(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102618023 A
(43)申请公布日 2012.08.01

(21)申请号 201210069232.3

(22)申请日 2004.10.06

(30)优先权数据
10346326.7 2003.10.06 DE

(62)分案原申请数据
200480029294.5 2004.10.06

(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 11227
代理人 顾晋伟 王春伟

(51)Int.Cl.
C08L 77/00(2006.01)
C08L 77/02(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
C08K 13/04(2006.01)
C08K 5/5313(2006.01)
C08K 7/14(2006.01)
C08K 5/098(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54)发明名称

阻燃聚酰胺模塑材料及其用途

(57)摘要

本发明涉及基于脂肪族和部分芳香族聚酰胺混合物的无卤阻燃模塑材料，其含有次膦酸盐作为阻燃剂。本发明还涉及本发明的聚酰胺模塑材料用于生产模制品、尤其是电气和电子工业用组件的用途。

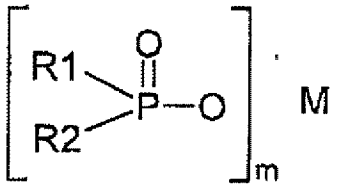
CN 102618023 A

1. 阻燃聚酰胺模塑料，包含

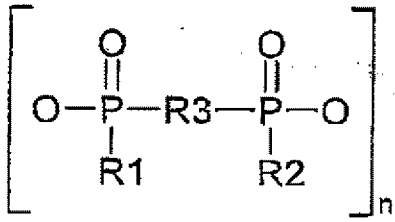
a) 20-80 重量％的一种或多种脂肪族聚酰胺；

b) 1-40 重量％的一种或多种部分芳香族聚酰胺；

c) 1-18 重量％的阻燃剂，所述阻燃剂由式 (1) 的次膦酸盐和 / 或式 (2) 的二次膦酸盐和 / 或其聚合物组成；



(1)



(2)

其中，

R^1、R^2 相同或不同，并且是指 C_1-C_6 的线型或支链烷基和 / 或芳基；

R^3 指 C_1-C_{10} 的线型或支链亚烷基、C_6-C_{10} 亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基；

M　指来自元素周期表第二或第三主族或副族的金属离子；

m　指 2 或 3；

n　指 1 或 3；

x　指 1 或 2；

d) 5-60 重量％的纤维状或颗粒状填料或其混合物；

e) 0.05-10 重量％的添加剂，

a)-e) 的比例之和为 100 重量％。

2. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，所述模塑料含有 5-15 重量％的所述阻燃剂。

3. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，所述脂肪族聚酰胺 a) 选自均聚和共聚的聚酰胺，其重复单元衍生自脂肪族胺、脂肪族二羧酸和 / 或脂肪族氨基羧酸，所述氨基羧酸也可以以其内酰胺形式使用。

4. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，所述部分芳香族聚酰胺 b) 选自如下聚酰胺，其重复单元衍生自至少一种芳香族二羧酸，根据需要衍生自一种或多种脂肪族二羧酸，以及来自一种或多种脂肪族和 / 或环脂族二胺。

5. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，所述部分芳香族聚酰胺 b) 选自如下聚酰胺，其重复单元衍生自至少一种脂肪族二羧酸，根据需要衍生自一种或多种芳香族二羧酸，和对苯二甲胺和 / 或间苯二甲胺。

6. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，所述部分芳香族聚酰胺 b) 选自

如下聚酰胺，其重复单元衍生自对苯二酸和 / 或间苯二酸，根据需要衍生自己二酸，以及六亚甲基二胺。

7. 根据权利要求 1 的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，式 (1) 的次膦酸盐和 / 或式 (2) 的二次膦酸盐和 / 或其聚合物用作阻燃剂 c)，其中 M 表示钙或铝的离子。

