



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 102585490 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201110437845.3

(22)申请日 2011.12.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102585490 A

(43)申请公布日 2012.07.18

(30)优先权数据

10196724.8 2010.12.23 EP

(73)专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72)发明人 约亨·恩特尔 马库斯·舍费尔

马蒂亚斯·比恩米勒

托尔斯滕·布雷德曼

罗伯特·许贝特斯·范穆勒科姆

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 张英 吴胜周

(51)Int.Cl.

C08L 77/00(2006.01)

C08L 77/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 3/40(2006.01)

C08K 5/3492(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

D01F 6/90(2006.01)

(56)对比文件

CN 1599775 A,2005.03.23,

CN 1659234 A,2005.08.24,

US 2006/0293427 A1,2006.12.28,

US 2004/0235987 A1,2004.11.25,

审查员 严艳

权利要求书5页 说明书15页

(54)发明名称

用磨砂玻璃填充的阻燃聚酰胺组合物

(57)摘要

本发明涉及基于热塑性聚酰胺的阻燃组合物,其包含具有特定粒径分布、几何形状和尺寸的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,还涉及本发明组合物的生产以及用于生产任意类型的产品优选纤维、箔片和模制品的用途。该组合物包含:A)按重量计为5至95%,优选按重量计为20至90%,特别优选按重量计为30至80%的热塑性塑料,C)按重量计为5至80%,优选按重量计为10至60%,特别优选按重量计为15至50%的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,所述磨砂玻璃的d90为10至300 μm,优选为20至150 μm,特别优选为35至80 μm。

1. 组合物,其特征在于,它们包含
 - A) 按重量计为5至95%的热塑性聚酰胺,
 - B) 按重量计为0.01至40%的氰尿酸三聚氰胺,以及
 - C) 按重量计为5至80%的d₉₀为10至200 μ m的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,用作组分C)的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃为非圆柱形颗粒形状,其中直径:厚度比小于5并且不表现出以下几何形状:其是纤维状玻璃的典型形状并且其涉及长度:直径比(L/D比)大于5的圆柱形或椭圆形截面,所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的d₁₀为0.6至10 μ m并且所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的d₅₀为3至50 μ m。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,组分C) 还用C') 至少一种氨烷基三烷氧基硅烷进行尺寸化,基于所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,以按重量计为0.01%至1.5%的量。
3. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,它们还包含D) 按重量计为0.01至60%的至少一种含卤素阻燃剂或至少一种不同于组分B) 的无卤素阻燃剂。
4. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,它们包含E) 按重量计为0.01至50%的至少一种弹性体改性剂。
5. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,它们包含F) 按重量计为0.01至5%的至少一种润滑剂和/或脱模剂。
6. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,它们包含G) 按重量计为0.01至50%的至少一种不同于组分C) 的填料。
7. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,它们包含H) 按重量计为0.01至20%的至少一种另外的添加剂。
8. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,除了聚酰胺组分A) 之外,它们包含至少一种另外的热塑性聚合物。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其特征在于,所述至少一种另外的热塑性聚合物是至少一种其他的聚酰胺。
10. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,用作组分C) 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃为非圆柱形颗粒形状,其中直径:厚度比小于3。
11. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,用作组分C) 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃为非圆柱形颗粒形状,其中直径:厚度小于2。
12. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,用作组分C) 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃不表现出由于任何可能的气体包含导致的密度降低。
13. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,组分C) 是基于钠钙玻璃或E玻璃的。
14. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,组分C) 是基于E玻璃的。
15. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,组分C) 使用以下类型的玻璃,其中基于所述玻璃的所有组分,K₂O的含量按重量计为小于或等于2%。
16. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,组分A) 使用PA 6或PA 66。
17. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,使用了具有一定比例的聚乙烯、聚丙烯、ABS的聚酰胺的热塑性塑料的掺混物。

18. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,通过添加弹性体改善所述聚酰胺的性能。

19. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,所述聚酰胺是半晶聚酰胺,其可以通过从二胺和二羧酸和/或具有至少5元环的内酰胺或对应氨基酸开始进行生产。

20. 根据权利要求19所述的组合物,其特征在于,起始材料是脂族和/或芳族二羧酸,脂族和/或芳族二胺。

21. 根据权利要求20所述的组合物,其特征在于,所述脂族和/或芳族二羧酸是己二酸、2,2,4-和2,4,4-三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、间苯二酸、对苯二甲酸,所述脂族和/或芳族二胺是四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,9-壬二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、同质异构的二氨基二环己基甲烷类、二氨基二环己基丙烷类、二氨基甲基环己烷、苯二胺类、亚二甲苯基二胺类、氨基羧酸类以及各自对应的内酰胺类。

22. 根据权利要求21所述的组合物,其特征在于,所述氨基羧酸类是氨基己酸。

23. 根据权利要求20所述的组合物,其特征在于,使用己内酰胺。

24. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,所述氰尿酸三聚氰胺由平均粒径为0.1 μm 至100 μm 的颗粒构成。

25. 根据权利要求23所述的组合物,其特征在于,所述氰尿酸三聚氰胺是用已知的组合物表面处理的或涂覆的或尺寸化的。

26. 根据权利要求25所述的组合物,其特征在于,所述表面处理或涂覆是以单体、低聚物和/或聚合物形式施加于所述氰尿酸三聚氰胺的有机化合物完成的。

27. 根据权利要求26所述的组合物,其特征在于,使用含硅化合物。

28. 根据权利要求24所述的组合物,其特征在于,使用有机功能性硅烷或有机硅氧烷。

29. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,使用其中 d_{10} 为0.8至6 μm 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃。

30. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,使用其中 d_{10} 为1.0至5 μm 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃。

31. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,使用其中 d_{50} 为5至40 μm 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃。

32. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,使用其中 d_{50} 为7至30 μm 的所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃。

33. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的形状为非圆柱形和颗粒状,并且其长度:厚度比为小于5。

34. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的形状为非圆柱形和颗粒状,并且其长度:厚度比为小于3。

35. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的形状为非圆柱形和颗粒状,并且其长度:厚度比为小于2。

36. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,要使用的所述非纤维状且不发泡磨砂玻璃是通过在磨粉机研磨玻璃而获得。

37. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在于,要使用的所述非纤维状且

不发泡磨砂玻璃是通过在球磨机研磨玻璃而获得。

38. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在於,具有后续的过滤或筛分。

39. 根据权利要求36所述的组合物,其特征在於,使用了钠钙玻璃、浮法玻璃、石英玻璃、铅晶质玻璃、硼硅酸盐玻璃和E玻璃。

40. 根据权利要求36所述的组合物,其特征在於,使用了E玻璃。

41. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在於,所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃已提供有基于氨烷基三烷氧基硅烷的表面改性。

42. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其特征在於,所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃已提供有基于硅烷或基于硅氧烷的另外的表面改性。

43. 根据权利要求42所述的组合物,其特征在於,所述基于硅烷或基于硅氧烷的另外的表面改性利用缩水甘油基-、羧基-、烯基-、丙烯酰氧烷基-和/或甲基丙烯酰氧烷基-官能化的三烷氧基硅烷,或利用它们的含水水解产物,或它们的组合。

44. 根据权利要求41所述的组合物,其特征在於,使用氨烷基三烷氧基硅烷。

45. 根据权利要求41所述的组合物,其特征在於,使用氨丙基三甲氧基硅烷、氨丁基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、氨丁基三乙氧基硅烷,或它们的含水水解产物。

46. 根据权利要求44所述的组合物,其特征在於,使用氨丙基三甲氧基硅烷。

47. 根据权利要求44所述的组合物,其特征在於,基于所述非纤维状且不发泡的磨砂玻璃C),用于表面涂覆的组分C')的所述氨烷基三烷氧基硅烷的量为按重量计0.01%至按重量计1.5%。

48. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在於,作为组分D)的阻燃剂是选自单-或低聚磷酸酯和膦酸酯、磷酸胺、膦酸盐、次膦酸盐的含磷阻燃剂。

