



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103608405 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201280025843.6

(22) 申请日 2012.05.16

(30) 优先权数据

11167954.4 2011.05.27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.11.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/059106 2012.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/163680 DE 2012.12.06

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·缪勒-克里斯塔多罗 A·科尼格

M·罗斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

(51) Int. Cl.

*C08L 77/02*(2006.01)

*C08L 77/06*(2006.01)

*C08L 79/08*(2006.01)

*C08K 3/00*(2006.01)

*C08K 3/02*(2006.01)

*C08K 5/00*(2006.01)

*C08K 5/3492*(2006.01)

*C08K 5/5313*(2006.01)

(56) 对比文件

US 2004/0249002 A1, 2004.12.09, 说明书第

【0011】到【0030】段.

US 2009/0068432 A1, 2009.03.12, 实施例.

CN 1980988 B, 2010.12.15, 权利要求 1-28.

审查员 涂赤枫

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

热塑性模塑组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种含有以下组分的热塑性模塑化合物 :A)20 至 98.99 重量 % 的至少一种聚酰胺, B)0.01 至 40 重量 % 的至少一种支化聚酰亚胺, 所述支化聚酰亚胺为选自以下的缩合物之一 :b1) 至少一种平均每个分子具有多于两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯, 或 b2) 至少一种平均每个分子具有多于两个氨基的多胺, 和 b3) 至少一种每个分子具有至少三个 COOH 基团的多羧酸或其酸酐, C)1 至 59 重量 % 的至少一种选自以下的阻燃剂 : c1) 含磷阻燃剂 c2) 含氮阻燃剂以及这些的混合物, D)0 至 50 重量 % 的其他添加剂, 其中重量比例的总和为 100 重量 %, 基于模塑化合物计。

CN 103608405 B

1. 一种热塑性模塑组合物,包括:
  - A) 20 至 98.99 重量%的至少一种聚酰胺,
  - B) 0.01 至 40 重量%的至少一种支化聚酰亚胺,所述支化聚酰亚胺为选自以下的缩合物之一:
    - b1) 至少一种平均每个分子具有多于两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯,或
    - b2) 至少一种平均每个分子具有多于两个氨基的多胺,和
    - b3) 至少一种每个分子具有至少三个 COOH 基团的多羧酸或其酸酐,
  - C) 1 至 59 重量%的至少一种选自以下的阻燃剂:
    - c1) 含磷阻燃剂
    - c2) 含氮阻燃剂以及这些的混合物,
  - D) 0 至 50 重量%的其他添加剂,其中重量比例的总和为 100 重量%,基于模塑组合物计。
2. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物,其中所选择的多羧酸 (b3) 包括每个分子具有至少四个 COOH 基团的多羧酸或其相应的酸酐。
3. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物,其中多异氰酸酯 (b1) 选自低聚六亚甲基二异氰酸酯、低聚四亚甲基二异氰酸酯、低聚异佛尔酮二异氰酸酯、低聚二苯基甲烷二异氰酸酯、三聚甲代亚苯基二异氰酸酯和上述多异氰酸酯的混合物。
4. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物,其中聚酰亚胺 (B) 选自摩尔质量  $M_w$  为 1000 至 200000g/mol 的聚酰亚胺。
5. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物,其中聚酰亚胺 (B) 的多分散性  $M_w/M_n$  为至少 1.4。
6. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物,其中聚酰亚胺 (B) 的支化度为 10 至 99.9%。
7. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物,其中使用的含氮阻燃剂 c2) 包括具有至少一个氮原子的杂环化合物。
8. 权利要求 1 至 7 中至少一项的热塑性模塑组合物作为涂料的用途。
9. 权利要求 1 至 7 中至少一项的热塑性模塑组合物用于制备纤维、箔或模制品的用途。
10. 含有权利要求 1 至 7 中至少一项的热塑性模塑组合物的纤维、箔或模制品。

## 热塑性模塑组合物

[0001] 本发明涉及含有以下组分的热塑性模塑组合物：

[0002] A) 20 至 98.99 重量 % 的至少一种聚酰胺，

[0003] B) 0.01 至 40 重量 % 的至少一种支化聚酰亚胺，所述支化聚酰亚胺为选自以下缩合物之一：

[0004] b1) 至少一种平均每个分子具有多于两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯，或

[0005] b2) 至少一种平均每个分子具有多于两个氨基的多胺，和

[0006] b3) 至少一种每个分子具有至少三个 COOH 基团的多羧酸或其酸酐，

[0007] C) 1 至 59 重量 % 的至少一种选自以下的阻燃剂：

[0008] c1) 含磷阻燃剂

[0009] c2) 含氮阻燃剂

[0010] 以及这些的混合物，

[0011] D) 0 至 50 重量 % 的其他添加剂，

[0012] 其中重量比例的总和为 100 重量 %，基于模塑组合物计。

[0013] 本发明还涉及热塑性模塑组合物作为涂料材料的用途以及用于制备纤维、箔或模制品的用途，并且还涉及包含该热塑性模塑组合物的纤维、箔或模制品。

[0014] 优选的实施方案可见于权利要求书和说明书中。优选的实施方案的结合落于本发明的范围内。

[0015] 对阻燃模塑组合物的需求持续关注，并且在此特别关注的模塑组合物为在熔融状态下具有良好的可加工性的那些。具有良好的热稳定性的模塑组合物也越来越重要。

[0016] 例如 EP0547809A1 公开了一种阻燃聚酯模塑组合物，包括卤化阻燃剂、硅酸盐填料、新烷氧基钛酸酯化合物和聚酰亚胺酯。

[0017] EP0921161A1 依次公开了包括聚酰亚胺、芳族聚碳酸酯和官能化聚硅氧烷的阻燃模塑组合物。

[0018] 本发明的目的在于提供一种具有非常好的阻燃特性的热塑性模塑组合物。此外模塑组合物应该具有非常好的热稳定性。特别地，模塑组合物的聚酰胺应该被稳定化以抑制酯交换反应。聚酰胺的酯交换反应特别是导致机械特性受损。

[0019] 然而，模塑组合物应该不含卤素，特别是不含溴和不含氯。模塑组合物还应具有高的芳族化合物含量，其结果特别是在燃烧过程中模塑组合物快速碳化并且在受热时不形成滴状物。

[0020] 在此目的特别是提供包括不含卤素的阻燃剂的模塑组合物，并且在此特别关注的模塑组合物为不含氯的和不含溴的。对于含磷阻燃剂而言，需要高的磷稳定性。另一目的在于提供耐水解的模塑组合物。

[0021] 此外热塑性模塑组合物还应具有良好的机械特性并且在熔融状态下具有良好的可加工性。

[0022] 因此，因此发现了在引言中定义的热塑性模塑组合物。

[0023] 在本文中“不含卤素”应根据“International Electronical

Commission” (IEC61249-2-21) 和 “Japan Printed Circuit Association” (JPCA-ES-01-1999) 定义而理解, 其中不含卤素的材料为基本上不含氯和不含溴的那些。

[0024] 本发明热塑性模塑组合物的组分 A) 为聚酰胺。

[0025] 在此聚酰胺可以为均聚物或共聚物。本发明可以使用至少一种直链或者主要为支化的聚酰胺作为聚酰胺。直链聚酰胺为可以由二羧酸和二胺制备的那些。另一方面, 主要为支化的聚酰胺为由胺和羧酸制备的聚酰胺, 其中单体可以包括多于两个酸基和 / 或胺基, 并且因此可以出现支化点。

[0026] 本发明热塑性模塑组合物的聚酰胺通常特性粘度为 30 至 350ml/g, 优选 40 至 200ml/g, 根据 ISO307 在 25°C 下以 0.5 重量 % 的 96 重量 % 硫酸的溶液而确定。

[0027] 优选为分子量(重均)至少 5000 的半结晶或无定形树脂, 例如美国专利 2071250、2071251、2130523、2130948、2241322、2312966、2512606 和 3393210 中所记载的那些。

[0028] 衍生自具有 7 至 13 个环单元的内酰胺的这些聚酰胺的实例, 例如聚己内酰胺、聚辛内酰胺和聚十二内酰胺, 以及通过二羧酸与二胺反应而获得的聚酰胺。

[0029] 可以使用的二羧酸为具有 6 至 12 个, 特别是 6 至 10 个碳原子的烷二羧酸, 以及芳族二羧酸。在此可以提及的酸为己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和对苯二甲酸和 / 或间苯二甲酸, 仅举几例。

[0030] 特别合适的二胺为具有 6 至 12, 特别是 6 至 8 个碳原子的烷二胺, 以及间苯二胺、二(4-氨基苯基)甲烷、二(4-氨基环己基)甲烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基环己基)丙烷或 1,5-二氨基-2-甲基戊烷。

[0031] 优选的聚酰胺为聚己二酰己二胺、聚己二酰癸二胺和聚己内酰胺, 以及尼龙-6/6,6 共聚酰胺, 特别是具有 5 至 95 重量 % 含量的己内酰胺单元的共聚酰胺。

