产率越高。

[参考实施例 1] 尼龙 6/12 (P-1) 的制备

将 8.0 kg ε-己内酰胺、2.0 kg 12-氨基十二碳酸和 1 kg 水装入到具有 30 升内部体积的压热器中，在搅拌下将混合物加热到 260℃，将压力升高到 1.5 MPa。然后，保持 260℃ 的温度和 1.5 MPa 的压力 2 小时，逐渐释放出水蒸气，并且经 1 小时压力进一步降低到常压，继续聚合 30 分钟。

在聚合结束后，将得到的反应产物线料从反应器取出，冷却和固化后将它们切成尼龙 6/12 树脂(P-1)颗粒。

然后，将这种颗粒用 95℃ 热水精炼 8 小时后干燥。获得的聚酰胺的相对粘度为 2.5。通过 ¹³C-NMR 测得的共聚物组成为(尼龙 6 组分)/(尼龙 12 组分) = 88/12(摩尔百分比)。

[参考实施例 2] 尼龙 6/66 (P-2) 的制备

将 8.0 kg ε-己内酰胺、2.0 kg 尼龙 66(由 BASF 生产的“AH 盐”)和 1 kg 水装入到具有 30 升容量的压热器中，在搅拌下将混合物加热到 260℃，将压力升高到 1.8 MPa。然后，保持 260℃ 的温度和 1.8

MPa 的压力 2 小时，逐渐释放出水蒸气，并且经 1 小时压力进一步降低到常压，继续聚合 30 分钟。然后使用与参考实施例 1 相同的方法获得尼龙 6/66 树脂(P-2)颗粒。获得的聚酰胺的相对粘度为 2.5。共聚物组成为(尼龙 6 组分)/(尼龙 66 组分) = 87/13(摩尔百分比)。

[参考实施例 3]含层状硅酸盐的尼龙 6/12 (P-3)的制备

将 1.0 kg ϵ -己内酰胺、2.0 kg 12-氨基十二碳酸和 200 g 可膨胀氟云母基矿物(M-1)(总阳离子交换容量相当于 0.2 摩尔)混合到 1 kg 水中，使用均化器将混合物搅拌 1 小时。然后，将上面混合的溶液和 23.1 g(0.2 摩尔)85%质量磷酸水溶液装入到预先装有 7.0 kg ϵ -己内酰胺的具有 30 升容量的压热器中，在搅拌下将混合物加热到 150℃，然后在该温度下继续搅拌 1 小时。接着将混合物升温到 260℃并将压力升高到 1.5 MPa。随后保持 260℃的温度和 1.5 MPa 的压力 2 小时，逐渐释放出水蒸气，并且经 1 小时压力进一步降低到常压，继续聚合 40 分钟。

在聚合结束后，将得到的反应产物线料从反应器取出，冷却和固化后将它们切成含可膨胀氟云母基矿物的尼龙 6/12 树脂(P-3)颗粒。然后，将这种颗粒用 95℃热水精炼 8 小时后干燥。

使用透射电子显微镜观察这种聚酰胺树脂(P-3)颗粒，证实可膨胀氟云母基矿物被离解并且硅酸盐层以分子级水平分散于树脂基料中。

通过灰分测定证实的聚酰胺树脂(P-3)中的硅酸盐层含量为 2.2% 质量并且相对粘度为 2.5。共聚物组成(尼龙 6 组分)/(尼龙 12 组分)为 88/12(摩尔百分比)。

[参考实施例 4]含层状硅酸盐的尼龙 6/12 (P-4)的制备

除了使用 M-2 代替含可膨胀氟云母基矿物 M-1 外，按照与参考实施例 3 相同的方式获得聚酰胺树脂(P-4)

使用透射电子显微镜观察这种聚酰胺树脂(P-4)颗粒，证实可膨

胀氟云母基矿物被离解并且硅酸盐层以分子级水平分散于树脂基料中。

通过灰分测定证实的聚酰胺树脂(P-4)中的硅酸盐层含量为 2.2% 质量并且相对粘度为 2.5。共聚物组成(尼龙 6 组分)/(尼龙 12 组分)为 88/12(摩尔百分比)。

[参考实施例 5]含层状硅酸盐的尼龙 6/12 (P-5)的制备

将 1.0 kg ϵ -己内酰胺、2.0 kg 12-氨基十二碳酸和 200 g 蒙脱土(M-3)(总阳离子交换容量相当于 0.23 摩尔)混合到 1 kg 水中,使用均化器将混合物搅拌 1 小时。然后,将上面混合的溶液和 26.5 g(0.23 摩尔)85%质量磷酸水溶液装入到预先装有 7.0 kg ϵ -己内酰胺的具有 30 升容量的压热器中。接着按照与参考实施例 3 相同的方式,获得含蒙脱土的尼龙 6/12 树脂(P-5)颗粒。

