

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610150960.1

[51] Int. Cl.

*C08L 77/06 (2006.01)*

*C08K 7/14 (2006.01)*

*B29C 70/52 (2006.01)*

*B29C 47/92 (2006.01)*

*B29C 47/60 (2006.01)*

*C08K 5/521 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100410324C

[51] Int. Cl. (续)

*C08L 51/00 (2006.01)*

*C08L 9/06 (2006.01)*

[22] 申请日 2006.10.30

[21] 申请号 200610150960.1

[73] 专利权人 东北林业大学

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市动力区和  
兴路 26 号

[72] 发明人 李 斌 李丽萍 汤 飞 黄小华  
张秀成

[56] 参考文献

CN1733778A 2006.2.15

CN1163629A 1997.10.29

CN1454230A 2003.11.5

CN1688649A 2005.10.26

US5618865A 1997.4.8

KR20050001148A 2005.1.6

JP2003292773A 2003.10.15

无卤阻燃剂三聚氰胺多聚磷酸盐的性能及  
应用. 李曙红等. 塑料助剂, 第 2 期. 2004

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务  
所

代理人 韩末洙

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 及其制备  
方法

[57] 摘要

一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 及其制备方法, 涉及一种热塑性高分子纤维增强材料及其制备方法。它解决了目前玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 相容性较差、力学性能低、阻燃性能差、耐热性能差的问题。它由下列成分按重量份制成: 尼龙 66 树脂: 40 ~ 50 份、长玻璃纤维: 23 ~ 28 份、增韧剂: 0 ~ 7 份、M - MPP: 20 ~ 26 份、抗氧剂 1010: 0.1 ~ 1 份、加工助剂: 0.2 ~ 1.5 份。本发明的方法: 将尼龙 66 树脂、经超细化处理 M - MPP、抗氧剂 1010、增韧剂和加工助剂混合均匀后投入双螺杆挤出机中, 再定量加入长玻璃纤维, 在双螺杆挤出机中充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥, 最后包装。本发明的产品具有阻燃性能好、机械性能高, 耐热性能好的优

点; 本发明的制备方法工艺简单。

1、一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于它由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：40~50 份、长玻璃纤维：23~28 份、增韧剂：0~7 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐阻燃剂：20~26 份、抗氧剂 1010：0.1~1 份、加工助剂：0.2~1.5 份。

2、根据权利要求 1 所述一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于它由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：42~48 份、长玻璃纤维：24~27 份、增韧剂：3~5 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂：22~25 份、抗氧剂 1010：0.2~0.5 份、加工助剂：0.5~1.0 份。

3、根据权利要求 1 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于它由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：46 份、长玻璃纤维：25 份、增韧剂：4 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂：24 份、抗氧剂 1010：0.3 份、加工助剂：0.7 份。

4、根据权利要求 1 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于长玻璃纤维为无碱长玻璃纤维。

5、根据权利要求 1 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于增韧剂为马来酸酐接枝 EPDM、POE、SEBS 中的一种或几种的组合。

6、根据权利要求 1 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂的金属离子为铝离子、锌离子或铜离子，锌离子改性聚磷酸蜜胺盐具有针状形态结构。

7、根据权利要求 1 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66，其特征在于加工助剂为润滑剂或成核剂；润滑剂为 P180、S-100 或 PF-56，成核剂为 P380。

8、根据权利要求 1 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 的制备方法，其特征在于制备方法的步骤如下：一、将金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细化到 0.1~10 $\mu$ m；二、将经干燥处理后的 40~50 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 20~26 重量份金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.1~1 重量份的抗氧剂 1010、0~7 重量份的增韧剂和 0.2~1.5 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 220~250r.p.m，使长玻璃纤

维含量控制在 23~28 重量份,长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入,双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220℃、270℃、270℃、270℃、270℃、265℃,螺杆转速为 200~240r.p.m,双螺杆挤出机的长径比为 35,在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下,充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥,最后包装;即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

9、根据权利要求 8 所述的一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方法,其特征在于在步骤一中金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细到 0.1~10 $\mu\text{m}$ ,再经硅烷偶联剂进行界面改性处理。

## 一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种热塑性高分子纤维增强材料及其制备方法，具体涉及一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 材料及其制备方法。