[0032] 其他合适的聚酰胺可以由  $\omega$ -氨基烷基腈(例如特别是氨基己腈(PA6)和己二腈)与己二胺(PA66)在水存在下通过已知为直接聚合的方法而获得, 例如 DE-A10313681、EP-A1198491 和 EP922065 所记载。

[0033] 还可以提及可以通过例如 1,4-二氨基丁烷与己二酸在高温下缩合而获得的聚酰胺(尼龙-4,6)。所述结构聚酰胺的制备方法记载于例如 EP-A38094、EP-A38582 和 EP-A39524。

[0034] 其他合适的聚酰胺为可以通过两个或多个上述单体共聚合而获得的那些, 或者以任何所需混合比例的多种聚酰胺的混合物。

[0035] 此外半芳族共聚酰胺如 PA6/6T 和 PA66/6T 已被证明特别有利, 特别是具有含量小于 0.5 重量 %, 优选小于 0.3 重量 % 三胺的那些(参见 EP-A299444)。

[0036] EP-A129195 和 129196 中记载的方法可以用于制备具有低的三胺含量的优选的半芳族共聚酰胺。

[0037] 作为组分  $a_1$ ), 优选的半芳族共聚酰胺 A) 包括 40 至 90 重量 % 的衍生自对苯二甲酸和衍生自己二胺的单元。少量的对苯二甲酸(优选不超过所使用的全芳族二羧酸的 10 重量 %) 可以被间苯二甲酸或其他芳族二羧酸, 优选被羧基在对位上的那些所取代。

[0038] 除衍生自对苯二甲酸和衍生自己二胺的单元外, 半芳族共聚酰胺包括衍生自  $\epsilon$ -己内酰胺的单元 ( $a_2$ ) 和 / 或衍生自己二酸和己二胺的单元 ( $a_3$ )。

[0039] 衍生自  $\epsilon$ -己内酰胺的单元的比例为至多 50 重量%，优选 20 至 50 重量%，并且特别是 25 至 40 重量%，而衍生自己二酸和衍生自己二胺的单元的比例最高达 60 重量%，优选 30 至 60 重量%，并且特别是 35 至 55 重量%。

[0040] 共聚酰胺还可以不仅包括  $\epsilon$ -己内酰胺单元还包括己二酸单元和己二胺单元，在该情况下，有利的是不含芳族基团的单元的比例为至少 10 重量%，优选至少 20 重量%。在此不特别限制衍生自  $\epsilon$ -己内酰胺和衍生自己二酸和己二胺的单元的比例。

[0041] 已被证明特别有利的用于许多应用的聚酰胺为具有 50 至 80 重量%，特别是 60 至 75 重量%的衍生自对苯二甲酸和己二胺的单元（单元  $a_1$ ）和 20 至 50 重量%，优选 25 至 40 重量%的衍生自  $\epsilon$ -己内酰胺的单元（单元  $a_2$ ）的那些。

[0042] 除上述单元  $a_1$  至  $a_3$  外，半芳族共聚酰胺还可以包括次要量，优选不超过 15 重量%，特别是不超过 10 重量%的来自己知的其他聚酰胺的另外的聚酰胺单元（ $a_4$ ）。这些单元可以衍生自具有 4 至 16 个碳原子的二羧酸和衍生自具有 4 至 16 个碳原子的脂族或环脂族二胺，或者衍生自具有 7 至 12 个碳原子的氨基羧酸，以及各自相应的内酰胺。仅提及这些类型合适单体的一些实例：代表二羧酸的辛二酸、壬二酸、癸二酸或间苯二甲酸，和代表二胺的 1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、哌嗪、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷或 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷，和代表内酰胺的己内酰胺、庚内酰胺、 $\omega$ -氨基十一烷酸和十二内酰胺，以及各自相应的氨基羧酸。

[0043] 半芳族共聚酰胺 A) 的熔点范围为 260 至高于 300°C，并且该高熔点还具有通常高于 75°C，特别是高于 85°C 的伴生的高玻璃化转变温度。

[0044] 基于对苯二甲酸、己二胺和  $\epsilon$ -己内酰胺的二元共聚酰胺—具有含量约 70 重量%的衍生自对苯二甲酸和己二胺的单元—熔点为 300°C 左右和玻璃化转变温度高于 110°C。

[0045] 基于对苯二甲酸、己二酸和己二胺（HMD）的二元共聚酰胺熔点达到 300°C 并且在相对低含量的约 55 重量%的由对苯二甲酸和己二胺组成的单元下甚至更高，但是玻璃化转变温度不如包括  $\epsilon$ -己内酰胺而不是己二酸或，分别地，己二酸/HMD 的二元共聚酰胺那样高。

[0046] 以下非全面性的列举包括提及的聚酰胺 A) 和用于本发明目的的其他聚酰胺 A)，和包括的单体。

[0047] AB 聚合物：

[0048] PA4 吡咯烷酮

[0049] PA6  $\epsilon$ -己内酰胺

[0050] PA7 庚内酰胺

[0051] PA8 辛内酰胺

[0052] PA9 9-氨基壬酸

[0053] PA11 11-氨基十一烷酸

[0054] PA12 十二内酰胺

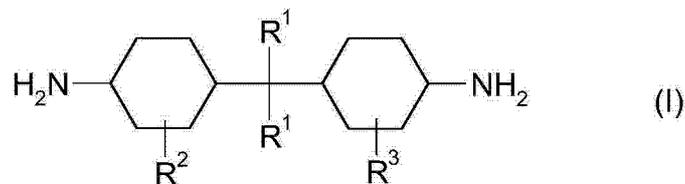
[0055] PA9T 壬二胺 / 对苯二甲酸

[0056] AA/BB 聚合物：

[0057] PA46 丁二胺、己二酸

[0058] PA66 己二胺、己二酸

- [0059] PA69 己二胺、壬二酸  
 [0060] PA610 己二胺、癸二酸  
 [0061] PA612 己二胺、十二烷二酸  
 [0062] PA613 己二胺、十三烷二酸  
 [0063] PA1212 1, 12- 十二烷二胺、十二烷二酸  
 [0064] PA1313 1, 13- 十三烷二胺、十三烷二酸  
 [0065] PA6T 己二胺、对苯二甲酸  
 [0066] PA9T 壬二胺 / 对苯二甲酸  
 [0067] PA MXD6 间苯二甲胺、己二酸  
 [0068] PA6I 己二胺、间苯二甲酸  
 [0069] PA6-3-T 三甲基己二胺、对苯二甲酸  
 [0070] PA6/6T (见 PA6 和 PA6T)  
 [0071] PA6/66 (见 PA6 和 PA66)  
 [0072] PA6/12 (见 PA6 和 PA12)  
 [0073] PA66/6/610 (见 PA66、PA6 和 PA610)  
 [0074] PA6I/6T (见 PA6I 和 PA6T)  
 [0075] PA PACM12 二氨基二环己基甲烷、十二内酰胺  
 [0076] PA6I/6T/PACM 如 PA6I/6T+ 二氨基二环己基甲烷  
 [0077] PA12/MACMI 十二内酰胺、二甲基二氨基二环己基甲烷、间苯二甲酸  
 [0078] PA12/MACMT 十二内酰胺、二甲基二氨基二环己基甲烷、对苯二甲酸  
 [0079] PA PDA-T 苯二胺、对苯二甲酸  
 [0080] 然而, 还可以使用上述聚酰胺的混合物。  
 [0081] 可以使用的其他单体为环二胺, 如通式 (I) 的那些  
 [0082]



- [0083] 其中 R1 为氢或 C1-C4 烷基, R2 为 C1-C4 烷基或氢并且 R3 为 C1-C4 烷基或氢。  
 [0084] 特别优选的二胺 (I) 为双 (4- 氨基环己基) 甲烷、双 (4- 氨基-3- 甲基环己基) 甲烷、双 (4- 氨基环己基)-2, 2- 丙烷和双 (4- 氨基-3- 甲基环己基)-2, 2- 丙烷。1, 3- 环己二胺和 1, 4- 环己二胺和异佛尔酮二胺作为其他二胺 (I) 而提及。  
 [0085] 在此特别优选为无定形聚酰胺与其他无定形聚酰胺或与半结晶聚酰胺制成的混合物, 其中半结晶含量为 0 至 50 重量 %, 优选 1 至 35 重量 %, 基于 100 重量 % 的 A) 计。  
 [0086] 本发明热塑性模塑组合物还可以包括至少一种聚酰亚胺 (B), 其为支化并且其为选自以下任一的缩合物  
 [0087] b1) 至少一种每个分子平均具有多于两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯或  
 [0088] b2) 至少一种每个分子平均具有多于两个氨基基团的多胺和  
 [0089] b3) 至少一种每个分子具有至少三个 COOH 基团的多羧酸, 或其酸酐。

