

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 13/04
//(C08K13/04, 5 : 521,
7 : 14)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95195223.4

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101834C

[22] 申请日 1995.9.8 [21] 申请号 95195223.4
[30] 优先权
[32] 1994. 9. 21 [33] AT [31] A1785/1994
[86] 国际申请 PCT/EP95/03529 1995.9.8
[87] 国际公布 WO96/09344 德 1996.3.28
[85] 进入国家阶段日期 1997.3.21
[71] 专利权人 DSM 迈拉珀公司
地址 荷兰赫伦
[72] 发明人 H·霍拉塞克 R·雷辰伯杰
K·里茨伯杰 C·普林兹
[56] 参考文献
EA7201506A 1973.06.01
EP 昭 53 - 49054 1978.05.04 C08K5/49
审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 用蜜胺或蜜勒胺与磷酸反应产物作
阻燃剂的玻璃纤维增强的阻燃聚酰
胺树脂组合物

[57] 摘要

玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，它含有 10 至 40% (重量) 蜜胺或蜜勒胺与磷酸的反应产物或其混合物作阻燃剂和含有 10 至 60% (重量) 玻璃纤维。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，它含有 10 至 40 %（重量）蜜胺或蜜胺与磷酸的反应产物或其混合物作阻燃剂和 10 至 60 %（重量）玻璃纤维，以组合物的总重量为基计。

2.根据权利要求 1 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，它含有蜜胺磷酸盐，蜜胺焦磷酸盐或蜜胺多磷酸盐或其混合物作为阻燃剂。

3.根据权利要求 1 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，它含有二蜜胺焦磷酸盐作为阻燃剂。

4.根据权利要求 1 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，它含有 15-35 %（重量）的阻燃剂。

5.根据权利要求 1 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，它含有其它共阻燃剂。

6.根据权利要求 5 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，使用硼酸锌，磷酸锌，蜜胺硫酸盐或多磷酸铵作共阻燃剂。

7.根据权利要求 1 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，它含有其它常规添加剂。

8.根据权利要求 7 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，其特征在于，它含有硬脂酸酯，膦酸酯，脂肪酸酰胺或热解法二氧化硅作为分散剂。

9.制备权利要求 1 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物的方法，其特征在于，以所需重量比将聚酰胺与玻璃纤维和与阻燃剂，及如果适宜与其它共阻燃剂和添加剂混合，将混合物熔融和加工成颗粒。

10.根据权利要求 9 的制备玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物的方法，其特征在于，在双螺杆挤出机中将聚酰胺与玻璃纤维和蜜胺磷酸盐和如果适宜与其它共阻燃剂和添加剂混合和熔融，此后在从双螺杆挤出机泄料之前将如此获得的聚合物脱气，以使蜜胺磷酸缩合成二蜜胺焦磷酸盐，分解出水。

用蜜胺或蜜胺与磷酸反应产物作阻燃剂 的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物

用于玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的阻燃剂是已知的，因此，例如，工业规模上将红磷或含卤素阻燃剂用于玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的阻燃处理。

然而，这些阻燃剂有明显的缺点，因为例如，在火灾事故中，尤其在长期的火灾中，含卤素阻燃剂释放毒性和腐蚀性化合物，例如二噁星或卤化氢，并且在处理过程中红磷生成磷化氢并进一步导致具有深红至黑褐固有色泽的终产物。

适于非玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的不含卤素阻燃剂例如蜜胺三聚异氰酸盐还具有的缺点是在玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物中它们达不到足够的阻燃性。因此有必要发现这样的阻燃剂，在火灾事故中它既在玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物中有足够的阻燃效果，又不释放腐蚀和有毒化合物。

