



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102206411 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 201010139970.1

(22) 申请日 2010.03.30

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 张伟 孙难见

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明 周承泽

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

3 段至第 5 页第 6 段。

US 6956081 B2, 2005.10.18, 说明书第 6 栏第 6 段。

CN 101338071 A, 2009.01.07, 说明书第 3 页第 5 段至第 4 页第 1 段。

JP 特开平 9-241505 A, 1997.09.16, 说明书第 8-45 段。

US 2008/0132633 A1, 2008.06.05, 说明书第 18-58 段。

审查员 严艳

(56) 对比文件

CN 1860168 A, 2006.11.08, 说明书第 2 页第

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

阻燃性聚酰胺树脂组合物及包含该组合物的制品

(57) 摘要

一种聚酰胺树脂组合物, 包含聚酰胺树脂、至少一种阻燃剂和至少一种增强剂, 其中, (a) 所述聚酰胺树脂包含至少一种脂肪族聚酰胺和一种芳香族聚酰胺掺混物, 所述芳香族聚酰胺掺混物包含至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺; (b) 以所述聚酰胺树脂总重量为基准, 所述聚酰胺树脂中包含约 35-70 重量%的所述至少一种脂肪族聚酰胺和约 30-65 重量%的所述芳香族聚酰胺掺混物; (c) 以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准, 所述芳香族聚酰胺掺混物中包含约 15-80 重量%的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和约 20-85 重量%的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。

1. 一种聚酰胺树脂组合物,其包含聚酰胺树脂、至少一种增强剂和至少一种阻燃剂,其中,

a) 所述聚酰胺树脂包含至少一种脂肪族聚酰胺和一种芳香族聚酰胺掺混物,所述芳香族聚酰胺掺混物包含至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺;

b) 以所述聚酰胺树脂的总重量为基准,所述聚酰胺树脂中包含 40-70 重量%的所述至少一种脂肪族聚酰胺和 30-60 重量%的所述芳香族聚酰胺掺混物;和

c) 以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准,所述芳香族聚酰胺掺混物包含 20-70 重量%的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和 30-80 重量%的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰胺树脂组合物,其特征在于,

a) 以所述聚酰胺树脂的总重量为基准,所述聚酰胺树脂中包含 45-65 重量%的所述至少一种脂肪族聚酰胺,和 35-55 重量%的所述芳香族聚酰胺掺混物;和

b) 以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准,所述芳香族聚酰胺掺混物包含 20-60 重量%的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺,和 40-80 重量%的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。

3. 如权利要求 1 所述的聚酰胺树脂组合物,其特征在于,

(i) 所述至少一种脂肪族聚酰胺选自下组:聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 4,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 9,10、聚酰胺 9,12、聚酰胺 9,13、聚酰胺 9,14、聚酰胺 9,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 9,36、聚酰胺 10,10、聚酰胺 10,12、聚酰胺 10,13、聚酰胺 10,14、聚酰胺 12,10、聚酰胺 12,12、聚酰胺 12,13、聚酰胺 12,14、聚酰胺 6,14、聚酰胺 6,13、聚酰胺 6,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 6,13 和它们中的两种或更多种的组合;

(ii) 所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺选自下组:聚酰胺 MXD,6、聚酰胺 12,T、聚酰胺 10,T、聚酰胺 9,T、聚酰胺 6,T/6,6、聚酰胺 6,T/6,I、聚酰胺 6,T/D,T、聚酰胺 6,6/6,T/6,I、聚酰胺 6/6,T 和它们中的两种或更多种的组合;和

(iii) 所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺选自下组:聚酰胺 6,I/6,T、聚酰胺 6,I、聚酰胺 MXD,I/6,I、聚酰胺 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T、聚酰胺 MXD,I/12,I、聚酰胺 MXD,I、聚酰胺 MACM,I/12、聚酰胺 MACM,I/MACM,T/12、聚酰胺 6,I/MACM,I/12、聚酰胺 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T、聚酰胺 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T/12、聚酰胺 MACM,I/MACM,12 和它们中的两种或更多种的组合。

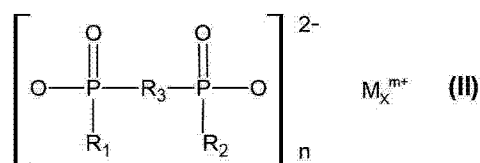
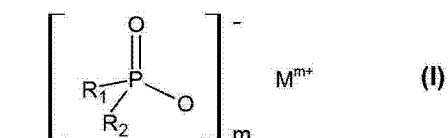
4. 如权利要求 3 所述的聚酰胺树脂组合物,其特征在于,所述至少一种脂肪族聚酰胺包含聚酰胺 6,6;所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺包含聚酰胺 6,T/6,6;所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺包含聚酰胺 6,I/6,T。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其特征在于,相对于聚酰胺树脂的重量,所述至少一种阻燃剂在聚酰胺树脂组合物中的含量为 5-45 重量%。

6. 如权利要求 5 所述的聚酰胺树脂组合物,其特征在于,所述至少一种阻燃剂是不含卤素的。

7. 如权利要求 6 所述的聚酰胺树脂组合物,其特征在于,所述至少一种阻燃剂包含至少一种选自以下的物质:式(I)的次膦酸盐、式(II)的二次膦酸盐以及它们的混合物或聚

