



(10) 授权公告号 CN 110446756 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 04

(21) 申请号 201880020135.0

(22) 申请日 2018.02.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110446756 A

(43) 申请公布日 2019.11.12

(30) 优先权数据  
17158705.8 2017.03.01 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/054762 2018.02.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/158224 DE 2018.09.07

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 M·罗斯 M·休斯勒 K·尤斯克  
C·明奇斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

专利代理师 杨月 钟守期

(51) Int.Cl.  
C08L 77/02 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2016304715 A1, 2016.10.20  
CN 102149762 A, 2011.08.10  
CN 105264001 A, 2016.01.20  
US 2013210975 A1, 2013.08.15  
US 2005143503 A1, 2005.06.30  
Jin Zhang et al..Flame retarding  
polyamide 6 with melamine cyanurate and  
layered silicates.《Polymers for Advanced  
Technologies》.2008,第19卷(第7期),第928-  
936页.

审查员 张德强

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称  
含PVP的阻燃聚酰胺

(57) 摘要  
本发明公开了热塑性模塑组合物,其包含A) 20至96.9重量%的热塑性聚酰胺,B) 1至20重量%的无机次膦酸盐,C) 1至15重量%的有机次膦酸盐,D) 1至15重量%的氰尿酸三聚氰胺,E) 0.1至10重量%的聚乙烯吡咯烷酮均聚物,F) 0至50重量%的其他添加剂,A)至F)的重量百分比的总和为100%。

1. 一种热塑性模塑组合物,其由以下物质组成:

- A) 20至96.9重量%的热塑性聚酰胺,
- B) 1至20重量%的无机次膦酸盐,
- C) 1至15重量%的有机次膦酸盐,
- D) 1至15重量%的三聚氰胺氰尿酸盐,
- E) 0.1至2重量%的聚乙烯吡咯烷酮均聚物,
- F) 0至50重量%的选自以下的添加剂:纤维或颗粒填料、弹性聚合物、润滑剂、稳定剂、苯胺黑、氧化抑制剂、脱模剂、着色剂、成核剂或增塑剂,

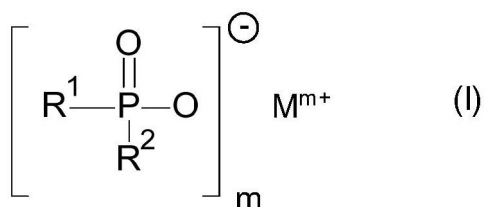
其中A)至F)的重量百分比的总和为100%,并且组分E)的数均摩尔质量 $M_n$ 为1000至500000g/mol,所述摩尔质量 $M_n$ 通过在以下条件下进行的GPC测量:PVP标准品,含有0.01mol/L pH 7.4的磷酸盐缓冲液的水/甲醇作为洗脱液,其中水/甲醇为80/20。

2. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物,其由以下物质组成:

- A) 30至92.5重量%,
- B) 5至20重量%,
- C) 1至10重量%,
- D) 1至10重量%,
- E) 0.5至2重量%,
- F) 0至40重量%,

其中A)至F)的重量百分比的总和为100%。

3. 根据权利要求1所述的热塑性模塑组合物,其中组分B)为式(I)的无机次膦酸的金属盐:



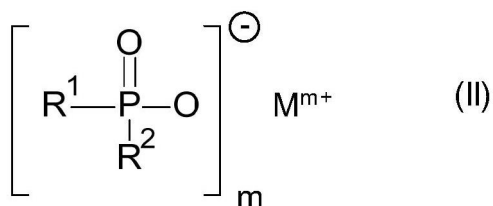
其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 为氢,且

$\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Zn}$ , 且

$m = 1$ 至3。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物,其包含作为组分B)的次磷酸铝。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物,其中组分C)为式(II)的有机次膦酸盐:



其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 相同或不同,并且为直链或支链的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基和/或芳基;

M=Mg、Ca、Al、Ti、Zn、Fe、Li、Na、K或质子化的氨基

m为1至5。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物,其中组分C)为式(II)的二烷基次膦酸的铝盐。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物,其中组分E)为粉状的。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物,其中组分E)的 $d_{50}$ 值为40至180 $\mu\text{m}$ ,其中所述 $d_{50}$ 值通过粉末上的激光散射即Sympatec-Helos Rodos测定。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物用于制备纤维、膜和模制品的用途。

10. 一种纤维、膜或模制品,其可由权利要求1至3中任一项所述的热塑性模塑组合物获得。

## 含PVP的阻燃聚酰胺

[0001] 本发明涉及热塑性模塑组合物,其包含

[0002] A) 20至96.9重量%的热塑性聚酰胺,

[0003] B) 1至20重量%的无机次膦酸盐,

[0004] C) 1至15重量%的有机次膦酸盐,

[0005] D) 1至15重量%的氰尿酸三聚氰胺,

[0006] E) 0.1至10重量%的聚乙烯吡咯烷酮均聚物,

[0007] F) 0至50重量%的其他添加剂,

[0008] 其中A)至F)的重量百分比的总和为100%。

[0009] 本发明还涉及由这些聚酰胺混合物组成的阻燃模塑组合物,以及所述模塑组合物用于制备纤维、膜和模制品的用途,以及所得到的任何类型的模制品、纤维和膜。

[0010] 阻燃聚酰胺越来越重要。本文中特别感兴趣的产品为用于电气领域的具有浅的固有颜色的那些。然而,尽管红磷和卤素化合物与协效剂组合是已知的阻燃体系,但它们不适用于所述应用领域。卤素化合物降低电气性能,如耐电痕性和介电强度的水平。红磷的固有颜色妨碍其用于浅色。例如,DE-A 1694 254建议使用三聚氰胺来制备浅色、未增强的阻燃聚酰胺。在玻璃纤维增强的聚酰胺的情况下,三聚氰胺和三聚氰胺盐——如果在不添加额外的阻燃协效剂的情况下使用——的效果较差,并且这些产品的耐灼热丝性能(glow-wire resistance)非常低,特别是当壁厚较低时。