使用透射电子显微镜观察精炼和干燥后的这种聚酰胺树脂(P-5)颗粒,证实可膨胀氟云母基矿物被离解并且硅酸盐层以分子级水平分散于树脂基料中。

通过灰分测定证实的聚酰胺树脂(P-5)中的硅酸盐层含量为 2.2% 质量并且相对粘度为 2.5。共聚物组成(尼龙 6 组分)/(尼龙 12 组分)为 88/12(摩尔百分比)。

[参考实施例 6]含层状硅酸盐的尼龙 6/66(P-6)的制备

将 1.0 kg ϵ -己内酰胺和 200 g 可膨胀氟云母基矿物(M-1)(总阳离子交换容量相当于 0.2 摩尔)混合到 2 kg 水中,使用均化器将混合物搅拌 1 小时。然后,将上面混合的溶液和 23.1 g(0.2 摩尔)85%质量磷酸水溶液装入到预先装有 7.0 kg ϵ -己内酰胺的具有 30 升容量的压热器中并在搅拌下将混合物加热到 100℃,然后在该温度下继续搅拌 1 小时。接着向压热器加入 2.0 kg 尼龙 66 盐(由 BASF 生产的“AH 盐”)并在搅拌下将混合物升温到 260℃,使压力升高到 1.8MPa。然后,保持 260℃的温度和 1.8 MPa 的压力 2 小时,逐渐释放出水蒸气,

并且经 1 小时压力进一步降低到常压，继续聚合 30 分钟。

在聚合结束后，将得到的反应产物线料从反应器取出，冷却和固化后将它们切成含可膨胀氟云母基矿物的尼龙 6/66 树脂(P-6)颗粒。然后，将这种颗粒用 95℃ 热水精炼 8 小时后干燥。

使用透射电子显微镜观察这种聚酰胺树脂(P-6)颗粒，证实可膨胀氟云母基矿物被离解并且硅酸盐层以分子级水平分散于树脂基料中。

通过灰分测定证实的聚酰胺树脂(P-6)中的硅酸盐层含量为 2.2% 质量并且相对粘度为 2.5。由(尼龙 6 组分)/(尼龙 66 组分)表示的共聚物组成为 87/13(摩尔百分比)。

[参考实施例 7]含层状硅酸盐的尼龙 6 (P-7)的制备

将 1.0 kg ϵ -己内酰胺和 400 g 可膨胀氟云母基矿物(M-1)(总阳离子交换容量相当于 0.4 摩尔)混合到 1.0 kg 水中，使用均化器将混合物搅拌 1 小时。然后，将上面混合的溶液和 46.2 g(0.4 摩尔)85% 质量磷酸水溶液装入到预先装有 9.0 kg ϵ -己内酰胺的具有 30 升容量的压热器中并在搅拌下将混合物加热到 150℃，然后在该温度下继续搅拌 1 小时。接着将混合物升温到 260℃ 并使压力升高到 1.5MPa。随后保持 260℃ 的温度和 1.5 MPa 的压力 2 小时，逐渐释放出水蒸气，并且经 1 小时压力进一步降低到常压，继续聚合 40 分钟。

在聚合结束后，将得到的反应产物线料从反应器取出，冷却和固化后将它们切成含可膨胀氟云母基矿物的尼龙 6 树脂(P-7)颗粒。

使用透射电子显微镜观察精炼和干燥后的这种聚酰胺树脂(P-7)颗粒，证实可膨胀氟云母基矿物被离解并且硅酸盐层以分子级水平分散于树脂基料中。

通过灰分测定证实的聚酰胺树脂(P-7)中的硅酸盐层含量为 4.3% 质量并且相对粘度为 2.5。

实施例 1-18

将具有表 1 和表 2 所示配料比的参考实施例制备的聚酰胺树脂(P-1 到 P-7)和 P-8、P-9 以及耐热性改性剂、脱模改性剂和无机纤维增强剂的混合物熔融捏合并然后使用注塑机(由 Toshiba Machine, Co. Ltd.生产的“IS-80G”)注塑制成各种试片。物理性质的测定结果列于表 1 和表 2 中。