合物：



其中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  是相同或不同的,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基或芳基;  $\text{R}_3$  是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  亚烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  亚芳基、烷基-亚芳基、或芳基-亚烷基;  $\text{M}$  选自下组: 钙离子、镁离子、铝离子、锌离子以及它们中的两种或更多种的组合;  $m$  是整数 2 或 3;  $n$  是整数 1 或 3;  $x$  是整数 1 或 2。

8. 如权利要求 7 所述的聚酰胺树脂组合物, 其特征在于, 所述至少一种阻燃剂还可包含一种或多种选自下组的物质: 三聚氰胺的缩聚产物、三聚氰胺与磷酸的反应产物、三聚氰胺的缩聚产物与磷酸的反应产物以及它们中的两种或更多种的组合。

9. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚酰胺树脂组合物, 其特征在于, 所述至少一种增强剂在所述聚酰胺树脂组合物中的含量为 20-60 重量 %。

10. 如权利要求 9 所述的聚酰胺树脂组合物, 其特征在于, 所述至少一种增强剂选自有机填料、无机填料及其混合物, 所述无机填料选自玻璃纤维、碳纤维、钙硅石的须晶、钛酸钾的须晶、蒙脱石、滑石、云母、碳酸钙、氧化硅、粘土、高岭土、玻璃粉、玻璃珠以及它们中的两种或更多种的组合, 以所述聚酰胺树脂组合物的总重量为基准, 所述聚酰胺树脂组合物中所述至少一种增强剂的含量为 35-60 重量 %。

11. 如权利要求 10 所述的聚酰胺树脂组合物, 以所述聚酰胺树脂组合物的总重量为基准, 所述聚酰胺树脂组合物中所述至少一种增强剂的含量为 40-55 重量 %。

12. 如权利要求 11 所述的聚酰胺树脂组合物, 其特征在于, 所述至少一种增强剂包括: 玻璃纤维。

13. 如权利要求 12 所述的聚酰胺树脂组合物, 其特征在于, 所述玻璃纤维为具有非圆形横截面的玻璃纤维。

14. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚酰胺树脂组合物, 其特征在于, 所述聚酰胺树脂组合物还包含一种或多种选自下组的其它添加剂: 阻燃剂增效剂、硼酸锌, 抗冲改性剂、紫外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、流动增强剂、加工助剂、润滑剂、着色剂以及它们中的两种或更多种的组合。

15. 一种包含权利要求 1-14 中任一项所述的聚酰胺树脂组合物的制品。

16. 如权利要求 15 所述的制品, 其特征在于, 所述制品是模塑制品。

17. 如权利要求 16 所述的制品, 其特征在于, 所述模塑制品是用于便携式电子器件的外壳部分。

18. 如权利要求 17 所述的制品, 其特征在于, 所述便携式电子器件选自下组: 移动电话、个人数字助理、膝上型电脑、平板电脑、全球定位系统接受器、便携式游戏机、收音机、照相机和照相机配件。

## 阻燃性聚酰胺树脂组合物及包含该组合物的制品

### 技术领域

[0001] 本申请涉及阻燃性聚酰胺树脂组合物,该组合物具有良好的表面外观和高温和高湿环境下的高光泽保持性。

### 背景技术

[0002] 便携式电子器件(如移动电话、个人数码助理、膝上型电脑、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等)在全球不同环境下的使用范围日益扩大。而用于制造这些器件外壳的材料应能在不影响其应有的操作性能的前提下,还能够承受严酷条件下的频繁使用和满足挑战性的美学要求。例如,理想的外壳材料应具有优良的刚性和抗冲击性、低翘曲性、高的尺寸稳定性、良好的表面外观以及良好的阻燃性。此外,由于这些便携式电子器件还会在高温和高湿环境下使用,理想的外壳材料还应能够在这种高温高湿条件下具有高的光泽保持性。

[0003] 因为它的优良物理性质,聚酰胺树脂已经被应用于便携式电子器件的外壳材料。

[0004] 例如,美国专利申请 2008/0132633 揭示了一种聚酰胺树脂组合物,该组合物包含具有非圆形横截面的纤维增强剂,具有低翘曲性。术语“翘曲”是指由于模塑期间树脂的各向异性收缩而引起的成型模塑制品在一个或多个方向的变形。

[0005] 美国临时专利申请 61/164,572 揭示了一种聚酰胺树脂组合物,该组合物包含半晶态聚酰胺、非晶态聚酰胺、非卤化物阻燃剂、硼酸锌和填料,该组合物显示高刚性和硬度、低翘曲和良好的外观性。

[0006] 美国专利申请 2008/0167415 描述了具有高切口冲击强度的增强的聚酰胺模塑材料,它包含脂肪族半晶态聚酰胺、非晶态聚酰胺和具有非圆形横截面的纤维增强剂。

[0007] 但是,现有技术中的任何一种聚酰胺树脂组合物都不能在具有良好的表面外观和可接受的阻燃性的同时,还能在高温和高湿条件下具有高的光泽保持性。

### 发明内容

[0008] 本文提供一种聚酰胺树脂组合物,该组合物包含聚酰胺树脂、至少一种阻燃剂和至少一种增强剂,其中,

[0009] (a) 所述聚酰胺树脂包含至少一种脂肪族聚酰胺和一种芳香族聚酰胺掺混物,该芳香族聚酰胺掺混物包含至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺;

