

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480009662.X

[43] 公开日 2006年5月10日

[11] 公开号 CN 1771292A

[22] 申请日 2004.3.22

[21] 申请号 200480009662.X

[30] 优先权

[32] 2003.4.11 [33] DE [31] 10316873.7

[86] 国际申请 PCT/EP2004/002992 2004.3.22

[87] 国际公布 WO2004/090036 德 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.10

[71] 申请人 EMS - 化学公开股份有限公司

地址 瑞士埃姆斯

[72] 发明人 埃瓦尔德·施奈德

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 刘继富

权利要求书 3 页 说明书 7 页

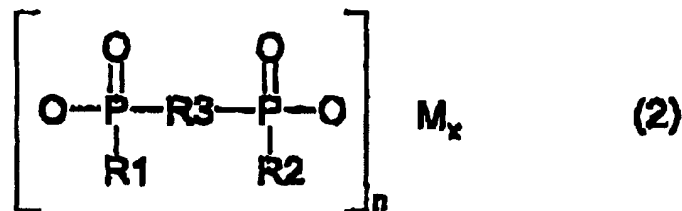
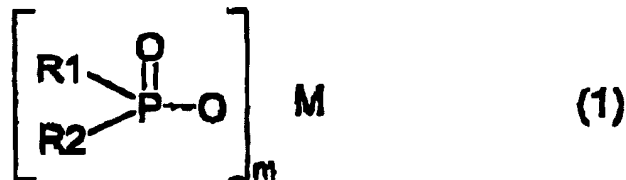
[54] 发明名称

阻燃聚酰胺模塑材料

[57] 摘要

本发明涉及阻燃聚酰胺模塑材料，该材料由 30 - 80 重量%的部分芳族、部分结晶的聚酰胺和 1 - 30 重量%的含次膦酸盐和/或双次膦酸盐的阻燃剂组成。

1. 阻燃聚酰胺模塑组合物，包含
  - a) 30-80 重量%的半芳族、部分结晶聚酰胺
  - b) 1-30 重量%的阻燃剂，包含通式 (I) 的次膦酸盐和/或通式 (II) 的双次膦酸盐和/或其聚合物



其中

R1、R2 相同或不同，并且指线型或支化的 C1-C6 烷基和/或芳基；

R3 指线型或支化的 C1-C10 亚烷基、C6-C10 亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基；

M 指周期表的第二或第三主族或副族中的金属离子；

m 指 2 或 3；

n 指 1 或 3；

x 指 1 或 2；

c) 5-60 重量%的纤维或颗粒状填料或其混合物；

d) 0.05-10 重量%的添加剂

a)-d)的总和得到 100 重量%。

2. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑组合物，其特征在于半芳族聚酰胺的熔点为

至少 280°C，优选至少 295°C。

3. 根据权利要求 1 和 2 的阻燃聚酰胺模塑组合物，其特征在于半芳族聚酰胺 a)选自重复单元源于对苯二酸，还可源于芳族二羧酸和/或源于一种或多种脂肪族或环脂肪族二羧酸以及源于脂肪族和/或环脂肪族二胺并且也可源于脂肪族氨基酸的聚酰胺。
4. 根据权利要求 3 的阻燃聚酰胺模塑组合物，其特征在于半芳族聚酰胺 a)选自重复单元源于对苯二酸、己二酸和间苯二酸以及 1,6-己二胺的聚酰胺。
5. 根据前述权利要求之一的聚酰胺模塑组合物，其特征在于聚酰胺是由对苯二酸 (TPS) 和间苯二酸 (IPS) 与 1,6-己二胺形成的。
6. 根据权利要求 5 的聚酰胺模塑组合物，其特征在于聚酰胺含有比率约为 70:30 的 TPS 和 IPS。
7. 根据前述权利要求 1-4 之一的聚酰胺模塑组合物，其特征在于聚酰胺是由对苯二酸 (TPS) 和己二酸与 1,6-己二胺形成的。
8. 根据权利要求 7 的聚酰胺模塑组合物，其特征在于聚酰胺含有比率约为 55:45 的 TPS 和己二酸。
9. 根据前述权利要求之一的阻燃聚酰胺模塑组合物，其特征在于通式 (I) 的次磷酸盐和/或通式 (II) 的二次磷酸盐和/或其聚合物用作阻燃剂 b)，其中 M 代表钙或铝离子。
10. 根据前述权利要求之一的阻燃聚酰胺模塑组合物，其特征在于所包含的用作阻燃剂的次磷酸盐量为 1-30 重量%，优选 5-25 重量%，特别优选 8-20 重量%，相对于总配方。
11. 根据前述权利要求之一的聚酰胺模塑组合物，其特征在于添加剂选自稳定剂、加工助剂、防滴剂、染料和/或颜料。
12. 根据权利要求 1-11 之一的阻燃模塑组合物的用途，用于生产模制品。
13. 根据权利要求 12 的阻燃模塑组合物的用途，用于生产满足测试片厚度为 0.4mm