从许多文献中已知，蜜胺磷酸盐和缩合的蜜胺磷酸盐象例如二蜜胺焦磷酸盐用于其它塑料而不是聚酰胺的阻燃。因此，例如以 4010137 描述了这些阻燃剂用于聚烯烃中，而 US3915777 描述了用于涂料。还从化学文摘 89 卷 111478 中得知，蜜胺磷酸盐可通过分解掉水转化成二蜜胺焦磷酸盐，它可在聚酰胺中用作阻燃剂，该聚酰胺中含有硅酸钙但没有玻璃纤维增强。然而，如对比试验所示，在未增强的聚酰胺中使用蜜胺磷酸盐或缩合的蜜胺磷酸盐，象例如二蜜胺焦磷酸盐在阻燃方面产生令人很不满意的结果，因为达不到所需的燃烧等级 V - 0。

尽管蜜胺磷酸盐或蜜胺磷酸盐以及缩合的蜜胺磷酸盐或蜜胺磷酸盐象例如二蜜胺焦磷酸盐在非玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的阻燃处理上不能产生令人满意的结果，但现在令人惊奇地发现，含有该化合物与玻璃纤维结合的聚酰胺树脂组合物具有非常好的阻燃性。

因此，本发明涉及玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，

它含有 10 - 40 % (重量) 的蜜胺或蜜勒蜜与磷酸的反应产物或其混合物作阻燃剂和 10 - 60 % (重量) 的玻璃纤维。

本发明阻燃处理的聚酰胺树脂组合物可以是均聚或共聚聚酰胺树脂组合物。

例如, 通过内酰胺或氨基酸的聚合或是二胺和二元羧酸的缩聚获得聚酰胺。适宜的聚酰胺的例子是例如由 ϵ -己内酰胺、氨基己酸、7-氨基庚酸, 11-氨基十一酸, 9-氨基壬酸和 α -吡咯烷酮或 α -哌啶酮聚合得到的聚合物, 或是由二胺与二元羧酸缩聚得到的聚合物, 二胺的例子如六亚甲基二胺, 九亚甲基二胺, 十一亚甲基二胺, 十二亚甲基二胺和间亚二甲苯基二胺, 二元羧酸的例子有对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 己二酸, 癸二酸, 二元十二酸和戊二酸, 或是由其共聚合获得的聚合物。

这些是例如聚- ϵ -己内酰胺(尼龙6), 聚六亚甲基己二酸酰胺(尼龙6/6), 聚六亚甲基壬二酸酰胺(尼龙6/9), 聚六亚甲基癸二酸酰胺(尼龙6/10), 聚六亚甲基十二酸酰胺(尼龙6/12), 聚吡咯烷酮(尼龙4), 聚辛内酰胺(尼龙8), 聚(W-氨基十一酸)(尼龙11), 聚(W-十二内酰胺)(尼龙12)及其共聚酰胺和三元共聚酰胺, 象例如, 尼龙6/66, 尼龙6/12, 尼龙6/6T(其中T是对苯二甲酸), 尼龙66/BAC6(其中BAC是1,3-或1,4-二氨基环己烷), 尼龙6/66/12, 和尼龙6/610/PAGM10(其中PACM是4,4'-二氨基二环己基甲烷)。

优选的聚酰胺是尼龙6, 尼龙66, 尼龙6/10, 尼龙6/12, 尼龙11和尼龙12, 尼龙6和尼龙6/6是特别优选的。

这里的聚酰胺树脂组合物还可由两种或多种聚酰胺的混合物组成, 聚酰胺树脂组合物还可含有其它树脂, 象例如聚酯, 聚烯烃, ABS, 丙烯腈/苯乙烯/乙烯/醋酸乙烯酯共聚物, EPDM橡胶或其它橡胶。

待进行阻燃处理的聚酰胺树脂组合物具有玻璃纤维含量为 10 - 60 % (重量), 优选 10 - 50 % (重量)。玻璃纤维可以以短玻璃纤维, 长玻璃纤维形式或还以玻璃纤维簇形式使用。

这里纤维簇可以包括具有长度为 10 至 250mm 的短纤维或铺设产生非织物的长丝, 其中纤维和丝既可是无序定向配制又可以是排列整齐

的。

然而，为增强聚酰胺树脂组合物，还可使用其它类型纤维，象例如碳纤维或芳族聚酰胺纤维。优选使用玻璃纤维，特别优选使用短玻璃纤维。

玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物还含有 10 - 40 % (重量)、优选 15 - 35 % (重量) 蜜胺或蜜胺与磷酸的反应产物或其混合物作阻燃剂。