[0011] 相反,通常具有较高的耐灼热丝性能的未增强的模塑组合物具有机械性能如刚度和强度不足的缺点。尽管向含有氰尿酸三聚氰胺的聚酰胺混合物中添加玻璃纤维改善了机械性能,但是阻燃性能受到不利影响,这是因为所谓的玻璃纤维的芯吸效应严重损害了阻燃性。因此,EP-A 241 702公开了由玻璃纤维和氰尿酸三聚氰胺制成的PA混合物的阻燃性能可通过在混合物中使用短玻璃纤维而改善。

[0012] 阻燃添加剂混合物的有效性基本上通过UL 94V耐火测试来描述。然而,对于阻燃聚合物在建筑物内部体系以及低压开关设备中的某些应用,根据IEC 60695-2-12的灼热丝测试是一个特别重要的标准,同时还期望高的阻燃性。然而,对于阻燃聚合物在家用设备领域的特殊应用,根据IEC 60695-2-13的灼热丝测试尤为重要。

[0013] 当在现有技术中使用玻璃纤维时,其可以以常规的连续长丝纤维(粗纱)或短切纤维(长度为4至6mm的纤维束)的形式使用。然后,在挤出机中剪切得到产品中玻璃纤维长度分布范围,对于常规加工,其为约250-300 $\mu$ m(基于具有25%玻璃纤维含量的产品)。本文中需要考虑的一个因素是平均纤维长度通常随着纤维含量增加而降低,这是因为在掺入区域中纤维相互作用的程度增加,因此纤维断裂的程度增加(F.Raumsteiner,R.Theysohn,Comp.Sci.Techn.23(1985)231)。

[0014] 现有技术(WO2015/087099)中已证明特别合适的组合是无机次膦酸盐与有机次膦酸盐和三聚氰胺化合物的组合,其在该文献中与作为第四阻燃剂的具有多个羟基的有机化合物组合使用。然而,需要改善这类热塑性模塑组合物的耐热老化性能及其在受热时变黄的趋势。

[0015] 因此,本发明的一个目的是提供阻燃热塑性模塑组合物,其具有良好的机械性能、根据UL 94V的高阻燃性和自熄性,以及在根据IEC 60695-2-13的灼热丝测试中尽可能短的余焰时间,使得其可特别地用于家用设备领域。

[0016] 另一目的是改善热塑性模塑组合物的耐热老化性及其在受热时变黄的趋势。

[0017] 因此发现了在引言中定义的模塑组合物。优选的实施方案可见于从属权利要求。

[0018] 本发明的模塑组合物包含作为组分A)的20至96.9重量%、优选30至92.5重量%且特别是30至80重量%的至少一种聚酰胺。

[0019] 本发明的模塑组合物的聚酰胺的特性粘度通常为90至350ml/g,优选110-240ml/g,根据ISO 307在25℃下在浓度为0.5重量%的96重量%硫酸溶液中测定。

[0020] 优选的是,例如美国专利2 071 250、2 071 251、2 130 523、2 130 948、2 241 322、2 312 966、2 512 606和3 393 210中所述类型的摩尔质量Mw(重均)为至少5000的半结晶或无定形树脂。

[0021] 本文中实例为衍生自具有7至13个环成员的内酰胺的聚酰胺,例如聚己内酰胺、聚辛内酰胺(polycaprylolactam)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。

[0022] 可使用的二羧酸为具有6至12个碳原子、特别是6至10个碳原子的链烷二羧酸,以及芳族二羧酸。本文可提及仅几种酸: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。

[0023] 特别合适的二胺为具有6至12个碳原子、特别是6至8个碳原子的链烷二胺,以及间苯二甲胺(例如购自BASF SE的**Ultramid**®X17,其中MXDA与己二酸的摩尔比为1:1)、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。

[0024] 优选的聚酰胺为聚己二酰己二胺(polyhexamethyleneadipamide)、聚癸二酰己二胺(polyhexamethylenesebacamide)和聚己内酰胺,以及6/66共聚酰胺,特别是己内酰胺单元含量为5至95重量%的6/66共聚酰胺(例如购自BASF SE的**Ultramid**®C31)。

[0025] 其他合适的聚酰胺可由 $\omega$ -氨基烷基腈——例如氨基己腈(PA 6)和己二腈(adipodinitrile)——与己二胺(PA 66)通过在水的存在下发生所谓的直接聚合而获得,如例如DE-A 10313681、EP-A 1198491和EP 922065中所记载的。

[0026] 此外,还可提及例如可通过1,4-二氨基丁烷与己二酸在高温下缩合而获得的聚酰胺(聚酰胺4,6)。所述结构的聚酰胺的制备方法记载在例如EP-A 38 094、EP-A 38 582和EP-A 39 524中。

[0027] 其他合适的聚酰胺为通过两种或更多种上述单体的共聚而获得的那些,以及多种聚酰胺以任意所需混合比的混合物。特别优选聚酰胺66与其他聚酰胺的混合物,特别是6/66共聚酰胺。

[0028] 此外,已证明特别有利的材料为半芳族共聚酰胺如PA 6/6T和PA 66/6T,其三胺含量小于0.5重量%,优选小于0.3重量%(参见EP-A 299 444)。其他具有耐高温性的聚酰胺公开于EP-A 19 94 075(PA 6T/6I/MXD6)中。

[0029] 优选的具有低三胺含量的半芳族共聚酰胺可通过EP-A 129 195和129 196中记载

的方法制备。

[0030] 以下非穷举性的列表包括所提及的聚酰胺和在本发明含义内的其他聚酰胺A), 以及所包含的单体。

[0031] AB聚合物:

PA 6	$\epsilon$ -己内酰胺
PA 7	庚内酰胺 (enantholactam)
PA 8	辛内酰胺
PA 9	9-氨基壬酸
PA 11	11-氨基十一酸
PA 12	十二内酰胺

[0033] AA/BB聚合物

PA 46	丁二胺, 己二酸
PA 66	己二胺, 己二酸
PA 69	己二胺, 壬二酸
PA 610	己二胺, 癸二酸
PA 612	己二胺, 癸烷二羧酸
PA 613	己二胺, 十一烷二羧酸
PA 1212	1,12-十二烷二胺, 癸烷二羧酸
PA 1313	1,13-二氨基十三烷, 十一烷二羧酸
PA 6T	己二胺, 对苯二甲酸
PA 9T	1,9-壬二胺, 对苯二甲酸
PA MXD6	间苯二甲胺, 己二酸
PA 6I	己二胺, 间苯二甲酸

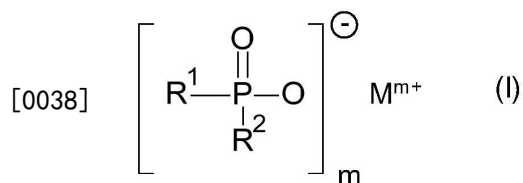
[0034] PA 6-3-T 三甲基己二胺, 对苯二甲酸

PA 6/6T	(参见 PA 6 和 PA 6T)
PA 6/66	(参见 PA 6 和 PA 66)
PA 6/12	(参见 PA 6 和 PA 12)
PA 66/6/610	(参见 PA 66, PA 6 和 PA 610)
PA 6I/6T	(参见 PA 6I 和 PA 6T)
PA PACM 12	二氨基二环己基甲烷, 十二烷二酸
PA 6I/6T/PACM	如 PA 6I/6T+二氨基二环己基甲烷
PA 12/MACMI	十二内酰胺, 二甲基二氨基二环己基甲烷, 间苯二甲酸
PA 12/MACMT	十二内酰胺, 二甲基二氨基二环己基甲烷, 对苯二甲酸
PA PDA-T	苯二胺, 对苯二甲酸
PA410	1,4-丁二胺, 癸二酸
PA510	1,5-戊二胺, 癸二酸

[0035] PA10T 1,10-癸二胺, 对苯二甲酸

[0036] 本发明的模塑组合物包含作为组分B)的1至20重量%、特别是5至20重量%、优选5至15重量%的无机次膦酸盐。

[0037] 优选的组分B)为对应于式(I)的无机次膦酸的金属盐:



[0039] 其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 为氢,且

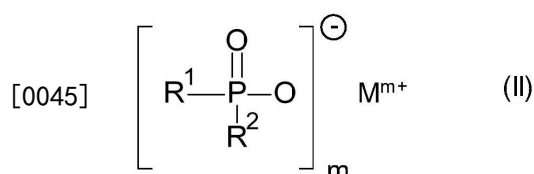
[0040]  $\text{M} = \text{Mg}、\text{Ca}、\text{Al}、\text{Zn}$ ,且

[0041]  $m = 1$ 至3。

[0042] 特别优选的模塑组合物包含作为组分B)的次磷酸铝或所述组分的混合物。

[0043] 本发明的模塑组合物包含作为组分C)的1至15重量%、优选1至10重量%且特别是2至8重量%的有机次膦酸盐,基于组分A)至F)的总量计。

[0044] 式(II)的次膦酸盐适合作为优选的组分C)



[0046] 其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 相同或不同,并且为直链或支链的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基和/或芳基;

[0047]  $\text{M} = \text{Mg}、\text{Ca}、\text{Al}、\text{Ti}、\text{Zn}、\text{Fe}、\text{Li}、\text{Na}、\text{K}$ 或质子化的氮基(nitrogen base)

[0048]  $m$ 为1至5。

[0049] 优选的是,组分B)的 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 相同或不同,并且为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和/或苯基。

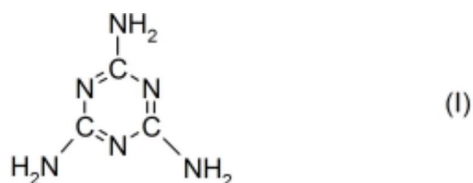
[0050] 优选的组分C)为式(II)的二烷基次膦酸的铝盐。

[0051] 特别优选的是, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 为甲基或乙基,且 $\text{M} = \text{Al}$ ,本文特别优选二乙基次膦酸铝。

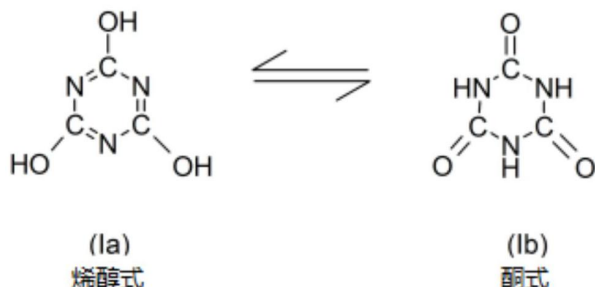
[0052] 次膦酸盐优选通过从水溶液中沉淀适当的金属盐来制备。然而,次膦酸盐也可在作为载体材料的合适的无机金属氧化物或合适的无机金属硫化物(白色颜料,例如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{SiO}_2$ )的存在下进行沉淀。由此获得表面改性的颜料,其可用作可激光标记的阻燃剂。

[0053] 本发明的模塑组合物包含作为组分D)的1至15重量%、优选1至10重量%且特别是2至8重量%的氰尿酸三聚氰胺。

[0054] 适用于本发明的氰尿酸三聚氰胺(组分D))为优选等摩尔量的三聚氰胺(式I)与氰尿酸或异氰尿酸(式Ia和Ib)的反应产物。



[0055]