[0090] 聚酰亚胺 (B) 摩尔质量  $M_w$  范围为 1000 至 200000g/mol, 优选至少 2000g/mol。

[0091] 聚酰亚胺 (B) 每个分子可以具有至少两个酰亚胺基团, 优选每个分子至少具有 3 个酰亚胺基团。

[0092] 在本发明的一个实施方案中, 聚酰亚胺 (B) 每个分子可以具有最高达 1000 个酰亚胺基团, 优选每个分子具有最高达 660 个酰亚胺基团。

[0093] 在本发明的一个实施方案中, 每个分子中异氰酸酯基团和 COOH 基团的数量数据分别均为平均值(数均)。

[0094] 聚酰亚胺 (B) 可以由相对于结构和分子量而言均匀分子构成。然而, 优选聚酰亚胺 (B) 为相对于分子量和结构而言不同的分子的混合物, 这例如由多分散性  $M_w/M_n$  至少 1.4, 优选  $M_w/M_n$  为 1.4 至 50, 优选为 1.5 至 10 辨别。多分散性可以通过已知的方法确定, 特别是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 确定。合适的标准物的实例为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。

[0095] 在本发明的一个实施方案中, 除形成聚合物骨架的酰亚胺基团外, 聚酰亚胺 (B) 还可以具有至少三个, 优选至少六个, 更优选至少十个端基官能团或侧基官能团。聚酰亚胺 (B) 中官能团优选为酸酐基团或酸基和 / 或自由 NCO 基团或封端 NCO 基团。聚酰亚胺 (B) 优选具有不超过 500 个端基官能团或侧基官能团, 优选不超过 100 个。

[0096] 因此烷基如甲基不构成聚酰亚胺 (B) 分子的分枝。

[0097] 多异氰酸酯 (b1) 可以选自每个分子具有平均多于两个异氰酸酯基团的任何所需的多异氰酸酯, 其中这些以封端形式存在或优选以自由形式存在。优选为三聚或低聚二异氰酸酯, 例如低聚六亚甲基二异氰酸酯、低聚异佛尔酮二异氰酸酯、低聚甲代亚苯基二异氰酸酯、低聚二苯基甲烷二异氰酸酯—已知为聚合物 MDI—和上述多异氰酸酯的混合物。例如, 已知作为三聚六亚甲基二异氰酸酯的化合物通常不以纯的三聚二异氰酸酯形式存在, 而是以每个分子平均具有 3.6 至 4 个 NCO 基团官能度的多异氰酸酯形式存在。类似的考量同样适用于低聚四亚甲基二异氰酸酯和低聚异佛尔酮二异氰酸酯。

[0098] 在本发明一个实施方案中, 每个分子具有多于两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯为由至少一种二异氰酸酯和至少一种三异氰酸酯制成的混合物, 或为一种每个分子具有至少 4 个异氰酸酯基团的多异氰酸酯。

[0099] 在本发明的一个实施方案中, 多异氰酸酯 (b1) 平均每个分子具有 2.2 个异氰酸酯基团, 优选 2.5 个, 并且特别优选至少 3.0 个。

[0100] 在本发明的一个实施方案中, 多异氰酸酯 (b1) 选自低聚六亚甲基二异氰酸酯、低聚异佛尔酮二异氰酸酯、低聚二苯基甲烷二异氰酸酯以及上述多异氰酸酯的混合物。

[0101] 除氨基甲酸乙酯基团外, 多异氰酸酯 (b1) 还可以具有一个或多个其他官能团, 例如脲基、脲基甲酸酯基团、缩二脲基团、碳二亚胺基团、酰胺基团、酯基团、醚基团、脲酮亚胺基团、脲二酮基团、异氰脲酸酯基团或噁唑烷基团。

[0102] 在第二变型中, 多胺 (b2) 和多羧酸 (b3) 和 / 或多羧酸酯 (b3) 可以通过类似于说明书 US2010/009206 中所述的方法彼此反应。

[0103] 多胺 (b2) 可以选自每个分子平均具有多于两个胺基团的任何所需的多胺, 这些多胺可以以封端形式存在或者优选以自由形式存在。

[0104] 适于作为多胺 (b2) 的其他化合物为说明书 US2010/009206 中所述的那些, 例如 3,5-二(4-氨基苯氧基)苯胺、3,5-二(3-甲基-4-氨基苯氧基)苯胺、3,5-二(3-甲

氧基-4-氨基苯氧基)苯胺、3,5-二(2-甲基-4-氨基苯氧基)苯胺、3,5-二(2-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯胺、3,5-二(3-乙基-4-氨基苯氧基)苯胺,和其他类似的化合物。

[0105] 其他合适的胺为那些如1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯、1,3,5-三(3-甲基-1,4-氨基苯氧基)苯、1,3,5-三(3-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯、1,3,5-三(2-甲基-4-氨基苯氧基)苯、1,3,5-三(2-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯、1,3,5-三(3-乙基-4-氨基苯氧基)苯。

[0106] 可以使用的其他芳族三胺为1,3,5-三(4-氨基苯基氨基)苯、1,3,5-三(3-甲基-4-氨基苯基氨基)苯、1,3,5-三(3-甲氧基-4-氨基苯基氨基)苯、1,3,5-三(2-甲基-4-氨基苯基氨基)苯、1,3,5-三(2-甲氧基-4-氨基苯基氨基)苯、1,3,5-三(3-乙基-4-氨基苯基氨基)苯等。

[0107] 其他芳族三胺为1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、1,3,5-三(3-甲基-1,4-氨基苯基)苯、1,3,5-三(3-甲氧基-4-氨基苯基)苯、1,3,5-三(2-甲基-4-氨基苯基)苯、1,3,5-三(2-甲氧基-4-氨基苯基)苯、1,3,5-三(3-乙基-4-氨基苯基)苯和类似的化合物。

[0108] 其他合适的化合物为1,3,5-三(4-氨基苯基)胺、1,3,5-三(3-甲基-1,4-氨基苯基)胺、1,3,5-三(3-甲氧基-4-氨基苯基)胺、1,3,5-三(2-甲基-4-氨基苯基)胺、1,3,5-三(2-甲氧基-4-氨基苯基)胺、1,3,5-三(3-乙基-4-氨基苯基)胺,和类似的化合物。

[0109] 其他实例为三(4-(4-氨基苯氧基)苯基)甲烷、三(4-(3-甲基-4-氨基苯氧基)苯基)甲烷、三(4-(3-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯基)甲烷、三(4-(2-甲基-4-氨基苯氧基)苯基)甲烷、三(4-(2-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯基)甲烷、三(4-(3-乙基-4-氨基苯氧基)苯基)甲烷,和类似的化合物。

[0110] 其他合适的化合物为三(4-(4-氨基苯氧基)苯基)乙烷、三(4-(3-甲基-1,4'-氨基苯氧基)苯基)乙烷、三(4-(3-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯基)乙烷、三(4-(2-甲基-4-氨基苯氧基)苯基)乙烷、三(4-(2-甲氧基-4-氨基苯氧基)苯基)乙烷、三(4-(3-乙基-4-氨基苯氧基)苯基)乙烷等。

[0111] 还可以使用说明书US20060033225A1中提及的多胺。例如,可以使用3,3',4,4'-联苯四胺(TAB)、1,2,4,5-苯四胺、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、3,3',4,4'-四氨基联苯甲烷、3,3',4,4'-四氨基苯甲酮、3,3',4-三氨基联苯、3,3',4-三氨基联苯甲烷、3,3',4-三氨基苯甲酮、1,2,4-三氨基苯,以及这些的单酸盐、二元酸盐、三元酸盐或四元酸盐,例如2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)。

[0112] 所选择的多羧酸(b3)为每个分子至少具有三个COOH基团的脂族或优选芳族多羧酸,或相关的酸酐,优选为低分子量的那些,即未聚合的形式。在此还包括具有三个COOH基团的该多羧酸,其中两个羧酸基团以酸酐形式存在并且第三个羧酸基团以自由羧酸形式存在。

[0113] 在本发明一个优选的实施方案中,所选择的多羧酸(b3)包括每个分子具有至少四个COOH基团的多羧酸或相关的酸酐。

[0114] 多羧酸(b3)和这些酸酐的实例为1,2,3-苯三羧酸和1,2,3-苯三羧酸二酐、1,3,5-苯三羧酸(苯均三酸),优选1,2,4-苯三羧酸(偏苯三酸)、偏苯三酸酐并且特

别是 1, 2, 4, 5- 苯四羧酸 (苯均四酸) 和 1, 2, 4, 5- 苯四羧酸二酐 (苯均四酸二酐)、3, 3', 4, 4'' - 苯甲酮四羧酸、3, 3', 4, 4'' - 苯甲酮四羧酸二酐以及苯六羧酸 (苯六甲酸) 和苯六甲酸的酸酐。