时具有根据 UL94 的可燃性等级 V0 的要求的模制品。

## 阻燃聚酰胺模塑材料

### 技术领域

- 5 本发明涉及基于含有次膦酸盐作为阻燃剂的半芳族部分结晶聚酰胺的无卤阻燃模塑组合物。由于其高温下的尺寸稳定性和其有利的燃烧性能，该模塑组合物尤其适于生产用于电气和电子工业的薄壁模制品，例如接合物。

### 背景技术

- 10 具有至少 280°C 熔点的半芳族部分结晶聚酰胺广泛用于生产可以制造例如用于电气和电子工业的模制品的模塑组合物，所述模制品具有出色的高温尺寸稳定性和极好的阻燃性质。例如在电子工业中需要该类模塑组合物生产根据所谓表面安装技术 SMT 安装在印刷电路板上的组件。在该应用中，这些组件必须短时期承受最高 270 °C 的高温而不发生尺寸变化。因为尤其是在电子工业中由于微型化而生产极薄壁组
- 15 件，所以用于该应用的模塑组合物需要在 0.4mm 厚度时具有根据 UL94 的可燃性等级 V0。

- 优选将卤素化合物或红磷用作阻燃剂，用于半芳族部分结晶聚酰胺，以使其具有在 300°C 以上温度下足够的热稳定性，如生产和加工该类模塑组合物所需要的那样。由 EP 0 410 301 和 EP 0 288 269 已知溴化聚苯乙烯作为阻燃剂的用途，由 EP 0 299 444
- 20 已知红磷作为阻燃剂的用途。除了其他的缺点之外，含卤素的阻燃聚酰胺在毒理学上是不安全的，因为在焚烧处理过程中其释放出含卤素物质。含有红磷的聚酰胺具有固有的暗色，这限制了着色的可能性。此外，在具有阻燃剂红磷的半芳族聚酰胺的生产和加工过程中，由于需要高温并形成有毒的磷，因此需要大量的安全防护。

- 由于以上原因，提出没有上述缺点的阻燃剂。因此，在 EP 0 792 912 中描述了次
- 25 磷酸和双次磷酸 (diphosphinic acid) 的钙和铝盐作为用于聚酰胺的阻燃剂的用途。提到聚酰胺 6 和聚酰胺 66 是特别合适的聚酰胺。由此生产的模塑组合物使用厚 1.2mm 的测试片达到根据 UL94 的可燃性等级 V0。未提供在半芳族聚酰胺中次膦酸盐作为

阻燃剂的合用性暗示，尤其是在温度远高于 300℃下引入该类聚酰胺中的可能性暗示。

DE-A1-24 47 727 描述了在半芳族聚酰胺中次膦酸盐作为阻燃添加剂的用途。这些半芳族聚酰胺涉及软化范围明显低于 300℃的无定形聚酰胺，该聚酰胺的高温尺寸稳定性不满足如用于表面安装技术置于组件上的要求。