[0010] (b) 以所述聚酰胺树脂的总重量为基准,所述聚酰胺树脂中包含约 35-70 重量%的所述至少一种脂肪族聚酰胺和约 30-65 重量%的所述芳香族聚酰胺掺混物;和

[0011] (c) 以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准,所述芳香族聚酰胺掺混物中包含约 15-80 重量%的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和约 20-85 重量%的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。

[0012] 或者,以所述聚酰胺树脂总重量为基准,所述聚酰胺树脂中包含约 40-70 重量%,

优选约 45-65 重量%的所述至少一种脂肪族聚酰胺和约 30-60 重量%, 优选约 35-55 重量%的所述芳香族聚酰胺掺混物; 以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准, 所述芳香族聚酰胺掺混物中包含约 20-70 重量%, 优选约 20-60 重量%的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和约 30-80 重量%, 优选约 40-80 重量%的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。

[0013] 本文使用的所述至少一种脂肪族聚酰胺可选自下组: 聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 4,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 9,10、聚酰胺 9,12、聚酰胺 9,13、聚酰胺 9,14、聚酰胺 9,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 9,36、聚酰胺 10,10、聚酰胺 10,12、聚酰胺 10,13、聚酰胺 10,14、聚酰胺 12,10、聚酰胺 12,12、聚酰胺 12,13、聚酰胺 12,14、聚酰胺 6,14、聚酰胺 6,13、聚酰胺 6,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 6,13 和它们中的两种或更多种的组合。

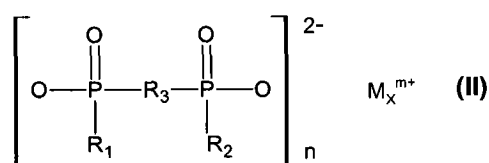
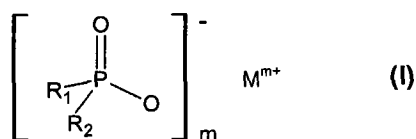
[0014] 本文使用的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺可选自下组: 聚酰胺 MXD,6、聚酰胺 12,T、聚酰胺 10,T、聚酰胺 9,T、聚酰胺 6,T/6,6、聚酰胺 6,T/6,I、聚酰胺 6,T/D,T、聚酰胺 6,6/6,T/6,I、聚酰胺 6/6,T 和它们中的两种或更多种的组合。

[0015] 本文使用的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺可选自下组: 聚酰胺 6,I/6,T、聚酰胺 6,I、聚酰胺 MXD,I/6,I、聚酰胺 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T、聚酰胺 MXD,I/12,I、聚酰胺 MXD,I、聚酰胺 MACM,I/12、聚酰胺 MACM,I/MACM,T/12、聚酰胺 6,I/MACM,I/12、聚酰胺 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T、聚酰胺 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T/12、聚酰胺 MACM,I/MACM,12 和它们中的两种或更多种的组合。

[0016] 在一个实施方式中, 聚酰胺树脂组合物中包含的至少一种脂肪族聚酰胺包括聚酰胺 6,6; 聚酰胺树脂组合物中包含的至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺包括聚酰胺 6,T/6,6; 聚酰胺树脂组合物中包含的至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺包括聚酰胺 6,I/6,T。

[0017] 在又一个实施方式中, 所述至少一种阻燃剂在所述聚酰胺树脂组合物中的含量约为 5-45 重量%。所述至少一种阻燃剂较好是不含卤素的。或者更好的是, 所述至少一种阻燃剂包含至少一种选自以下的物质: 式 (I) 的次膦酸盐、式 (II) 的二次膦酸盐(disphosphinate) 以及它们的混合物或聚合物。

[0018]



[0019] 其中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  是相同或不同的,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基或芳基;  $\text{R}_3$  是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  亚烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  亚芳基、烷基-亚芳基、或芳基-亚烷基;  $\text{M}$  选自: 钙离子、镁离子、铝离子、锌离子和它们的组合;  $m$  是整数 2 或 3;  $n$  是整数 1 或 3;  $x$  是整数 1 或 2。所

述的至少一种阻燃剂还可以包含一种或多种选自下组的物质：三聚氰胺的缩聚产物、三聚氰胺与磷酸的反应产物、三聚氰胺的缩聚产物与磷酸的反应产物以及它们中的两种或更多种的组合。

[0020] 在又一个实施方式中，以聚酰胺树脂组合物总重量为基准，所述聚酰胺树脂组合物中增强剂的含量约为 20-60 重量%。所述至少一种增强剂可选自有机填料、无机填料及其混合物，所述无机填料选自玻璃纤维、碳纤维、钙硅石的须晶、钛酸钾的须晶、蒙脱石、滑石、云母、碳酸钙、氧化硅、粘土、高岭土、玻璃粉、玻璃珠以及它们中的两种或更多种的组合。较好是所述至少一种增强剂包括玻璃纤维，优选是具有非圆形横截面的玻璃纤维，以聚酰胺树脂组合物总重量为基准，所述聚酰胺树脂组合物中所述至少一种增强剂的含量约为 35-60 重量%，优选约 40-55 重量%。

