



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105283471 B

(45)授权公告日 2019.01.15

(21)申请号 201480033052.7

C08L 101/02(2006.01)

(22)申请日 2014.06.06

C09K 21/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09C 3/10(2006.01)

申请公布号 CN 105283471 A

B01F 17/52(2006.01)

(43)申请公布日 2016.01.27

C08F 297/04(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 8/46(2006.01)

13171206.9 2013.06.10 EP

C08F 8/34(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 8/36(2006.01)

2015.12.10

C08F 8/44(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2014/061825 2014.06.06

CN 102329479 A, 2012.01.25,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 3577357 A, 1971.05.04, 全文.

W02014/198659 DE 2014.12.18

CN 102702413 A, 2012.10.03,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

CN 1371392 A, 2002.09.25,

地址 德国路德维希港

C. AZUMA等.Phosphonylation of a

(72)发明人 A·柯尼希 K·克诺尔

Polypentenamer and Preparation of its Hydrogenated Derivatives.《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE Polymer Chemistry Edition》.1997,第15卷第551页.

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

C. AZUMA等.Phosphonylation of a Polypentenamer and Preparation of its Hydrogenated Derivatives.《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE Polymer Chemistry Edition》.1997,第15卷第551页.

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.

C08F 8/40(2006.01)

C08C 19/24(2006.01)

C08L 101/00(2006.01)

审查员 周俊

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

磷酰化聚合物

(57)摘要

本发明涉及一种制备含磷的有机聚合物的方法,其中含碳-碳双键的有机聚合物与亚磷酸二烷基酯在能在反应条件下形成自由基的有机化合物的存在下反应,其中亚磷酸二烷基酯的磷原子与有机聚合物的碳原子共价连接。

1. 一种制备含磷的有机聚合物的方法,其中亚磷酸二烷基酯与含碳-碳双键的有机聚合物在能在反应条件下形成自由基的有机化合物的存在下反应,其中亚磷酸二烷基酯的磷原子与有机聚合物的碳原子共价连接,其中用于反应的有机聚合物具有基于有机聚合物的单体单元计的0.01-50摩尔%的离子基团,并且其中用于反应的有机聚合物具有2000-300,000的数均分子量(Mn)。

2. 根据权利要求1的方法,其中离子基团完全或部分地以盐形式存在。

3. 根据权利要求1的方法,其中离子基团选自羧酸根、亚磺酸根、磺酸根和/或硫酸根。

4. 根据权利要求3的方法,其中用于反应的有机聚合物已经被磺化。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中用于反应的有机聚合物是无规共聚物或两嵌段共聚物或多嵌段共聚物。

6. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中碳-碳双键是存在于用于反应的有机聚合物中的聚合物主链内。

7. 根据权利要求6的方法,其中用于反应的有机聚合物具有乙烯基芳族单体和二烯单体的聚合单元。

8. 根据权利要求7的方法,其中在每种情况下基于用于反应的有机聚合物计,用于反应的有机聚合物具有10-70重量%的乙烯基芳族单体的共聚单元和30-90重量%的二烯单体的共聚单元,并且其中0.5-5%的芳族单元已经被磺化。

9. 根据权利要求8的方法,其中在每种情况下基于用于反应的有机聚合物计,用于反应的有机聚合物具有20-60重量%的乙烯基芳族单体的共聚单元和40-80重量%的二烯单体的共聚单元,并且其中1-4%的芳族单元已经被磺化。

10. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中含磷的有机聚合物水解形成磷酸基团。

11. 一种含磷的有机聚合物,其是通过权利要求1-10中任一项的方法获得的。

12. 根据权利要求11的含磷的有机聚合物用于可燃性固体的阻燃改性或用于无机氧化物固体的改性的用途。

13. 根据权利要求12的用途,其中可燃性固体是塑料、木材或天然纤维。

14. 根据权利要求12或13的用途,其中用于阻燃改性的含磷的有机聚合物没有水解形成磷酸基团,并且用于改性无机氧化物固体的含磷的有机聚合物水解形成磷酸基团。

15. 一种热塑性模塑组合物,其含有:

a) 作为组分A,30-95重量%的至少一种不含磷的热塑性聚合物,

b) 作为组分B,1-30重量%的至少一种根据权利要求10的含磷的有机聚合物,

c) 作为组分C,0-15重量%的其它阻燃助剂,

d) 作为组分D,0-20重量%的至少一种冲击改性聚合物,

e) 作为组分E,0-50重量%的玻璃纤维,

f) 作为组分F,0-30重量%的其它添加剂,

其中组分A至F的总量是100重量%。

## 磷酰化聚合物

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及一种制备含磷的有机聚合物的方法,可通过此方法获得的含磷的有机聚合物,它们用于可燃性固体的阻燃改性或用于无机氧化物固体的改性的用途,以及相应的改性热塑性模塑组合物。

[0003] 通过含磷化合物例如DEPAL和红磷对热塑性模塑组合物进行阻燃改性是本身公知的。此外,W02012/152805描述了环状苯氧基磷腈和(二)次膦酸盐作为热塑性模塑组合物中的阻燃成分的用途。

[0004] 感兴趣的其它材料以及低分子量的含磷阻燃剂是可以用于阻燃应用中的磷酰化聚合物。

[0005] 具有碳-磷键的化合物的合成方法是本身公知的。US 2,957,931描述了这种方法。

[0006] 此外,在J.Am.Chem.Soc.81,(1959)第6275-6277页中描述了膦酸二烷基酯与烯属不饱和化合物之间的连接。

[0007] J.Polymer Science,Polymer Chemistry Edition,第15卷(1977)第547-560页描述了亚磷酸二甲基酯在聚戊烯上的自由基加成。

[0008] 磷酰化反应通常具有低产率。例如,聚戊烯与20倍过量的亚磷酸二甲基酯反应,其中与聚合物链链接的膦酸二甲基酯的量小于10摩尔%。

[0009] 当单体被磷酰化时,所得的磷酰化单体必须聚合,这通常在技术上是不可可能的。

[0010] 所以,仍然需要磷酰化聚合物,其适合用于可燃性固体的阻燃改性并且可以按照不复杂的方式制备。

[0011] 此目的通过本发明的制备含磷的有机聚合物的方法实现,其中亚磷酸二烷基酯与含碳-碳双键的有机聚合物在能在反应条件下形成自由基的有机化合物的存在下反应,其中亚磷酸二烷基酯的磷原子与有机聚合物的碳原子共价连接。

[0012] 此目的也通过可通过所述方法获得的含磷的有机聚合物实现。

[0013] 此目的还通过这种含磷的有机聚合物用于可燃性固体的阻燃改性或用于无机氧化物固体的改性的用途实现。

[0014] 此目的还通过一种热塑性模塑组合物实现,其含有:a)作为组分A,30-95重量%的至少一种不含磷的热塑性聚合物;b)作为组分B,1-30重量%的至少一种上述类型的含磷的有机聚合物;c)作为组分C,0-15重量%的其它阻燃助剂;d)作为组分D,0-20重量%的至少一种冲击改性聚合物;e)作为组分E,0-50重量%的玻璃纤维;f)作为组分F,0-30重量%的其它添加剂,其中组分A至F的总量是100重量%。

[0015] 在本发明方法中,含有碳-碳双键的有机聚合物与亚磷酸二烷基酯在能在反应条件下形成自由基的有机化合物的存在下进行反应或磷酰化。

[0016] 在本发明中发现当亚磷酸二烷基酯对于有机聚合物的亲合性足够高时,这种有机聚合物的磷酰化反应能以高产率成功地进行。

[0017] 这可以通过使用具有足够极性的有机聚合物确保。在本发明中,可以使用具有足够极性的有机聚合物,或者非极性或极性不足的有机聚合物可以通过向此聚合物中引入极

性基团而被赋予更强的极性。

[0018] 例如,基于有机聚合物计,具有大于65重量%乙烯基芳族单元的有机聚合物通常具有足够的极性以进行磷酸化。在这种情况下,不需要引入离子基团。

[0019] 有机聚合物的极性可以例如通过引入极性基团而增加,例如(甲基)丙烯酸或其酯,(甲基)丙烯酸羟基酯例如丙烯酸羟基乙基己基酯,(甲基)丙烯酰胺,丙烯腈等。