表 1

盒组成		实施例																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10									
聚酰胺共聚物 (A)	P-1	(份)*	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-2		-	-	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-3		-	-	-	-	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	P-4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-6		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚酰胺均聚物 (B)	P-7	(份)*	50	50	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	P-8		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-9		-	-	50	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
性质	硅酸盐含量(C)*	(%)*	2.2	2.2	0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	0	3.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	耐热改性剂	(份)*	-	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	脱模改性剂	(份)*	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	无机纤维强化剂	(份)*	-	-	4	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐电弧性	(秒)	134	134	145	142	142	142	142	142	169	140	160	160	156	160	160	160	160	160
	弯曲模量	(GPa)	2.9	2.9	2.4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.6	4.0	4.0	3.1	2.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	负荷挠曲温度	(°C)	163	163	183	170	170	170	170	170	191	192	177	177	201	176	176	176	176	176
	透明性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	绝缘强度(500V)	(MΩ)	4~∞	4~∞	8~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	8~∞	4~∞	4~∞	4~∞	8~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞
	热变色(ΔE)		>40	11	9	>40	>40	>40	>40	>40	10	>40	>40	10	10	10	10	10	10	10
脱模性	(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
模磨损	(%)	0.3	0.3	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	

#硅酸盐层的含量(C): 在聚酰胺(A)和(B)中所含的量
*份, %: 以质量计

表 2

		实施例											
盒组成		11	12	13	14	15	16	17	18				
聚酰胺共聚物 (A)	P-1	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	P-2		-	-	-	-	-	75	-	-	-	-	
	P-3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	P-4		50	-	-	-	-	-	-	-	-	75	
	P-5		-	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-6		-	-	-	50	50	50	-	-	-	-	-
聚酰胺均聚物 (B)	P-7	(份)*	-	-	-	50	-	25	-	-	-	-	
	P-8		-	50	-	50	-	-	-	-	-	25	
	P-9		50	-	50	-	50	-	-	-	-	-	
硅酸盐含量(C)*	(%)*	1.1	1.1	1.1	3.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.7		
耐热改性剂	(份)*	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
脱模改性剂	(份)*	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
无机纤维强化剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
耐电弧性	(秒)	155	141	154	133	182	167	133	166	166	166		
弯曲模量	(GPa)	2.7	3.9	2.8	4.1	2.6	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2		
负荷挠曲温度	(°C)	200	177	202	179	166	197	160	182	182	182		
透明性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
绝缘强度(500V)	(MΩ)	8~∞	4~∞	8~∞	4~∞	4~∞	8~∞	8~∞	8~∞	8~∞	8~∞		
热变色(ΔE)		10	10	10	11	11	11	11	11	11	11		
脱模性	(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1		
模磨损	(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
性质													

对比实施例 1-26

将具有表 3 到表 5 所示配混比的、参考实施例制备的聚酰胺树脂(P-1 到 P-7)和 P-8、P-9 以及耐热性改性剂、脱模改性剂和无机纤维强化剂的混合物熔融捏合,然后使用注塑机(由 Toshiba Machine, Co. Ltd.生产的“IS-80G”)注塑制成各种试片。其物理性质的测定结果连同现有技术实施例的结果一起列于表 3 到表 5。

表 3

		实施例									
盒组成	性质	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		聚酰胺共聚物 (A)	(份)*	97	-	-	-	-	-	-	-
P-1											
P-2				3	97						
P-3						3	3	3	97	97	97
P-4											
P-5											
P-6											
聚酰胺均聚物 (B)	(份)*	97	3	97	3	97	-	-	3	-	-
P-7											
P-8							97			3	
P-9								97			3
硅酸盐含量(C)*	(%)*	4.2	0.13	4.2	0.13	4.2	0.07	0.07	2.3	2.1	2.1
耐热改性剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
脱模改性剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
无机纤维强化剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
耐电弧性	(秒)	133	134	134	170	136	183	160	133	135	135
弯曲模量	(GPa)	3.9	2.1	4.0	2.4	4.3	2.6	2.9	3.5	3.5	3.5
负荷挠曲温度	(°C)	186	155	188	163	192	169	228	157	180	180
透明性		x	O	x	Δ	x	O	Δ	x	x	x
绝缘强度(500V)	(MΩ)	10~∞	4~100	20~∞	4~∞	20~∞	10~∞	10~∞	20~∞	10~∞	10~∞
热变色(ΔE)		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
脱模性	(%)	3	3	3	3	1	3	3	1	3	3
磨损	(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表 4

盒组成		实施例																			
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
聚酰胺共聚物(A)	P-1	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-2	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-3	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-4	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-5	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-6	(份)*	3	3	3	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
聚酰胺均聚物(B)	P-7	(份)*	97	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-8	(份)*	-	97	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-9	(份)*	-	-	97	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
性质	硅酸盐含量(C)*	(%)*	4.2	0.13	0.13	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	0	0	0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
	耐热改性剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脱模改性剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	无机纤维强化剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐电弧性	(秒)	134	135	135	164	166	166	166	166	166	138	177	153	153	153	153	153	153	153	153
	弯曲模量	(GPa)	4.5	4.5	4.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	1.9	2.4	3.5	3.5	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	负荷挠曲温度	(°C)	192	170	232	175	174	175	174	174	175	149	152	180	180	174	174	174	174	174	174
	透明性		x	x	x	x	x	x	x	x	x	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	绝缘强度(500V)	(MΩ)	20~100	20~∞	10~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	4~∞	10~∞	10~∞	10~∞	10~∞	10~∞	10~∞
	热变色(ΔE)		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
脱模性	(%)	1	3	3	1	3	3	3	3	3	5	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
模压损	(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表 5