[0021] 在另一个实施方式中，所述聚酰胺树脂组合物还可以包含一种或多种选自下组的其它添加剂：阻燃剂增效剂、硼酸锌、抗冲改性剂、紫外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、流动增强剂、加工助剂、润滑剂、着色剂和它们中的两种或更多种的组合。

[0022] 本文还提供一种制品，该制品包含上述的聚酰胺树脂组合物。所述制品可以是模塑制品，所述模塑制品可以是用于便携式电子器件的外壳部分。所述便携式电子器件可选自下组：移动电话、个人数码助理、膝上型电脑、平板电脑、全球定位系统接受器、便携式游戏机、收音机、照相机和照相机配件。

## 具体实施方式

[0023] 本文公开了一种聚酰胺树脂组合物，该组合物包含聚酰胺树脂、至少一种阻燃剂和至少一种增强剂，所述聚酰胺树脂包含至少一种脂肪族聚酰胺和一种芳香族聚酰胺掺混物，所述芳香族聚酰胺掺混物包含至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。以聚酰胺树脂总重量为基准，所述聚酰胺树脂中包含约 35-70 重量%的脂肪族聚酰胺和约 30-65 重量%的芳香族聚酰胺掺混物，同时以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准，所述芳香族聚酰胺掺混物可包含约 15-80 重量%的所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺和约 20-85 重量%的所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺。

[0024] 本文中术语“脂肪族聚酰胺”是指在分子链中不含芳环的聚酰胺，它是使用氨基酸、内酰胺、或二元胺和二元羧酸作为主要原料的聚酰胺。

[0025] 本文中术语“氨基酸”可以是具有 6-12 个碳原子的氨基酸，包括但不限于：6-氨基己酸、7-氨基庚酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一烷酸和 12-氨基十二烷酸等。

[0026] 本文中术语“内酰胺”可以是具有 4-12 个碳原子的内酰胺，包括但不限于： $\alpha$ -吡咯烷酮、 $\epsilon$ -己内酰胺、 $\omega$ -月桂内酰胺和  $\epsilon$ -庚内酰胺等。

[0027] 本文中术语“二元胺”可以是脂肪族或脂环族二元胺，包括但不限于：四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、1,3-二(氨基甲基)环己烷、1,4-二(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、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、二(氨基丙基)哌嗪、氨基乙基哌嗪、二(对氨基环己基)甲烷、2-甲基八亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、

1,12-二氨基十二烷和间苯二甲胺等。

[0028] 本文中术语“二元羧酸”可以是脂肪族或脂环族二元羧酸,包括但不限于:己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和 1,4-环己烷二羧酸等。

[0029] 优选的脂肪族聚酰胺的例子包括但不限于:聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 4,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 9,10、聚酰胺 9,12、聚酰胺 9,13、聚酰胺 9,14、聚酰胺 9,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 9,36、聚酰胺 10,10、聚酰胺 10,12、聚酰胺 10,13、聚酰胺 10,14、聚酰胺 12,10、聚酰胺 12,12、聚酰胺 12,13、聚酰胺 12,14、聚酰胺 6,14、聚酰胺 6,13、聚酰胺 6,15、聚酰胺 6,16 和聚酰胺 6,13 等。在一个实施方式中,用于所述聚酰胺树脂的脂肪族聚酰胺是聚酰胺 6,6。

[0030] 本文中术语“半-芳香族聚酰胺”包括含至少一种芳香族单体组分的均聚物、共聚物、三元共聚物或更高级的聚合物。例如,所述半-芳香族聚酰胺可以通过以下方式获得:使用脂肪族二元羧酸和芳香族二元胺,或者使用芳香族二元羧酸和脂肪族二元胺作为原料,并使它们缩聚。在此可以使用上述脂肪族聚酰胺中使用的脂肪族二元胺和脂肪族二元羧酸。合适的芳香族二元胺可包括但不限于:间苯二甲胺和对苯二甲胺等。合适的芳香族二元羧酸可包括但不限于:萘二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸等。

[0031] 本文使用的术语“半晶态”表示用差式扫描量热计(DSC)测量的晶体熔化热至少约为 5 卡/克。所述半晶态的半-芳香族聚酰胺可以是含至少一种芳香族单体组分的聚酰胺。优选的半晶态的半-芳香族聚酰胺的例子包括,但不限于:聚(间苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 MXD,6)、聚(十二亚甲基对苯二甲酰胺)(聚酰胺 12,T)、聚(十亚甲基对苯二甲酰胺)(聚酰胺 10,T)、聚(九亚甲基对苯二甲酰胺)(聚酰胺 9,T)、六亚甲基己二酰二胺/六亚甲基对苯二甲酰胺共聚酰胺(聚酰胺 6,T/6,6)、聚(六亚甲基对苯二甲酰胺/六亚甲基间苯二甲酰胺)(聚酰胺 6,T/6,I)(如,有至少约 55 摩尔%的重复单元源自 6,T 的聚酰胺 6,T/6,I)、六亚甲基对苯二甲酰胺/2-甲基五亚甲基对苯二甲酰胺的共聚酰胺(聚酰胺 6,T/D,T)、六亚甲基己二酰二胺/六亚甲基对苯二甲酰胺/六亚甲基间苯二甲酰胺的共聚酰胺(聚酰胺 6,6/6,T/6,I)、聚(己内酰胺-六亚甲基对苯二甲酰胺)(聚酰胺 6/6,T)和它们中的两个或更多的组合等。在一个实施方式中,所用的半晶态的半-芳香族聚酰胺是聚酰胺 6,T/6,6。