因此，适宜的玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的阻燃剂是蜜胺或蜜胺与磷酸的反应产物或其混合物。

此处将蜜胺或蜜胺与磷酸的反应产物理解为这样的化合物，它是通过蜜胺或蜜胺与磷酸反应获得的，其中可改变蜜胺或蜜胺与磷酸的比率。

从蜜胺或蜜胺与磷酸比为 1:1 开始，由此通过使用过量的蜜胺或蜜胺或过量的磷酸可获得不同的化合物。这些化合物的例子是蜜胺磷酸盐，蜜胺磷酸盐，蜜胺焦磷酸盐，二蜜胺焦磷酸盐，二蜜胺磷酸盐或蜜胺多磷酸盐。

然而，蜜胺或蜜胺与磷酸的反应产物不仅能以单独化合物或几种单独化合物的混合物用于玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的阻燃处理，而且还可使用由蜜胺或蜜胺与磷酸反应所得的一种或多种单独化合物与未反应的蜜胺或蜜胺或与未反应的磷酸的混合物。

作为玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物的阻燃剂，优选使用蜜胺磷酸盐，蜜胺焦磷酸盐和蜜胺多磷酸盐，及其混合物，特别优选使用二蜜胺焦磷酸盐。

从文献中已知上述化合物，因此，例如，可类似 EP 0413376 制备二蜜胺焦磷酸盐和蜜胺磷酸盐。

如果合适，本发明的聚酰胺树脂组合物还可含有其它阻燃剂，优选不含卤素阻燃剂。适宜的共阻燃剂的例子是硼酸锌，磷酸锌，蜜胺硫酸盐或多磷酸胺。

另外，常用的添加剂如润滑剂，分散剂和粘合促进剂也可加到本发明的聚酰胺树脂组合物中。聚酰胺树脂优选还含有分散剂，象例如硬脂

酸酯，磷酸酯，脂肪酸酰胺或 Aerosile（一种高度分散的硅胶）。

通过采用塑料工业中常用的加工技术制备纤维增强的阻燃聚酰胺树脂组合物，该技术例如以所需重量比将待处理的聚酰胺与玻璃纤维和阻燃剂混合，如果合适，以及混入一种或多种上述共阻燃剂和添加剂，熔融混合物和然后造粒。塑料工业中常用的设备适于进行该工艺，象例如，螺杆挤压机，带式压力机，捏和机，象例如 Buss 或 Brabender 捏和机，或注塑机器。

为使制成的聚酰胺树脂组合物含有作为阻燃剂的二蜜胺焦磷酸盐，可直接掺混二蜜胺焦磷酸盐。

然而，还可以就地由蜜胺磷酸盐制备二蜜胺焦磷酸盐。依次和以所需重量比计量待处理的聚酰胺，蜜胺磷酸盐和玻璃纤维加入双螺杆挤出机，该机带有聚酰胺，玻璃纤维和阻燃剂的计量位置。

双螺杆挤出机结束前不久进行真空脱气，其间蜜胺磷酸盐缩合成二蜜胺焦磷酸盐，分解出水，挤出的聚酰胺含有二蜜胺焦磷酸盐。

以蜜胺磷酸盐为基准，必须从蜜胺磷酸盐中真空脱气除去约 4.2 %（重量）水；为此真空必须是至少 250 毫巴。液环，往复运动，膜和旋转叶片真空泵是最适于达到要求的近似真空。该过程中真空脱气期间温度优选在待加工聚酰胺挤出温度以上 10 至 30 °C。

按 UL（Underwriter laboratories）94，本发明的聚酰胺树脂组合物具有燃烧等级 V - 0，一个优点是聚酰胺树脂组合物的高膨胀性。用本发明的阻燃剂阻燃处理过的聚酰胺的机械性能可与用现有技术已知阻燃剂例如用含卤素阻燃剂或用红磷处理的聚酰胺的性能相媲美有时甚至有所改进。