[0020] 作为另一个方案或除此之外,马来酸酐可以作用于有机聚合物的碳-碳双键,从而引入琥珀酸酐基团。优选的是,至多20%、尤其至多10%的烯丙基或碳-碳双键进行这种接枝。

[0021] 此外,极性基团可以通过氢硼化/氧化、氯甲基化或溴甲基化/水解、或磺化而引入。极性基团可以是在聚合物链中的端基的形式,或者可以存在于聚合物链内。

[0022] 在本发明中优选对于所述反应使用有机聚合物,其具有基于有机聚合物的单体单元计的0.01-50摩尔%、特别是0.5-20摩尔%、尤其1-10摩尔%的离子基团,所述离子基团可以完全或部分地以盐形式存在。所以,离子基团可以部分地或完全以脱质子化形式存在。

[0023] 优选的是,离子基团选自羧基、亚磺酸根、磺酸根和/或硫酸根基团。

[0024] 离子基团的存在使得用于本发明中的有机聚合物的极性匹配亚磷酸二烷基酯的极性,由此实现这两种组分之间的足够亲合性。通过此方法,可以以高接枝产率实现亚磷酸二烷基酯与碳-碳双键的快速反应,同时可以基本上防止交联或摩尔质量的升高。

[0025] 例如,用于反应的有机聚合物可以已经被磺化。

[0026] 对于磺化,有利的是有机聚合物具有芳族基团,这是因为芳族基团的磺化在非攻击性条件下是可能的,且不会攻击碳-碳双键或者由磺化产生的烯丙基。

[0027] 所以,优选的是,基于有机聚合物的总量计,有机聚合物含有10-70重量%、优选20-60重量%、尤其30-50重量%的含芳族基团的单体单元。合适的具有芳族基团的单体的例子是乙烯基芳族单体,例如苯乙烯或甲基苯乙烯。

[0028] 用于反应中的有机聚合物的分子量不是重要的。优选,数均分子量(Mn)在1000-1,000,000的范围内,特别是2000-300,000,尤其是5000-200,000。

[0029] 用于反应中的有机聚合物可以是均聚物或共聚物。优选使用无规共聚物或两嵌段共聚物或多嵌段共聚物。

[0030] 在这里,碳-碳双键可以存在于聚合物主链内或侧链内。优选碳-碳双键存在于聚合物主链内。

[0031] 用于本发明的有机聚合物可以衍生自任何所需的合适的单体单元。合适聚合物的例子可以参见Hadjichristidis,“嵌段共聚物(Blockcopolymers)”,Wiley,2003,第4-173页,以及Hsieh和Quirk,“阴离子聚合”,Decker,1996,第261-394页。

[0032] 聚合物可以通过任何聚合方法制备,例如阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合或开环易位聚合。自由基聚合方法也包括受控自由基聚合方法,例如使用TEMPO和相似的化合物。

[0033] 合适的AB-两嵌段共聚物可以例如通过苯乙烯与以下单体的阴离子聚合制备:异戊二烯,丁二烯,环己二烯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸2,3-缩水甘油基酯,甲基丙烯酸硬脂基酯,2-乙烯基吡啶,4-乙烯基吡啶,环氧乙烷,己内酯,六甲基环三硅氧烷,亚铁苯基二甲基硅烷或异氰酸己基酯;也可以从 $\alpha$ -甲基苯乙烯与异戊

二烯的阴离子聚合,异戊二烯与2-乙烯基吡啶、环氧乙烷、六甲基环三硅氧烷的阴离子聚合,丁二烯与己内酯或环氧乙烷的阴离子聚合,甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的阴离子聚合,以及2-乙烯基吡啶与甲基丙烯酸丁酯、己内酯或环氧乙烷的阴离子聚合制备。