[0032] 本文中术语“非晶态”表示用 DSC 测量的晶体熔化热约小于或等于 1 卡/克。在此使用的非晶态的半-芳香族聚酰胺可以是含至少两种芳香族单体组分的聚酰胺。优选的非晶态的半-芳香族聚酰胺的例子包括,但不限于:聚(六亚甲基间苯二甲酰胺/六亚甲基对苯二甲酰胺)(聚酰胺 6,I/6,T)(如,有至少约 55 摩尔%的重复单元源自 6,I 的聚酰胺 6,I/6,T)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺)(聚酰胺 6,I)、聚(间苯二甲基间苯二甲酰胺/六亚甲基间苯二甲酰胺)(聚酰胺 MXD,I/6,I)、聚(间苯二甲基间苯二甲酰胺/间苯二甲基对苯二甲酰胺/六亚甲基间苯二甲酰胺)(聚酰胺 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T)、聚(间苯二甲基间苯二甲酰胺/十二亚甲基间苯二甲酰胺)(聚酰胺 MXD,I/12,I)、聚(亚间二甲苯基间苯二甲酰胺)(聚酰胺 MXD,I)、聚(二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺/月桂酰胺)(聚酰胺 MACM,I/12)、聚(二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷对苯二甲酰胺/月桂酰胺)(聚酰胺 MACM,I/MACM,T/12)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺/月桂酰胺)(聚酰胺 6,I/MACM,I/12)、

聚(六亚甲基间苯二甲酰胺/六亚甲基对苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷对苯二甲酰胺)(聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T)、聚(六亚甲基间苯二甲酰胺/六亚甲基对苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷对苯二甲酰胺/月桂酰胺)(聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T/12)、聚(二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺/二甲基二氨基二环己基甲烷月桂酰胺)(聚酰胺 MACM, I/MACM, 12)和它们中的两个或更多个的组合等。在一个实施方式中,所用非晶态的半-芳香族聚酰胺是聚酰胺 6, I/6, T。例如,所用的聚酰胺 I/6, T 中至少约 60 摩尔%,优选至少约 65 摩尔%的重复单元源自 6, I。

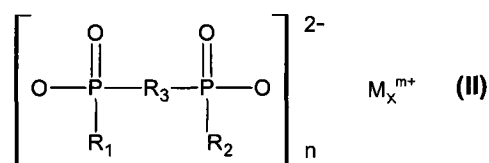
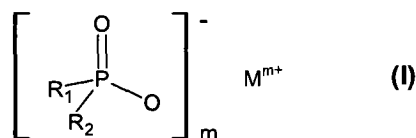
[0033] 以聚酰胺树脂总重量为基准,聚酰胺树脂中所述至少一种脂肪族聚酰胺的含量约为 35-70 重量%,优选约 40-70 重量%,更优选约 45-65 重量%。以聚酰胺树脂总重量为基准,聚酰胺树脂中所述芳香族聚酰胺掺混物的含量为约 30-65 重量%,优选约 30-60 重量%,更优选约 35-55 重量%。以所述芳香族聚酰胺掺混物的总重量为基准,掺混物中所述至少一种半晶态的半-芳香族聚酰胺的含量约为 15-80 重量%,优选约 20-70 重量%,更优选约 20-60 重量%,掺混物中所述至少一种非晶态的半-芳香族聚酰胺的含量约为 20-85 重量%,优选约 30-80 重量%,更优选约 40-80 重量%。

[0034] 所述至少一种阻燃剂可以是任何合适的阻燃剂,包括含卤素和不含卤素的化合物。但是,由于毒性问题和其他缺陷,优选为不含卤素的阻燃剂。

[0035] 合适的不含卤素的阻燃剂包括但不限于:红磷(参见如 DE 1 931 387),氢氧化镁(参见如 DE 195 25 873)、含氮阻燃剂(例如,氰尿酸三聚氰胺,参见如 EP 0 614 933)、含磷/氮阻燃剂(例如,三聚氰胺-多磷酸盐,参见如 EP 0 782599)、磷化合物(例如,次膦酸或二次膦酸的盐,参见如 EP 0 792 912 和 US2007/0072970)以及它们中的两种或更多种的组合。

[0036] 在一种实施方式中,所述至少一种阻燃剂包含至少一种选自以下的物质:式(I)的次膦酸盐、式(II)的二次膦酸盐以及它们的混合物或聚合物:

[0037]



[0038] 其中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  可以相同或不同,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基或芳基;  $\text{R}_3$  是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  亚烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  亚芳基、烷基-亚芳基或芳基-亚烷基;  $\text{M}$  选自钙离子、镁离子、铝离子、锌离子和它们中两种或更多种的组合;  $m$  是整数 2 或 3;  $n$  是整数 1 或 3;  $x$  是整数 1 或 2。较好地,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  可独立地选自:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和苯基;  $\text{R}_3$  可选自亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚叔丁基、亚正戊基、亚正辛基、亚正十二烷基、亚苯基、亚萘基、甲基亚苯基、乙基亚苯基、叔丁基亚苯基、甲基亚萘