[0056] 这例如通过在90至100℃下使起始化合物的水溶液反应而获得。市售可得的产品为白色粉末,其平均粒径 $d_{50}$ 为1.5至7 $\mu\text{m}$ 且 $d_{99}$ 值小于50 $\mu\text{m}$ 。

[0057] 在本发明中非常特别优选使用氰尿酸三聚氰胺,其粒径分布优选为:

[0058]  $d_{98} < 25\mu\text{m}$ , 优选 $< 20\mu\text{m}$

[0059]  $d_{50} < 4.5\mu\text{m}$ , 优选 $< 3\mu\text{m}$ 。

[0060] 本领域技术人员通常理解 $d_{50}$ 值是以这样的方式选择的粒径值,使得50%的颗粒的粒径小于所述值,并且50%的颗粒的粒径大于所述值。

[0061] 粒径分布通常通过激光散射法(通过基于ISO 13320的方法)测定。

[0062] 本发明的模塑组合物包含作为组分E)的0.1至10重量%、优选0.5至8重量%且特别是0.5至5重量%的聚乙烯吡咯烷酮均聚物。

[0063] 这些PVP聚合物可以以水溶液形式或粉末形式获得,本文中优选粉状材料。

[0064] PVP均聚物通常可在自由基产生剂(free-radical generator)的存在下且通常在脂族胺的存在下,通过本体聚合、溶液聚合或悬浮聚合法使1-乙烯基吡咯烷-2-酮进行自由基聚合而获得,所述脂族胺抑制反应期间单体的分解。

[0065] 合适的产品可从BASF SE以商标**Luvitec®**获得。

[0066] 优选的组分E)为其中组分E)的摩尔质量 $M_n$ (数均)为1000至500000g/mol、优选为1500至200000g/mol的那些,所述摩尔质量 $M_n$ 通过GPC(PVP标准品,含有0.01mol/L磷酸盐缓冲液(pH 7.4)的水/甲醇(80/20)作为洗脱液)测量。

[0067] 优选的组分E)具有以下粒径:

[0068]  $d_{10}$ 为15至90 $\mu\text{m}$ ,特别是15至60 $\mu\text{m}$ ,

[0069]  $d_{50}$ 为50至180 $\mu\text{m}$ ,特别是50至160 $\mu\text{m}$ ,

[0070]  $d_{90}$ 为100至350 $\mu\text{m}$ ,特别是100至320 $\mu\text{m}$ 。

[0071] 粒径通常可通过粉末上的激光散射(Sympatec-Helos Rodos)来测定。

[0072] 本发明的模塑组合物可包含作为组分F)的0至50重量%、优选最高达40重量%且特别是最高达30重量%的其他添加剂。

[0073] 可提及的纤维或颗粒填料F)为碳纤维、玻璃纤维、玻璃珠粒、无定形二氧化硅、硅酸钙、偏硅酸钙、碳酸镁、高岭土、白垩、石英粉、云母、硫酸钡和长石;它们的用量可为0至50重量%,优选5至50重量%,特别是10至40重量%。




[0074] 可提及的优选的纤维填料为碳纤维、芳族聚酰胺纤维和钛酸钾纤维,本文中特别优选的是E玻璃形式的玻璃纤维。这些纤维可以以市售形式的粗纱或短切玻璃的形式使用。

[0075] 纤维填料可用硅烷化合物进行表面预处理,以改善与热塑性塑料的相容性。

[0076] 合适的硅烷化合物为以下通式的那些

[0077]  $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_2H_{2m+1})_{4-k}$

[0078] 其中取代基定义如下:

[0079]  $X$   $NH_2-$ ,  $CH_2-CH-$ ,  $HO-$ ,  


[0080]  $n$  2至10、优选3至4的整数

[0081]  $m$  1至5、优选1至2的整数

[0082]  $k$  1至3的整数,优选1。

[0083] 优选的硅烷化合物为氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丁基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丁基三乙氧基硅烷以及相应的包含作为取代基X的缩水甘油基的硅烷。

[0084] 通常用于表面涂覆的硅烷化合物的量为0.01至2重量%,优选0.025至1.0重量%且特别是0.05至0.5重量%(基于F)计)。

[0085] 针状矿物填料也是合适的。

[0086] 出于本发明的目的,表述针状矿物填料意指具有明显针状特征的矿物填料。可提及的实例为针状硅灰石。矿物的L/D(长度/直径)比例优选为8:1至35:1,优选8:1至11:1。矿物填料可任选地用上述硅烷化合物预处理;但是,预处理不是必需的要求。

[0087] 可提及的其他填料为高岭土、煅烧高岭土、硅灰石、滑石和白垩、沉淀方解石以及层状或针状纳米填料,优选其量为0.1至10%。优选用于此目的的材料为云母、勃姆石、膨润土、蒙脱土、蛭石、针状氧化锌和水辉石。为获得层状纳米填料和有机粘合剂之间的良好相容性,对层状纳米填料进行现有技术的有机改性。向本发明的纳米复合材料中添加层状或针状纳米填料引起机械强度的进一步增加。

[0088] 模塑组合物可包含作为组分F)的1至10重量%、优选0.5至10重量%、特别是1至8重量%的量的弹性聚合物(通常也称为抗冲改性剂、弹性体或橡胶)。

[0089] 这些弹性聚合物通常特别为优选由至少两种下列单体组成的共聚物:乙烯、丙烯、丁二烯、异丁烯、异戊二烯、氯丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈和醇成分中具有1至18个碳原子的(甲基)丙烯酸酯。

[0090] 这种类型的聚合物记载于例如Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of organic chemistry], 第14/1卷 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), 第392至406页, 以及C.B. Bucknall的专著“Toughened Plastics” (Applied Science Publishers, London, 1977) 中。

[0091] 这些弹性体的一些优选类型如下所示:

[0092] 优选的组分F) 为基于乙烯共聚物的抗冲改性剂,所述乙烯共聚物由以下组分组成:

[0093]  $F_1$ ) 40至98重量%、优选50至94.5重量%的乙烯

[0094]  $F_2$ ) 2至40重量%、优选5至40重量%的具有1至18个碳原子的(甲基)丙烯酸酯,或/和

[0095]  $F_3$ ) 0至20重量%、优选0.05至10重量%的选自以下的官能单体:烯键式不饱和单羧酸或二羧酸或羧酸酐或环氧基团或其混合物,其中 $F_1$ )至 $F_3$ )的重量百分比的总和为100%;

[0096] 或者

[0097] 为乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物,其中用锌中和最高达72%。

[0098] 特别优选由以下组分组成的乙烯共聚物:

[0099]  $F_1$ ) 50至69.9重量%的乙烯

[0100]  $F_2$ ) 30至40重量%的具有1至18个碳原子的(甲基)丙烯酸酯

[0101]  $F_3$ ) 如权利要求1所述的0.1至10重量%的官能单体,

[0102] 其中 $F_1$ )至 $F_3$ )的重量百分比的总和为100%。

[0103]  $F_3$ )的官能团含量为0.05至5重量%、优选0.2至4重量%且特别是0.3至3.5重量%,基于100重量%的F)计。

[0104] 特别优选的组分 $F_3$ )由烯键式不饱和单羧酸或二羧酸或所述酸的官能衍生物组成。

[0105] 原则上,丙烯酸或甲基丙烯酸 $D_2$ 的任何伯、仲和叔 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基酯是合适的,但优选具有1至12个碳原子、特别是具有2至10个碳原子的酯。

[0106] 本文中实例为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸癸酯,以及相应的甲基丙烯酸的酯。其中,特别优选丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。

[0107] 除酯外,烯炔聚合物还可包含烯键式不饱和单羧酸或二羧酸的酸官能单体和/或潜在的酸官能单体,或可包含具有环氧基团的单体。

[0108] 可提及的单体 $F_3$ )的其他实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、这些酸的叔烷基酯,特别是丙烯酸丁酯,以及二羧酸如马来酸和富马酸,以及这些酸的酸酐,以及它们的单酯。

[0109] 表述潜在的酸官能单体意指,在聚合条件下或在将烯炔聚合物引入模塑组合物期间形成游离酸基团的化合物。可提及的实例包括具有最高达20个碳原子的二羧酸的酸酐,特别是马来酸酐,以及上述酸的叔 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基酯,特别是丙烯酸叔丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯。

[0110] 上述乙烯共聚物可通过本身已知的方法制备,优选在高压和高温下通过无规共聚制备。

[0111] 乙烯共聚物的熔融指数通常为1至80g/10min(在190℃和2.16kg载荷下测量)。

[0112] 这些乙烯共聚物的摩尔质量为10000至500000g/mol,优选15000至400000g/mol( $M_n$ 在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,使用PS校准)。

[0113] 优选使用的市售产品为 **Fusabond**<sup>®</sup> A 560、**Lucalen**<sup>®</sup> A 2910、**Lucalen**<sup>®</sup> A 3110、Nucrel 3990、Nucrel 925、Lotader AX 9800和Igetabond FS 7M。

[0114] 上述乙烯共聚物可通过本身已知的方法制备,优选在高压和高温下通过无规共聚制备。相应的方法是众所周知的。

[0115] 其他优选的弹性体为乳液聚合物,其制备记载于例如Blackley的专著“Emulsion Polymerization”中。可使用的乳化剂和催化剂本身是已知的。

[0116] 特别优选不含 $F_2$ )单元的共聚物,但其中酸组分 $F_3$ )用Zn中和。本文中优选乙烯-(甲

基)丙烯酸共聚物,其中用锌中和最高达72%(可从DuPont以**Surlyn®**9520商购获得)。

[0117] 当然,还可使用上文列出的橡胶类型的混合物。

[0118] 本发明的模塑组合物可包含作为组分F)的0.05至3重量%、优选0.1至1.5重量%且特别是0.1至1重量%的润滑剂。

[0119] 优选铝盐、碱金属盐、碱土金属盐,或具有10至44个碳原子、优选具有12至44个碳原子的脂肪酸的酯或酰胺。

[0120] 金属离子优选为碱土金属和Al,特别优选Ca或Mg。

[0121] 优选的金属盐为硬脂酸钙和褐煤酸钙,以及硬脂酸铝。

[0122] 还可使用任何所需混合比的各种盐的混合物。

[0123] 羧酸可为一元或二元的。可提及的实例为壬酸、棕榈酸、月桂酸、十七烷酸、十二烷二酸、山萆酸,特别优选硬脂酸、癸酸和褐煤酸(具有30至40个碳原子的脂肪酸的混合物)。

[0124] 脂族醇可为单羟基至四羟基的。醇的实例为正丁醇、正辛醇、硬脂醇、乙二醇、丙二醇、新戊二醇和季戊四醇,本文中优选丙三醇和季戊四醇。

[0125] 脂族胺可为单官能至三官能的。本文中实例为硬脂胺、乙二胺、丙二胺、己二胺和二(6-氨基己基)胺,本文中特别优选乙二胺和己二胺。优选的酯或酰胺相应地为二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、二硬脂酸乙二胺(ethylenediamine distearate)、单棕榈酸甘油酯、三月桂酸甘油酯、单山萆酸甘油酯和季戊四醇四硬脂酸酯。

[0126] 还可使用各种酯或酰胺的混合物或酯与酰胺的混合物,在该情况下,混合比例根据需要而定。

[0127] 本发明的模塑组合物可包含作为组分F)的0.05至3重量%、优选0.1至1.5重量%且特别是0.1至1重量%的Cu稳定剂,优选Cu(I)卤化物,特别是其与碱金属卤化物、优选KJ的混合物,特别是比例为1:4的混合物。