### 背景技术

玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 是一种十分重要的无卤阻燃工程塑料。主要用于电子器件和电器件、汽车部件等领域。对高性能玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 新材料研究是当今新材料发展的重要方向。面对越来越严格的环保、安全要求，以及电子、电器、汽车、机械仪表等行业的不断发展，对无卤、低烟、低毒阻燃材料的要求更加迫切。特别是于 2006 年 7 月 1 日正式实施欧盟 RoHS 指令，《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》（被我国国家电业称为的“欧盟绿色指令”），对无卤阻燃材料的研究得到了各国的高度重视，产品的市场需求也更加迫切。

聚磷酸蜜胺盐(MPP)被认为是玻璃纤维增强尼龙 66 有效的阻燃剂，该阻燃剂用在玻璃纤维增强尼龙体系中，能有效地阻燃玻璃纤维增强 PA66，在添加到 25%时即可达到良好的阻燃效果，但所制得的材料热稳定性较差，阻燃剂与 PA66 界面相容性不够理想，导致力学性能有大幅度下降，需加入特殊的界面相容剂进行改性。

### 发明内容

本发明的目的是为了解决目前玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 相容性差、力学性能低、阻燃性能差、耐热性能差的问题，提供了一种玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 的制备方法。本发明以金属离子（铝、锌或铜离子）改性聚磷酸蜜胺盐(简称为 M-MPP)为无卤阻燃剂，大幅度改进材料的阻燃性能、物理机械性能及耐热性能，使该新材料在各项性能方面都优于现有的普通尼龙树脂材料。本发明的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：40~50 份、长玻璃纤维：23~28 份、增韧剂：0~7 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂（简称为 M~MPP）：20~26 份、抗氧剂 1010：

0.1~1 份、加工助剂：0.2~1.5 份；本发明的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方法的步骤如下：一、将金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细化到 0.1~10 $\mu$ m；二、将经干燥处理后的 40~50 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 20~26 重量份金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.1~1 重量份的抗氧剂 1010、0~7 重量份的增韧剂和 0.2~1.5 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 220~250r.p.m，使长玻璃纤维含量控制在 23~28 重量份，长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C、265 $^{\circ}$ C，螺杆转速为 200~240r.p.m，双螺杆挤出机的长径比为 35，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装；即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本发明的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 具有阻燃性能好、机械性能高，耐热性能好的优点；本发明的制备方法具有操作简单的优点。

#### 具体实施方式

具体实施方式一：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：40~50 份、长玻璃纤维：23~28 份、增韧剂：0~7 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂：20~26 份、抗氧剂 1010：0.1~1 份、加工助剂：0.2~1.5 份。

具体实施方式二：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：42~48 份、长玻璃纤维：24~27 份、增韧剂：3~5 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂：22~25 份、抗氧剂 1010：0.2~0.5 份、加工助剂：0.5~1.0 份。

具体实施方式三：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 由下列成分按重量份制成：尼龙 66 树脂：46 份、长玻璃纤维：25 份、增韧剂：4 份、金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂：24 份、抗氧剂 1010：0.3 份、加工助剂：0.7 份。

具体实施方式四：本实施方式的长玻璃纤维为无碱长玻璃纤维。其它与具

体实施方式一相同。

具体实施方式五：本实施方式的增韧剂为马来酸酐接枝 EPDM、POE、SEBS 中的一种或几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式六：本实施方式的金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂的金属离子为铝离子、锌离子或铜离子。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式的金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂有着更高的热分解温度，并且锌离子改性聚磷酸蜜胺盐具有针状形态结构，提高产品的热稳定性和力学性能。

具体实施方式七：本实施方式的加工助剂为润滑剂或成核剂；润滑剂为 P180、S-100 或 PF-56，成核剂为 P380。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式八：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方法的步骤如下：一、将金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细化到 0.1~10 $\mu\text{m}$ ；二、将经干燥处理后的 40~50 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 20~26 重量份金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.1~1 重量份的抗氧剂 1010、0~7 重量份的增韧剂和 0.2~1.5 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 220~250r.p.m，使长玻璃纤维含量控制在 23~28 重量份，长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 、265 $^{\circ}\text{C}$ ，螺杆转速为 200~240r.p.m，双螺杆挤出机的长径比为 35，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装；即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本实施方式的金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂经超细化处理，减小其粒度，能有效地增加尼龙与玻璃纤维间的界面相容性。

具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式八不同的是在步骤一中金属离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细到 0.1~10 $\mu\text{m}$ ，再经硅烷偶联剂进行界面改性处理。其它与具体实施方式八相同。

具体实施方式十：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方法的步骤如下：一、将锌离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进