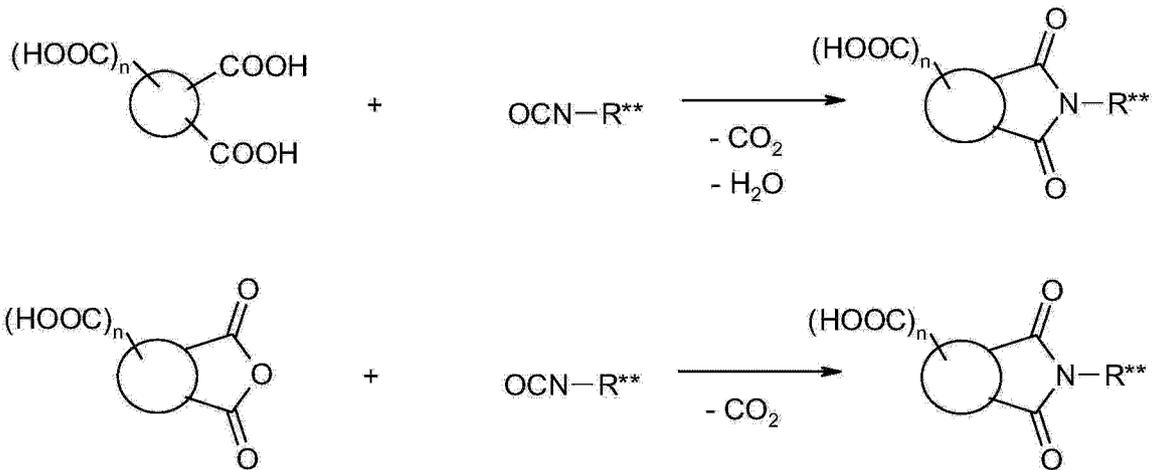
[0115] 其他合适的化合物为苯偏四甲酸和苯偏四甲酸酐、1, 2, 3, 4- 苯四羧酸和 1, 2, 3, 4- 苯四羧酸二酐、3, 3, 4, 4- 联苯四羧酸和 3, 3, 4, 4- 联苯四羧酸二酐、2, 2, 3, 3- 联苯四羧酸和 2, 2, 3, 3- 联苯四羧酸二酐、1, 4, 5, 8- 萘四羧酸和 1, 4, 5, 8- 萘四羧酸二酐、1, 2, 4, 5- 萘四羧酸和 1, 2, 4, 5- 萘四羧酸二酐、2, 3, 6, 7- 萘四羧酸和 2, 3, 6, 7- 萘四羧酸二酐、1, 4, 5, 8- 十氢萘四羧酸和 1, 4, 5, 8- 十氢萘四羧酸二酐、4, 8- 二甲基 -1, 2, 3, 5, 6, 7- 六氢萘 -1, 2, 5, 6- 四羧酸和 4, 8- 二甲基 -1, 2, 3, 5, 6, 7- 六氢萘 -1, 2, 5, 6- 四羧酸二酐、2, 6- 二氯萘 -1, 4, 5, 8- 四羧酸和 2, 6- 二氯萘 -1, 4, 5, 8- 四羧酸二酐、2, 7- 二氯萘 -1, 4, 5, 8- 四羧酸和 2, 7- 二氯萘 -1, 4, 5, 8- 四羧酸二酐、2, 3, 6, 7- 四氯萘 -1, 4, 5, 8- 四羧酸和 2, 3, 6, 7- 四氯萘 -1, 4, 5, 8- 四羧酸二酐、1, 3, 9, 10- 菲四羧酸和 1, 3, 9, 10- 菲四羧酸二酐、3, 4, 9, 10- 二萘嵌苯四羧酸和 3, 4, 9, 10- 二萘嵌苯四羧酸二酐、双 (2, 3- 二羧基苯基) 甲烷和双 (2, 3- 二羧基苯基) 甲烷二酸酐、双 (3, 4- 二羧基苯基) 甲烷和双 (3, 4- 二羧基苯基) 甲烷二酸酐、1, 1- 双 (2, 3- 二羧基苯基) 乙烷和 1, 1- 双 (2, 3- 二羧基苯基) 乙烷二酸酐、1, 1- 双 (3, 4- 二羧基苯基) 乙烷和 1, 1- 双 (3, 4- 二羧基苯基) 乙烷二酸酐、2, 2- 双 (2, 3- 二羧基苯基) 丙烷和 2, 2- 双 (2, 3- 二羧基苯基) 丙烷二酸酐、2, 3- 双 (3, 4- 二羧基苯基) 丙烷和 2, 3- 双 (3, 4- 二羧基苯基) 丙烷二酸酐、双 (3, 4- 羧基苯基) 砜和双 (3, 4- 羧基苯基) 砜二酸酐、双 (3, 4- 羧基苯基) 醚和双 (3, 4- 羧基苯基) 醚二酸酐、乙烯四羧酸和乙烯四羧酸二酐、1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸和 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸二酐、1, 2, 3, 4- 环戊烷四羧酸和 1, 2, 3, 4- 环戊烷四羧酸二酐、2, 3, 4, 5- 吡咯烷四羧酸和 2, 3, 4, 5- 吡咯烷四羧酸二酐、2, 3, 5, 6- 吡嗪四羧酸和 2, 3, 5, 6- 吡嗪四羧酸二酐、2, 3, 4, 5- 噁吩四羧酸和 2, 3, 4, 5- 噁吩四羧酸二酐。

[0116] 本发明的一个实施方案使用 US2, 155, 687 或 US3, 277, 117 的酸酐以合成聚酰亚胺 (B)。

[0117] 组分 (B) 的制备可以按照以下式所示的机理。

[0118] 当多异氰酸酯 (b1) 和多羧酸 (b3) 彼此反应时, 优选在一种催化剂存在下反应时, 消除  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  而形成酰亚胺基团。当多异氰酸酯 (b1) 和相应的酸酐 (b3) 彼此反应时, 消除  $\text{CO}_2$  而形成酰亚胺基团。

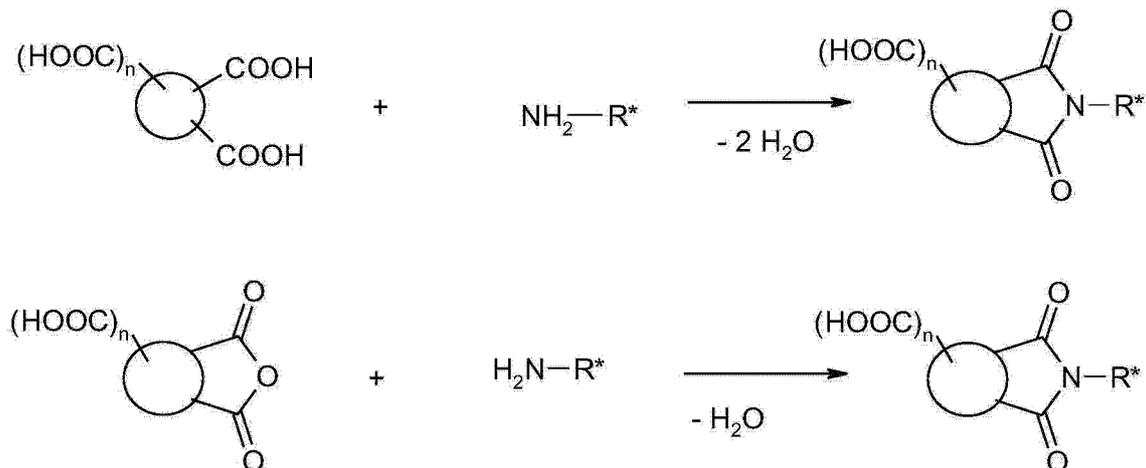
[0119]



[0120] 在上式中,  $\text{R}^{**}$  为多异氰酸酯 (b2) 基团, 其在式中不做任何更详细说明, 并且  $n$  为大于或等于 1 的数字。如果例如  $n$  为 1, 化合物为三元羧酸。如果  $n$  为 2, 化合物为四羧酸。 $(\text{HOOC})_n$  可以被  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$  基团或被酯取代。

[0121] 当聚酰胺 (b2) 和多羧酸 (b3) 或相应的酸酐 (b3) 反应时, 优选在催化剂下反应时, 消除水而形成酰亚胺键。

[0122]



[0123] 在上式中,  $\text{R}^*$  为多胺 (b2) 基团, 其在式中不做任何更详细说明, 并且  $n$  为大于或等于 1 的数字。在三羧酸的情况下,  $n$  为 1。在四羧酸的情况下,  $n$  为 2。 $(\text{HOOC})_n$  可以被  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$  基团或被酯取代。

[0124] 组分 B) 可以例如通过以下所述方法而制备。

[0125] 多异氰酸酯 (b1) 和多羧酸 (b3) 彼此缩合—优选在一种催化剂存在下—因此消除  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  而形成酰亚胺基团。如果使用相应的酸酐而不使用多羧酸 (b3), 则消除  $\text{CO}_2$  而形成酰亚胺基团。

[0126] 合适的催化剂特别为水和 **Bronsted** 碱, 例如碱金属醇化物, 特别是钠或钾的烷醇盐, 例如甲醇钠、乙醇钠、苯酚钠、甲醇钾、乙醇钾、苯酚钾、甲醇锂、乙醇锂和苯酚锂。

[0127] 使用的催化剂的用量范围为 0.005 至 0.1 重量% 催化剂, 基于多异氰酸酯 (b1) 和多羧酸 (b3) 或多异氰酸酯 (b1) 和酸酐 (b3) 的总量计。优选为 0.01 至 0.05 重量% 用量的催化剂。