49. 根据权利要求48所述的组合物,其特征在於,使用二烷基次膦酸金属盐、亚膦酸盐或酯、次膦酸盐或酯、氧化膦和磷腈。

50. 根据权利要求49所述的组合物,其特征在於,使用三[二烷基次膦酸]铝和双[二烷基次膦酸]锌。

51. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在於,使用含氮阻燃剂。

52. 根据权利要求51所述的组合物,其特征在於,所述含氮阻燃剂是草酸三聚氰胺、单磷酸三聚氰胺、二磷酸三聚氰胺、以及二焦磷酸三聚氰胺,三聚氰胺与缩合磷酸的反应产物以及三聚氰胺与磷酸的反应产物或与缩合磷酸的缩合物的反应产物。

53. 根据权利要求51所述的组合物,其特征在於,所述含氮阻燃剂是聚磷酸三聚氰胺,以及三聚氰胺和聚磷酸与碱性铝化合物、与碱性镁化合物和/或与碱性锌化合物的反应产物,以及氰尿酸三聚氰胺和新戊二醇硼酸胺。

54. 根据权利要求51所述的组合物,其特征在於,使用无机含氮化合物。

55. 根据权利要求51所述的组合物,其特征在於,使用铵盐。

56. 根据权利要求51所述的组合物,其特征在於,使用聚磷酸铵。

57. 根据权利要求51所述的组合物,其特征在於,将组分B) 氰尿酸三聚氰胺与聚磷酸三聚氰胺结合使用。

58. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在於,使用含卤素阻燃剂。

59. 根据权利要求58所述的组合物,其特征在於,所述含卤素阻燃剂是乙烯-1,2-二四

溴酞酰亚胺,环氧化四溴双酚A树脂,四溴双酚A低聚碳酸酯,四氯双酚A低聚碳酸酯,五溴聚丙烯酸酯,溴化聚苯乙烯和双(五溴苯基)乙烷。

60. 根据权利要求4所述的组合物,其特征在于,使用以下中的一种或多种接枝聚合物作为组分E):

E.1按重量计为5至95%的至少一种乙烯基单体

E.2按重量计为95至5%一种或多种玻璃转化温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基体。

61. 根据权利要求60所述的组合物,其特征在于:

E.1按重量计为30至90%的至少一种乙烯基单体。

62. 根据权利要求60所述的组合物,其特征在于:

E.2按重量计为70至10%一种或多种玻璃转化温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基体。

63. 根据权利要求60所述的组合物,其特征在于,接枝基体的玻璃转化温度 $<0^{\circ}\text{C}$ 。

64. 根据权利要求60所述的组合物,其特征在于,接枝基体的玻璃转化温度 $<-20^{\circ}\text{C}$ 。

65. 根据权利要求60所述的组合物,其特征在于,所述接枝基体E.2的中值粒径 d_{50} 值为从 $0.05\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

66. 根据权利要求60所述的组合物,其特征在于,所述单体E.1为以下的混合物:

E.1.1按重量计从50%至99%的乙烯基芳香族化合物和/或环取代的乙烯基芳香族化合物,以及

E.1.2按重量计从1%至50%的乙烯基腈,和/或 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_8)$ -烷基(甲基)丙烯酸酯,和/或不饱和羧酸的衍生物。

67. 根据权利要求66所述的组合物,其特征在于,所述乙烯基芳香族化合物和/或环取代的乙烯基芳香族化合物是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯,和/或 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_8)$ -烷基甲基丙烯酸酯;所述乙烯基腈是丙烯腈和甲基丙烯腈,所述 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_8)$ -烷基(甲基)丙烯酸酯是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸叔丁基酯,所述不饱和羧酸的衍生物是酸酐和酰亚胺。

68. 根据权利要求67所述的组合物,其特征在于,所述 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_8)$ -烷基甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯;所述酸酐和酰亚胺是马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺。

69. 根据权利要求66所述的组合物,其特征在于,所述单体E.1选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,并且单体E.1.2选自单体丙烯腈、马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

70. 根据权利要求69所述的组合物,其特征在于,所述单体E.1.1苯乙烯并且E.1.2是丙烯腈。

71. 根据权利要求5所述的组合物,其特征在于,组分F)是长链脂肪酸,它们的盐,以及它们的酰胺衍生物或酯衍生物。

72. 根据权利要求71所述的组合物,其特征在于,所述长链脂肪酸是硬脂酸或辣木子油酸,长链脂肪酸的盐是硬脂酸Ca或硬脂酸Zn,长链脂肪酸的酰胺衍生物或酯衍生物是亚乙基二硬脂酰基酰胺、褐煤蜡,以及低分子量聚乙烯蜡和低分子量聚丙烯蜡。

73. 根据权利要求6所述的组合物,其特征在于,作为组分G)填料和/或强化材料,使用基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、纳米级矿物的,基于碳纤维和/或玻璃纤维的蒙脱石或纳米-勃姆石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡、玻璃珠和/或

纤维填料和/或强化材料。

74. 根据权利要求73所述的组合物,其特征在于,使用基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡和/或玻璃纤维的矿物颗粒填料。

75. 通过注塑或挤出而由根据权利要求1至74中任一项所述的组合物获得的产品。

76. 根据权利要求75所述的产品,其是纤维、箔片或模制品。

77. 根据权利要求75所述的产品在机动车工业、电气工业、电子工业、电信工业、或计算机工业,或者在运动、医药、家庭、建筑工业或娱乐业中的用途。

用磨砂玻璃填充的阻燃聚酰胺组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及基于热塑性聚酰胺的阻燃组合物,其包含具有特定粒径分布、几何形状以及可选地尺寸的非纤维状(非纤维质,non-fibrous)且不发泡(unfoamed)的磨砂玻璃(磨玻璃或毛玻璃,ground glass),还涉及本发明的组合物的生产及用于生产任何类型的产品,优选地为纤维、箔片(foil)和模制品(moulding)的用途。

背景技术

[0002] 大多数塑料提供有助剂,并且还提供有填料(填充剂,filler)和强化材料(加强材料,reinforcing material),目的是改变操作(处理,work-up)、加工和使用期间的行为。填料和强化材料改善诸如硬度、强度、耐热性和尺寸稳定性的性能,并减少热膨胀。

[0003] 对于工程中的组合物特别重要的填料和强化材料是由矿物或玻璃制成的那些,尤其是硼硅酸盐玻璃或硅酸盐玻璃,以玻璃纤维、中空或填充玻璃珠、玻璃薄片的形式使用,或者以泡沫玻璃或发泡玻璃的形式使用。

[0004] DE 103 29 583A1和DE 103 34 875A1披露了这样的材料,其打算用于模制品并且其中包含聚酰胺作为热塑性塑料以及磨砂玻璃作为填料。

[0005] DE 10 2004 005 642A1、DE 10 2004 017 350A1和DE 10 2004 038162A1都涉及由热塑性成分尤其是基于(共)聚酰胺制成的食物包装(外壳),其中尤其以磨砂玻璃作为无机颗粒物质,其能够特别有利地加入到该包装的外部层中,其中该无机颗粒的d50中值粒度为大于10 μm ,优选地在15~100 μm 的范围内,特别优选在20~75 μm 的范围内。

[0006] 此外,DE 10 2009 022 893A1披露了基于聚酯或基于聚酰胺的具有吸附颗粒的粉末制剂,对其同样可以添加磨砂玻璃作为填料。

[0007] WO 2006/135840A1披露了基于半芳族聚酰胺的导热性组分,其中也可以添加各向同性填料如滑石或玻璃薄片以改善尺寸稳定性和翘曲。

[0008] 然而,在易燃热塑性塑料如聚酰胺中使用填料和强化材料的一个熟知的缺点是对燃烧性能,尤其是对于自灭性能的有害影响,其结果是通常需要增加使用阻燃剂的成本以获得根据UL94或在IEC60695-2-12 (GWFI)灼热丝试验中的特定燃烧级别。