[0034] ABA-三嵌段共聚物可以例如通过以下单体的阴离子聚合制备:苯乙烯/丁二烯,苯乙烯/异戊二烯,对-甲基苯乙烯/丁二烯, $\alpha$ -甲基苯乙烯/异戊二烯,叔丁基苯乙烯/丁二烯,4-乙烯基吡啶/丁二烯,环氧乙烷/异戊二烯,异戊二烯/丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯/异戊二烯,甲基丙烯酸甲酯/丁二烯,甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯/丁二烯,甲基丙烯酸异冰片基酯/丁二烯,环氧乙烷/丁二烯。

[0035] 聚合物的化学改性可以任选地如上所述进行,例如通过氢化、水解、季铵化、磺化、氢硼化/氧化、环氧化、氯/溴甲基化或氢化甲硅烷基化。

[0036] 也可以使用通常用作调节剂的化合物作为其它官能化单体,例如单羧酸和二羧酸。对此方面可以参见DE-A-4413177。

[0037] 也可以使用非线性的嵌段共聚物,例如星形嵌段共聚物,或接枝共聚物,或其它复杂的共聚物结构。不饱和的嵌段共聚物也可以通过开环易位聚合获得。

[0038] 开环易位聚合(ROMP)可以使用任何合适的单体,例如氧杂降冰片烯。

[0039] 在本发明中优选乙烯基芳族-二烯共聚物,其具有至多30重量%的丁二烯总含量。在下文关于自由基磷酰化方法所述的条件下,它们可以直接以大于50%的产率磷酰化,基于在聚合物中的双键计。这种聚合物可以具有无规结构,或是线性嵌段聚合物的形式,其具有嵌段序列例如S-B, S-B-S, (S-B)<sub>n</sub>, B-S-B, (S-B)<sub>n</sub>S, 或B-(S-B)<sub>n</sub>;或者具有例如根据下式的星形结构:(S-B)<sub>n-x</sub>, (B-S)<sub>n-x</sub>, (S-B-S)<sub>n-x</sub>, (B-S-B)<sub>n-x</sub>, 其中x是n-官能偶联剂或具有官能度>1的引发剂分子。S表示由苯乙烯和/或其它乙烯基芳族化合物组成的聚合物嵌段,其具有相同或不同的嵌段长度,以及窄或宽或多模态嵌段长度分布。B表示含二烯的聚合物嵌段,其可以完全由二烯单元组成,例如丁二烯、异戊二烯、其它二烯以及它们的混合物,但是也可以是所述二烯与乙烯基芳族化合物的无规共聚物,例如由苯乙烯和丁二烯制成,其中二烯/乙烯基芳族单体的比率可以在99/1至1/99的范围内,优选90/10至10/90。在此嵌段内,单体组成可以是恒定的,或可以显示梯度。在各个嵌段之间的过渡可以是尖锐或锥形的,并且如果此过渡是尖锐的,则显示组成的突然改变;如果此过渡是锥形的,则显示具有单体梯度的聚合物链段。

[0040] 具有大于30重量%丁二烯总含量的乙烯基芳族化合物/二烯共聚物也在本发明范围内。为了实现大于50%的磷酰化水平,优选引入极性基团,特别是离子基团。

[0041] 也可在本发明中有利使用的物质是接枝聚合物,其中乙烯基单体被接枝到烯属不饱和聚合物上。接枝基底可以是聚二烯,其基于单体例如丁二烯、异戊二烯,以及其它烷基丁二烯,或它们的混合物,或者它们与乙烯基芳族单体例如苯乙烯的混合物,例如SBR,尤其是溶液SBR,或者它们与其它乙烯基单体例如丙烯腈、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的混合物。也适合用作接枝基底的其它物质是从开环易位聚合得到的聚合物,例如聚戊烯、聚辛烯、聚降冰片烯、聚氧基降冰片烯,以及适合用于开环易位聚合的其它单体。也适合用作接枝基底的物质是上文所述的乙烯基芳族化合物-二烯嵌段共聚物。优选的是,接枝基底溶于单体中,或者溶于单体混合物中,其要通过以接枝链的形式接枝来使用。接枝可以任选地在溶剂和自由基引发剂的存在下进行。合适的单体是乙烯基芳族单体,例如苯乙烯,其它乙烯基单