因此，用本发明的阻燃剂处理过的玻璃纤维增强的聚酰胺适用于例如生产在电气或电子工业中使用的成型制品。

下面实施例使用下述原料：

聚酰胺 6/6	Durethane A 31(Fa. Bayer)
聚酰胺 6	Ultramid B 4 (Fa. BASF)
4.5mm 长的短玻璃纤维	P 327(Fa. Vetrotex)
4.5mm 长的短玻璃纤维	CS 300 (Fa. Vitrofil)

蜜胺磷酸盐	Fa. Chemie Linz
二蜜胺焦磷酸盐	Fa. Chemie Linz
Comperlan	Fa. Henkel
(脂肪烷醇酰胺)	

实施例 1 - 15

在 Fa. Leistritz 的双螺杆挤出机上用冷切获得含玻璃纤维和二蜜胺焦磷酸盐的聚酰胺颗粒。双螺杆挤出机装有利于计量塑料颗粒、阻燃剂料末和玻璃纤维的 3 处计量位置。挤出温度为 270 至 300 °C，生产量在 1 和 10kg/小时之间。

生成的颗粒具有堆积密度为至少 600g/升，然后在 Fa. Arburg 的注塑机上注塑成试样，就其按 UL94 的燃烧性和其机械性方面试验，在该试验中，所有试样达到了 UL94 的燃烧等级 V - 0

还进行各种比较实验。

V - 1：将 25 %（重量）二蜜胺焦磷酸盐作阻燃剂加到聚酰胺 6/6 中，后者含有 25 %（重量）硅酸钙（NYAD G20544，Fa. NYCO）代替玻璃纤维。

V - 2：将 25 %（重量）蜜胺三聚氰酸盐作为阻燃剂加到含有 25 %（重量）玻璃纤维的聚酰胺 6/6 中。

V - 3：将 9 %（重量）红磷作阻燃剂加到含有 25 %（重量）玻璃纤维的聚酰胺 6/6 中。

V - 4：将 18 %（重量）Dechlorane 602（Fa. Dccidental 化学公司）和 6 %（重量）三氧化铋（Blue Star, Fa. BBU）作阻燃剂加到含有 25 %（重量）玻璃纤维的聚酰胺 6/6 中。

V - 5：将 10 %（重量）二蜜胺焦磷酸盐作阻燃剂加到不含玻璃纤维的聚酰胺 6/6 中。

在表 1 和 2 中概述了聚酰胺树脂组合物的各个组成和进行的试验结果。

使用下述缩写：

聚酰胺：	PA
玻璃纤维 Fa. Vitrofil：	CS 300

玻璃纤维 Fa. Vetrotex :	P 327
阻燃剂	FH
共阻燃剂	KFH
二蜜胺焦磷酸盐:	DMPP
分散助剂:	DH

表 1

含 25 % 玻璃纤维 (GF)和 DMPP 作阻燃剂的按 UL94 燃烧等级 V - 0 的玻璃纤维增强的聚酰胺 (1.6mm 试样)

实施例	聚酰胺	GF	FH	KFH	DH
1	PA 6/6	CS300	30 %	-	-
2	PA 6	CS300	30 %	-	-
3	PA 6/6	CS300	30 %	-	1 % 硬脂酸锌
4	PA 6/6	CS300	25 %	5 % 硼酸锌	0,5 % 硬脂酸锌
5	PA 6/6	P327	20 %	5 % 硼酸锌	-
6	PA 6	P327	20 %	5 % 硼酸锌	-
7	PA 6	P327	20 %	5 % 硼酸锌	1 % Aerosil
8	PA 6/6	P327	20 %	5 % 硼酸锌	0,5 % Comperlan
9	PA 6	P327	20 %	5 % 磷酸锌	-
10	PA 6	P327	20 %	5 % 磷酸锌	0,5 % Comperlan
11	PA 6/6	P327	20 %	5 % 硼酸锌	1 % 硬脂酸锌
12	PA 6/6	P327	20 %	5 % 硼酸锌	0,5 % Comperlan
13	PA 6/6	P327	30 %	-	0,5 % Comperlan
14	PA 6/6	P237	30 %	-	-
		15 %			
15	PA 6/6	P237	15 %	-	1 % Comperlan
		50 %			