[0009] 例如,WO 03/087226A1和US 2005/131105描述了尤其是基于聚醚酰亚胺的组合物,向其添加由纤维状强化材料和非纤维状无机纤维如磨砂玻璃和/或玻璃薄片(直径小于1000 μm 且纵横比大于5)制成的混合物,以优化机械性能和尺寸稳定性,但依据阻燃性没有任何作为结果的优点。

[0010] EP 1 452 567A1描述了具有阻燃包装和基于玻璃纤维和/或玻璃薄片的无机填料的阻燃树脂组合物。然而,这里仅在利用不仅需要含氮环状化合物而且需要PPO和/或PPS与磷酸酯、以及无机填料的复杂阻燃包装的情况下,能够获得足够的阻燃效果(例如,UL 94 V-0),其中的无机填料必须已经提供有特定酚醛清漆-环氧尺寸以改善防滴落性能。

发明内容

[0011] 因此,本发明的一个目的是对热塑性聚酰胺提供填料和强化材料,其对于相当(类似或可比较的,comparable)量的阻燃剂,对于自灭性能的不良影响低于常规玻璃基或矿物基填料和强化材料。

[0012] 令人惊讶地,现在已发现,当在基于聚酰胺的组合物中使用以下更详细描述形式的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃时,如果阻燃剂的量相当,对这些组合物的燃烧性能的不良影响小于在常规玻璃基或矿物基填料和强化材料的情况或者分别的情况,并且当使用以下更详细描述玻璃时,即使阻燃剂的量或阻燃剂的浓度较小,能够获得的燃烧性能也与利用常规玻璃基或矿物基填料和强化材料获得的燃烧性能相当。

[0013] 因此,本发明提供组合物,其包含:

[0014] A) 按重量计为5至95%,优选按重量计为20至90%,特别优选按重量计为30至80%的热塑性塑料,

[0015] C) 按重量计为5至80%,优选按重量计为10至60%,特别优选按重量计为15至50%的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,其中该磨砂玻璃的d90为10至300 μm ,优选为20至150 μm ,特别优选为35至80 μm 。

[0016] 优选地,本发明提供组合物,其包含:

[0017] A) 按重量计为5至95%,优选按重量计为20至90%,特别优选按重量计为30至80%的热塑性聚酰胺,

[0018] B) 按重量计为0.01至40%的氰尿酸三聚氰胺,以及

[0019] C) 按重量计为5至80%,优选按重量计为10至60%,特别优选按重量计为15至40%的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,其中该磨砂玻璃的d90为10至200 μm ,优选为20至150 μm ,特别优选为35至80 μm 。

[0020] 为清楚起见,应当注意,本发明的范围涵盖在通用术语或优选范围中在以下列出的定义和参数的任何期望组合。

[0021] 在一个特别优选的实施方式中,该非纤维状不发泡的磨砂玻璃已用以下进行尺寸化(sized)

[0022] C') 至少一种氨烷基三烷氧基硅烷,基于该非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的量,优选以按重量计为0.01%至1.5%的量。

[0023] 在一个可替换的、特别优选的实施方式中,除了组分A)、B)、和C),或分别地,A)、B)、C)和C')之外,该组合物还可以包含D) 按重量计为0.01至60%,优选按重量计为1至30%,特别优选按重量计为2至20%的至少一种含卤素阻燃剂(halogen-containing flame retardant)或一种另外的不同于该氰尿酸三聚氰胺的无卤素(halogen-free)阻燃剂。

[0024] 在另一个特别优选的实施方式中,除了组分A)至D)之外或代替D),这些组合物还可以包含E) 按重量计为0.01至50%,优选按重量计为1至25%,特别优选按重量计为2至20%的至少一种弹性体改性剂(elastomer modifier)。

[0025] 在另一个特别优选的实施方式中,除了组分A)至E)之外或代替D)和/或E),这些组合物还可以包含F) 按重量计为0.01至5%,非常特别优选按重量计为0.05至3%,其中特别优选按重量计为0.1至2%的至少一种润滑剂和/或脱模剂。

[0026] 在另一个特别优选的实施方式中,除了组分A)至F)之外或代替D)、E)和/或F),这些组合物还可以包含G) 按重量计为0.01至50%,优选按重量计为1至30%,非常特别优选按

重量计为2至15%，其中特别优选按重量计为2至6%的至少一种不同于组分C)的填料。

[0027] 在另一个特别优选的实施方式中，除了组分A)至G)之外或代替组分D)、E)、F)和/或G)，这些组合物还可以包含H)按重量计为0.01至20%，优选按重量计为0.05至10%，非常特别优选按重量计为0.1至5%的至少一种另外的添加剂(在每种情况下基于整个组合物)。

[0028] 在一个特别优选的实施方式中，这些组分的比例的总和按重量计总是为100%。还可能的是，所述组合物仅由A)、B)和C)组成或优选由A)、B)、C)和C')组成。

[0029] 根据本发明，所述组合物包含至少一种热塑性聚酰胺作为组分A)。

具体实施方式

[0030] 根据Hans Domininghaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" [Plastics and their Properties], 5th edition (1998), p.14, 热塑性聚酰胺是这样的聚酰胺，其在加热时变软并且可以几乎以任何期望方式进行模制，并且其分子链不具有侧支(side branch)或者具有不同数量的相对较短或相对较长的侧支。

[0031] 根据本发明优选的聚酰胺能够通过各种方法生产并且可以由各种各样的装置合成，并且在具体的应用中，能够单独或组合地配备有以下：加工助剂、稳定剂或聚合物合金配体(polymeric alloy partner)，优选弹性体，以获得具有特别调整的性能组合的材料。具有一定比例的其他聚合物，优选为聚乙烯、聚丙烯、ABS的掺混物也是适合的，并且这里，如果恰当，可以使用一种或多种增容剂。聚酰胺的性能可以通过添加弹性体而得到改善，例如，相对于抗冲性能，特别是添加强化的聚酰胺。各种各样的可能组合能够获得具有各种各样的性能的非常多的产品。

[0032] 对于聚酰胺的制备，已经公开了非常多的程序，作为期望终产品的函数，使用不同的单体单元，并且分别地，各种链调节剂(chain regulator)来设定期望的分子量，或具有用于任何想要的后续后处理的反应基团的单体。

[0033] 用于生产聚酰胺的工业相关方法大多数通过熔融下的缩合进行。在本文中，内酰胺的水解聚合也视为缩合。

[0034] 优选用作组分A)的聚酰胺是半晶聚酰胺(semicrystalline polyamide)，其可以通过从二胺和二羧酸和/或具有至少5元环的内酰胺或对应氨基酸开始进行生产。

[0035] 可以使用的原料(起始材料, starting material)是脂族和/或芳族二羧酸，优选己二酸、2,2,4-和2,4,4-三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、间苯二酸、对苯二甲酸，脂族和/或芳族二胺，优选四亚甲基二胺(1,4-丁二胺)、六亚甲基二胺(1,6-己二胺)、1,9-壬二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺(2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-己二胺)、同质异构的二氨基二环己基甲烷类、二氨基二环己基丙烷类、二氨基甲基环己烷、苯二胺类、亚二甲苯基二胺类、氨基酸类，优选氨基己酸，以及各自对应的内酰胺类。包括由多个所提及的单体构成的共聚酰胺类。

[0036] 己内酰胺是特别优选使用的，而 ϵ -己内酰胺是非常特别优选使用的。

[0037] 其他特别适合的材料大多数是基于PA6、PA66的以及基于其他脂族和/或芳族聚酰胺的，以及分别地，共聚酰胺的复合材料，其中它们对于聚合物链中的每个聚酰胺基团具有3至11个亚甲基。

