

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95197494.7

[45]授权公告日 2001年11月28日

[11]授权公告号 CN 1075534C

[22]申请日 1995.11.23

[21]申请号 95197494.7

[30]优先权

[32]1994.12.1 [33]BE [31]9401088

[86]国际申请 PCT/NL95/00400 1995.11.23

[87]国际公布 WO96/17013 英 1996.6.6

[85]进入国家阶段日期 1997.7.29

[73]专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 P·弗利波 C·K·沙姆

A·E·H·德克耶泽

R·J·M·胡尔斯科提

[56]参考文献

US3663495A 1972.5.16 C08L77/00

US4360616A 1982.11.23 C08K3/38

审查员 李茂家

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 周慧敏

权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 阻燃聚酰胺组合物

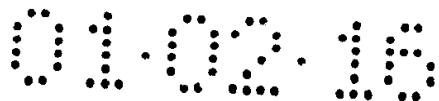
[57]摘要

本发明涉及以蜜白胺为阻燃组分的阻燃聚酰胺组合物。最大好处是,聚酰胺组合物具有的熔融温度至少为260℃,优选为280℃,其中首次以低含量不含卤素的阻燃剂得到高阻燃级别。

优选蜜白胺含有2.0%重量以下的残余催化剂。

组合物可用于电缆涂层、管材、薄膜、纤维和电气电子部件。

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



权 利 要 求 书

1. 聚酰胺组合物, 该组合物含有:
 - a. 熔融温度高于 260℃ 的聚酰胺,
 - b. 蜜白胺.
- 5 2. 按照权利要求 1 的聚酰胺组合物, 其特征在于蜜白胺的含量为组合物重量的 1~40%.
3. 按照权利要求 3 的聚酰胺组合物, 其特征在于熔融温度高于 280℃.
4. 按照权利要求 4 的聚酰胺组合物, 其特征在于该聚酰胺选自聚酰胺 46 和由至少一种芳香族二胺或至少一种芳香族二羧酸得到的聚酰胺.
- 10 5. 按照前述权利要求中任何一项的聚酰胺组合物, 其特征在于蜜白胺含有 2% 重量以下的残余催化剂.
6. 含有按照前述权利要求中任何一项的组合物的电气电子零件.
- 15 7. 含有按照权利要求 1~5 中任何一项的组合物的管材.
8. 含有按照权利要求 1~5 中任何一项的组合物的涂层.
9. 由含有按照权利要求 1~5 中任何一项的组合物构成的薄膜.
10. 由按照权利要求 1~5 中任何一项的组合物构成的纤维.

说明书

阻燃聚酰胺组合物

5 本发明涉及含有作为阻燃剂的三嗪化合物的阻燃聚酰胺组合物。人们认为三嗪化合物的阻燃效应起源于这类化合物受热分解成作为灭火剂的含氮气体化合物。已经发现三聚氰胺和三聚氰胺三聚氰酸盐广泛应用于阻燃塑料组合物中。某些出版物公开了用更复杂的三聚氰胺化合物和三聚氰胺盐作阻燃剂。然而，除了三聚氰胺磷酸盐之外，没发现一种这类化合物中没有一种在工业生产中得到应用。

10 三嗪化合物三聚氰胺和三聚氰胺三聚氰酸盐在实践中的优点是：在较低含量下，不须使用增效剂，就能得到足够的阻燃性；在标准状况下未发现组合物变色；并且未发现加工设备被腐蚀。然而，三聚氰胺乃至较小程度上三聚氰胺三聚氰酸盐有一个缺点，即：在加工时三聚氰胺会在模具中沉积，这就可能使排气管阻塞，使生产过程经常停止，必须对
15 模具进行清理。虽然三聚氰胺三聚氰酸盐这种有害的模垢现象较三聚氰胺轻，但是它的应用也受到限制，其原因在于，在高温下例如在 270 °C 以上，含有三聚氰胺三聚氰酸盐的聚酰胺熔体不稳定，使熔体粘度下降。在 290 °C 以及 290 °C 以上，在许多情况下，气体逸出很高，以致实际上不能对含有三聚氰胺三聚氰酸盐的组合物进行加工。所以，在新一类高
20 温工程聚酰胺如熔融温度为 290 °C 的聚酰胺 46，和共聚酰胺如具有更高熔融温度的聚酰胺 66/6T/6I 中，不能使用三聚氰胺三聚氰酸盐，人们不得不依靠卤代有机化合物如溴代聚苯乙烯对这类聚酰胺进行阻燃。含有这类阻燃剂的组合物通常会变色，而且对比电弧径迹指数 (CTI) 值低，CTI 是聚酰胺组合物用于诸如连接器和开关的一个性能指标。