8. 根据权利要求 1 到 7 任一项的阻燃聚酰胺模塑料，其特征在于，所述添加剂选自稳定剂、加工助剂、抗滴剂、着色剂和 / 或颜料。

9. 根据前述权利要求中任一项的阻燃模塑料的用途，用于生产模制品。

10. 根据权利要求 9 的阻燃模塑料的用途，用于生产在试样厚度最大为 0.8mm 时满足根据 UL94 的 V0 阻燃级别的要求的模制品。

阻燃聚酰胺模塑材料及其用途

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 10 月 6 日，申请号为“200480029294.5”，发明名称为“阻燃聚酰胺模塑材料及其用途”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及基于脂肪族和部分芳香族聚酰胺混合物的无卤阻燃模塑料，其含有次膦酸盐作为阻燃剂。此外，本发明涉及根据本发明的聚酰胺模塑料用于生产模制品、尤其是电气和电子工业用组件的用途。

背景技术

[0003] 基于脂肪族聚酰胺的模塑料由于其出色的性能特征而在多个应用领域中用于生产模制品。对于电气和电子工业用组件来说尤其需要具有阻燃性能的聚酰胺模塑料，以确保充分防火。

[0004] 聚酰胺通常通过加入卤素化合物而提供阻燃处理。含卤素的聚酰胺模塑料由于在焚烧处理过程中释放含卤素物质，因此除了其它缺点之外其在毒理学上也是成问题的。为此，已经开发了一些用于聚酰胺的无卤阻燃体系。

[0005] DE 1931 387 描述将红磷加入到聚酰胺中。这种模塑料具有固有的暗色，这限制了用于着色的可能性。此外，在生产和加工含有红磷作为阻燃剂的聚酰胺模塑料的过程中，由于形成有毒的膦而需要相当多的安全防护。

[0006] 由 DE 19525873 已知无机阻燃剂例如氢氧化镁的用途。为得到足够的阻燃性需要高填充量，这导致模塑料具有下降的强度和高脆性。

[0007] 在 EP 0614 933 中尤其描述了含氮阻燃剂例如氰尿酸三聚氰胺。在聚酰胺中，尤其是在玻璃纤维增强配方中，其效果有限。

[0008] 对于玻璃纤维增强聚酰胺模塑料，在 EP 0782599 中尤其提出含磷 / 氮阻燃体系，例如三聚氰胺多磷酸盐。对于根据 UL94 的 V0 阻燃级别，需要至少 25 重量％的填充量，这使得模塑料的断裂伸长率低而不足以适用于各种应用。

[0009] 磷化合物被提出作为另一组无卤阻燃剂。因而，EP 0792912 描述了膦酸和二膦酸的钙和铝盐作为阻燃剂用于聚酰胺的用途。提及聚酰胺 6 和聚酰胺 66 是特别适用的聚酰胺。由此生产的具有 30 重量％填充量的模塑料在试样厚 1.2mm 时达到根据 UL94 的的 V0 阻燃级别。在 EP 1024167A1 中也证明了这些膦酸盐的较高用量的必要性。从 EP 1024167 的表 1 中可推导出对于玻璃纤维增强聚酰胺 6 需要远大于 20 重量％、对于玻璃纤维增强聚酰胺 66 需要 30 重量％以上的膦酸铝，以达到 UL94 的 V0 级别。这种高填充量对于机械性能具有不利影响。如果模塑料由于低断裂伸长率而呈脆性，这会导致一些问题，例如在具有咬合连接的组件的情况下在电气工业中常产生的问题。所述组件通常在通过注射成型生产的短时间内被组装，即没有调湿，其中如果这些咬合连接由于材料脆性而断裂，则发生明显破坏。为了防止出现这种情况，对于这些应用，要求模塑料在新的模塑状态下具有至少 2％的断裂伸长率。

发明内容

[0010] 由此出发，本发明的目的是提供一种新型聚酰胺模塑料，相对于现有技术、特别是相对于 EP 1024167 的聚酰胺模塑料，其机械性能尤其是断裂伸长率得到显著改善。所述聚酰胺化合物还应该在试样厚度最大为 0.8mm 时满足根据 UL94 的 V0 阻燃级别的要求。