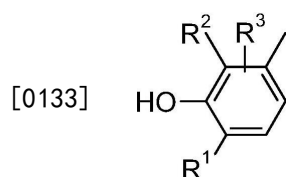
[0128] 可优选使用的一价铜盐为与 $\text{PPh}_3$ 的铜(I)络合物、乙酸铜(I),以及氯化铜(I)、溴化铜(I)和碘化铜(I)。这些物质的含量相当于5至500ppm、优选10至250ppm的铜,基于聚酰胺计。

[0129] 当铜在聚酰胺中呈分子分散形式时,获得特别有利的性质。当添加到模塑组合物中的浓缩物包含均相固体溶液形式的聚酰胺、一价铜盐和碱金属卤化物时,可实现这一点。典型的浓缩物由例如79至95重量%的聚酰胺和21至5重量%的碘化铜或溴化铜与碘化钾的混合物组成。均相固体溶液中铜的浓度优选为0.3至3重量%,特别是0.5至2重量%,基于溶液的总重量计,并且碘化铜(I)与碘化钾的摩尔比为1至11.5,优选1至5。

[0130] 用于浓缩物的合适的聚酰胺为均聚酰胺和共聚酰胺,特别是聚酰胺6和聚酰胺6.6。

[0131] 合适的空间位阻酚F)原则上为具有酚结构的在酚环上具有至少一个大体积基团(bulky group)的任何化合物。

[0132] 优选使用例如下式的化合物



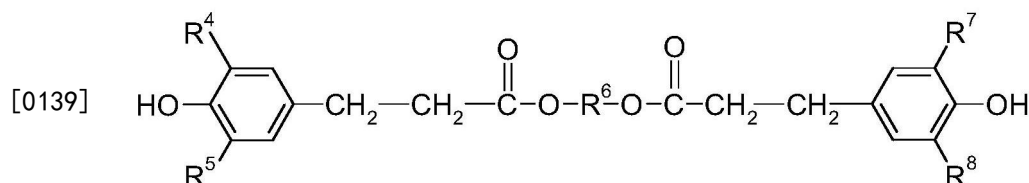
[0134] 其中：

[0135]  $R^1$ 和 $R^2$ 为烷基、取代的烷基或取代的三唑基，其中 $R^1$ 和 $R^2$ 部分可相同或不同，并且 $R^3$ 为烷基、取代的烷基、烷氧基或取代的氨基。

[0136] 所述类型的抗氧化剂记载于例如DE-A 27 02 661 (US 4 360 617) 中。

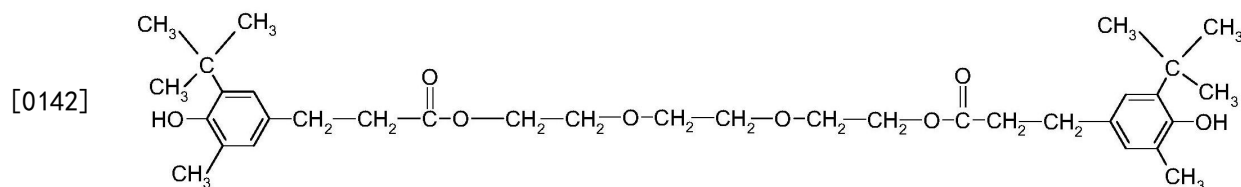
[0137] 另一组优选的空间位阻酚衍生自取代的苯羧酸，特别是取代的苯丙酸。

[0138] 这类化合物中特别优选的为下式的化合物

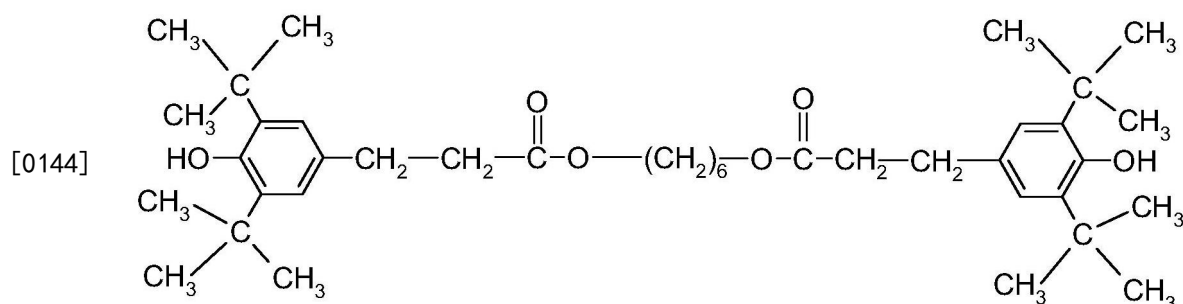


[0140] 其中 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 相互独立地为 $C_1$ - $C_8$ 烷基，其本身可具有取代基（其中至少一个为大体积基团），且 $R^6$ 为具有1至10个碳原子且在主链中还可具有C-O键的二价脂族部分。

[0141] 该式的优选的化合物为



[0143] (购自BASF SE的 **Irganox®** 245)



[0145] (购自BASF SE的 **Irganox®** 259)

[0146] 可提及的空间位阻酚的实例包括：

[0147] 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二硬脂基酯、2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2.2.2]辛-4-基甲基3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基-3,5-二硬脂基-硫代三唑胺(thiotriazylamine)、2-(2'-羟基-3'-羟基)-3',5'-二叔丁基苯基-5-氯苯并三唑、2,6-二叔丁基-4-羟基甲基苯酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基二甲胺。

[0148] 以下物质被证明是特别有效的并因此被优选使用：2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] (**Irganox®** 259)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]，以及N,N'-六亚甲基双-3,5-二叔丁基-4-

羟基氢化肉桂酰胺 (**Irganox®**1098) 和购自BASF SE的上述 **Irganox®**245 (其具有特别好的适用性)。

[0149] 可单独使用或以混合物形式使用的抗氧化剂F) 的含量为0.05至3重量%, 优选0.1至1.5重量%, 特别是0.1至1重量%, 基于模塑组合物A) 至F) 的总重量计。