[0038] 非常特别优选脂族聚酰胺，并且非常特别优选的尤其是PA6和PA66。

[0039] 在一个优选实施方式中,本发明的组合物不仅包含待根据本发明使用的热塑性聚酰胺,而且包含至少一种另外的热塑性聚合物,特别优选至少一种其他的聚酰胺。

[0040] 连同该热塑性聚酰胺,常规添加剂,尤其是脱模剂、稳定剂和/或助流剂可以在一个优选实施方式中另外与要使用的聚合物在熔融下掺混或施加到该聚合物的表面上。

[0041] 用于组分A)的热塑性聚酰胺的原料可以来自合成路径,例如来自石油化工原料,和/或可以来自通过化学或生化过程可再生的原料。

[0042] 作为组分B),本发明的组合物包含按重量计为0.01至40%的氰尿酸三聚氰胺。氰尿酸三聚氰胺是优选地等摩尔量的三聚氰胺和氰尿酸或异氰尿酸的反应产物。其中,这些材料尤其是可商购的所有产品类型。这里的实例尤其是 Melapur®MC 25和 Melapur®MC50 (BASF,德国路德维希港)。待根据本发明使用的氰尿酸三聚氰胺优选由平均粒径为0.1 μm至100 μm,特别优选为0.1 μm至30 μm,非常特别优选为0.1 μm至7 μm的颗粒构成,并且可以已经过表面处理或用已知的组合物涂覆或尺寸化。在这些材料中,优选可以以单体、低聚物和/或聚合物形式施加于氰尿酸三聚氰胺的有机化合物。可以是特别优选使用的涂覆体系是基于含硅化合物,尤其是基于有机功能性硅烷或基于有机硅氧烷的那些。同样可以使用具有无机组分的涂层。

[0043] 所述组合物包含作为组分C)的具有以下粒径分布的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃,其中d90为10至200 μm,优选为20至150 μm,特别优选为35至80 μm。这里优选使用其中d10为0.6至10 μm,优选为0.8至6 μm,特别优选为1.0至5 μm的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃。这里非常特别优选其中d50为3至50 μm,优选为5至40 μm,特别优选为7至30 μm的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃。

[0044] 关于d10、d50和d90值及它们的确定和它们的意义,可以参考Chemie Ingenieur Technik (72) pp.273-276,3/2000,Wiley-VCH Verlag GmbH,Weinheim,2000,根据其

[0045] d10是大于10%的所述颗粒的粒径,

[0046] d50是大于50%的所述颗粒的粒径(中值),以及

[0047] d90是大于90%的所述颗粒的粒径。

[0048] 这种类型的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的平均粒径优选为3至60 μm,特别优选为15至30 μm。

[0049] 这里用于粒径分布和粒径的数据是在整合到热塑性模制组合物中之前的每种情况下,基于称为基于表面积粒径(surface-area-based particle size)。这里,各种玻璃颗粒的表面积的直径与假想球形颗粒(球体)的表面积相关。这利用激光遮挡(laser obscuration)的原理(Eye Tech®comprising EyeTech®software and ACM-104 measurement cell,Ankersmid Lab,Oosterhout,Netherlands),通过使用来自ankersmid的粒径分析仪获得。

[0050] 优选非纤维状且不发泡的磨砂玻璃为非圆柱形和颗粒状,并且其长度:厚度比为小于5,优选小于3,特别优选小于2。

[0051] 对于根据本发明描述的目的,发泡玻璃(foamed glass),也经常称为泡沫玻璃(expanded glass),是一种其中包含气泡,例如空气或二氧化碳的气泡的玻璃。与根据本发明要使用的不发泡玻璃不同,所述气体的包含导致密度降低。根据本发明要使用的不发泡且非纤维状磨砂玻璃不发生由于任何可能的气体包含导致的任何密度降低。

[0052] 对于根据本发明描述的目的,纤维状玻璃是具有圆柱状或椭圆形截面并且具有的长度:直径比(L/D比)大于5的玻璃。因此,要用作组分B)的不发泡且非纤维状磨砂玻璃的特征还在于,它不具有以下几何形状:其为纤维状玻璃的典型形状并且其涉及(包括,involve)长度:直径比(L/D比)大于5的圆柱形或椭圆形截面。

[0053] 根据本发明要使用的不发泡且非纤维状磨砂玻璃优选通过在磨粉机(优选球磨机)研磨(磨碎,grind)玻璃而获得,并且特别优选具有后续的过滤或筛分。任何几何形状的固化玻璃可以用作原料。

[0054] 用于研磨工艺以获得根据本发明要使用的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃的其他优选原料是玻璃废料,特别是作为玻璃产品生产期间的不需要副产物出现的和/或作为不合规格产物出现的那些。这之中,特别是废玻璃、回收玻璃和破碎玻璃,尤其是如可以在生产窗玻璃或瓶玻璃期间、或在生产含玻璃填料和强化材料期间,尤其是以称为熔融饼的形式出现的那些。所述玻璃可以是有色玻璃,但优选是无色玻璃作为原料。

[0055] 能够用作用于研磨工艺的玻璃原则上为例如在DIN 1259-1中描述的任何类型的玻璃。优选钠钙玻璃、浮法玻璃、石英玻璃、铅晶质玻璃、硼硅酸盐玻璃和E玻璃,并且这里特别优选钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃和E玻璃,并且这里非常特别优选E玻璃。关于E玻璃的物理数据和构成,可以参考<http://wiki.r-g.de/index.php?title=Glasfasem>。因此,根据本发明特别优选使用的非纤维状且不发泡的E磨砂玻璃表现出以下提及的特征中的至少一个:

[0056]

E玻璃的性能	单位	E玻璃
密度	$\text{g/cm}^3, 20^\circ\text{C}$	2.6
拉伸强度	MPa	3400
弹性的拉伸模量	GPa	73
破坏时的伸长率	%	3.5-4
横向收缩系数		0.18
电阻率	$\Omega/\text{cm}/20^\circ\text{C}$	10^{15}
热膨胀系数	10^{-6}K^{-1}	5
介电常数	10^6Hz	5.8-6.7

[0057]

化学构成(指导值)	单位	数值
SiO_2	%	53-55
Al_2O_3	%	14-15
B_2O_3	%	6-8
CaO	%	17-22
MgO	%	<5
$\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$	%	<1
其他氧化物	%	约1

[0058] 对于生产根据本发明要使用的不发泡且非纤维状的玻璃同样特别优选的玻璃的其他类型是这些,其中基于玻璃的所有组分, K_2O 的含量按重量计为小于或等于2%。根据本

发明要使用的不发泡且非纤维状的磨砂玻璃例如可以购自VitroMinerals, Covington, 美国加利福尼亚。它作为以下规格的称为CS磨砂玻璃被供应: CS-325、CS-500和CS-600。(也参见www.glassfillers.com或Chris DeArmitt, Additives Feature, Mineral Fillers, COMPOUNDING WORLD, February 2011, pp.28-38或www.compoundingworld.com)。可以使用的另一种替换方案是来自Lanxess Deutschland GmbH的MF7900, 一种基于E玻璃的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃, 包含按重量计约0.1%的三乙氧基(3-氨基丙基)硅烷, 尺寸C'), 其中d90为54 μ m、d50为14 μ m、d10为2.4 μ m, 并且平均粒径为21 μ m, 每种情形基于颗粒的表面。

[0059] 根据本发明, 优选要使用的不发泡且非纤维状的磨砂玻璃已提供有基于氨烷基三烷氧基硅烷的表面改性或尺寸。在可替换或优选的实施方式中, 该不发泡且非纤维状的磨砂玻璃可以已提供有基于硅烷或基于硅氧烷的另外的表面改性或尺寸, 优选利用缩水甘油基-、羧基-、烯基-、丙烯酰氧烷基-和/或甲基丙烯酰氧烷基-官能化的三烷氧基硅烷, 或利用它们的含水水解产物, 或它们的组合。

[0060] 非常特别优选以下作为C'): 利用氨烷基三烷氧基硅烷的表面改性, 尤其是氨丙基三甲氧基硅烷、氨丁基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、氨丁基三乙氧基硅烷, 或利用它们的含水水解产物, 其中尤其非常特别优选氨丙基三乙氧基硅烷。