[0011] 上述目的通过本专利权利要求 1 的特征来实现。

[0012] 令人惊奇的是，目前发现权利要求 1 所限定的模塑料使得可以生产具有改善的机械性能、尤其是在新模塑状态下断裂伸长率至少为 2％的模制品。根据本发明的模塑料与现有技术的区别还在于可使用显著低填充量的次膦酸盐作为阻燃剂，而且仍然达到根据 UL94 的 V0 阻燃级别。根据本发明，在本发明的基于脂肪族聚酰胺的模塑料的情况下，通过将一部分脂肪族聚酰胺替换为部分芳香族聚酰胺而明显达到上述效果。

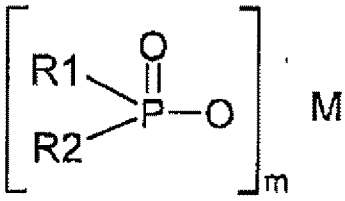
[0013] 因此，本发明的主题是阻燃聚酰胺模塑料，包含：

[0014] a)20-80 重量％的一种或多种脂肪族聚酰胺；

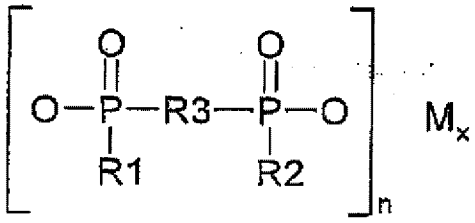
[0015] b)1-40 重量％的一种或多种部分芳香族聚酰胺；

[0016] c)1-30 重量％的阻燃剂，所述阻燃剂包含式 (1) 的次膦酸盐和 / 或式 (2) 的二次膦酸盐和 / 或其聚合物；

[0017]



(1)



(2)

[0018] 其中，

[0019] R^1、R^2 相同或不同，并且是指 C_1-C_6 的线型或支链烷基和 / 或芳基；

[0020] R^3 指 C_1-C_{10} 的线型或支链亚烷基、C_6-C_{10} 亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基；

[0021] M 指来自元素周期表第二或第三主族或副族的金属离子；

[0022] m 指 2 或 3；

[0023] n 指 1 或 3；

[0024] x 指 1 或 2；

[0025] d)5-60 重量％的纤维状或颗粒状填料或其混合物；

[0026] e)0.05-10 重量％的常用添加剂，包括稳定剂、加工助剂、抗滴剂、着色剂、颜料等。

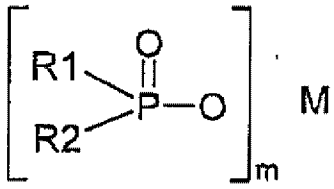
[0027] 均聚酰胺和共聚酰胺可用作根据本发明的脂肪族聚酰胺 (a)，其重复单元来自脂肪族胺和脂肪族二羧酸或来自氨基羧酸，这些氨基羧酸也可以其内酰胺形式使用。典型实

例有聚酰胺 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 66、聚酰胺 66/6、聚酰胺 46。

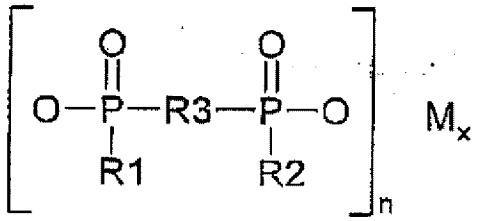
[0028] 均聚酰胺或者共聚酰胺可用作根据本发明的部分芳香族聚酰胺 (b)，其重复单元来自二羧酸和二胺以及来自氨基羧酸或分别来自相应的内酰胺。合适的二羧酸是芳香族和脂肪族二羧酸，例如对苯二酸、间苯二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十四双酸和 1,4- 环己烷二羧酸。合适的二胺是脂肪族和环脂族二胺，例如六亚甲基二胺、壬二胺、癸二胺、十二甲撑二胺、2- 甲基戊二胺、1,4- 环己二胺、二 (4- 二氨基环己基)- 甲烷、二 (3- 甲基 -4- 氨基环己基)- 甲烷以及具有芳香基团的二胺，如间苯二甲胺和对苯二甲胺。合适的氨基羧酸是氨基己酸、氨基十一酸和氨基月桂酸。典型实例是聚酰胺 6I、聚酰胺 6T/6I、聚酰胺 6T/6、聚酰胺 6T/66、聚酰胺 6T/6I/66、聚酰胺 9T、聚酰胺 10T、聚酰胺 12T、聚酰胺 6T/12、聚酰胺 MXD6。