25 因此本发明的目的是以三嗪化合物作阻燃剂的阻燃聚酰胺组合物，该组合物具有三聚氰胺和三聚氰胺三聚氰酸盐的良好性能，但又没有上述缺点。

本发明者发现，假若作阻燃剂的三嗪化合物是蜜白胺，就完全能满足上述要求。

30 蜜白胺是二个三聚氰胺分子的缩合产物。在联邦德国专利 C-1694254 (优先权日 1968. 3. 16) 中，已经提到蜜白胺作为三聚氰胺、蜜白胺和三聚氰胺三聚氰酸盐和三聚氰胺衍生物这类化合物之一，在聚

酰胺中作为阻燃剂的潜在应用。另外，在出版物荷兰专利 A-6915620、欧洲专利申请 A-0055893 和 DE-A-3023965 中提到蜜白胺在聚酰胺组合物中可作为阻燃剂组分。然而，这些文献中的所有实例仅限于三聚氰胺和/或三聚氰胺三聚氰酸盐，没有一个指出，对于解决在聚酰胺组合物中使用三聚氰胺和三聚氰胺三聚氰酸盐作阻燃剂所固有的上述技术问题，蜜白胺具有特别的能力。

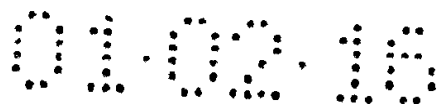
在催化剂存在下使三聚氰胺缩合能够得到蜜白胺。一种已知的方法 V. A. Gal 'perin 等在有机化学杂志 (俄文) 7 (11), 2431 ~ 32 (1971) 中叙述的使用氯化锌作为催化剂的方法。然而，鉴于从蜜白胺中充分除去氯化锌几乎是不可能的，该法得到的蜜白胺难以在聚酰胺中作为阻燃剂使用，因为在蜜白胺中存在的残余催化剂在加工中引起不希望的副反应。所以，优选的方法是制得的蜜白胺的残余催化剂含量在加工条件下对聚酰胺没有害处。通常，残余催化剂含量应小于蜜白胺重量的 2%，优选催化剂含量小于 1% 重量，更优选小于 0.5% 重量，假若在蜜白胺中存在的催化剂残留量小于 0.2% 重量，那末就得到了最好的结果。非常适合的催化剂是有机酸或其三聚氰胺和/或铵盐。优选有机酸是磺酸如对甲苯磺酸，其含量与三聚氰胺的克分子比优选为 0.1 ~ 3.0。在搅拌和氮气氛围下将反应混合物加热几小时。温度选择在 220 °C 以上，优选为 280 ~ 320 °C。冷却后，得到磺酸的蜜白胺盐，与碱反应形成蜜白胺，经过重复水洗后不含残余催化剂和碱。可以使用的碱如氨、氢氧化钠和/或碳酸氢钠。

在缩合过程中，通常也能形成少量较高级缩合产物如蜜勒胺和氰尿酸酰胺。然而，这些产物的存在对蜜白胺的作用并没有大的影响。因此，本申请中如果用到蜜白胺一词那末也就包含了含有少量三聚氰胺的较高级缩合物的蜜白胺。此处，少量意指所存在的量不会抑制蜜白胺作为聚酰胺阻燃剂的特殊能力。

聚酰胺组合物的聚酰胺原则上并不限于少数聚酰胺。基于二羧酸和二胺的聚酰胺以及由氨基酸或内酰胺衍生得到的聚酰胺两者均能在该组合物中使用。

二羧酸的实例有脂族二羧酸如草酸、琥珀酸、己二酸和癸二酸，芳香族二羧酸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸和联苯二羧酸。

二胺的实例有脂族二胺如 1,4 - 二氨基丁烷、1,6 - 二氨基己烷、



1,5-甲基戊二胺和2,2,4-三甲基己胺,环脂族二胺如二氨基二环己基甲烷,和芳香族二胺如对苯二胺。

可以使用的聚酰胺如聚吡咯烷酮(聚酰胺4)聚己内酰胺(聚酰胺6)、聚辛内酰胺(聚酰胺8)、聚己二酰丁二胺(聚酰胺46)、聚己二酰己二胺(聚酰胺66)、聚间苯二甲酰己二胺(聚酰胺6I)、聚对苯二甲酰己二胺(聚酰胺6T)、聚己二酰间亚二甲苯基二胺(聚酰胺MXD6)等,及其共聚物如66/6T、66/6I、66/6I/6T等。