US 6,270,560 保护了在聚酯和聚酰胺中作为阻燃剂的尤其是次膦酸铝和磷酸铝的组合。所引用的实施例验证了在聚酯中的效果，但是未给出其在聚酰胺中阻燃效果的暗示。

在 WO 99/02606 中，描述了用于聚酰胺、作为阻燃剂的次膦酸金属盐和三聚氰胺缩合产物的组合，所述聚酰胺也包括半芳族聚酰胺。根据该文献，在半芳族即高熔点聚酰胺中，需要至少 30 重量%的次膦酸金属盐作为阻燃剂以达到根据 UL94 的 V0 等级。高含量的该类添加剂可对模制品的机械性能产生不利影响。其实施例指出在具有次膦酸锌和蜜白胺组合的玻璃纤维增强聚酰胺 PA6 6/6 T/6 I 中，1.6mm 厚度时达到 V0 的可燃性等级。

US 2001/0007888 A1 要求保护不含卤素的有机阻燃剂，尤其是次膦酸盐在芳族聚酯和/或聚酰胺中的用途。实施例显示次膦酸钙与红磷组合用于聚酰胺 6 中的效果，在 UL94 测试中测定了 1/16" (约 1.6mm) 的 V0 可燃性等级，但无法预测次膦酸盐在高熔点半芳族聚酰胺中作为阻燃剂的用途。

对于根据现有技术描述并具备阻燃性的聚酰胺模塑组合物，发现直至测试片厚度不低于 1.2mm 时具有 V0 可燃性等级。因此没有满足如由生产薄壁模制品的电气和电子工业所设定的 0.4mm 厚度具有 V0 可燃性等级的要求。

由此出发，本发明的目的在于指出含有无卤阻燃剂并满足测试片厚度为 0.4mm 时具有 V0 可燃性等级要求的阻燃聚酰胺模塑组合物。

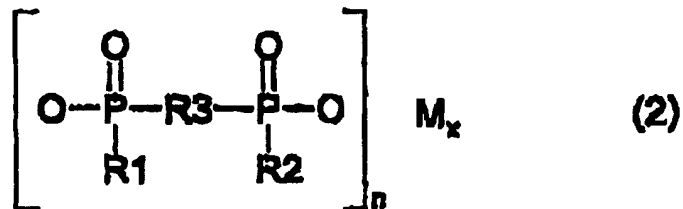
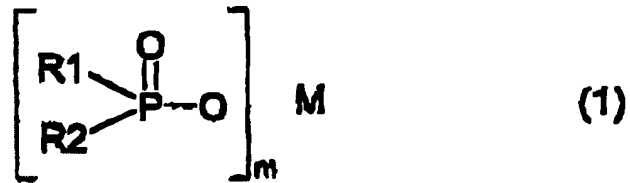
本发明通过表征专利权利要求 1 的特征而实现。从属权利要求指出本发明有利的实施方案。

令人惊奇的是，目前发现次膦酸盐在熔点至少为 280℃的半芳族部分结晶聚酰胺中作为阻燃剂的用途提供了测试片厚度为 0.4mm 时达到根据 UL94 测试 (Underwriter

实验室)的 V0 可燃性等级的热塑性模塑组合物, 因此其适合生产极薄壁模制品, 尤其是用于具有极佳阻燃性的电气和电子装置的无卤组件。这些模制品具有出色的高温尺寸稳定性 (根据 ISO 75 测量的 HDT/A), 并因此可以不受限制地用于表面安装技术。所述模制品还满足由于向无铅焊接材料转移而涉及更高加工温度所导致的在该技术中出现的更高要求。

因此, 本发明的主题是阻燃聚酰胺模塑组合物, 包含

- a) 30-80 重量%的半芳族、部分结晶聚酰胺
- b) 1-30 重量%的阻燃剂, 包含通式 (I) 的次膦酸盐和/或通式 (II) 的双次膦酸盐和/或其聚合物



10

其中

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  相同或不同, 并且指线型或支化的 C1-C6 烷基和/或芳基;

$\text{R}^3$  指线型或支化的 C1-C10 亚烷基、C6-C10 亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基;