[0128] 多异氰酸酯 (b1) 可以以具有至少一种二异氰酸酯的混合物使用,例如具有甲代亚苯基二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯,或具有异佛尔酮二异氰酸酯。在一个特别的变型中,多异氰酸酯 (b1) 可以以具有相应的二异氰酸酯的混合物使用,实例为具有六亚甲基二异氰酸酯的三聚 HDI 或具有异佛尔酮二异氰酸酯的三聚异佛尔酮二异氰酸酯或具有联苯甲烷二异氰酸酯的聚合的联苯甲烷二异氰酸酯(聚合物 MDI)。

[0129] 多羧酸 (b3) 可以以具有至少一种二羧酸或具有至少一种二羧酸酐的混合物使用,例如邻苯二甲酸或邻苯二甲酸酐。

[0130] 本发明的一个实施方案使用超支化聚酰亚胺作为聚酰亚胺 (B)。在本发明上下文中,“超支化”是指支化度 (DB) 为 10 至 99.9%,优选 20 至 99%,特别优选 20 至 95%,所述支化度即每个分子中树枝状交联的平均数加上端基平均数,除以树枝状、直链和端基链接的平均数的总和并且乘以 100。在本发明上下文中,“树枝状聚合物”是指支化度为 99.9 至 100%。为定义“支化度”参见 H. Frey 等, Acta Polym. 1997, 48, 30, 和见 Sunder 等, Chem. Eur. J. 2000, 6 (14), 2499-2506。支化度可以借助于“反门控”<sup>13</sup>NMR 谱而计算。

[0131] 组分 B) 可以使用以定量比例使用多异氰酸酯 (b1) 和多羧酸 (b3) 或酸酐 (b3) 而制备,其中 NCO 基团与 COOH 基团的摩尔比范围为 1:3 至 3:1,优选 1:2 至 2:1。式 CO-O-CO 的酸酐基团相当于两个 COOH 基团。

[0132] 组分 B) 通常在温度范围为 50 至 200°C,优选 50 至 140°C,特别优选 50 至 100°C 下制备。

[0133] 化合物 B) 可以在溶剂或溶剂混合物存在下制备。合适的溶剂的实例为 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二甲基砷、二甲苯、苯酚、甲酚和酮(如丙酮、甲基乙基酮 (MEK)、甲基异丁基酮 (MIBK)、苯乙酮)以及单氯苯和二氯苯、乙二醇单乙醚乙酸酯,和两种或多种上述溶剂的混合物。在此溶剂可以在整个合成时间内或在合成的部分过程中存在。

[0134] 此外组分 B) 可以在惰性气体下制备,例如在氩气或在氮气下制备。特别地如果使用水敏感的 **Brønsted** 碱作为催化剂,优选干燥惰性气体和溶剂。如果使用水作为催化剂,溶剂和惰性气体的干燥可以省略。

[0135] 组分 B) 还可以通过 b2) 与 b3) 以类似于 b1) 与 b3) 的反应在相同的条件下反应而制备。

[0136] 组分 B) 还可以通过 b2) 与 b3) 反应而制备,如说明书 US20060033225A1 所述。

[0137] 在组分 (B) 的变型中,聚酰亚胺 (B) 的末端 NCO 基团已被对 NCO 基团具有活性的化合物所封端。例如,在此可以使用仲胺 (b4)。

[0138] NHR' R' ' 型化合物可以用作仲胺 (b4),其中 R' 和 R' ' 可以为脂族和 / 或芳族基团。脂族基团可以为直链、环状和 / 或支化的。R' 和 R' ' 可以为相同的。然而,R' 和 R' ' 均不为氢原子。

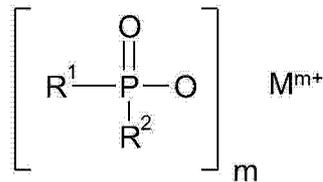
[0139] 适于作为胺 (b4) 的化合物的实例为二甲胺、二正丁胺或二乙胺或这些的混合物。其他合适的化合物为二己胺、二-(2-乙基己基)胺,和二环己胺。优选为二乙胺和二丁胺。

[0140] 组分 (B) 还可以被醇 (b5) 封端。在此合适的化合物为伯醇或这些的混合物。伯醇中特别合适的化合物为甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇和异丁醇。优选为甲醇和异丁醇。

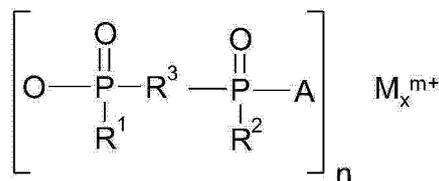
[0141] 在本发明的一个实施方案中,本发明的热塑性模塑组合物还可以包括至少一种阻燃剂。

[0142] 选自含磷阻燃剂 c1) 的合适的化合物为式 (I) 的次膦酸盐或 / 和式 (II) 二次膦酸盐或其聚合物。

[0143]



(I)



(II)

[0144] 其中

[0145]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  为相同或不同并且为直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基和 / 或芳基；

[0146]  $\text{R}^3$  为直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  亚烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  亚芳基或 - 烷亚芳基或 - 芳亚烷基；

[0147] M 为 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 和 / 或质子化氮碱；

[0148] M 为 1 至 4；n 为 1 至 4；x 为 1 至 4。

[0149] 组分 B 的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ ，相同或不同，优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和 / 或苯基。

[0150] 组分 B 的  $\text{R}^3$  优选亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、叔亚丁基、正亚戊基、正亚辛基或正亚十二烷基、亚苯基或亚萘基；或甲基亚苯基、乙基亚苯基、叔丁基亚苯基、甲基亚萘基、乙基亚萘基或叔丁基亚萘基；或苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基亚丁基。

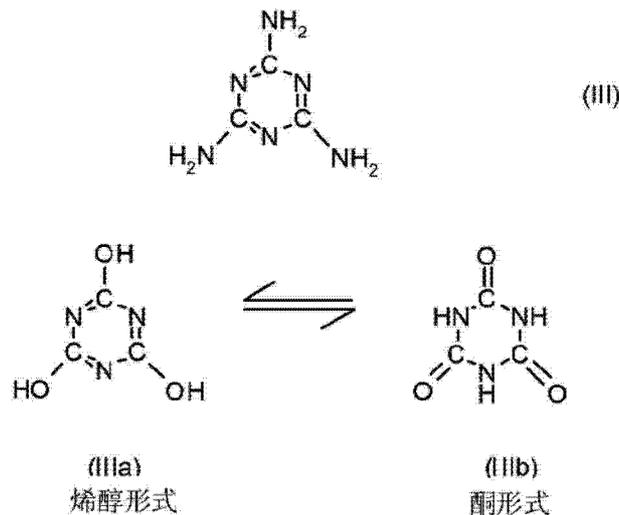
[0151] 特别优选  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  为甲基或乙基并且  $\text{M}=\text{Al}$ 。

[0152] 磷也是合适的,并且特别地可以使用红磷或黑磷或这些的混合物。

[0153] 本发明还可以使用含氮阻燃剂作为组分 c2)。

[0154] 优选合适的是三聚氰胺氰尿酸酯,并且其优选为等摩尔分子量的三聚氰胺(式 III) 和氰尿酸或异氰尿酸(式 III a 和 III b) 的反应产物。

[0155]



[0156] 三聚氰胺氰尿酸酯通过例如起始化合物的水溶液在 90 至 100℃ 下反应而获得。市售可得的商品为白色粉末, 平均粒径  $d_{50}$  为 1.5 至 7  $\mu\text{m}$ 。

[0157] 其他合适的化合物(还通常称为盐或加合物)为三聚氰胺、三聚氰胺硼酸盐、三聚氰胺草酸盐、三聚氰胺磷酸盐(伯)、三聚氰胺磷酸盐(仲)和三聚氰胺焦磷酸盐(仲)、三聚氰胺新戊二醇硼酸盐和聚合三聚氰胺磷酸盐(CAS 注册号 56386-64-2)。

[0158] 优选为衍生自 1, 3, 5-三嗪化合物的三聚氰胺聚磷酸盐, 其中代表平均缩合度的数字  $n$  为 20 至 200, 并且每摩尔磷原子的 1, 3, 5-三嗪含量为 1.1 至 2.0 mol 的 1, 3, 5-三嗪化合物, 选自三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、蜜弄(melon)、氰尿二酰胺、氰尿酰胺、2-脲基三聚氰胺、乙酰胍胺、苯并胍胺和二氨基苯基三嗪。优选这些盐的  $n$  值通常为 40 至 150 并且 1, 3, 5-三嗪化合物与磷原子的摩尔比为 1.2 至 1.8。此外如 EP1095030B1 制备的盐的 10 重量% 水性浆料的 pH 通常大于 4.5 并且优选至少 5.0。pH 通常在 25℃ 下通过将 25g 盐与 225g 纯水置于 300ml 烧杯中, 搅拌所得的水性浆料 30 分钟, 并且然后测量 pH。上述  $n$  值—数均缩合度—可以通过 31P 固相 NMR 测量。J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. Shoolery and R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956 公开了相邻磷酸盐基团的数量通过独特的化学位移而给出, 所述化学位移可以清晰地区分正磷酸盐、焦磷酸盐和多磷酸盐。此外 EP1095030B1 描述了制备所需的  $n$  值为 20 至 200 的 1, 3, 5-三嗪化合物的多磷酸盐的方法, 其中所述盐的 1, 3, 5-三嗪含量为 1.1 至 2.0 mol 的 1, 3, 5-三嗪化合物。所述方法包括 1, 3, 5-三嗪化合物通过正磷酸而转化为正磷酸盐, 然后脱水并且热处理以使正磷酸盐转化为 1, 3, 5-三嗪化合物的多磷酸盐。所述热处理优选在至少 300℃ 并且优选至少 310℃ 的温度下进行。除 1, 3, 5-三嗪化合物的正磷酸盐外, 还可以使用包括例如由正磷酸盐和焦磷酸盐制成的混合物的 1, 3, 5-三嗪磷酸盐。