行超细化到  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ；二、将经干燥处理后的 46 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 24 重量份锌离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.3 重量份的抗氧剂 1010、4 重量份的增韧剂和 0.7 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 250r.p.m，使长玻璃纤维含量控制在 25 重量份，长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为  $220^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $265^{\circ}\text{C}$ ，螺杆转速为 240r.p.m，双螺杆挤出机的长径比为 35，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装；即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本实施方式得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 粒料干燥后注塑，用于性能测试，所得样品的性能为：拉伸强度为  $132.8\text{MPa}$ ，弯曲强度为  $196.1\text{MPa}$ ，悬臂梁缺口冲击强度为  $8.2\text{kJ/m}^2$ ，垂直燃烧（1.6mm）FV-0。

具体实施方式十一：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方法的步骤如下：一、将锌离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细化到  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ，再采用硅烷偶联剂进行表面处理；二、将经干燥处理后的 46 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 24 重量份锌离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.3 重量份的抗氧剂 1010、4 重量份的增韧剂和 0.7 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 250r.p.m，使长玻璃纤维含量控制在 25 重量份，长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为  $220^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $265^{\circ}\text{C}$ ，螺杆转速为 240r.p.m，双螺杆挤出机的长径比为 35，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装；即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本实施方式得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 粒料干燥后注塑，用于性能测试，所得样品的性能为：拉伸强度为  $140.8\text{MPa}$ ，弯曲强度为  $191.8\text{MPa}$ ，悬臂梁缺口冲击强度为  $8.5\text{kJ/m}^2$ ，垂直燃烧（1.6mm）FV-0。

具体实施方式十二：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方

法的步骤如下：一、将锌离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细化到  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ，再采用硅烷偶联剂进行表面处理；二、将经干燥处理后的 50 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 20 重量份锌离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.3 重量份的抗氧剂 1010、4 重量份的增韧剂和 0.7 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 250r.p.m，使长玻璃纤维含量控制在 25 重量份，长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为  $220^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $265^{\circ}\text{C}$ ，螺杆转速为 240r.p.m，双螺杆挤出机的长径比为 35，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装；即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本实施方式得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 粒料干燥后注塑，用于性能测试，所得样品的性能为：拉伸强度为  $139.8\text{MPa}$ ，弯曲强度为  $190.2\text{MPa}$ ，悬臂梁缺口冲击强度为  $7.8\text{kJ/m}^2$ ，垂直燃烧（3.2mm）FV-0。

具体实施方式十三：本实施方式的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 制备方法的步骤如下：一、将铝离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂颗粒用气流粉碎机进行超细化到  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ；二、将经干燥处理后的 46 重量份尼龙 66 树脂、经步骤一处理后的 24 重量份铝离子改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂、0.3 重量份的抗氧剂 1010、4 重量份的增韧剂和 0.7 重量份的加工助剂进行高速搅拌混合均匀；三、将上述混合物经带有计量的喂料器送入双螺杆挤出机中，调节喂料转速为 250r.p.m，使长玻璃纤维含量控制在 25 重量份，长玻璃纤维由双螺杆挤出机的侧向加料口加入，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为  $220^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $270^{\circ}\text{C}$ 、 $265^{\circ}\text{C}$ ，螺杆转速为 240r.p.m，双螺杆挤出机的长径比为 35，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融、复合、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装；即得到了玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本实施方式得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 粒料干燥后注塑，用于性能测试，所得样品的性能为：拉伸强度为  $127.5\text{MPa}$ ，弯曲强度为  $175.4\text{MPa}$ ，悬臂梁缺口冲击强度为  $7.8\text{kJ/m}^2$ ，垂直燃烧（3.2mm）FV-0。



对比试验：将 46 重量份的尼龙 66 树脂、25 重量份的长玻璃纤维、4 重量份的增韧剂、24 重量份的未改性聚磷酸蜜胺盐无卤阻燃剂(MPP)、0.3 重量份的抗氧化剂 1010 和 0.7 重量份的加工助剂用具体实施方式十一的方法得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 干燥后注塑，用于性能测试，所得样品的性能为：拉伸强度为 125.5MPa，弯曲强度为 172.4MPa，悬臂梁缺口冲击强度为 6.2kJ/m<sup>2</sup>，垂直燃烧（3.2mm）FV-0。

具体实施方式十的方法得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 性能优于对比试验得到的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66。

本发明的玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙 66 具有阻燃性能好、机械性能高，耐热性能好的优点；本发明的制备方法具有操作简单的优点。