[0061] 基于不发泡且非纤维状的磨砂玻璃C), 用于表面涂覆的组分C')的氨烷基三烷氧基硅烷的使用量按重量计为0.01%至1.5%, 优选按重量计为0.05%至1.0%, 并且特别优选按重量计为0.1%至0.5%。

[0062] 用于研磨工艺的起始玻璃可以已经用表面改性或尺寸进行预处理。同样地, 根据本发明要使用的不发泡且非纤维状的磨砂玻璃可以在研磨工艺之后用表面改性或尺寸处理。

[0063] 根据本发明要使用的不发泡且非纤维状的磨砂玻璃的d90或d50或d10、或平均粒径, 通过加工以获得本发明的组合物或者以获得由本发明的组合物制成的模制品, 或在该模制品内, 可以小于初始使用的研磨颗粒的d90或d50或d10、或平均粒径。

[0064] 在一个优选实施方式中, 除了组分B)之外并且不同于组分B), 本发明的组合物包含作为组分D)的至少一种含卤素阻燃剂或一种无卤素阻燃剂。能够使用的阻燃剂是选自下组中的含磷阻燃剂, 该组为单-或低聚磷酸酯和膦酸酯、磷酸胺、膦酸盐、次膦酸盐, 并且特别优选二烷基次膦酸金属盐, 尤其是三[二烷基次膦酸]铝和双[二烷基次膦酸]锌、亚磷酸盐(酯)、次磷酸盐(酯)、氧化膦和磷腈。这里优选二烷基次膦酸金属盐, 并且这里非常特别优选三[二烷基次膦酸]铝和双[二烷基次膦酸]锌。

[0065] 优选单个地或以混合物使用含氮阻燃剂。特别可以提及草酸三聚氰胺、单磷酸三聚氰胺(melamine phosphate prim.)、二磷酸三聚氰胺(melamine phosphate sec.)、以及二焦磷酸三聚氰胺(melamine pyrophosphate sec.), 三聚氰胺与缩合磷酸的反应产物以及三聚氰胺与磷酸的反应产物或与缩合磷酸的缩合物的反应产物, 尤其是聚磷酸三聚氰胺, 以及三聚氰胺和聚磷酸与碱性铝化合物、与碱性镁化合物和/或与碱性锌化合物的反应产物, 以及氰尿酸三聚氰胺和新戊二醇硼酸胺(amine neopentyl glycol borate)。以下同样适用: 胍盐如碳酸胍、单氰尿酸胍(guanidine cyanurate prim.)、单磷酸胍(guanidine phosphate prim.)、二磷酸胍(guanidine phosphate sec.)、单硫酸胍(guanidine sulphate prim.)、二硫酸胍(guanidine sulphate sec.)、季戊四醇硼酸胍(guanidine

pentaerythrityl borate)、新戊二醇硼酸酐、磷酸脲、以及氰酸脲。还可以使用三聚氰胺的缩合物,尤其是蜜勒胺(melem)、蜜白胺(melam)、氰尿酸胺(melon),或具有更高水平缩合的这种类型的化合物、以及这些与缩合磷酸的反应产物。以下同样适用:三(羟乙基)异氰酸酯及其与羧酸的反应产物,苯代三聚氰胺及其加合物和其盐,以及它的在氮上取代的产物,以及它们的加合物和盐。能够使用的其他含氮组分是尿囊素(5-脲基乙内酰脲,allantoin)化合物,以及它们与磷酸、硼酸或焦磷酸的盐,以及乙二醇脲(glycol uril)和它们的盐。

[0066] 还可以使用无机含氮化合物,优选铵盐,尤其是聚磷酸铵(ammonium polyphosphate)。

[0067] 除了组分B) 氰尿酸三聚氰胺之外,特别优选的含氮阻燃剂是聚磷酸三聚氰胺(melamine polyphosphate)。

[0068] 能够使用的含卤素阻燃剂是单个地或以混合物的具有增效剂的商购有机卤素化合物。这里特别优选的可以提及以下的溴化和氯化化合物:乙烯-1,2-二四溴酞酰亚胺(ethylene-1,2-bistetrabromophthalimide),环氧化四溴双酚A树脂,四溴双酚A低聚碳酸酯,四氯双酚A低聚碳酸酯,五溴聚丙烯酸酯,溴化聚苯乙烯和双(五溴苯基)乙烷。合适的增效剂的实例是锑化合物,尤其是锑酸钠、三氧化锑和五氧化锑。

[0069] 还可以使用其他阻燃剂增效剂或这里没有特别提及的阻燃剂。这之中,优选纯的无机磷化合物,尤其是红磷或磷酸硼水合物。此外,还可以使用脂族和芳族磺酸的盐,以及使用矿物阻燃添加剂,如氢氧化铝和/或氢氧化镁,以及Ca-Mg碳酸盐水合物(例如DE-A 4 236 122)。此外,可以使用来自以下组的阻燃增效剂:含氧、含氮或含硫金属化合物,优选氧化锌、硼酸锌、锡酸锌、羟基锡酸锌、硫化锌、氧化钼、二氧化钛、氧化镁、碳酸镁、碳酸钙、氧化钙、氮化钛、氮化硼、氮化镁、氮化锌、磷酸锌、磷酸钙、硼酸钙、硼酸镁以及它们的混合物。

[0070] 其他优选的合适阻燃添加剂是碳形成材料,特别优选酚醛树脂、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜和聚醚酮,以及抗滴落剂,尤其是四氟乙烯聚合物。

[0071] 阻燃剂可以以纯的形式添加,或者通过母料(masterbatch)或压密物(compactate)添加。

[0072] 在本发明的组合物的一个优选实施方式中,要用作组分E)的弹性体改性剂尤其涵盖以下中的一种或多种:

[0073] E.1按重量计为5至95%,优选按重量计为30至90%的至少一种乙烯基单体,

[0074] E.2按重量计为95至5%,优选按重量计为70至10%的一种或多种玻璃转化温度 $<10^{\circ}\text{C}$,优选 $<0^{\circ}\text{C}$,特别优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 的接枝基体(graft base)。

[0075] 接枝基体E.2的中值粒径(d_{50} 值)通常为从 $0.05\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,优选为从 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,特别优选为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。

[0076] 单体E.1优选为由以下构成的混合物:

[0077] E.1.1按重量计从50%至99%的乙烯基芳香族化合物和/或环取代的乙烯基芳香族化合物,尤其是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯,和/或 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ -烷基甲基丙烯酸酯,尤其是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,以及

[0078] E.1.2按重量计从1%至50%的乙烯基腈,尤其是不饱和腈,如丙烯腈和甲基丙烯腈,和/或 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ -烷基(甲基)丙烯酸酯,尤其是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸叔丁基酯,和/或不饱和羧酸的衍生物,尤其是酸酐和酰亚胺,尤其是马来酸酐和N-苯基马

来酰亚胺。

[0079] 优选的单体E.1.1选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,并且优选的单体E.1.2选自单体丙烯腈、马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0080] 特别优选的单体为E.1.1苯乙烯和E.1.2丙烯腈。

[0081] 适用于在弹性体改性剂中使用的接枝聚合物的接枝基体E.2的实例为二烯橡胶、EPDM橡胶(即基于乙烯/丙烯以及合适的二烯的橡胶),以及丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。EPDM是指乙烯-丙烯-二烯橡胶(三元乙丙橡胶)。

[0082] 优选的接枝基体E.2为二烯橡胶,尤其是基于丁二烯、异戊二烯等,或是二烯橡胶的混合物,或为二烯橡胶的共聚物,或它们与其他可共聚的单体(尤其是根据E.1.1和E.1.2)的混合物,其条件是E.2的玻璃转化温度为 $<10^{\circ}\text{C}$,优选 $<0^{\circ}\text{C}$,特别优选 $<-10^{\circ}\text{C}$ 。