[0029] 至于根据本发明的阻燃剂 (c)，涉及式 (1) 的次膦酸盐和 / 或式 (2) 的二次膦酸盐，

[0030]



(1)



(2)

[0031] 其中，

[0032] R^1、R^2 相同或不同，并且是指 C_1-C_6 的线型或支链烷基和 / 或芳基；

[0033] R^3 指 C_1-C_{10} 的线型或支链亚烷基、C_6-C_{10} 亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基；

[0034] M 指来自元素周期表第二或第三主族或副族的金属离子；

[0035] m 指 2 或 3；

[0036] n 指 1 或 3；

[0037] x 指 1 或 2；

[0038] 和 / 或其聚合物。

[0039] 用于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、甲烷 - 二 (甲基次膦酸)、乙烷 -1,2- 二 (甲基次膦酸)、己烷 -1,6- 二 (甲基次膦酸)、苯 -1,4- 二 (甲基次膦酸)、甲基苯基次膦酸、二苯基次膦酸。

[0040] 根据本发明的次膦酸盐可以根据已知方法生产，例如 EP 0699708 中所述。由此在含有根据反应条件基本为单体也可以是聚合物的金属碳酸盐、金属氢氧化物或金属氧化物的水溶液中转化次膦酸，生产次膦酸盐。

[0041] 根据式 (1) 和 (2) 的次膦酸盐可含有来自周期表的第二或第三主族或副族的金属

离子，优选次膦酸的钙盐和铝盐。这些次膦酸盐也可以其混合物形式使用。优选以粉末形式应用，以便在引入到聚合物中的过程中实现良好的分散。

[0042] 根据本发明的模塑料含有 1-30 重量%、优选 1-18 重量%、更优选 2-25 重量%、尤其优选 8-20 重量%的作为组分 (c) 的式 (1) 的次膦酸盐和 / 或式 (2) 的二次膦酸盐和 / 或其聚合物。

[0043] 至于组分 (d)，根据本发明的模塑料可含有 5-60 重量%的纤维状或颗粒状填料或其混合物。可作为纤维状填料、纤维状增强物质的实例提及的例如玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、钛酸钾晶须，优选玻璃纤维。在所述模塑料中引入玻璃纤维可采用无端线束（粗纱）形式或短切形式（短玻璃纤维）来实现。为了改善与聚酰胺的相容性，所用的玻璃纤维可提供有修饰剂和胶粘剂。常用玻璃纤维的直径为 6-20μm。

[0044] 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。

[0045] 作为组分 (e) 的常用添加剂例如绝热材料、抗氧化剂、光稳定剂、润滑剂、脱模剂、成核剂、颜料、着色剂、抗滴剂。

[0046] 根据本发明的阻燃聚酰胺模塑料可根据本身已知的方法生产。为此，将各组分在混合装置例如双螺杆挤出机中均化。通常的方法包括通过分立的定量配料装置将组分 a)-e) 单独或预先混合而引入混合装置中。根据部分芳香族聚酰胺的熔点，在 200-350℃的温度下进行聚合物熔体的均化过程。所述熔体一般拉伸为线束、冷却并造粒。

[0047] 根据本发明的模塑料适合用于根据注射成型方法生产模制品。

[0048] 实施例中使用下列起始材料来生产根据本发明的模塑料：

[0049] 组分 a)

[0050] 聚酰胺 a1)：聚酰胺 6，相对粘度 (H_2SO_4 中 1%) = 2.7

[0051] 聚酰胺 a2)：聚酰胺 66，相对粘度 (H_2SO_4 中 1%) = 2.67

[0052] 组分 b)