M 指周期表的第二或第三主族或副族中的金属离子;

15

m 指 2 或 3;

n 指 1 或 3;

x 指 1 或 2;

- c) 5-60 重量%的纤维或颗粒状填料或其混合物;

d) 0.05-10 重量%的添加剂

a)-d)的总和得到 100 重量%。

均聚酰胺或共聚酰胺可用作根据本发明的半芳族、部分结晶的聚酰胺，其重复单元来自二羧酸和二胺，还来自氨基酸或分别来自相应的内酰胺。合适的二羧酸是芳香族和脂肪族二羧酸，例如对苯二酸、间苯二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸和 1,4-环己二羧酸。合适的二胺是脂肪族和环脂肪族二胺，例如 1,6-己二胺、壬二胺、癸二胺、十二甲撑二胺、2-甲基戊二胺、1,4-环己二胺、二-(4-二氨基环己基)-甲烷、二-(3-甲基-4-氨基环己基)-甲烷。合适的氨基酸是氨基己酸和氨基月桂酸，也可使用其相应的内酰胺形式，己内酰胺和月桂内酰胺。

10 这些半芳族聚酰胺的熔点为 280-340°C，优选为 295-325°C。

尤其优选的是由对苯二酸(TPS)、间苯二酸(IPS)和己二胺(hexamethyl diamine)构成的或源于对苯二酸、己二酸和己二胺的聚酰胺。由此已证明有利的比率为约 70:30 的 TPS:IPS 或 55:45 的 TPS:己二酸。这两种特殊的聚酰胺尤其产生优良的性质。

15 根据本发明的阻燃剂涉及通式(I)的次膦酸盐和/或通式(II)的双次膦酸盐和/或其聚合物。生产根据本发明的次膦酸盐的合适的次膦酸例如二甲基次膦酸、乙基甲基次膦酸、二乙基次膦酸、甲基正丙基次膦酸、二(甲基次膦酸)甲烷、1,2-二(甲基次膦酸)乙烷、1,6-二(甲基次膦酸)己烷、1,4-二(甲基次膦酸)苯、甲基苯基次膦酸、二苯基次膦酸。

20 根据本发明的次膦酸盐可以根据已知方法生产，例如 EP 0 699 708 中所描述的方法。因此，次膦酸在水溶液中与金属碳酸盐、金属氢氧化物或金属氧化物反应，主要产生单体，根据反应条件可能还产生聚合的次膦酸盐。

符合通式(I)和(II)的次膦酸盐可以含有周期表第二或第三主族或副族中的金属离子，优选次膦酸钙盐和铝盐。这些次膦酸盐也可以其混合物的形式使用。其优选以粉末形式应用，以便在引入到聚合物的过程中获得良好的分散性。

25 根据本发明的模塑组合物包含作为组分 b)的 1-30、优选 5-25、特别优选 8-20 重量%的通式(I)的次膦酸盐和/或通式(II)的双次膦酸盐和/或其聚合物。

至于组分 c)，根据本发明的模塑组合物可包含 5-60 重量%的纤维或颗粒状填料



或其混合物。可提及的纤维状填料的例子有纤维增强剂，如玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、钛酸钾晶须，优选玻璃纤维。玻璃纤维引入到模塑组合物中可以连续束线（粗纱）形式或以短切（短玻璃纤维）形式进行。为了提高与半芳族聚酰胺的相容性，所用玻璃纤维可以用上浆剂或胶粘助剂处理。常用玻璃纤维的直径为 6-20 $\mu\text{m}$ 。

5 其中，玻璃球、白垩、粉末石英、滑石、硅灰石、高岭土、云母适合作为颗粒状填料。

作为组分 d)的常用添加剂例如热稳定剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、加工助剂（processing agent）、脱模剂、成核剂、颜料、染料、防滴剂。