体,例如丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,以及它们的混合物。接枝链的摩尔质量可以通过聚合温度和任选地通过加入调节剂来控制。可以按照应用的需要获得宽范围的磷含量,这通过接枝基底的摩尔质量以及接枝链的数目和摩尔质量来实现。摩尔质量范围是从低聚物区域( $M_w > 500$ )开始,并延伸到两百万。

[0042] 此外,这些聚合物可以含有其它反应性基团,例如-OH、NC0等。这些基团对于随后的其它反应而言可以是重要的,例如在涂覆用磷酸化聚合物处理的热浸镀锌钢片期间。

[0043] 在本发明中特别优选使用弹性嵌段共聚物,其由至少一种由苯乙烯单体组成的硬嵌段A和至少一种由苯乙烯单体和二烯单体组成的弹性嵌段B/A制成,可以参见W097/40079。优选弹性嵌段共聚物,其由至少一种嵌段A和至少一种嵌段(B/A)制成,所述嵌段A形成硬相并含有从乙烯基芳族单体衍生的共聚单元,嵌段(B/A)形成软相并含有乙烯基芳族单体和二烯单体的共聚单元,其中嵌段A的玻璃化转变温度 $T_g$ 高于 $25^\circ\text{C}$ ,嵌段(B/A)的玻璃化转变温度 $T_g$ 低于 $25^\circ\text{C}$ ,并且选择嵌段A与嵌段(B/A)的相体积比率以使得基于全部嵌段共聚物计,硬相的比例是1-40体积%,二烯的重量比例是小于50重量%,其中聚二烯的1,2-键的相对含量是低于15%,基于全部1,2-和1,4-顺/反键计。

[0044] 优选用于本发明的有机聚合物含有乙烯基芳族单体和二烯单体的共聚单元。

[0045] 在这里,基于用于反应的有机聚合物计,存在大于65重量%的乙烯基芳族单体单元,并且不存在离子基团。

[0046] 用于反应的有机聚合物也可以在每种情况下基于聚合物计具有10-70重量%、优选20-60重量%、尤其30-50重量%的乙烯基芳族单元和30-90重量%、优选40-80重量%、尤其50-70重量%的二烯单元作为共聚单元,并且其中0.5-5%、优选1-4%、尤其2-3%的芳族单元已经被磺化。

[0047] 亚磷酸二烷基酯与碳-碳双键的反应是在自由基的存在下进行的。这些自由基可以例如衍生自过氧化物,氢过氧化物,不稳定的C-C化合物,或偶氮化合物。合适化合物的半衰期应当是在反应温度下为20秒至10小时。典型的反应温度是 $50-150^\circ\text{C}$ ,优选 $60-120^\circ\text{C}$ 。

[0048] 可以有利的额外使用聚合物稳定剂,例如位阻酚。这些化合物减少了在反应条件下的聚合物交联。

[0049] 亚磷酸二烷基酯的摩尔过量优选是1-50,优选2-30,基于碳-碳双键计。

[0050] 这些组分可以按各种方式加入。优选使用亚磷酸二烷基酯与溶剂一起作为初始装料。可以随后将聚合物与自由基产生剂一起计量加入体系中。计量时间优选是1小时至7天,特别优选8-48小时。

[0051] 溶剂的正确选择可以是有利的。溶剂应当具有中等极性,并且介电常数大于5在许多情况下是有利的。优选二噁烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚和二甘醇二乙醚。

[0052] 具有 $\text{pH} > 8$ 的碱性组分的添加可以是有利的,优选使用胺(伯胺、仲胺、叔胺),优选少量过量使用,基于在聚合物中的可脱质子化基团计。此外可以使用用作皂的有机盐,以及非离子表面活性剂,其中它们可以有利地同时用作相转移催化剂,其用量是小于10重量%,基于所用的聚合物计。