[0053] 聚酰胺 b1：聚酰胺 6I/6T，间苯二酸与对苯二酸之比为 67 ： 33，相对粘度（间甲酚中 0.5%）= 1.72

[0054] 聚酰胺 b2：聚酰胺 6T/66，对苯二酸与己二酸的摩尔比为 55 ： 45，相对粘度（间甲酚中 0.5%）= 1.69

[0055] 聚酰胺 b3：聚酰胺 6T/6I，对苯二酸与间苯二酸之比为 70 ： 30，相对粘度（间甲酚中 0.5%）= 1.135

[0056] 聚酰胺 b4：聚酰胺 MXD6，相对粘度（间甲酚中 0.5%）= 1.85

[0057] 组分 c)

[0058] 二乙基次膦酸铝

[0059] 甲基丙基次膦酸钙

[0060] 组分 d)

[0061] 聚酰胺用标准玻璃纤维，纤维长度 4.5mm，直径 10μm

[0062] 组分 e)

[0063] Irganox 1098(Ciba Specialities)

[0064] 硬脂酸钙

具体实施方式

[0065] 实施例

[0066] 利用来自 Werner & Pfleiderer 的 ZSK30 双螺杆挤出机将起始材料混合成相应的模塑料，起始材料的量示于表 1 中并分别以重量%表示。组分 a)、b) 和 e) 预先混合，并因此将类似的组分 c) 通过进料平衡量表输送至挤出机的进料区。玻璃纤维通过侧进料器供应，各组分的均化在 260-310℃的温度下实施。

[0067] 所述模塑料作为线束排出，在水浴中冷却并随后造粒。将颗粒干燥至含水量低于 0.08%并在注射成型机上加工成试样。随即进行以下测试：

[0068] 根据 UL-94 对正常调湿之后的厚度为 0.4、0.8 或 1.6mm 的试样的阻燃性测试

[0069] 根据 ISO527 的弹性模量，刚成型

[0070] 根据 ISO527 的断裂伸长，刚成型

[0071] 根据 ISO527 的破坏应力，刚成型

[0072] 根据 ISO179/1eU 的 23℃下的冲击强度，刚成型。

[0073] 表 1

[0074]

		对比实施例1	实施例1	实施例2
组成 重量%				
聚酰胺 a1				
聚酰胺 a2		39.4	43.0	47.4
聚酰胺 b1			14.4	
聚酰胺 b2				
聚酰胺 b3				8
聚酰胺 b4				
二乙基次膦酸铝		30	12	14
甲基丙基次膦酸钙				
玻璃纤维		30	30	30
Irganox 1098		0.25	0.25	0.25
硬脂酸钙		0.35	0.35	0.35
测试				
阻燃性测试 UL-94	级别			
0.4 mm			V-0	
0.8 mm		n.k.	V-0	V-0
1.6 mm		V-2		V-0
弹性模量	MPa	10600	10900	10600
破坏应力	MPa	130	147	135
断裂伸长率	%	1.7	3.1	2.3
冲击强度	kJ/m²	49	52	48

[0075] 表 2

[0076]

		对比实施例2	实施例3	实施例4
组成 重量%				
聚酰胺a1		39.4	40.0	18.7
聚酰胺a2				18.7
聚酰胺b1				
聚酰胺b2			10	
聚酰胺b3				
聚酰胺b4				12
二乙基次膦酸铝				
甲基丙基次膦酸钙		25	14	15
玻璃纤维		35	35	35
Irganox 1098		0.25	0.25	0.25
硬脂酸钙		0.35	0.35	0.35
测试				
阻燃性测试 UL-94	级别			
0.4 mm			V-0	
0.8 mm		n.k.	V-0	V-0
1.6 mm		V-1		V-0
弹性模量	MPa	11000	10900	10500
破坏应力	MPa	140	152	145
断裂伸长率	%	1.8	2.9	2.8
冲击强度	kJ/m²	50	52	58