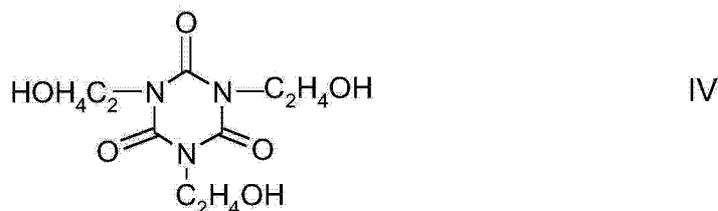
[0159] 合适的胍盐为

	CAS 注册号
G 碳酸盐	593-85-1
G 氰尿酸盐 伯	70285-19-7
G 磷酸盐 伯	5423-22-3
G 磷酸盐 仲	5423-23-4
G 硫酸盐 伯	646-34-4
G 硫酸盐 仲	594-14-9
[0160] 胍季戊四醇硼酸盐	N.A.
胍新戊二醇硼酸盐	N.A.
以及脲磷酸盐绿	4861-19-2
脲氰尿酸盐	57517-11-0
氰尿二酰胺	645-92-1
氰尿酰胺	645-93-2
蜜勒胺	1502-47-2
蜜弄	32518-77-7

[0161] 为本发明的目的,所述化合物包括例如苯并胍胺本身及其加合物或盐,以及在氮上取代的衍生物及其加合物或盐。

[0162] 另一种合适的化合物为聚磷酸铵  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , 其中  $n$  为约 200 至 1000, 优选 600 至 800, 和式 IV 的三(羟基乙基)异氰尿酸酯 (THEIC)

[0163]



[0164] 或其与芳族羧酸  $\text{Ar}(\text{COOH})_m$  的反应产物, 任选地彼此的混合物, 其中  $\text{Ar}$  为单核芳族、二核芳族或三核芳族六元环体系并且  $m$  为 2、3 或 4。

[0165] 合适的羧酸的实例为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯-1, 3, 5-三羧酸、苯-1, 2, 4-三羧酸、均苯四甲酸、苯偏四甲酸、联苯四酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、萘二羧酸和蒽羧酸。

[0166] 其根据 EP - A584567 通过将三(羟基乙基)异氰尿酸酯与酸反应, 或与其烷基酯或其卤代物反应而制备。

[0167] 该类反应产物为还可以具有交联的单体和低聚酯的混合物。低聚合度通常为 2 至约 100, 优选 2 至 20。优选使用 THEIC 和 / 或其反应产物与含磷的氮化合物, 特别是  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  或三聚氰胺焦磷酸盐或聚合三聚氰胺磷酸盐的混合物。混合比(例如  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  与 THEIC 的

混合比)优选为 90-50:10-50 重量%,特别是 80-50:50-20 重量%,基于该类组分 B1) 的混合物计。

[0168] 其他合适的化合物为式 V 的苯并胍胺化合物

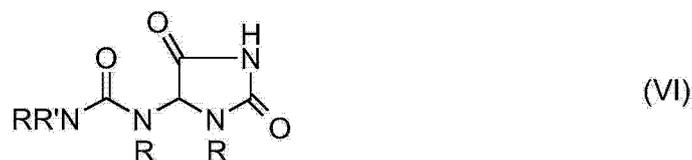
[0169]



[0170] 其中 R 和 R' 为具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基,优选氢并且特别是其与磷酸、硼酸和 / 或焦磷酸的加成物。

[0171] 还优选为式 VI 的尿囊素化合物

[0172]



[0173] 其中 R 和 R' 如式 V 所定义,并且还还为这些与磷酸、硼酸和 / 或焦磷酸的盐,并且还还为式 VII 的甘脲及其与上述酸的盐。

[0174]

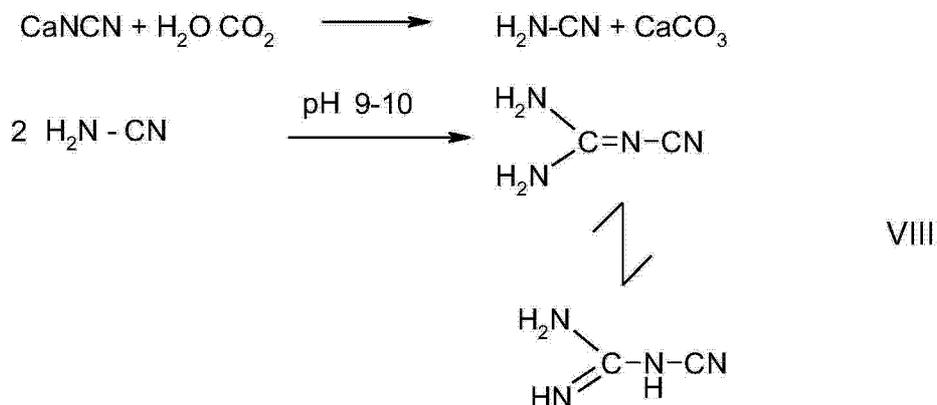


[0175] 其中 R 如式 V 中所定义。

[0176] 合适的产物为市售可得或根据 DE-A19614424 而获得。

[0177] 可以根据本发明使用的氰基胍(式 VIII)可以通过例如氰酰胺钙与碳酸反应而获得,其中制备的氰酰胺在 pH 为 9 至 10 下二聚合而得到氰基胍。

[0178]



[0179] 市售获得的产物为白色粉末,熔点为 209°C 至 211°C。

[0180] 作为组分 D), 本发明的热塑性模塑组合物包括常规加工助剂,如稳定剂、氧化抑制剂、抵消热分解和紫外光分解的试剂、润滑剂和 / 或脱模剂、着色剂如染料和颜料、成核剂、

增塑剂等。

[0181] 以下作为氧化抑制剂和热稳定剂的实例而提及：空间位阻酚和 / 或亚磷酸盐和胺(例如 TAD)、氢醌、芳族仲胺如二苯胺、这些类的各种取代的代表,和这些浓度最高达 1 重量 % 的混合物,基于热塑性模塑组合物的重量计。

[0182] 提及以下 UV 稳定剂,这些的使用用量通常最高达 2 重量 %,基于热塑性模塑组合物计:各种取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑和苯甲酮。

[0183] 可以使用的着色剂为无机颜料,如炭黑,以及有机颜料,如酞菁染料、喹吖酮、二萘嵌苯,以及染料,如蒽醌。

[0184] 可以使用的成核剂为苯基亚膦酸钠、氧化铝和二氧化硅。

[0185] 此外可以使用包括具有各种尺寸的玻璃纤维的的玻璃颗粒。

[0186] 在本发明的一个实施方案中,本发明热塑性模塑组合物包括:

[0187] 20 至 98.99 重量 % 的聚酰胺 (A), 优选 25 至 98 重量 %, 特别优选 30 至 88 重量 %,

[0188] 0.01 至 40 重量 % 的聚酰亚胺 (B), 优选 1 至 35 重量 %, 特别优选 5 至 30 重量 %,

[0189] 1 至 59 重量 % 的阻燃剂 (C), 优选 1 至 40 重量 %, 特别优选 2 至 20 重量 %,

[0190] 0-50 重量 % 的其他添加剂 (D), 优选 0 至 30 重量 %, 特别优选 0.1 至 30 重量 %,

[0191] 其中重量比例的总和为 100 重量 %, 基于热塑性模塑组合物计。

[0192] 下表给出本发明合适的模塑组合物的一些实例。

[0193] 表 1.1: 含有亚膦酸盐作为阻燃剂 c1) 的模塑组合物(其中 D 主要 [即用量大于 50 重量 %, 基于组分 D 计] 由玻璃纤维组成)。

[0194]

模塑组合物	A	B	C	D
1	70	10	20	0
2	60	20	20	0
3	50	30	20	0
4	80	10	10	0
5	70	20	10	0
6	60	30	10	0
7	45	10	20	25
8	65	20	20	25
9	25	30	20	25
10	55	10	10	25

11	45	20	10	25
12	35	30	10	25

[0195] 表 1.2 :含有亚膦酸盐作为阻燃剂 c1) 的模塑组合物(其中 D 主要 [即用量大于 50 重量%,基于组分 D 计] 由玻璃纤维组成)。

[0196]