[0083] 特别优选的接枝基体E.2为ABS聚合物(乳液ABS、本体ABS和悬浮ABS),其中ABS是指丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,其实例描述于DE-A2 035390(=US-A 3 644 574)或在DE-A 2 248 242(=GB-A 1 409 275)中,或在Ullmann, *Enzyklopädie der Technischen Chemie* [Encyclopaedia of Industrial Chemistry], Vol.19 (1980), pp.280ff中。接枝基体E.2的凝胶含量优选按重量计为至少30%,特别优选按重量计至少为40%(在甲苯中测得的)。

[0084] 弹性体改性剂或接枝聚合物E)是通过自由基聚合反应来制备的,例如通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合,优选通过乳液或本体聚合。

[0085] 其他特别合适的接枝橡胶为ABS聚合物,其使用根据US-A 4 937 285的由有机氢过氧化物和抗坏血酸构成的引发剂体系,通过氧化还原引发而制备。

[0086] 由于已知在接枝反应期间接枝单体不必完全接枝到接枝基体上,所以在接枝基体存在下,通过接枝单体的(共)聚合获得的并且在操作期间伴随产生的产物,也是根据本发明的接枝聚合物。

[0087] 同样合适的丙烯酸酯橡胶基于接枝基体E.2,其优选为由丙烯酸烷基酯构成的聚合物,若适当的话,基于E.2,可含有按重量计高达40%的其他可聚合的乙烯基型(ethylenically)不饱和单体。其中优选的可聚合丙烯酸酯为 C_1 - C_8 -烷基酯,优选甲基、乙基、丁基、正辛基和2-乙基己基酯;卤代烷基酯,优选卤代- C_1 - C_8 -烷基酯,如丙烯酸氯乙基酯,以及所述单体的混合物。这里特别优选具有丙烯酸丁酯作为内核和甲基丙烯酸甲酯作为外壳的接枝聚合物,尤其是Paraloid® EXL2300(获自Dow Coming Corporation, Midland Michigan, USA)。

[0088] 为了交联,可以将具有多于一个可聚合双键的单体进行共聚合。优选的交联单体的实例为具有3至8个碳原子的不饱和一元羧酸的酯,和具有3至12个碳原子的不饱和一元醇的酯,或具有2至4个OH基团和2至20个碳原子的不饱和多元醇的酯,优选二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯;多不饱和杂环化合物,优选氰尿酸三乙烯基酯及氰尿酸三烯丙基酯;多官能的乙烯基化合物,优选二-和三-乙烯基苯;以及磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

[0089] 优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、以及具有至少3个乙烯基型不饱和基团的杂环化合物。

[0090] 特别优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三丙烯酰

基六氢化-s-三嗪、以及三烯丙基苯。基于接枝基体E.2,交联单体的量按重量计优选为0.02至5%,特别地,按重量计为0.05至2%。

[0091] 在具有至少3个乙烯基型不饱和基团的环状交联单体的情况下,有利地,将接枝基体E.2的量限制为按重量计低于1%。

[0092] 优选的“其他”可聚合的乙烯基型不饱和单体(连同丙烯酸酯,若适当的话,其用于接枝基体E.2的制备)的实例为丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基C₁-C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丁二烯。作为接枝基体E.2优选的丙烯酸酯橡胶为凝胶含量按重量计为至少60%的乳液聚合物。

[0093] 根据E.2的其他优选合适的接枝基体为具有用于接枝目的的活性位点的硅橡胶,如在DE-A 3 704 657(=US 4 859 740)、DE-A 3 704 655(=US 4 861 831)、DE-A 3 631 540(=US 4 806 593)、以及DE-A 3 631 539(=US 4 812 515)中描述的。

[0094] 连同基于接枝聚合物的弹性体改性剂,还可以使用不是基于接枝聚合物但具有<10°C、优选<0°C、特别优选<-20°C的玻璃转化温度的弹性体改性剂。在这之中,可以优选具有嵌段共聚物结构的弹性体,以及可以经受热塑性熔融的弹性体,尤其是EPM橡胶、EPDM橡胶和/或SEBS橡胶(EPM=乙烯-丙烯共聚物,EPDM=乙烯-丙烯-二烯橡胶以及SEBS=苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物)。

[0095] 在本发明组合物的一个优选实施方式中要用作组分F)的润滑剂和/或脱模剂优选为长链脂肪酸,尤其是硬脂酸或辣木子油酸(二十二碳烷酸,behenic acid)、它们的盐,尤其是硬脂酸Ca或硬脂酸Zn,以及它们的酰胺衍生物或酯衍生物,尤其是亚乙基二硬脂酰基酰胺、褐煤蜡(montan wax),以及低分子量聚乙烯蜡和低分子量聚丙烯蜡。对于本发明的目的,褐煤蜡是链长度为28至32个碳原子的直链、饱和羧酸的混合物。根据本发明,特别优选使用来自下组中的润滑剂和/或脱模剂:具有8至40个碳原子的饱和或不饱和脂族羧酸与具有2至40个碳原子的饱和脂族醇或胺的酯或酰胺,或具有8至40个碳原子的饱和或不饱和脂族羧酸的金属盐,其中特别优选亚乙基二硬脂酰基酰胺、硬脂酸钙和/或二褐煤酸乙二醇酯,并且这里特别优选Licowax[®]E(获自Clariant,Muttenz,Basle),并且非常特别优选乙烯二硬脂酰基酰胺。

[0096] 在另一个优选实施方式中,这些组合物可以包含作为组分G)的至少一种不同于组分C)的另外的填料或强化材料。

[0097] 这里还可以使用两种或更多种不同填料和/或强化材料的混合物,优选基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、纳米级矿物的,特别优选基于碳纤维和/或玻璃纤维的蒙脱石或纳米-勃姆石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡、玻璃珠和/或纤维填料和/或强化材料。优选使用基于滑石、云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、硅灰石、高岭土、无定形硅石、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡和/或玻璃纤维的矿物颗粒填料。特别优选使用基于滑石、硅灰石、高岭土和/或玻璃纤维的矿物颗粒填料,并且这里非常特别优选使用玻璃纤维。

[0098] 进一步特别优选的是还使用针状矿物填料。根据本发明,针状矿物填料是指具有突出的针状特征的矿物填料。可提及的优选实例为针状硅灰石。该矿物的长度:直径比优选为2:1至35:1,特别优选为3:1至19:1,最优选为4:1至12:1。使用CILAS GRANULOMETER确定的本发明的针状矿物的平均粒径优选为小于20 μ m,特别优选小于15 μ m,其中特别优选小于

10 μ m。

[0099] 在一个优选实施方式中,不同于组分C)的填料和/或强化材料可以经过表面改性,优选偶联剂或偶联剂体系,特别优选基于硅烷。然而,该预处理不是必需的。尤其是当使用玻璃纤维时,除了硅烷,还可以使用以下:聚合物分散剂、成膜剂、支化剂(branching agent)和/或玻璃纤维加工助剂。

[0100] 非常特别优选作为组分G)的根据本发明使用的玻璃纤维通常具有的直径为7 μ m至18 μ m,优选为9 μ m至15 μ m,并且是以连续细丝纤维的形式或以剁碎的或研磨的玻璃纤维的形式被加入。不同于组分C)的纤维状研磨玻璃纤维可以通过使连续细丝纤维或剁碎的玻璃纤维经过另外的研磨工艺,尤其是在球磨机中而获得。所述纤维可以配备有合适的尺寸体系以及偶联剂或偶联剂体系,优选基于硅烷。

[0101] 特别优选用于预处理的基于硅烷的偶联剂为通式(I)的硅烷化合物

[0102] (I) $(X-(CH_2)_q)_k-Si-(O-CrH_{2r+1})_{4-k}$

[0103] 其中

[0104] X是NH₂-、羧基、HO-或 $H_2C \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH-CH_2-O \end{array}$,

[0105] q为2至10的整数,优选为3至4,

[0106] r为1至5的整数,优选为1至2,以及

[0107] k为1至3的整数,优选为1。

[0108] 特别优选的偶联剂是选自下组的硅烷化合物:氨丙基三甲氧基硅烷、氨丁基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、氨丁基三乙氧基硅烷、以及包含缩水甘油基或羧基作为取代基X的相应硅烷。