特别好的是熔融温度高于240℃的聚酰胺,优选高于260℃,更优选高于280℃。同样,对于熔融温度高于270℃的聚酰胺,三嗪衍生的阻燃剂在实践中首次得到证实。所以,聚己二酰己二胺、聚己二酰丁二胺、具有高熔融温度的共聚酰胺如基于脂族二胺、脂族二羧酸和至少一种芳香二羧酸的共聚酰胺特别适用于按照本发明的组合物。聚酰胺的分子量可以在很大范围内变化,但是优先选择能够进行熔体加工的、且从熔体得到的制品具有适当的机械性能的聚酰胺。通常选择重均分子量为8000~60,000。

按照所要求的阻燃等级和机械性能指标,组合物中的蜜白胺含量可以在很大范围内变化,例如:占组合物总重量的1~40%。低于1%时,阻燃效果通常太小,高于40%时,通常对机械性能有不良影响。优选蜜白胺的含量为2~35%重量,更优选为3~30%重量。优选低含量蜜白胺与第二阻燃化合物例如含卤化合物如溴代聚苯乙烯或聚环氧化物组合使用。其他第二化合物可以是在燃烧时对组合物滴落具有抑制作用的化合物,例如:低熔点玻璃,其例子有硼酸铅和熔融范围为200~600℃,优选300~500℃的碱金属磷酸盐玻璃,硼酸锌,优选无水硼酸锌,或者是有机或无机纤维状材料如原纤聚四氟乙烯和硅灰石。在与金属氧化物如氧化铈和氧化锌组合时发现有特殊的好处,这在玻璃纤维增强的组合物中特别有用。然而,如果需要高耐电弧径迹性时,则这类化合物的含量应保持在低水平。

本发明组合物另外还可以含有普通添加剂,例如:稳定剂、着色剂、加工助剂如脱模剂和流动性改进剂、填料和已经提到的纤维增强材料,导热和/或导电材料和其他聚合物如为改进抗冲击性的(改进)弹性聚合物。也可以存在增链剂如双环氧化合物。

按照本发明的组合物也具有优良的电性能。耐电弧径迹指数(CTI)等级也很高,并且没有由于存在阻燃剂而产生的明显电腐蚀。

所以，用按照本发明的组合物得到的电气电子零件能满足很高的要求。尤其是从按照本发明的熔融温度至少为 265 °C，优选至少为 275 °C 的聚酰胺组合物得到的电气电子零件特别适于在表面安装工艺 (SMT) 中应用，在该工艺中，它们在诸如红外线或热空气焊接时必须经受很高的温度。这些零件的实例有单列直插式封装存储组件 (SIMM) 连接器。

采用已知方法可以从各组分制得本组合物。例如：可以将各个组分干混，随后喂入熔体混合装置如布拉本德尔捏合机或挤塑机。也可以将各组分直接喂入熔体混合装置并一起或单独配料。优选用挤塑机作为熔体混合装置。在这种情况下，得到可用于进一步加工如注塑、挤塑或吹塑的粒状组合物。优选熔体混合在惰性气体气氛中进行，并且在混合前将材料干燥。

为了使蜜白胺阻燃剂的效率高，最好是将蜜白胺非常细地分散到聚酰胺母体中，并为此使用双螺杆挤塑机。优选蜜白胺的粒径尽可能小，例如：粒径 < 100 μm，优选 < 50 μm，更优选 < 20 μm。最优选粒径 < 10 μm。特别是，假如聚酰胺组合物用于长丝、薄膜和涂层，则优选这种小尺寸粒子。

通过以下实验进一步说明本发明，但本发明不限于这些实例。

实例 I

蜜白胺的制备

在置于 295 °C 恒温槽中的一个 2 立升玻璃反应器中，将 252 克三聚氰胺和 174 克对甲苯磺酸在连续搅拌下加热。用氮气流排出反应时产生的氨。在 290 °C 下 2 小时后，将反应器里面的物料冷却，并总计用 1 立升 3 % 氨水洗涤。过滤、干燥后得到 235 克蜜白胺。对甲苯磺酸在蜜白胺中的含量低于 0.08% (重量)。三聚氰胺含量约为 1.5% 重量。

在下面公开的实验中，使用如下材料：

聚酰胺 6：国家矿业公司 (DSM) 的 Akulon® K123。

聚酰胺 66：国家矿业公司的 Akulon® S228。

聚酰胺 46：国家矿业公司的 Stanyl® KS-300。

共聚酰胺 66/6T/6I：阿莫科公司 (Amoco) 的 Amodel® A-1133HS，内含玻璃纤维 33 % 重量。

三聚氰胺三聚氰酸盐：国家矿业公司的标准级用于无填料的聚酰胺 (d₉₉ < 50 μm)，以及超细级用于玻璃纤维增强的聚酰胺。

蜜白胺：通过实例 I 的方法得到，粒度分布：在实例 II、III 及 VIII 中 $d_{95} < 137$ 微米， $d_{75} < 40$ 微米，在实例 IV - VII 中， $d_{99} < 35$ 微米。