	MC13, 以重量%计	MC14, 以重量%计	MC15, 以重量%计
<b>A: 尼龙-6</b>	<b>20 - 98.99</b>	<b>25 - 98</b>	<b>30 - 88</b>
<b>B: 聚酰亚胺, <math>M_w</math> 2800 g/mol, <math>M_n</math> 1100 g/mol</b>	<b>0.01 - 40</b>	<b>1 - 35</b>	<b>5 - 30</b>
<b>C: DEPAL/MPP 1.5/1 至 3/1</b>	<b>1 - 59</b>	<b>1 - 40</b>	<b>2 - 20</b>
<b>D: 玻璃纤维</b>	<b>0 - 50</b>	<b>0 - 30</b>	<b>0.1 - 30</b>
	MC16, 以重量%计	MC17, 以重量%计	MC18, 以重量%计
<b>A: 尼龙-6,6</b>	<b>20 - 98.99</b>	<b>25 - 98</b>	<b>30 - 88</b>
<b>B: 聚酰亚胺, <math>M_w</math> 2800 g/mol, <math>M_n</math> 1100 g/mol</b>	<b>0.01 - 40</b>	<b>1 - 35</b>	<b>5 - 30</b>
<b>C: DEPAL/MPP 1.5/1 至 3/1</b>	<b>1 - 59</b>	<b>1 - 40</b>	<b>2 - 20</b>
<b>D: 玻璃纤维</b>	<b>0 - 50</b>	<b>0 - 30</b>	<b>0.1 - 30</b>

[0197] 表 2.1 :含有红磷作为阻燃剂 c1) 的模塑组合物(其中 D 主要 [即用量大于 50 重量%,基于组分 D 计] 由玻璃纤维组成)。

[0198]

模塑组合物	A	B	C	D
19	70	10	7.5	0
20	60	20	7.5	0
21	50	30	7.5	0
22	80	10	15	0

23	70	20	15	0
24	60	30	15	0
25	45	10	7.5	25
26	65	20	7.5	25
27	65	30	7.5	25
28	65	10	15	25
29	25	20	15	25
30	55	30	15	25

[0199] 表 2.2:含有红磷作为阻燃剂 c1) 的模塑组合物(其中 D 主要 [即用量大于 50 重量%,基于组分 D 计] 由玻璃纤维组成)。

[0200]

	MC31, 以重量%计	MC32, 以重量%计	MC33, 以重量%计
<b>A: 尼龙-6</b>	<b>20 - 98.99</b>	<b>25 - 98</b>	<b>30 - 88</b>
<b>B: 聚酰亚胺, <math>M_w</math> 2800 g/mol, <math>M_n</math> 1100 g/mol</b>	<b>0.01 - 40</b>	<b>1 - 35</b>	<b>5 - 30</b>
<b>C: 红磷</b>	<b>1 - 59</b>	<b>1 - 40</b>	<b>2 - 20</b>
<b>D: 玻璃纤维和冲击 改性剂</b>	<b>0 - 50</b>	<b>0 - 30</b>	<b>0.1 - 30</b>
	MC34, 以重量%计	MC35, 以重量%计	MC36, 以重量%计
<b>A: 尼龙-6,6</b>	<b>20 - 98.99</b>	<b>25 - 98</b>	<b>30 - 88</b>
<b>B: 聚酰亚胺, <math>M_w</math> 2800 g/mol, <math>M_n</math> 1100 g/mol</b>	<b>0.01 - 40</b>	<b>1 - 35</b>	<b>5 - 30</b>
<b>C: 红磷</b>	<b>1 - 59</b>	<b>1 - 40</b>	<b>2 - 20</b>
<b>D: 玻璃纤维和冲击 改性剂</b>	<b>0 - 50</b>	<b>0 - 30</b>	<b>0.1 - 30</b>

[0201] 本发明热塑性模塑组合物可以通过已知的方法制备。为此,起始组分例如在常规混合设备中,如螺杆基挤出机、Brabender 混合机或 Banbury 混合机中混合,并且然后挤出。

可以冷却和粉碎挤出物。还可以预混合单个组分并且然后分别和 / 或同样将剩余的原料加入至混合物。混合温度范围通常为 240°C 至 265°C。温度基于挤出机的温度。

[0202] 本发明热塑性模塑组合物具有阻燃效果。为说明阻燃特性,制备模制品并且就良好的可加工性而言,模制品出人意料地通过 UL94 着火试验,等级为 V-0 或 V-1。

[0203] 因此本发明热塑性模塑组合物适于工业制备阻燃材料。

[0204] 本发明热塑性模塑组合物的机械特性有利于使用热塑性模塑组合物而制备纤维、箔和 / 或模制品。特别地,该热塑性组合物适于制备车辆和设备结构中的特定的模制品,例如用于工业目的或用于消费者相关目的。因此热塑性模塑组合物可以用于制备电子元件、外壳、外壳部件、保护盖板、缓冲器、阻流板、车身部件、阻尼元件、弹簧、抓爪(grips)、增压空气管,或车辆内饰应用如仪表盘、仪表盘部件、仪表盘支撑物、保护盖、空气管道、进气格栅、天窗导轨、车顶结构、附加部件,特别是中央仪表板,或作为手工具箱部件,或者转速表保护盖。

[0205] 本发明热塑性模塑组合物可以作为涂覆材料用于纤维、箔和 / 或模制品。模制品为用热塑性组合物涂覆的三维物件。这些涂层的厚度范围通常为 0.1 至 3.0cm,优选 0.1 至 2.0cm,非常特别优选 0.5 至 2.0cm。该类涂层可以通过本领域技术人员已知的方法制备,例如层压方法、涂抹方法、浸涂或喷雾法或其他施用方法。

[0206] 实施例用于阐述应用。

## 实施例

[0207] ISO 标准和方法

[0208] DIN ISO307 :塑料—聚酰胺—测定粘度值 (2007)。

[0209] DIN EN ISO11909 :用于涂料和清漆的粘合剂—异氰酸酯树脂—测试的通用方法 (ISO11909:2007) ;德国版 EN ISO11909:2007。

[0210] ISO4589-2 :塑料—通过氧指数测量燃烧性能—第 2 部分 :环境温度测试 (ISO4589-2:1996+Amd. 1:2005) ;德国版 EN ISO4589-2:1999+A1:2006。

[0211] UL94 燃烧试验

[0212] 多异氰酸酯的分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC 使用折射计作为检测器)测量。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 用作标准物。除非另作说明,四氢呋喃 (THF) 用作溶剂。

[0213] NCO 含量根据 DIN EN ISO11909 而滴定测量并且以重量 % 计。

[0214] 一般说明

[0215] 组分 A)

[0216] 聚酰胺 A. 1 :特性粘度 IV 为 150ml/g 的尼龙 -6, 6, 根据 ISO307 在 25°C 下用 0.5 重量 % 的 96 重量 % 硫酸的溶液测量(使用 BASF SE 的 **Ultramid®** A27)。

[0217] 聚酰胺 A. 2 :特性粘度 IV 为 145ml/g 的尼龙 -6, 根据 ISO307 在 25°C 下用 0.5 重量 % 的 96 重量 % 硫酸的溶液测量(使用 BASF SE 的 **Ultramid®** A27)。

[0218] 组分 B)

[0219] 合成实施例 :

[0220] 材料

[0221] 多异氰酸酯 (b1. 1) :聚合的二苯基甲烷 4, 4' - 二异氰酸酯(“聚合物 MDI”),每个

分子 2.7 个异氰酸酯基团,粘度 :在 25℃下为 195mPa · s,作为 **Lupranat®** M20W 市售可得。

[0222] 多异氰酸酯 (b1.2) :六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,每个分子平均 3.6 个异氰酸酯基团,作为 BASF SE 的 **Basonat®** HI 市售可得。

[0223] 酸酐 (b3.1) :1,2,4,5- 苯四羧酸二酐

[0224] 仲胺 (b4.1) :二正丁胺

[0225] 伯醇 (b5.1) :甲醇

[0226] 伯醇 (b5.2) :叔丁醇

[0227] 除非另作说明,合成在氮气下进行。当甲醇钠用作催化剂时,选择干燥氮气。

[0228] 1) 聚酰亚胺 B.1

[0229] 将溶解于 1400ml 丙酮的 100g 酸酐 (b3.1) (0.46mol) 用作起始进料并且与 0.1g 水混合。然后在 20℃下加入 308g (0.46mol) 多异氰酸酯 (b1.2)。将混合物加热至 55℃。再过 12 小时后,加入过量甲醇 (b5.1) 并且继续再搅拌 2 小时。然后通过蒸馏移除丙酮-甲醇混合物。蒸馏过程结束后,用氮气汽提残留物。这样得到聚酰亚胺 (B.1),以下为分析数据 : $M_w=2100\text{g/mol}$ , (溶液 THF),  $M_n=600\text{g/mol}$ , 酸值 =41mg KOH/g。

[0230] 2) 聚酰亚胺 B.2

[0231] 将溶解于 1400ml 丙酮的 100g 酸酐 (b3.1) (0.46mol) 用作起始进料并且与 0.1g 水混合。然后在 20℃下加入 150g (0.224mol) 多异氰酸酯 (b1.2)。将混合物加热至 55℃并且保持在所述温度下。再过 8 小时后,在搅拌下加入 140g 二正丁胺 (b4.1) 并且将混合物继续再搅拌 2 小时。然后通过蒸馏移除丙酮。蒸馏过程结束后,用氮气汽提残留物。这样得到聚酰亚胺 (B.2),以下为分析数据 : $M_w=3800\text{g/mol}$ , (溶液 THF),  $M_n=500\text{g/mol}$ , 酸值 =62mg KOH/g。

