

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/3492

C08L 77/06 C08L 77/02

C08L 77/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814146.1

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150260C

[22] 申请日 1999.12.7 [21] 申请号 99814146.1

[30] 优先权

[32] 1998.12.10 [33] US [31] 60/111691

[86] 国际申请 PCT/US1999/028934 1999.12.7

[87] 国际公布 WO00/034374 英 2000.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.6

[71] 专利权人 索罗蒂亚公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 B·A·莱塞克 R·F·邓恩

J·C·科斯塔克斯

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 非卤化聚酰胺组合物

[57] 摘要

一种聚酰胺组合物，包括(a)至少一种除了尼龙2,2的聚酰胺，或含有至少两种非尼龙2,2的聚酰胺重复单元的共聚物，(b)蜜胺氰尿酸酯，和(c)一定量的成核剂足够导致聚酰胺(a)的成核。该组合物有好的阻燃性能和模塑加工中相对短的凝固时间

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

1.一种聚酰胺组合物，其包括(a)至少一种非尼龙2,2的聚酰胺，或含有至少两种非尼龙2,2的聚酰胺重复单元的共聚物，所述聚酰胺或共聚物的相对粘度为40到55，(b) 蜜胺氰尿酸酯，和(c) 导致聚酰胺(a)成核的有效量的成核剂，其中所述组合物能达到V0阻燃性级别。

2.根据权利要求1的组合物，成核剂是尼龙2,2。

3.根据权利要求2的组合物，其中尼龙2,2的量为0.001重量%~0.1重量%。

4.根据权利要求3的组合物，其中尼龙2,2量为0.01重量%~0.05重量%。

5.根据权利要求1的组合物，其中聚酰胺(a)为尼龙6,6。

6.根据权利要求1的组合物，其中(a)的共聚物为尼龙6,6和尼龙6的共聚物。

7.根据权利要求1的组合物，进一步包括一种或多种填料、增强剂、稳定剂、染料、其它阻燃剂、脱模剂、增塑剂、颜料、紫外光吸收剂、抗静电剂、或润滑剂。

8.一种聚酰胺组合物，其包括(a)尼龙6,6和尼龙6的共聚物，所述共聚物的相对粘度为40到55，(b) 蜜胺氰尿酸酯，和(c) 导致所述共聚物成核的有效量的尼龙2,2，其中所述聚酰胺组合物能达到V0阻燃性级别。

9.根据权利要求8的组合物，其中共聚物为组合物重量的75~95%，蜜胺氰尿酸酯为组合物重量的1~15%，和尼龙2,2为组合物重量的0.001~0.1%。

10.根据权利要求9的组合物，其中共聚物为组合物重量的85~95%，蜜胺氰尿酸酯为组合物重量的5~10%，和尼龙2,2为组合物重量的0.01~0.05%。

11.根据权利要求10的组合物，组合物进一步包括一种或多种填料、增强剂、稳定剂、染料、其它阻燃剂、脱模剂、增塑剂、颜料、紫外光吸收剂、抗静电剂、或润滑剂。

12.一种制备聚酰胺组合物的方法，该组合物能达到V0阻燃性级别，该方法包括冷却以下组分的混合物：(a) 熔融的非尼龙2,2的聚酰胺，所述聚酰胺的相对粘度为40到50，(b) 蜜胺氰尿酸酯，和(c) 导致聚酰胺成核

和形成能达到V0阻燃性级别的组合物的有效量的成核剂。

13.根据权利要求12的方法，其中成核剂为尼龙2,2。

14.根据权利要求13的方法，其中尼龙2,2的量为0.001重量%~0.1重量%。

15.根据权利要求13的方法，其中尼龙2,2的量为0.01重量%~0.05重量%。

16.根据权利要求12的方法，其中聚酰胺为尼龙6,6和尼龙6的共聚物。

17.根据权利要求16的方法，其中成核剂为尼龙2,2。

18.根据权利要求17的方法，其中共聚物为组合物重量的75~95%，蜜胺氰尿酸酯为组合物重量的1~15%，和尼龙2,2为组合物重量的0.001~0.1%。

19.根据权利要求18的方法，其中共聚物为组合物重量的85~95%，蜜胺氰尿酸酯为组合物重量的5~10%，和尼龙2,2为组合物重量的0.01~0.05%。

20. 根据权利要求19的方法，其中在聚酰胺冷却时，还存在一种或多种填料、增强剂、稳定剂、染料、其它阻燃剂、脱模剂、增塑剂、颜料、紫外光吸收剂、抗静电剂、或润滑剂。

非卤化聚酰胺组合物

发明背景

5 本发明涉及一种非卤化聚酰胺组合物，特别是具有阻燃性能的组合物。

聚酰胺，例如尼龙，有各种的商业用途。一个重要的用途是作为用于模塑制品的树脂。对于模塑聚酰胺制品，阻燃性能经常是重要的。过去用于在聚酰胺组合物中获得阻燃性能的方法表现出各种问题或缺点。

加入卤素化合物能提供阻燃性，但是卤素化合物不能用于提供最有利于环境的系统。例如，一个问题是因卤素的腐蚀性，要缩短模具寿命。非卤化阻燃
10 (NHFR) 尼龙组合物能通过加入蜜胺氰尿酸酯制得。NHFR尼龙制品用高韧性的共聚物基树脂制备，但是这一共聚物导致组合物在模塑加工中有较长的凝固或固化时间。为了增加生产量并且因此减少生产成本，模塑加工中希望短的凝固时间。降低基础共聚物树脂的相对粘度(RV)会减少凝固时间，但也减弱
15 阻燃性(例如，由Underwrites' Laboratories UL-V0 Vertical Flame Test测定)。