		实施例										
		21	22	23	24	25	26	27				
盒 组 成	聚酰胺共聚物(A)	P-1	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		P-2		-	-	-	-	-	-	-	-	-
		P-3		-	-	-	-	-	-	-	-	-
		P-4		-	-	-	-	-	-	-	-	-
		P-5		100	-	-	-	-	-	-	-	-
		P-6		-	100	-	-	-	-	-	-	-
	聚酰胺均聚物(B)	P-7	(份)*	-	100	-	-	-	-	-	-	-
		P-8		-	-	100	-	50	-	-	-	-
		P-9		-	-	-	100	50	-	-	-	-
性 质	硅酸盐含量(C)*	(%)*	2.2	2.2	4.3	0	0	0	0	0	0	
	聚醚砜	(%)*	-	-	-	-	-	-	-	-	100	
	耐热改性剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	脱模改性剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	无机纤维强化剂	(份)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	耐电弧性	(秒)	154	166	132	190	168	173	173	168	75	
	弯曲模量	(GPa)	3.1	3.5	4.5	2.6	2.9	2.7	2.7	2.9	2.6	
	负荷挠曲温度	(°C)	178	168	195	172	233	202	202	233	210	
	透明性		O	Δ	x	x	x	x	x	x	O	
	绝缘强度(500V)	(MΩ)	10~∞	4~∞	20~∞	20~∞	10~∞	4~∞	4~∞	10~∞	x	
热变色(ΔE)		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40		
脱模性	(%)	3	3	3	4	4	4	4	4	-		
模磨损	(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		

工业适用性

按照本发明，在充入高电压(如高至 42V 系统)时可确保足够的耐电弧性，并且获得了具有优异透明性、刚性、耐热性和生产能力的聚酰胺树脂组合物，该组合物适合用作汽车电路保险丝元件。

5

图 1

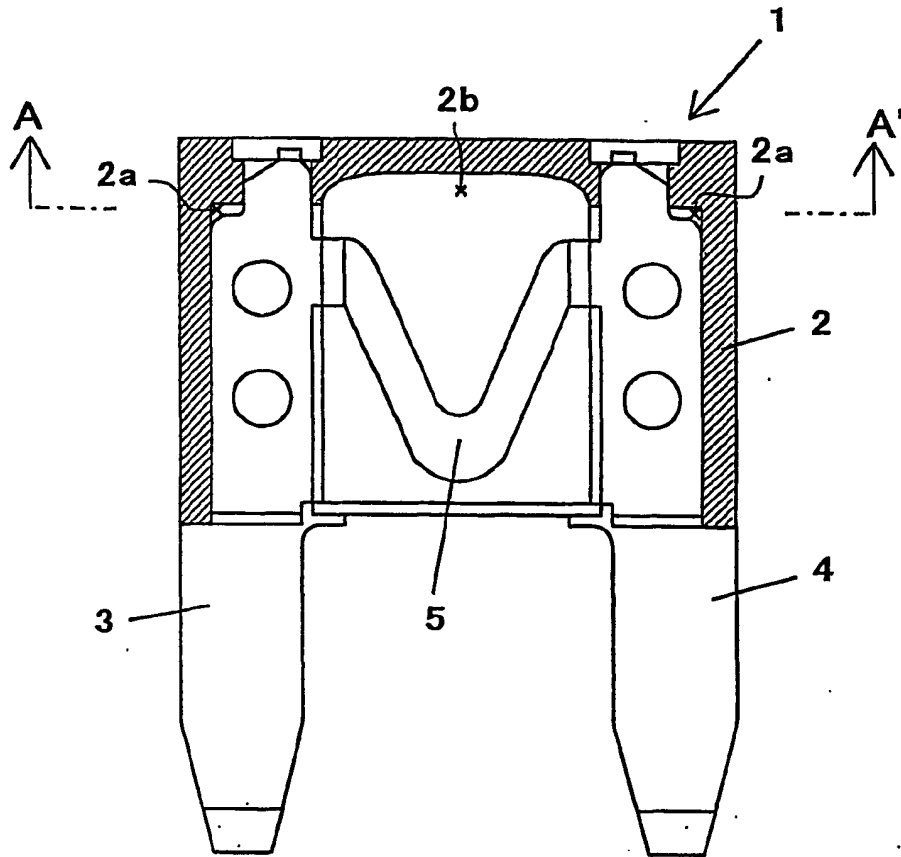


图 2