[0232] 3) 聚酰亚胺 B.3

[0233] 将溶解于 1400ml N- 甲基吡咯烷酮的 480g 酸酐 (b3.1) (2.20mol) 用作起始进料并且与 0.1g 水混合。将混合物加热至 80℃。在 80℃下加入 370g (1.10mol) 多异氰酸酯 (b1.1)。将混合物在 80℃下搅拌 3 小时。然后在 50℃下加入过量叔丁醇 (b5.2)。将混合物继续再搅拌 1 小时。冷却混合物并且将其在室温下加入至水中。在氮气下在 140℃下干燥所得的粉末。这样得到聚酰亚胺 (B.3),以下为分析数据 : $M_w=2800\text{g/mol}$ , (溶剂 THF),  $M_n=1100\text{g/mol}$ 。

[0234] 组分 C

[0235] C1) 50 重量 % 的颗粒状红磷与 50 重量 % 分子量  $M_w$  约 75000 道尔顿的尼龙 -6,6 制成的混合物。

[0236] C2) 64 重量 % 的二乙基亚膦酸铝 (DEPAL)、31 重量 % 的三聚氰胺多磷酸盐 (MPP) 和硼酸锌 (5 重量 %) 制成的混合物。

[0237] 组分 D)

[0238] D1) 聚酰胺的标准短切玻璃纤维,长度 =4.5mm,直径 =10  $\mu\text{m}$ 。

[0239] D2) 由 59.8 重量 % 乙烯、4.5 重量 % 丙烯酸、35 重量 % 丙烯酸正丁酯和 0.7 重量 % 马来酸酐制成的乙烯共聚物。

[0240] D3a) 硬脂酸十八醇酯。

[0241] D3b) 硬脂酸锌。

[0242] D3c) 硬脂酸钙。

[0243] 热塑性模塑组合物的制备

[0244] 热塑性模塑组合物在 260 至 280°C 下通过间歇挤出而加工 20g 组分 A) 至 D) 而制备。在挤出机中热塑性模塑组合物的停留时间为 3 分钟至 5 分钟。

[0245] 然后熔体借助于挤出成型单元而成形以得到 UL94 和 LOI 试验样品。

[0246] 含红磷的模塑组合物的磷稳定性试验。

[0247] 红磷在水和氧存在下歧化, 形成水溶性磷化合物。为测量磷的稳定性, 将尺寸为 50x6x4mm 的含磷模塑组合物的试验样品(标准小样)在 60°C 下储存于水中, 并且水溶液的磷含量在合适的储存时间后通过 ICP-OES 而测量。

[0248] 将重量为约 80g 的标准小样称量至 300mL PE 烧杯中, 并且用 150g 去离子水覆盖。然后将水位线在烧杯上标出, 所述烧杯被密封并且加热至 60°C。定期加入额外的水以代替蒸发的量。溶液中磷含量通过在储存 14/30/50/100 天后将试样冷却至室温, 通过加入去离子水而将水量准确地定为 150g, 并且在短暂旋转后移除 10mL 用于分析而测量。然后加入水以替代移除的水, 并且再次合适地储存样品直至 100 天。水溶液中的磷含量通过 ICP-OES (电感耦合等离子体 - 发射光谱仪) 而测量, 并且这包括在水中存在的所有磷化合物。磷稳定性作为储存时间的函数而以 mg/L 的 P 计。

[0249] 燃烧试验的简单描述:

[0250] 极限氧指数 (LOI)

[0251] LOI 测试根据标准 ISO4589-2 而进行。氧指数为塑料易燃性的量度, 因为其说明对于研究的待燃烧样品而言在环境大气下必须存在的氧的最小量。因此具有高的 LOI 的塑料具有低的易燃性, 而低 LOI 则表明高的易燃性。LOI 高于 23 的塑料分级为低易燃性, 因为这些的燃烧需要比空气中存在的氧更多的氧。试验在高度为 450 至 500mm 并且宽度为 75 至 100mm 的玻璃管中进行。使用的试验样品包括厚度为 1.6mm 的等分着火样品(L/W:125mm/6.5mm)。将由氮和氧组成的气流引入至管底部, 而在上端将小火苗施加至测试样品。在此目标在于找出实验样品燃烧至少三分钟不间断或尽可能最低的点燃烧的氧的最小浓度(Fire Retardancy of polymeric materials; Charles A. Wilkie 和 Alexander B. Morgan 编辑 - 第 2 版 - Taylor and Francis Group, LLC2010; 第 356 页之后 -)。

[0252] UL94 试验

[0253] 在此描述的试验为具有垂直样品分布的 UL94 试验。

[0254] 使用的试验样品的尺寸为 125mm x13mm 并且其以三种不同的厚度 (0.4mm、0.8mm 和 1.6mm) 由注塑制备。在测试前, 这些样品在 23°C /50% 相对湿度的温度和湿度标准条件下储存 48 小时, 或在 70°C 下在干燥器中储存 168 小时, 随后冷却。

[0255] 测试使用一系列试验, 每个涉及 5 个试验样品。将试验样品夹紧固定在位于无通风 (draft-free) 测试室中的吊挂设备。在试验样品下沿 300mm 处有尺寸为 50mm x50mm x6mm 的水平棉线指示器。将高度为 20mm 的不发光本生炉火焰施加至试验样品。将火焰施加 2 次 10 秒钟, 并且在此第二次施加火焰在点燃的样品出现熄灭时立刻开始。(Werkstoff-Führer Kunststoffe [Materials guide:Plastics]; Walter Hellerrich, Günther Harsch 和 Siegfried Haenle 编辑 - 第 9 版 - Hanser Verlag Munich, Vienna, 2004; 第 259 页之

后)。

[0256] UL94 试验结果分级：

[0257]

等级 94 V-0	停止施加火焰后的着火时间从不超过 10 秒；10 次施加火焰（5 个样品）的着火时间的总和不超过 50 秒；没有燃烧液滴或棉指示器着火；没有样品被燃烧全部消耗；停止施加火焰后样品的续灼时间从不超过 30 秒
等级 94 V-1	停止施加火焰后的着火时间从不超过 30 秒；10 次施加火焰（5 个样品）的着火时间的总和不超过 250 秒；没有燃烧液滴或棉指示器着火；没有样品被燃烧全部消耗；停止施加火焰后样品的续灼时间从不超过 60 秒
等级 94 V-2	指示器被燃烧液滴引燃；停止施加火焰后的着火时间从不超过 30 秒；10 次施加火焰（5 个样品）的着火时间的总和不超过 250 秒；没有样品被燃烧全部消耗；停止施加火焰后样品的续灼时间从不超过 60 秒
等级 94 V--	不符合上述标准

[0258] 燃烧试验

[0259] UL94 燃烧试验根据标准用厚度为 1.6cm 的样品进行。

[0260] 表 3：燃烧试验结果：具有红磷的模塑组合物。

[0261]

	本发明实施例 1	对比实施例 1.1
组分 A	45.33%PA-66	65.33%PA-66
组分 B	20% 的聚酰亚胺 B.2	-
组分 c1	3.25%	3.25%
组分 c2	-	-
组分 D1	25% 的玻璃纤维	25% 的玻璃纤维
组分 D2	6% 的乙烯共聚物	6% 的乙烯共聚物
组分 D3a	0.07	0.07
组分 D3c	0.35	0.35
UL94 燃烧试验	V-0	V-1

[0262] 表 4:燃烧试验结果:含磷化合物的模塑组合物 (Exolit OP1312)。

[0263]

	本发明实施例 2	本发明实施例 3	对比实施例 2.2
组分 A	44.65% PA-66	44.65% PA-66	64.65% PA-66
组分 B	20% 的聚酰亚胺 B.2	20%的聚酰亚胺 B.1	
组分 c1			
组分 c2	10%	10%	10%
组分 D1	25%的玻璃纤维	25%的玻璃纤维	25%的玻璃纤维
组分 D3b	0.35	0.35	0.35
UL 94 燃烧试验	V-1	V-1	V--

[0264]

	本发明实施例 4	本发明实施例 5
组分 A	59.65%PA-66	49.65%PA-66
组分 B	15% 的聚酰亚胺 B. 3	15% 的聚酰亚胺 B. 3
组分 c1	-	
组分 c2	-	10
组分 D1	25%	25%
组分 D3c	0.35	0.35
UL94 燃烧试验	V-2	V-1

[0265]

	本发明实施例 6	本发明实施例 7	对比实施例 6.2
组分 A	59.65%PA-6	49.65%PA-6	64.65%PA-6
组分 B	15% 的聚酰亚胺 B. 3	15% 的聚酰亚胺 B. 3	-
组分 c1	-	-	-
组分 c2	-	10%	10%
组分 D1	25%	25%	25% (GF)

组分 D3b	0.35	0.35	0.35
UL94 燃烧试验	V-2	V-0	V--