基、乙基亚萘基、叔丁基亚萘基、苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基和苯基亚丁基；M 可选自铝和锌离子。更优选地，本文使用的次膦酸盐可选自：甲基乙基次膦酸铝、二乙基次膦酸铝以及它们的组合。除了次膦酸盐外，所述至少一种阻燃剂还可以包含一种或多种选自以下的物质：三聚氰胺的缩聚产物、三聚氰胺与磷酸的反应产物、三聚氰胺的缩聚产物与磷酸的反应产物以及它们中的两种或更多种的组合。这些阻燃剂公开于美国专利 6, 255, 371 中，该专利以引用的方式插入本文作为本文的一部分。

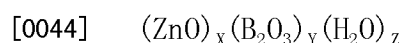
[0039] 在所述聚酰胺树脂组合物中，相对于聚酰胺树脂的重量，所述至少一种阻燃剂的含量约为 5-45 重量%。

[0040] 所述聚酰胺树脂组合物还可以包含一种或多种阻燃剂增效剂。示例的阻燃剂增效剂包括但不限于：硅树脂、金属氧化物（例如，氧化硅、勃姆石、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化锡、氧化锑、氧化镍、氧化铜和氧化钨）、金属粉末（例如，铝、铁、钛、锰、锌、钼、钴、铋、铬、锡、锑、镍、铜和钨）和金属盐（例如，偏硼酸钡、碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙和碳酸钡）等。优选的阻燃剂增效剂是勃姆石（羟基氧化铝（ $\text{AlO}(\text{OH})$ ））和 / 或氧化铝。使用时，以所述至少一种阻燃剂和至少一种阻燃剂增效剂的总重量为基准，所述一种或多种阻燃剂增效剂的含量约为 1-20 重量%。

[0041] 以聚酰胺树脂组合物的总重量为基准，所述至少一种增强剂的含量约为 20-60 重量%，优选约 35-60 重量%，更优选约 40-55 重量%。合适的增强剂可选自纤维无机材料（例如，玻璃纤维、碳纤维、以及钙硅石和钛酸钾的须晶）、无机填料（例如，各种蒙脱石、滑石、云母、碳酸钙、氧化硅、粘土、高岭土、玻璃粉和玻璃珠）、有机填料（例如，各种有机粉末或聚合物粉末）以及它们中的两种或更多种的组合。在本文所述聚酰胺树脂组合物的一个实施方式中，所述至少一种增强剂选自玻璃纤维。较好地，本文使用的玻璃纤维具有非圆形横截面。

[0042] 具有非圆形横截面的玻璃纤维是指这样的玻璃纤维，在其横截面上具有一个垂直于纤维纵向并对应于横截面中最长直线距离的长轴，在其横截面上还具有一个垂直于该长轴并对应于横截面在该方向的最长直线距离的短轴。所述纤维的非圆形横截面可具有各种形状，包括茧形，矩形，椭圆形，半椭圆形，大致的三角形，多边形，长方形等。如本领域的技术人员可以理解的，所述横截面还可以有其它形状。长轴的长度与短轴的长度的比值优选约为 1.5 : 1 至约 6 : 1 之间。该比值更优选约为 2 : 1 至 5 : 1，最优选约 3 : 1 至 4 : 1。具有非圆形横截面的合适玻璃纤维公开在 EP 0 190 001 和 EP 0 196 194 中。所述玻璃纤维可以是长玻璃纤维、短切纤维、碾碎的短玻璃纤维，或者本领域技术人员已知的其它合适形态。

[0043] 所述聚酰胺树脂组合物还可以包含硼酸锌。术语“硼酸锌”指一种或多种以下通式的化合物：



[0045] 其中，X 是 2-4 的整数，包括端点；Y 是 1-3 的整数，包括端点；Z 是 0-5 的整数，包括端点。硼酸锌可以以 Firebrake<sup>®</sup> 商品名从美国博拉克斯 (US Borax) 购得。优选的硼酸锌是其中 X = 4, Y = 1 和 Z = 1 的硼酸锌 (Firebrake<sup>®</sup> 415)、其中 X = 2, Y = 3 和 Z = 3.5 的硼酸锌 (Firebrake<sup>®</sup> 290) 或其中 X = 2, Y = 3 和 Z = 0 的硼酸锌 (Firebrake<sup>®</sup> 500)。

[0046] 相对于所述至少一种阻燃剂的重量,硼酸锌的含量约为 0.5-5 重量%,优选约 1-4 重量%,更优选约 1.2-3.7 重量%。在计算硼酸锌含量时,如果硼酸锌是水合物(即,Z 不等于零),则以所用硼酸锌的相应无水形式的重量进行计算,因此只有硼酸锌化合物中  $\text{ZnO}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量对计算硼酸锌重量有用。本文涉及组合物中硼酸锌的用量时,术语“硼酸锌”表示该化合物的无水形式。