玻璃纤维：在聚酰胺 6 和聚酰胺 66 中，PPG 公司的切断纤维 8045，在聚酰胺 46 中，Owens Corning 公司的 R73WX1。

5 云母：Aspanger 公司的 Aspanger[®]SFG20

对于最高熔点的聚酰胺，用 ZSK 30/33D 挤塑机和 ZSK 25/38D 加工配混物，螺杆速度为 200 转/分或 270 转/分，挤出速率为 8 ~ 10 千克/小时或 20 千克/小时。固化温度分别为：

未填充聚酰胺 6：250 ~ 270 °C；

10 未填充聚酰胺 66：270 ~ 280 °C；

无机物/玻璃纤维增强的聚酰胺 6 和 66：270 ~ 280 °C；

未增强的聚酰胺 46：300 ~ 315 °C；

玻璃纤维增强的聚酰胺 46：300 ~ 315 °C。

15 将各组分充分干燥之后干混，再经料斗喂入挤塑机。在制备玻璃纤维增强组合物时，采用侧向进料。

用 Arburg 注塑机将各组合物注塑成厚度为 1.6 毫米的 UL-94 试条。料筒温度分别为：

未增强的聚酰胺 6：250 ~ 270 °C；

未增强的聚酰胺 66：270 ~ 280 °C；

20 未增强的聚酰胺 46：310 ~ 320 °C；

无机物/玻璃纤维增强的聚酰胺 6 和聚酰胺 66：270 ~ 280 °C；

玻璃纤维增强的聚酰胺 46：300 ~ 315 °C；

玻璃纤维增强的聚酰胺 66/6T/6I：330 °C。

25 模具温度对于聚酰胺 6 和聚酰胺 66 为 85 °C，聚酰胺 46 为 120 °C，聚酰胺 66/6T/6I 为 140 °C。

阻燃性能按照保险业实验所规程 UL-94 (1.6 毫米) 进行测定，并分成 N.C (不分级)。

V-2 平均燃烧时间小于 25 秒 (自熄)，有燃烧溶滴。

V-1 平均燃烧时间小于 25 秒 (自熄)，无燃烧溶滴。

30 V-0 平均燃烧时间小于 5 秒，无燃烧溶滴 (5 个试片平均)。

炽热丝燃烧指数 (glowwire fire index)，厚 3.0 毫米和 1.0 毫米，按照 IEC 695-2-1 进行测定。

机械性能测定:

张力性能按照 ISO R 527 测定 (在 23 °C、50 % 相对湿度下平衡之后);

缺口伊佐德按照 ISO 180/1A 测定 (23 °C、50 % 相对湿度);

5 熔体粘度, 采用 RMS 800 装置在 270 °C、应变 0.8% 和 1 拉德/秒条件下测定。

位于模具排气管附近的模垢量在注塑 1.6 毫米 UL95 试条 50 次之后以目视判断进行测定。采用高效液相色谱 (HPLC) 进行定性分析。按照 UL-746, IEC112 测定耐电弧径迹指数, 作为对比电弧径迹指数,

10 CTI。

实例 II 和比较实验 A

将含有不同量, 即 5.0%、7.5% 和 10.0% 重量蜜白胺 (实例 II) 或三聚氰胺三聚氰酸盐 (实验 A) 的聚酰胺 6 挤塑成颗粒, 再注塑加工成试条。测定阻燃性能和机械性能。测得所有情况下均为 V-0 级, 炽热丝
15 960 °C (1 毫米)。机械性能也没有大的差异。

测定分别含有 7.5% 重量蜜白胺和三聚氰胺三聚氰酸盐的组合物在不同停留时间下于 270 °C 的熔体粘度。结果如下:

	η_3/η_9	η_3/η_{15}	
92.5% 重量聚酰胺 6 + 7.5% 重量三聚氰胺三聚氰酸盐	2.0	3.8	实验 A
92.5% 重量聚酰胺 6 + 7.5% 重量蜜白胺	1.05	1.1	实验 II

20 η_3 、 η_9 和 η_{15} 分别是 3 分钟、9 分钟和 15 分钟之后的熔体粘度。显然, 含有蜜白胺的聚酰胺组合物在 270 °C 的熔体稳定性较含有三聚氰胺三聚氰酸盐的组合物优异。在较高熔融温度下该差异更大。