[0109] 向用于表面涂覆的填料提供的硅烷化合物的量,基于该矿物填料,按重量计为0.05%至2%,优选按重量计为0.25%至1.5%,并且尤其按重量计为0.5%至1%。

[0110] 不同于组分C),组分G)的颗粒填料的d₉₇或d₅₀可以借助于加工,以获得该组合物或获得由该组合物制成的模制品,或在该模制品中,而小于初始使用的填料的d₉₇或d₅₀。组分G)的玻璃纤维的长度分布可借助于加工以获得该组合物或获得由该组合物制成的模制品,或在该模制品中,比初始使用的那些更短。作为组分G),在基于整个模制组合物的每种情况下,优选使用的量按重量计为1至30%,特别优选按重量计为2至15%,并且非常特别优选按重量计为3至7%的不同于C)的填料和强化材料。

[0111] 本发明的组合物还可以包含作为组分H)的另外的添加剂。对于本发明的目的,优选的添加剂是UV稳定剂、 γ -辐射稳定剂、水解稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、乳化剂、成核剂、增塑剂、加工助剂、抗冲改性剂、染料和颜料。这些添加剂可以单独或以混合物或以母料形式使用。

[0112] 优选使用的UV稳定剂是取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮(benzophenone)。

[0113] 优选使用的着色剂是无机颜料,尤其是二氧化钛、群青蓝、氧化铁、硫化锌或碳黑,以及有机颜料,优选酞菁、喹吖啶酮、二萘嵌苯,以及染料,优选苯胺黑和蒽醌。

[0114] 优选使用的热稳定剂是空间受阻酚和/或亚磷酸盐(酯)、对苯二酚、芳香族仲胺如二苯胺、取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮,以及所述基团的各种取代物、或

它们的混合物。特别优选单独或联合亚磷酸盐(酯)使用空间受阻酚,并且这里非常特别优选使用N,N'-二[3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酰基]六亚甲基二胺(例如Irganox®1098,获自BASF SE,德国路德维希港)。

[0115] 优选使用的成核剂包括苯基次膦酸钠或苯基次膦酸钙、氧化铝、二氧化硅,并且非常特别优选包括滑石,但该列举不是排他性的。

[0116] 优选使用的流动助剂是由至少一种 α -烯烃与至少一种脂族醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯形成的共聚物。这里特别优选是这样的共聚物,其中 α -烯烃由乙烯和/或丙烯构成,而甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯包含作为醇组分的具有6至20个碳原子的直链或支链烷基。非常特别优选丙烯酸2-乙基己基酯。除了构成之外,根据本发明适合作为流动助剂的共聚物的另一特征是低分子量。因此,根据本发明特别适合于要防止热降解的组合物的材料是这样的共聚物,其在2.16kg负载、190℃下测量的MFI为至少100g/10min,优选为至少150g/10min,特别优选为至少300g/10min。MFI或熔流指数用来表征热塑性塑料熔融体的流动并且由标准ISO1133和ASTM 1238覆盖。对于本发明的目的,MFI或所有与MFI相关的数据,都是在2.16kg负载、190℃下基于或根据ISO 1133均匀测量或确定的。

[0117] 优选作为组分H)使用的增塑剂是邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄基酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、烃油和N-(正丁基)苯磺酰胺。

[0118] 然而,本发明还提供产品,优选纤维、箔片或模制品,其可通过根据本发明描述的组合物的注塑成型或挤出而获得。

[0119] 本发明还提供了本发明的组合物在注塑工艺中的用途,包括专化工艺GIT(注气技术)、WIT(注水技术)和PIT(抛体注入技术,在轮廓(Profile)挤出工艺的挤出工艺中,在吹塑工艺中,特别优选标准挤出吹塑、3D挤出吹塑工艺或吸气吹塑工艺(suction blowmoulding process),其目的是由本发明生产产品。

[0120] 通过挤出或注塑生产产品的本发明的工艺在230至330℃,特别优选250至300℃的范围的熔融温度下进行操作,并且其中合适地还在至多2500bar的压力下,优选在至多2000bar的压力下,特别优选在至多1500bar的压力下,并且非常特别优选在至多750bar的压力下进行操作。

[0121] 注塑工艺的一个特征在于,原料,优选以细粒形式,在受热圆柱形空腔中熔融(塑化)并且在温度受控空腔内的压力下以诸如熔融体的形式注入。一旦该熔融体已冷却(固化),则对注塑模制品进行脱模。

[0122] 各个阶段为

[0123] 1. 塑化/熔融

[0124] 2. 注入阶段(装料程序)

[0125] 3. 限档压力(hold-pressure)阶段(以考虑结晶期间的热收缩)

[0126] 4. 脱模

[0127] 注塑机由夹紧单元(合模装置,clamping unit)、注入单元、驱动和控制系统构成。夹紧单元具有固定的和活动的用于模具的压盘(platen),末端压盘,以及拉杆(tie bar)和用于活动模具压盘的驱动。(套环组件或水压夹紧单元。)

[0128] 注入单元包括电可加热圆筒、螺旋传动(电动机、齿轮箱)以及用于移动螺杆和注入单元的水压系统。注入单元的功能在于熔融、计量和注入粉末或颗粒,以及对其施加限档

压力(以考虑收缩)。螺杆内熔融体的反向流动的问题(泄漏流动)通过单向阀解决。

[0129] 在注射塑模中,向内流动的熔融体然后被分离并冷却,并由此制造所需的组件。对于这个工艺总是需要两个半膜。注塑工艺中各种功能系统为如下:

[0130] -运转系统(runner system)

[0131] -成形插入件(shaping insert)

[0132] -通风(venting)

[0133] -机器安装和力的吸收

[0134] -脱模系统和传动

[0135] -温度控制。

[0136] 专化注塑工艺GIT(注气技术)、WIT(注水技术)和抛体注入技术(PIT)是用于生产中空加工件的专化注塑工艺。与标准注塑工艺的一个不同在于,朝向其中材料装入注射塑模的阶段结束,或在材料的指定部分已装入注射塑模之后的特定操作。在该工艺特定的操作中,称为注射器的装置用来将加工介质注入到预成型件的熔融内部以形成空腔。在GIT的情况下,这是气体(通常为氮气),而在WIT情况下为水。在PIT情况下,抛体射入到熔融体内部,由此形成空腔。

[0137] 与注塑工艺相反,在挤出机中,挤出工艺使用塑料的连续成形绳股(strand),在这种情况下为聚酰胺,其中该挤出机是用于生产热塑性塑料制品的机器。各种类型的设备为

[0138] 单螺杆挤出机和双螺杆挤出机以及各个子类,

[0139] 常规单螺杆挤出机、传送单螺杆挤出机,

[0140] 反转双螺杆挤出机和同步旋转双螺杆挤出机。

[0141] 对于本发明的目的,轮廓是这样的组件,其在它们的整个长度上具有相同截面。它们可以通过轮廓挤出工艺生产。轮廓挤出工艺的基本步骤为:

[0142] 1.在挤出机中塑化和提供热塑性塑料熔融体,

[0143] 2.通过校准器外壳(其具有待挤出的轮廓的截面)挤出热塑性塑料熔融体绳股,

[0144] 3.在定型台上冷却该挤出的轮廓,

[0145] 4.向前输送该轮廓,在定型台后面取下,

[0146] 5.在切割系统中将连续轮廓切成一定长度,以及

[0147] 6.在收集台上收集切成一定长度的轮廓。

[0148] 在Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook] 3/4, Polyamide [Polyamides], Carl Hanser Verlag, Munich 1998, pp.374-384中给出了尼龙-6和尼龙-6,6的轮廓挤出的描述。

[0149] 对于本发明的目的,吹塑工艺优选为标准挤出吹塑、3D挤出吹塑、吸气吹塑工艺以及顺序共挤出。

[0150] 根据Thielen, Hartwig, Gust, “Blasformen von Kunststoffhohlkörpern” [Blowmoulding of hollow plastics], Carl Hanser Verlag, Munich 2006, pp.15-17, 标准挤出吹塑工艺的基本步骤为:

[0151] 1.在挤出机中塑化和提供热塑性塑料熔融体,

[0152] 2.偏转该熔融体以垂直向下流动并形成管状熔融“型坯”,

[0153] 3.利用模具,吹塑模具,其通常由两个半外壳构成,来封闭该型坯,在头部下方自

由悬浮,

[0154] 4.插入吹塑芯轴或插入一个或多个吹塑销钉,

[0155] 5.在吹塑模具的冷却壁上吹塑塑料型坯,其中该塑料冷却并硬化,并且呈现模制部件的最终形状,

[0156] 6.打开模具并使吹塑部件脱模,

[0157] 7.除去吹塑部件两端处的截坯口“毛边”废料(pinched-off“flash”waste)。

[0158] 可以进行其他下游操作。

[0159] 标准挤出吹塑也可以用来生产具有复杂几何形状和多轴曲率的部件。然而,所得产品然后包括大量的余量、截坯口材料,并且具有大的截坯口焊接的区域。

[0160] 为了避免截坯口焊接以及减少材料使用,3D挤出吹塑,也称为3D吹塑因此使用特定的装置来变形和操控具有适于项目的截面的直径的型坯,然后将此直接引入到吹塑模具的空腔中。残留截坯口边缘的程度因此在项目结束时降低至最小(Thielen,Hartwig,Gust,“Blasformen vonKunststoffhohlkörpern”[Blowmoulding of hollow plastics],Carl Hanser Verlag,Munich 2006,pp.117-122)。

[0161] 在吸气吹塑工艺中,型坯直接从管状冲模头部传送到封闭吹塑模具中并借助于空气流穿过吹塑模具“吸气”。一旦型坯的下端从吹塑模具出现,则夹紧元件用来夹断该型坯的上端和下端,然后进行吹塑和冷却程序(Thielen,Hartwig,Gust,“Blasformen von Kunststoffhohlkörpern”[Blowmoulding of hollow plastics],Carl Hanser Verlag,Munich 2006,p.123)。

[0162] 本发明的产品用于机动车工业、电气工业、电子工业、电信工业、或计算机工业,或用于运动、医药、家庭、建筑业或用于娱乐业。

[0163] 实施例

[0164] 为了证实根据本发明描述的阻燃性改善,首先利用复合来生产合适的塑料组合物。为此,在250至310℃的温度下,将单个组分在双螺杆挤出机(ZSK 25 Compounder from Coperion Wemer & Pfleiderer(德国斯图加特)中混合,以绳股形式挤出,冷却直至可制粒,并制粒。在干燥(通常在真空烘箱中70℃下2天)之后,颗粒在250至300℃的温度下加工而获得用于各种试验的标准测试样本。

[0165] 首先,组合物的阻燃性通过UL 94V方法确定(Underwriters Laboratories Inc.Standard of Safety“Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances”,p.14to p.18,Northbrook1998)。标准测试样本的厚度为0.75mm。

[0166] 灼热丝耐性(glow-wire resistance)在厚度为0.75和/或1.5mm的圆盘上根据IEC 60695-2-12,基于灼热丝试验GWFI(灼热丝可燃指数)加以确定。

[0167] 粒径通过在“ACM-104Liquid Flow(4x4mm)”盒中,利用来自Ankersmid Ltd,Oosterhout,Netherlands的激光光学方法(“Eye Tech”)在磨砂玻璃颗粒上确定。测量花费约900s。评价基于玻璃颗粒的表面积进行。

[0168] 这些实验使用:

[0169] 组分A:(Durethan®B26,Lanxess Germany GmbH,德国勒沃库森)

[0170] 组分B: 氰尿酸三聚氰胺, (Melapur[®]MC25, 获自BASF, 德国路德维希港)

[0171] 组分C: MF7900, 获自Lanxess Germany GmbH, 德国勒沃库森。[一种基于E玻璃的非纤维状且不发泡的磨砂玻璃, 包含按重量计约0.1%的三乙氧基(3-氨丙基)硅烷尺寸C', 其具有的d90为54 μ m, d50为14 μ m, d10为2.4 μ m以及平均粒径为21 μ m, 在每种情况下基于颗粒的表面积。]

[0172] 组分E: 抗冲改性剂 (Paraloid[®]EXL-2300, Dow Coming Corporation, 美国密歇根州中部)

[0173] 组分F: 脱模剂 (N,N'-亚乙基二硬脂酰基酰胺, 或Licowax[®]E, 获自Clariant GmbH, Muttentz, 瑞士)

[0174] 组分G1: 刹碎的玻璃纤维CS 7928, 尺寸化的, Lanxess Germany GmbH, 德国勒沃库森)

[0175] 组分G2: 研磨的刹碎玻璃纤维MF 7982, 尺寸化的, Lanxess Germany GmbH, 德国勒沃库森)

[0176] 组分G3: 玻璃珠 (氨烷基三烷氧基硅烷尺寸按重量计0.2%), 其典型粒径大小在35 μ m左右 (Potters Spheriglass[®]3000 CP 0302, 获自Potters Industries Inc., 美国福吉谷)

[0177] 组分G4: 粒状泡沫玻璃 (Poraver[®]0.04, Bennert Poraver GmbH, Postbauer Heng, 德国)

[0178] 组分G5: 矿物滑石粉 (Luzenac[®]A60H, Luzenac Europe SAS, 法国图卢兹)

[0179] 组分G6: 矿物滑石粉 (Luzenac[®]1445, Luzenac Europe SAS, 法国图卢兹)

[0180] 组分G7: 矿物硅灰石 (Nyglos M3, Nyco Minerals, 美国纽约)

[0181] 组分H1: 热稳定剂 (Irganox[®]1098, BASF, 德国路德维希港)

[0182] 组分F的性质和量在每一个本发明实施例和比较例中相同。

[0183] 表1

[0184]

		1	C1	C2	C3	C4	2	C5	3	C6
A	[%]	61.2	61.2	61.2	61.2	61.2	71.7	71.7	61.2	61.2
C	[%]	30					20		28	
G1	[%]		30							28
G2	[%]			30					2	2
G4	[%]				30			20		
G5	[%]					30				
B	[%]	8	8	8	8	8	7.5	7.5	8	8
F	[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
H1	[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
GWFI (0.75 mm)	°C	960	<960	960	<960	<90 0	-	-	960	<960
UL 94 (0.75 mm)	级别	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2

[0185] 基于整个模制组合物,用于各组分的数据为按重量计的%。

[0186] 表1中的实施例表明,当本发明的制剂1、2和3(不仅包含组分A),而且包含氰尿酸三聚氰胺作为组分B)以及用C')尺寸化的组分C))与比较例C1至C6(即不包含根据本发明要使用的发泡、非纤维状的磨砂玻璃的组合物)进行比较时,依据以V-0分级形式的性能,它们表现出显著的优点。

[0187] 表2:

[0188]

		4	C7	C8	C9
A	[%]	70.2	70.2	70.2	70.2
B	[%]	4	4	4	4
C	[%]	25			
G2	[%]		25		
G6	[%]			25	
G7	[%]				25
F	[%]	0.3	0.3	0.3	0.3
H1	[%]	0.5	0.5	0.5	0.5
GWFI (0.75mm)	[°C]	960	<960	<960	<960

[0189] 基于整个模制组合物,用于各组分的数据为按重量计的%。

[0190] 表2中的实施例表明,当本发明的制剂4(其不仅包含组分A),而且包含氰尿酸三聚氰胺作为组分B)以及用C')尺寸化的组分C))与比较例C7至C9(即,不包含根据本发明要使用的发泡、非纤维状磨砂玻璃的组合物)进行比较时,依据960°C的GWFI分级形式的燃烧性能,即使当阻燃剂(组分B)的浓度较低时,也表现出显著的优点。