[0150] 在某些情况下, 已证明在酚羟基的邻位上具有不超过一个空间位阻基团的空间位阻酚是特别有利的, 特别是当在长期储存于漫射光期间评价色牢度 (colorfastness) 时。

[0151] 本发明的模塑组合物可包含作为组分F) 的0.05至5重量%、优选0.1至2重量%且特别是0.25至1.5重量%的苯胺黑。

[0152] 在各实施方案中, 苯胺黑通常为一种黑色或灰色吩嗪染料 (吡嗪染料) (水溶性、脂溶性、汽油可溶性), 并且与引杜林染料 (induline) 有关, 并用于羊毛染色和印花, 为丝绸提供黑色, 用于皮革染色, 以及用于鞋油、清漆、塑料、热固化涂料、油墨等, 以及用作显微技术染料。

[0153] 在工业上, 苯胺黑通过将硝基苯、苯胺和苯胺盐酸盐与金属铁和FeCl<sub>3</sub>加热而获得 (名称来自拉丁语, niger=黑色)。

[0154] 组分F) 可以游离基质 (free base) 的形式使用, 或者以盐的形式 (例如盐酸盐) 使用。

[0155] 关于苯胺黑的其他细节可在电子百科全书 **Römp**Online, 第2.8版, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, 关键词“Nigrosin”中找到。

[0156] 本发明的热塑性模塑组合物可包含作为组分F) 的常规加工助剂, 例如稳定剂、氧化抑制剂 (oxidation retarder)、抵抗由于热引起的分解和由于紫外线引起的分解的试剂、润滑剂和脱模剂、着色剂 (如染料和颜料)、成核剂、增塑剂等。

[0157] 氧化抑制剂和热稳定剂的实例为空间位阻酚和/或亚磷酸盐和胺 (例如TAD)、氢醌、芳族仲胺 (如二苯胺)、这些物质的各种取代成员及其混合物, 其浓度最高达1重量%, 基于热塑性模塑组合物的重量计。

[0158] 可提及的UV稳定剂为各种取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑和二苯甲酮, 其用量通常为最高达2重量%, 基于模塑组合物计。

[0159] 可添加以下物质作为着色剂: 无机颜料, 例如二氧化钛、群青蓝、氧化铁和炭黑; 以及有机颜料, 例如酞菁、喹吖啶酮、花; 以及染料, 例如蒽醌。

[0160] 可使用的成核剂为苯基次膦酸钠、氧化铝、二氧化硅, 还优选滑石。

[0161] 本发明的热塑性模塑组合物可通过本身已知的方法, 通过在常规混合设备 (例如螺杆挤出机、Brabender混合器或Banbury混合器) 中混合起始组分, 然后挤出所得的混合物来制备。可将挤出物冷却并粉碎。还可预混合各组分, 然后单独地和/或同样以混合物的形式加入剩余的原料。混合温度通常为230°C至320°C。

[0162] 在另一种优选的操作方式中, 可将组分B) 至F) 与预聚物混合, 混配 (compound) 并造粒。然后将获得的粒化材料在低于组分A) 的熔点的温度下, 在固相中在惰性气体下连续或分批冷凝至所需粘度。

[0163] 本发明的热塑性模塑组合物的特征在于良好的机械性能、根据UL 94V的高阻燃性和自熄性, 并且所述模塑组合物在根据IEC 60695-2-13的灼热丝测试中具有非常短的余焰时间, 这些材料可特别地用于家用设备领域。

[0164] 此外,热塑性模塑组合物具有改善的耐热老化性并且受热变黄的趋势减弱。

[0165] 因此,其适用于制备任何类型的纤维、膜和模制品。实例为:插头连接器、插头、插头部件、电缆束组件、电路固定件、电路固定组件、三维注塑成型电路固定件、电气连接元件和机电组件。

[0166] 在本发明中,待由热塑性模塑组合物制备的模制品或半成品可例如用于机动车辆行业、电气行业、电子行业、电信行业、信息技术行业、娱乐行业或计算机行业,用于车辆和其他运输工具,用于船舶、航天器,用于家庭、办公设备、运动、医药,以及通常用于需要增加阻燃性的建筑物的产品和部件中。

[0167] 用于厨房和家用领域的具有改善的流动性的聚酰胺的可能用途为制备厨房用具如炸锅、熨斗、旋钮/按钮的组件,以及在花园和休闲领域中的应用。

## 实施例

[0168] 使用以下组分:

[0169] 组分A:

[0170] 特性粘度IV为107ml/g的聚酰胺6,所述特性粘度IV是根据ISO 307在25℃下在浓度为0.5重量%的96重量%硫酸溶液中测量的(购自BASF SE的 **Ultramid®**B22)。

[0171] 组分B:

[0172] 次磷酸铝(购自Italmatch Chemicals SPA的 **Phoslite®** IP-A)。

[0173] 组分C:

[0174] 二乙基次磷酸的铝盐(购自Clariant GmbH的 **Exolit®** OP1230)。

[0175] 组分D:

[0176] 平均粒径为~2.6μm的氰尿酸三聚氰胺(购自BASF SE的 **Melapur®** MC 25)。

[0177] 组分E/1V:用于比较

[0178] 乙烯含量为29%的乙烯-乙烯醇共聚物(购自Nippon Gohsei的 **Soarnol®** DT2904RB)。

[0179] 组分E/2:

[0180] 数均分子量Mn为1500至2500道尔顿的粉状聚乙烯吡咯烷酮均聚物(购自BASF SE的 **Luvitec®** K17)。

[0181] 组分E/3:

[0182] 数均分子量Mn为11000-18000道尔顿的粉状聚乙烯吡咯烷酮均聚物(购自BASF SE的 **Luvitec®** K30)。

[0183] 组分E/4:

[0184] 数均分子量Mn为300000至400000道尔顿的聚乙烯吡咯烷酮均聚物(购自BASF SE的 **Luvitec®** K90)。

[0185] 组分F/1:

[0186] 用于聚酰胺的标准短切玻璃纤维,L=4.0mm,D=10μm。

[0187] 组分F/2 (PVP预混物):

[0188] 制剂E1-E5使用以下其他添加剂:0.35%的3,3'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-N,N'-六亚甲基二丙酰胺(CAS号23128-74-7)作为热稳定剂,以及0.4%的亚乙基双硬脂酰胺(CAS号110-30-5)作为加工助剂。

[0189] 组分F/2(EvOH预混物):

[0190] 制剂V1使用以下其他添加剂:0.35%的3,3'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-N,N'-六亚甲基二丙酰胺(CAS号23128-74-7)和0.2%的亚乙基双(氧基亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯)(CAS号36443-68-2)作为热稳定剂,以及0.4%的亚乙基双硬脂酰胺(CAS号110-30-5)作为加工助剂。

[0191] 表1中组分A)至F)的比例之和为100重量%。模塑组合物的组成和测试结果同样见于表1。

[0192] 制备模塑组合物

[0193] 合适的塑料模塑组合物通过混配来制备。为此,将各组分在具有约250-270°C的平缓的温度分布的ZSK 26(Berstorff)双螺杆挤出机中以20kg/h的通量混合,以线料的形式排出,冷却直至可造粒,并造粒。

[0194] 将表1中列出的用于测试的测试样品在Arburg 420C注塑机中在约250-290°C的熔融温度和约80°C的模具温度下注塑成型。

[0195] 模塑组合物的阻燃性通过UL 94V方法(Underwriters Laboratories Inc.Standard of Safety,"Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances",第14至18页,Northbrook 1998)测定。

[0196] 耐灼热丝性能通过根据DIN EN 60695-2-12的GWFI(灼热丝可燃性指数)灼热丝点火测试以及根据DIN EN 60695-2-13的GWIT(灼热丝点火温度)灼热丝点火测试来测定。

[0197] 对3个测试样品(例如尺寸为60×60×1.0mm的板或圆盘)进行的GWFI测试使用温度为650至960°C的灼热丝来测定在一段时间——包括在3次连续测试中暴露灼热丝的时间——内不会引燃的最高温度。将测试样品用1牛顿的力压在加热的灼热丝上30秒。将灼热丝的穿透深度限制在7mm。如果在移除灼热丝之后测试样品的余焰时间小于30秒并且如果放置在测试样品下方的衬纸未被引燃,则认为该测试通过。

[0198] 对3个测试样品(例如尺寸为60×60×1.5mm的板)进行的GWIT测试使用温度为650至960°C的灼热丝来测定在一段时间——包括在3次连续测试中暴露灼热丝的时间——内不会引燃的最高温度。所述灼热丝点火温度比所测定的最高温度高25K。本文中使用的点火标准为火焰时间>5秒的火焰。

[0199] 将模塑组合物(例如尺寸为60×60×1.5mm的板)在各设定温度下在对流烘箱中热老化。

[0200] 色差根据DIN 53236测定,R45/0°照度根据CIE L\*a\*b测定。

[0201] 表1中的数据表明,组合物E1-E5在低壁厚下的阻燃性方面(在0.4mm下,UL 94V-2)以及在热稳定性方面均表现出比现有技术(V1)更好的值。MVR结果显示,20min后,延长停留时间下的熔体稳定性不会像V1那样急剧增加。此外,在150°C下热老化之后/期间的色差测量表明,本发明的模塑组合物的黄变进行得比现有技术组合物慢(较小的ΔE值)。

[0202] V3中减少量的稳定剂反映在降低的热老化稳定性上。

[0203]

表 1：构成和属性

组分/测试方法	E1	E2	E3	E4	E5	V1	V2	V3
A/1	45.25	44.25	43.25	43.25	43.25	44.55	46.25	44.75
B	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
C	5	5	5	5	5	5	5	5
D	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
E/1						1.5		1.5
E/2	1	2	3					
E/3				3				
E/4					3			
F/1	30	30	30	30	30	30	30	30
F/2	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75		0.75	0.75
F/3						0.95		
在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中的特性粘度 /cm <sup>3</sup> /g (ISO307)	113	111	110	120	135	113	122	112
拉伸弹性模量/MPa (ISO 527)	12307	12411	12268	12494	12449	12063	11515	11926
拉伸断裂应力/MPa (ISO 527)	167	168	171	170	166	172	148	174



[0204]

拉伸断裂应变/% (ISO 527)	2.7	2.5	2.6	2.5	2.4	2.5	3.0	2.6
MVR 275°C/5Kg (ISO1133)	119	118	-	96	66	33	42	28
10 min 后的 MVR 275°C/5Kg (ISO1133)	98	101	-	66	66	78	-	64
20 min 后的 MVR 275°C/5Kg (ISO1133)	67	75	-	67	45	> 500	-	434
UL 94 V 测试(0.4 mm)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	未进行 (n.c.)	未进行	未进行
UL 94 V 测试(0.8 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0
GWFI 960°C/1.5 mm	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
GWIT 最大值, 1.5 mm/°C	825	825	825	825	825	875	825	850
GWIT 775°C/1.5 mm	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
在 150°C 下热老化 500 h 的拉伸断 裂应力/MPa (ISO 527) /初始值的%	119	124				122		95
在 150°C 下热老化 24 h 后的颜色测 量/ΔE (DIN 53236)	72	74				71		51
在 150°C 下热老化 48 h 后的颜色测 量/ΔE (DIN 53236)	18	21				32		36
在 150°C 下热老化 48 h 后的颜色测 量/ΔE (DIN 53236)	26	27				43		43