实施例 1 至 13 的聚酰胺各含 25 % (重量) 玻璃纤维, 实施例 14 中用 15 % (重量) 和实施例 15 中用 50 % (重量) 玻璃纤维, 所有试样都达到燃烧等级 V - 0。

实施例	聚酰胺	GF	FH	UL 94
V-1	PA 6/6	硅酸钙 25 %	25 %	V-1
V-2	PA 6/6	P237 15 %	25 % 密胺三聚异氰酸盐 Cyanurat	V-1
V-3	PA 6/6	P237 25 %	9 % 红磷	V-0
V-4	PA 6/6	P237 25 %	*	V-0
V-5	PA 6/6	0	10 % DMPP	V-2

* 18 % Dechlorane 602 + 6 % 三氧化铋

表 2

检测下述机械性能:

按 DIN 53453 的冲击强度 (SZ), 缺口冲击强度 (KSZ), 抗拉强度 (ZF) 和按 DIN 53455 的延伸率 (D), 按 DIN 53452/57 的 E 模量和按 DIN 53452/57 的弯曲强度 (BF) 。

实施例	SZ [kJ/m ²]	KSZ [kJ/m ²]	D [%]	E-模量 [MPa]	BF [MPa]	ZF [MPa]
1	30	6	3	8000	160	130
2	35	7	2,5	6500	150	110
3	40	7	3	8000	170	130
4	35	8	3	9000	165	135
5	30	8	3	8500	170	125
6	30	7	2,5	8000	160	120
7	35	7	2,5	7500	155	130

实施例	SZ [kJ/m ²]	KSZ [kJ/m ²]	D [%]	E- 模量 [MPa]	BF [MPa]	ZF [MPa]
8	40	10	3	9000	165	130
9	45	9	2,5	7000	150	120
10	35	8	2,5	7000	160	120
11	40	6	3	8500	180	140
12	40	7	3	9000	190	130
13	35	9	3	9000	185	135
14	30	5	4	6500	150	100
15	55	10	2	16000	250	230
V1	45	4	3	8000	150	80
V2	4,5	-	3	5000	110	70
V3	45	11	3	8500	120	70
V4	32	5	2	8500	150	130

实施例 16

在双螺杆挤出机上, 将 Bayer 公司的商品名为 Durethane A31 颗粒形式的聚酰胺在 1 区计量注入, 在 4 区添加阻燃剂, 用 Chemie Linz GmbH 公司的蜜胺磷酸盐作阻燃剂, 在 6 区加入玻璃纤维, 在 8 区进行真空脱气, 如此选择温度分布, 即聚酰胺注入处为 270 ℃, 真空脱气处 280 ℃ 和模头处 260 ℃。产量为 5kg/小时, 挤出条用一水槽进行冷却并在一冷切机中分切成柱形颗粒, 其堆积密度大于 600g/升, 这些颗粒或是压成片材或是在注塑机中注塑成片材, 如此制成的试样具有 UL94 燃烧等级 V - 0 和足够的机械性能。

实施例 17

在双螺杆挤出机上, 用 25 % (重量) 玻璃纤维 P237 和 20 % (重量) 具有蜜胺/磷酸比为 2:1 的蜜胺 - 磷酸反应产物以类似于实施例 1 至 15 的方法将聚酰胺 6/6 加工成颗粒, 将其注塑成 1.6mm 厚的片材。

UL94 燃烧试验得到试样 V - 0 一级。

在水存在下, 通过蜜胺和磷酸以适当比例反应并接着蒸发反应混合物而制备反应产物。

蒸发后, 如此制得的反应产物在 250 ℃ 保持 3 个小时和在所述

方法中用于阻燃处理。

实施例 18

类似于实施例 17，用 25 %（重量）玻璃纤维 P 237 和 30 %（重量）具有蜜胺/磷酸比为 1:2 的蜜胺磷酸反应产物将聚酰胺 6/6 加工成颗粒和接着制成片材。

它也达到 UL94 燃烧等级 V - 0。