10 根据本发明的阻燃聚酰胺模塑组合物可以根据已知方法生产。为此，预先混合各组分，随后在例如双螺杆挤出机的混合机中均化。常见过程包括将组分 a)-d)分别或预先混合后通过独立的计量装置引入混合机中。在聚合物熔体中的均化在 290-350 $^{\circ}\text{C}$  温度下进行，该温度取决于半芳族聚酰胺的熔点。熔体通常成束拉出，冷却并造粒。

根据本发明的模塑组合物适合用来根据注射成型方法生产模制品。

15 本发明还涉及上述模塑组合物用来生产模制品的用途。在根据本发明的模塑组合物的情况下，特别应该着重指出这些模塑组合物适合生产满足 0.4mm 测试片厚度时为 UL94 可燃性等级 V0 要求的模制品。这也是不能由现有技术预知的，如随后所示，可通过不属于本发明所选等级的聚酰胺不能满足该要求的对比实施例得到证明。因此，特别优选的是，模塑组合物用于例如电子工业，来生产根据所谓表面安装技术 SMT 安装在印刷电路板上的组件。在该应用中，组件事实上必须短时期承受最高 270  
20  $^{\circ}\text{C}$  的高温而不发生尺寸变化。因此，满足该要求的组件应该在 0.4mm 厚度时对应于根据 UL94 的可燃性等级 V0。

以下组分用于实施例：

组分 a)

聚酰胺 1：对苯二酸与己二酸的摩尔比为 55:45 的聚酰胺 6T/66

25 聚酰胺 2：对苯二酸与邻苯二酸的摩尔比为 70:30 的聚酰胺 6T/6I

聚酰胺 3：聚酰胺 66（对照）

组分 b)

二甲次磷酸铝（由二甲次磷酸和氢氧化铝生成）、甲基乙基次磷酸钙（由甲基乙基次磷酸和氧化钙生成）

组分 c)

聚酰胺用标准玻璃纤维，纤维长度 4.5mm，直径 10 $\mu$ m

5 组分 d)

Irganox 1098（Ciba 产品）

硬脂酸钙

### 实施例

10 按照表 1 中各自以重量%指示的量，利用来自 Werner & Pfleiderer 的 ZSK30 双螺杆挤出机将各组分混合成相应的模塑组合物。预先混合组分 a)和 d)，从而如同组分 b)一样通过合适的计量装置供应到挤出机的进料区。通过侧进料器供应玻璃纤维。组分的均化在温度为 300-340 $^{\circ}$ C 下进行。

15 模塑组合物成束排出，在水浴中冷却并随后造粒。将颗粒干燥至水分含量 <0.05%，并在注射成型机中加工成测试片。进行以下测试：

- 常规调湿后，对厚度为 0.4mm 的测试片进行根据 UL-94 的可燃性测试
- 根据 ISO 527 测试拉伸 E-模量，如成型时那样干燥
- 根据 ISO 179/1eU 测试 23 $^{\circ}$ C 下的冲击强度，如成型时那样干燥
- 根据 ISO 75 测试热变形温度 HDT/A

20

表 1

		对比实施例	实施例1	实施例2
<b>组成 重量%</b>				
聚酰胺1			<b>55.4</b>	
聚酰胺2				<b>46.4</b>
聚酰胺3		<b>55.4</b>		
二甲次磷酸铝		<b>14</b>	<b>14</b>	
甲基乙基次磷酸钙				<b>10</b>
玻璃纤维		<b>30</b>	<b>30</b>	<b>35</b>
Irganox 1098		<b>0.25</b>	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>
硬脂酸钙		<b>0.35</b>	<b>0.35</b>	<b>0.35</b>
<b>测试</b>				
可燃性测试UL-94	<b>等级</b>			
0.4 mm			<b>V-0</b>	<b>V-0</b>
0.8 mm		<b>V-1</b>	<b>V-0</b>	<b>V-0</b>
1.6 mm		<b>V-0</b>		
拉伸E-模量		<b>10400</b>	<b>12200</b>	<b>14000</b>
HDT/A	<b>MPa</b> <b>°C</b>	<b>246</b>	<b>287</b>	<b>285</b>