[0047] 所述聚酰胺树脂组合物还可以任选地包含其它附加添加剂,例如,其他聚合物、抗冲改性剂、紫外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、流动增强剂、加工助剂、润滑剂、着色剂(包括染料、颜料、炭黑等)以及它们中的两种或更多种的组合。

[0048] 本文所述的聚酰胺树脂组合物可以采用任何已知方法通过将各组分熔融掺混制备。可使用熔体混合器(如单螺杆或双螺杆挤出机、掺合机、捏合机、班伯瑞混合器等)将各组分材料混合均匀,获得树脂组合物。或者,可将部分材料在熔体混合器中混合,然后加入其余材料,并进一步熔体混合,直到混合均匀。

[0049] 可采用任何已知的熔体加工方式(例如注塑、吹塑、挤出或热成形)将本文所述的组合物成形为制品。最优选为采用注塑成型的模塑制品。

[0050] 如实施例(参见下面)证实的,与现有技术的聚酰胺树脂组合物(比较例 CE1-4 和 CE7)相比,由本文所述的聚酰胺树脂组合物(实施例 E1-E4)制备的模塑制品显示优良的表面外观和低可燃性。此外,所述由所述聚酰胺树脂组合物制备的模塑制品还具有高温和高湿条件下高的光泽保持性。在本文中;“优良的表面外观”是指那些模塑制品没有因为各种填料的加入而显出可见斑纹;“低可燃性”是指那些模塑制品的 UL-94 可燃性评级(UnderwritersLaboratory)为 V-0;“高温和高湿条件下高的光泽保持性”是指那些模塑制品在 60°C 和 90%相对湿度下放置 24 小时后没有光泽损失。因为这些性质,本文所述的聚酰胺树脂组合物可适合作为各种便携式电子器件的外壳材料,所述电子器件包括例如移动电话、个人数字助理、膝上型电脑、平板电脑、全球定位系统接受器、便携式游戏机、收音机、照相机和照相机配件等。因此,本文还涉及包含上述聚酰胺树脂组合物的成型制品(例如,各种便携式电子器件的外壳部件)。

[0051] 参见以下实施例并结合制备和测试技术的描述以及使用的材料,将能更好地理解本发明。

#### [0052] 实施例

#### [0053] 混合

[0054] 在一个 26mm ZSK 双螺杆挤出机中通过混合制备表 1 所示的各种聚合物组合物。将除了玻璃纤维和阻燃剂以外的其他组分掺合在一起,从挤出机的上游筒体的主喂料器添加。玻璃纤维和阻燃剂是从下游筒体的侧喂料器添加。筒体温度设定为约 300-330°C。从挤出机出料后,将掺合的组合物冷却并造粒。颗粒的表面上涂覆 0.2 重量%的褐煤酸钙。

#### [0055] 测试方法

[0056] 抗张强度和抗张伸长率是采用 ISO 527-1/2 标准方法测定的。

[0057] 挠曲模量是采用 ISO178-1/2 标准方法测定的。

[0058] 切口摆锤冲击强度是采用 ISO 179/1eA 标准方法测定的。

[0059] 表面光泽保持性是在将 ISO 板(60mm×60mm,2mm 厚)在 60°C 和 90%相对湿度下放置 24 小时后测定的。经目测判断没有光泽度损失的被定为“○”;经目测判断有光泽度损

失的被定为“×”。

[0060] UL-94可燃性评级(Underwriters Laboratory)是用0.8mm厚的测试样条测定的。在测试前,将所述测试样条在23℃和50%相对湿度下放置48小时或者在70℃的空气烘箱中放置168小时。

[0061] 表面外观是根据10mm宽和2mm厚的流动螺旋体的表面质量测定的。在流动螺旋体端部具有可见的白色斑纹的低表面质量被定为“×”;在整个螺旋体长度没有可见的白色斑纹的良好表面质量被定为“○”。

[0062] 用于测定抗张强度、抗张伸长率、挠曲模量、切口摆锤冲击强度、表面光泽保持性和可燃性的模塑制品是在住友(Sumitomo)100T注塑机上制备的,其中,筒体温度设定在295-310℃,模塑温度设定在90℃。用于测定表面外观的流动螺旋体是在住友(Sumitomo)180T注塑机上制备的,其中,筒体温度设定在295-310℃,模塑温度设定为90℃,注射压力设定在80MPa,冷却时间设定在6-8秒。

[0063] 材料:

[0064] • PA6T/66-Zytel® HTN 502HF NC010(聚酰胺6,T/6,6),可从E. I. 内穆尔杜邦(E. I. du Pont de Nemours)购得;

[0065] • PA6I/6T-Zytel® HTN 503 NC010(聚酰胺6,I/6,T),可从E. I. 内穆尔杜邦购得;

[0066] • PA66-Zytel® EFE1117 NC010(聚酰胺66),可从E. I. 内穆尔杜邦购得;

[0067] • 阻燃剂-Exolit™ MOP 1230,二乙基次膦酸铝,可从科莱恩公司(Clariant)购得;

[0068] • 玻璃纤维-Nittobo CSG 3PA-820S,可从日东纺株式会社(Nittobo Co., Ltd.)购得,具有椭圆的非圆形横截面,其长轴与短轴的长度比值为4。

[0069] • 2,6-NDA-2,6-萘二羧酸,可从BP阿莫科化学公司(BP Amoco Chemical Company)购得;