存在对既有好的阻燃性能和模塑加工中相对短的凝固时间，还有其它所希望的性能，例如韧性，的改性聚酰胺组合物的需要。

发明简介

本发明的一方面涉及一种聚酰胺组合物，其包括(a)至少一种除了尼龙2,2
20 的聚酰胺，或含有至少两种非尼龙2,2的聚酰胺重复单元的共聚物，(b)蜜胺氰尿酸酯，和(c)导致聚酰胺(a)成核的有效量的成核剂。

在优选实施方案中，成核剂为尼龙2,2。优选尼龙2,2的量为约0.001重量%~约0.1重量%，更优选量为约0.01重量%~约0.05重量%。

聚酰胺(a)可以为，例如尼龙6,6。作为另一个例子它可为尼龙6,6和尼龙
25 6的共聚物。优选聚酰胺有约40~约50的相对粘度(RV)。特别优选RV在约44~50的范围。

组合物可以进一步包括一种或多种填料、增强剂、稳定剂、染料、其它阻燃剂、脱模剂、增塑剂、颜料、紫外光吸收剂、抗静电剂或润滑剂。

优选共聚物为组合物重量的约75~95%，蜜胺氰尿酸酯为组合物重量的约
30 1~15%，和成核剂(例如，尼龙2,2)为组合物重量的约0.001~0.1%。一个特

别优选的实例中，共聚物为组合物重量的约85~95%，蜜胺氰尿酸酯为组合物重量的约5~10%，和尼龙2,2为组合物重量的约0.01~0.05%。

本发明的另一方面是一种生产成核聚酰胺的方法。该方法包括在(a)蜜胺氰尿酸酯和(b)导致聚酰胺成核的有效量的成核剂存在下，冷却熔融的非
5 尼龙2,2的聚酰胺。在该方法的各种实施方案中，对应于组合物的反应物和配比可以为如上所述的。

本发明的组合物显示出商业希望的阻燃性、韧性和流动性，同时还具有模塑操作中相对短的凝固时间和因此降低的模塑周期。特别是，保持模塑操作中相对短的凝固时间的同时，本发明的组合物符合Underwrites' Laboratories UL-
10 V0 阻燃性试验。模塑周期的改进提高生产产出量和减少单位成本。

具体实施方案的描述

本发明的组合物包括一种或多种聚酰胺，它们是通过胺基羧酸或二胺和二羧酸混合物的缩聚得到的缩合聚合物，包括通过不同聚酰胺形成成份的缩聚得到的共聚酰胺共聚体。合适的聚酰胺包括尼龙6和尼龙6,6。其它合适的聚酰胺
15 是含有至少两种聚酰胺重复单元的共聚物，或两种或多种聚酰胺的共混物或合金。合适的共聚物包括尼龙6,6和尼龙6、尼龙6IA、尼龙6TA等等的共聚物。

本发明的组合物也包括蜜胺氰尿酸酯。US专利4,180,496、4,298,518、4,317,766、4,321,189、4,363,890、4,789,698和5,135,974已教导各种加入这种化合物到聚合物的组合物中的方法，各专利这里作为参考引入。通常，对于最后的组
20 合物的蜜胺氰尿酸酯，可通过加热前直接将该化合物与聚酰胺和其它组份一起加入提供，或可加入前体化合物，该化合物在升温加工期间就地反应生成蜜胺氰尿酸酯。

本发明的组合物还包括成核剂，优选均相成核剂。目前优选的成核剂是尼龙2,2。其它合适的均相成核剂包括例如尼龙4,6和由苯代次膦酸和硬脂酸铝反
25 应形成的化合物。此外其它合适的成核剂包括非均相成核剂例如二氧化钛和氟化钙。

成核剂(例如，尼龙2,2)和蜜胺氰尿酸酯或其前体化合物，可以在缩聚步骤之前、之间 或之后加入到聚酰胺中。例如尼龙2,2和蜜胺氰尿酸酯可以加入到熔融的聚酰胺中。此外，它们可以和固态聚酰胺混合，然后熔融该混合物。
30 作为另一种选择，一定形状的固态聚酰胺，例如块状、球状或碎片状，可以被

其它组份涂布或与其它组份一起研磨，然后熔融。

本发明的组合物可以进一步包括一种或多种聚合物添加剂，例如填料、增强剂、稳定剂、染料、其它阻燃剂、脱模剂、增塑剂、颜料、紫外光吸收剂、抗静电剂、和润滑剂。

- 5 本发明的组合物可以用公知的装置和方法模塑成各种形状的制品。本发明特别用于要求高阻燃性的工程热塑性材料。

本发明的可膜塑加工、阻燃性尼龙组合物的一个具体的例子是组合物包括尼龙6 / 尼龙6,6共聚物（约91重量%），蜜胺氰尿酸酯（约7%），和尼龙2,2（约0.02%），加上非必要的如上所述的一种或多种其它聚合物添加剂。共聚物
10 可以包括，例如，约89重量%尼龙6,6和约11%尼龙6，加上约0.05%乙酸。

这里所有公开和要求保护的组合物和方法，都是依据本发明内容，在不进行过分的实验下实现和实施的。尽管本发明的组合物和方法已通过优选的实施方案进行了描述，但本领域熟练技术人员显而易见的是，在不离开本发明的概念、精神和范围下，可对组合物和方法以及方法的步骤或步骤顺序进行各种变
15 化。更具体地，在获得相同或相近的效果下，可用化学上相关的一些试剂取代这里所述的试剂是显而易见的。本领域熟练技术人员显而易见的所有这些类似取代和变化，都认为在所附权利要求定义的本发明精神、范围和概念内。