[0053] 可以使用的亚磷酸二烷基酯是任何所需的合适的亚磷酸二烷基酯,其具有相同或不同的烷基结构部分。优选使用二- $\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基亚磷酸酯,特别是二- $\text{C}_1-\text{C}_3$ 烷基亚磷酸酯,尤其是亚磷酸二甲基酯或亚磷酸二乙基酯。

[0054] 所得的含磷的有机聚合物具有高的磷酰化度,可以用于聚合物的阻燃改性,以及在水解后用于在极性表面上的粘合和无机填料在氧化物表面上的分散。

[0055] 优选的是,基于在用于反应的有机聚合物中存在的碳-碳双键计,磷酰化度是10-100摩尔%,特别是40-100摩尔%,尤其是60-100摩尔%。

[0056] 可以有利地在自由基清除剂的存在下进行此反应,从而抑制任何交联反应。

[0057] 在磷酰化之后,含磷的有机聚合物可以水解以形成磷酸基团。这在无机氧化物固体的改性中是尤其有利的,而可燃性固体、优选由塑料、木材或天然纤维制成的可燃性固体的阻燃改性使用未水解的含磷的有机聚合物。

[0058] 可在本发明中获得的含磷的有机聚合物优选用于可燃性固体的阻燃改性或用于无机氧化物固体的改性,所述可燃性固体优选由塑料、木材或天然纤维制成。塑料可以是BULK塑料、塑料泡沫、弹性体、分散体或涂料物质。无机氧化物固体优选衍生自金属铝、硅、钛、锌或镁,或衍生自含有所述元素的无机物质。此外也可以改性聚合物和彩色颜料。

[0059] 在本发明中优选使用磺化和磷酰化的有机聚合物。

[0060] 磷酸化的聚合物可以如Azuma所述与HCl气体反应得到具有游离磷酸基团的聚合物。作为另一种选择,成功的酯键断裂是通过向在上述醚中的聚合物溶液中加入优选1-10%磷酸水溶液并随后加热2-4小时、优选加热到100-150℃实现,这任选地在高压釜中进行。

[0061] 磷酸基团帮助填料分散在聚合物或溶剂中。所以,它们也可以用于洗涤剂中。

[0062] 要磷酰化的二烯嵌段的摩尔质量越高,克服在非极性聚二烯或富含二烯的苯乙烯-二烯聚合物和极性磷酸烷基酯之间的相转移问题就越难,即观察到较低的磷酰化度,并且伴随着摩尔质量增加的程度提高和由于交联导致凝胶。位于链末端的遥远离子基团的作用通常是不足的,这种离子基团例如是通过活性聚合物链与二氧化硫反应得到亚磺酸而引入的。优选通过合适单体向二烯链中额外引入极性基团、优选离子基团,从而解决此问题。这可以例如通过一些二烯单元的马来化来实现。在一个优选方式中,苯乙烯单元按照10-20个二烯单元的间隔引入,并且然后磺化,这例如通过(低于)化学计算量的磺化试剂例如氯磺酸或乙酰基磺酸酯、优选在氯化烃例如1,2-二氯乙烷中反应进行,优选在0-25℃的温度下进行。此反应应当在特别温和的条件下进行,从而避免聚二烯的磺化,这随后分解得到黑色着色。当所用的聚合物主要由二烯组成并具有高于2000g/mol、特别高于5000g/mol的摩尔质量时,此工序是特别令人感兴趣的。这提高了对于二烷基和二芳基磷酸酯的磷酰化度。这种聚磷酸酯例如适合作为阻燃剂用于热塑性塑料、泡沫、分散体和反应性塑料中。

[0063] 它们优选用于热塑性模塑组合物的改性,所述组合物含有a)作为组分A的30-95重量%的至少一种不含磷的热塑性聚合物,b)作为组分B的1-30重量%的至少一种本发明的含磷的有机聚合物,c)作为组分C的0-15重量%的其它阻燃助剂,d)作为组分D的0-20重量%的至少一种冲击改性聚合物,e)作为组分E的0-50重量%的玻璃纤维,f)作为组分F的0-30重量%的其它添加剂,其中组分A至F的总量是100重量%。