[0070] • DDDA-癸二酸,可从英威达(Invista)购得;

[0071] • 硼酸锌-Firebrake™ ZB,化学式为 $(\text{ZnO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$ 的硼酸锌,可从美国博拉克斯(US Borax)购得;

[0072] • 勃姆石-Celasule BMT-33,可从河合石灰工业株式会社购得;

[0073] • 色母粒-PAM(F)25420 Black,可从大日精化株式会社获得。

[0074] 实施例E1-E4和比较例CE1-CE7

[0075] 在E1-E4和CE1-CE7中,采用上述的混合方法,制备各种聚酰胺树脂组合物(其组分列于表1)。然后对聚酰胺树脂组合物进行各种性质测试(如上所述),测试结果也示于表1。

[0076] 一般而言,要用作外壳材料,其挠曲模量须大于或等于15GPa,切口摆锤冲击强度须大于或等于11kJ/m<sup>2</sup>。如表1所示,由E1-E4的聚酰胺组合物(在此揭示的聚酰胺树脂组合物)制备的模塑制品满足这些要求。此外,与CE1-CE4和CE7相比,由E1-E4的聚酰胺树脂组合物制备的模塑制品在显示良好的光泽保持性和优良的表面外观的同时,还保持低可燃性。此外,如CE5和CE6证实的,当聚酰胺树脂中脂肪族聚酰胺组分的含量小于或等于30重量%时,由该聚酰胺树脂组合物制备的模塑制品的表面外观变得很差,不适用于其产品用途。

[0077]

表 1

|                                     | E1           | E2           | E3           | E4           | CE1         | CE2         | CE3         | CE4         | CE5          | CE6          | CE7         |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| PA6T/66*                            | 3.4          | 3.4          | 6.8          | 10.3         | 34.4        | -           | 22.1        | 29.4        | 15.9         | 24.1         | -           |
| PA6I/6T*                            | 10.3         | 13.7         | 10.3         | 6.8          | -           | -           | 14.7        | 7.4         | 6.3          | 6.9          | 10.3        |
| PA66*                               | 20.5         | 17.1         | 17.1         | 17.1         | -           | 35.5        | -           | -           | 9.5          | 3.4          | 23.9        |
| ((PA6T/66)/(PA6I/6T)/(PA66))<br>掺合比 | 10/30<br>/60 | 10/40<br>/50 | 20/30<br>/50 | 30/20<br>/50 | 100/0<br>/0 | 0/0<br>/100 | 60/40<br>/0 | 80/20<br>/0 | 50/20<br>/30 | 70/20<br>/10 | 0/30<br>/70 |
| 阻燃剂*                                | 13           | 13           | 13           | 13           | 11          | 13          | 9           | 9           | 14           | 11           | 13          |
| 玻璃纤维*                               | 50           | 50           | 50           | 50           | 50          | 50          | 50          | 50          | 50           | 50           | 50          |
| 2,6-NDA*                            | 0.5          | 0.5          | 0.5          | 0.5          | 0.7         | 0.5         | 0.7         | 0.7         | 0.7          | 0.7          | -           |
| DDDA*                               | -            | -            | -            | -            | -           | -           | -           | -           | -            | -            | 0.5         |
| 硼酸锌*                                | 0.3          | 0.3          | 0.3          | 0.3          | 0.1         | -           | -           | -           | 0.3          | 0.1          | 0.3         |
| 勃姆石*                                | 1            | 1            | 1            | 1            | 1.8         | -           | 1.5         | 1.5         | 2.3          | 1.8          | 1           |
| 色母料*                                | 1            | 1            | 1            | 1            | 1           | 1           | 2           | 2           | 1            | 2            | 1           |
| 性质                                  |              |              |              |              |             |             |             |             |              |              |             |
| 抗张强度 (MPa)                          | 184          | 186          | 178          | 169          | 123         | 200         | N/A**       | N/A**       | 145          | 155          | 166         |
| 抗张伸长率 (%)                           | 1.5          | 1.6          | 1.4          | 1.4          | 0.9         | 1.8         | N/A**       | N/A**       | 1.2          | 1.2          | 1.3         |
| 挠曲模量 (GPa)                          | 17.9         | 17.8         | 18.2         | 17.2         | N/A**       | 17.8        | N/A**       | N/A**       | 16.3         | 16.4         | 18.4        |
| 切口摆锤冲击强度<br>(kJ/m <sup>2</sup> )    | 12.4         | 12.6         | 12.6         | 11.8         | 12.2        | 11.4        | N/A**       | N/A**       | 10.0         | 12           | 12.7        |
| 光泽保持性                               | ○            | ○            | ○            | ○            | ○           | X           | X           | X           | ○            | X            | ○           |
| UL-94 可燃性评级                         | V-0          | V-0          | V-0          | V-0          | V-0         | V-1         | N/A**       | N/A**       | V-1          | V-0          | V-1         |
| 表面外观                                | ○            | ○            | ○            | ○            | X           | ○           | ○           | X           | X            | X            | ○           |

\*在各聚酰胺树脂组合物下列出的各组分的量记录为以聚酰胺树脂组合物总重量为基准的重量%。

\*\*N/A 表示样品未进行测试。