实例 III 和比较实验 B:

25 将含有不同量即 4.0%、6.0% 和 7.5% 重量的蜜白胺 (实例 III) 和三聚氰胺三聚氰酸盐 (实验 B) 的聚酰胺 66 挤塑成颗粒, 再注塑成试条。在注塑 50 次之后检查注塑机模具模垢。测定试条的阻燃性和机械性能。

结果：所有组合物的阻燃性均为 V-0，炽热丝 960 °C（1.0 毫米）。按照本发明的组合物的弹性模量比含有三聚氰胺三聚氰酸盐的组合物平均高 10%，分别为 4.0 千兆帕（GPa）和 3.65 千兆帕。

其他性能是不同的。含有三聚氰胺三聚氰酸盐的组合物（比较实验 B）在排气管附近产生相当多的模垢。在按照本发明的组合物的情况下，这种模垢虽然仍能观察到，但却少得多。在这两种情况下，模垢基本由三聚氰胺组成。在比较实验 B 和实例 III 的模垢中，可分别分析出若干三聚氰胺三聚氰酸盐（5%）和蜜白胺（约 10%）。在含有蜜白胺的组合物 5 的情况下，少量模垢（90% 三聚氰胺）的存在可用所使用的蜜白胺 10 中含有残余的三聚氰胺（1.5%重量）来解释。

实例 IV 和比较实验 C

将聚酰胺 66 与不同含量的玻璃纤维和蜜白胺共混。含有 20% 重量玻璃纤维和 10% 重量蜜白胺的组合物已经可以熄灭火焰（V-2），含有 20% 和 30% 重量的蜜白胺的组合物分别在 3.0 毫米和 1.0 毫米时炽热丝 15 等级为 960 °C，说明了蜜白胺在玻璃纤维增强的聚酰胺 66 中是有效的。

测得 CTI 值高达 500 伏。在比较实验 C 中曾试图生产含有三聚氰胺三聚氰酸盐的相应组合物，但由于组合物起泡，故不能得到正常的颗粒。

实例 V

20 将聚酰胺 46 与不同量的玻璃纤维和蜜白胺共混。关于 UL-94 阻燃试验的结果和 CTI 值见下表。

聚酰胺 46 重量份	玻璃纤维 重量份	蜜白胺 重量份	UL-94	CTI (伏)
95	0	5	V-2	> 600
92.5	0	7.5	V-2	> 600
90	0	10	V-0	> 600
80	10	10	V-2	> 600
70	20	10	V-2	500
50	30	20	V-2	450

对于含有低至 10 % 重量蜜白胺的玻璃纤维增强的组合物在无另外的阻燃组分的条件下已能得到 V-2 级。

含有 10 % 重量蜜白胺的未增强的组合物已为 V-0。这就使其非常适用于诸如电缆涂层、层压管、连接器和机壳。按照本发明的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺 46 的 CTI 值为 450 ~ 500 伏，比含有约 18 % 重量溴代聚苯乙烯和约 7 % 重量三氧化铋阻燃剂（国家矿业公司的 Stanyl® TE250F6）的玻璃纤维增强的阻燃聚酰胺组合物的 CTI 值 250 伏，有很大改进。

实例 VI

10 将含有 33 % 重量玻璃纤维增强剂的 Amodel® A-1133HS 共聚酰胺 66、6T 和 6I 与 10 % 重量蜜白胺共混，并进行注塑。熔融温度为 330 °C，模具温度为 140 °C。

阻燃性与玻璃纤维增强的聚酰胺 46 的情况一样好。具有同样高的 CTI 数值。

15 实例 VII

将含有 30 % 重量玻璃纤维和 20 % 重量蜜白胺的实例 V 的组合物和实例 VI 的组合物注塑成约 15cm 厘米长的 SIMM 连接器，注塑条件是熔融温度分别为 315 °C 和 330 °C，模具温度分别为 90 °C 和 140 °C。

20 所得到的连接器不变色。从含有溴代苯乙烯和三氧化铋阻燃剂（分别为 Stanyl® TE250F6 和 Amodel® AF-1133V-0）的相应组合物得到的连接器则会变色。

实例 VIII 和比较实验 D

25 重复实例 III，将 10 % 重量由实例 I 的方法得到的蜜白胺与聚酰胺 66 共混（实例 VIII）。在比较实验 D 中，使用含有约 2 % 重量对甲苯磺酸的蜜白胺代替实例 I 的蜜白胺。

在比较实验 D 中仅得到 V-2 级，而不是 V-0 级（实例 VII）。