[0064] 在这里,组分A可以选自任何所需的合适聚合物。例如,其包括聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚氨酯、聚砜、聚烯烃,或从两种或更多种这些聚合物形成的聚合物共混物。

[0065] 特别优选的是,组分A包含聚酰胺。

[0066] 优选用于本发明中的聚酰胺是通过起始单体的反应制备的,所述起始单体例如选



自二羧酸和二胺,或选自二羧酸和二胺的盐,氨基酸,氨基腈,内酰胺,以及它们的混合物。在这里可以包括任何所需的脂族聚酰胺起始单体。聚酰胺可以是无定形的、结晶的或半结晶的。此外,聚酰胺可以具有任何所需的合适的粘度或者分子量。特别合适的聚酰胺具有任何类型的脂族、半结晶的或半芳族的结构,或是无定形的结构。

[0067] 这些聚酰胺的特性粘数一般是90-350ml/g,优选110-240ml/g,这在96重量%硫酸中的0.5重量%溶液中于25℃按照ISO 307检测。

[0068] 具有分子量(重均分子量)为至少5000的半结晶或无定形的树脂是优选的,这些例如参见以下美国专利: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。这些的例子是从具有7-11个环成员的内酰胺衍生的聚酰胺,例如聚己内酰胺和聚辛内酰胺,以及通过二羧酸与二胺的反应获得的聚酰胺。

[0069] 可以使用的二羧酸是具有6-12、尤其6-10个碳原子的链烷二羧酸,以及芳族二羧酸。在这里可以提到以下酸:己二酸,壬二酸,癸二酸,和十二烷二酸(=癸烷二甲酸)。

[0070] 特别合适的二胺是具有2-12、尤其6-8个碳原子的链烷二胺,以及二(4-氨基环己基)甲烷或2,2'-二(4-氨基环己基)丙烷。

[0071] 优选的聚酰胺是聚己二酰己二胺(PA 66)和聚己二酰癸二胺(PA 610),聚己内酰胺(PA 6),以及尼龙-6/6,6共聚酰胺,尤其是具有5-95重量%比例的己内酰胺单元。特别优选PA 6、PA 66和尼龙-6/6,6共聚酰胺。

[0072] 也可以提到例如可通过1,4-二氨基丁烷与己二酸在高温下缩合得到的聚酰胺(尼龙-4,6)。制备具有这种结构的聚酰胺的方法例如参见EP-A 38 094、EP-A 38 582和EP-A 39 524。

[0073] 其它例子是可通过两种或更多种上述单体的共聚获得的聚酰胺,以及多种聚酰胺的按照任何所需混合比例的混合物。

[0074] 以下非限定性列表包括所提到的聚酰胺,以及用于本发明的其它聚酰胺(单体在括号内标出):

[0075] PA 26(乙二胺,己二酸)

[0076] PA 210(乙二胺,癸二酸)

[0077] PA 46(四亚甲基二胺,己二酸)

[0078] PA 66(六亚甲基二胺,己二酸)

[0079] PA 69(六亚甲基二胺,壬二酸)

[0080] PA 610(六亚甲基二胺,癸二酸)

[0081] PA 612(六亚甲基二胺,癸烷二甲酸)

[0082] PA 613(六亚甲基二胺,十一烷二甲酸)

[0083] PA 1212(1,12-十二烷二胺,癸烷二甲酸)

[0084] PA 1313(1,13-二氨基十三烷,十一烷二甲酸)

[0085] PA 4(吡咯烷酮)

[0086] PA 6( $\epsilon$ -己内酰胺)

[0087] PA 7(乙醇内酰胺)

[0088] PA 8(辛内酰胺)

[0089] PA 9(9-氨基壬酸)



[0090] PA 11 (11-氨基十一烷酸)

[0091] PA 12 (月桂内酰胺)。

[0092] 这些聚酰胺及其制备方法是公知的。关于其制备方法的细节,本领域技术人员可以参见Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie[Ullmanns工业化学大全],第4版,第19卷,39-54页,Verlag Chemie Weinmann 1980,以及Ullmanns工业化学大全,第A21卷,179-206页,VCH Verlag,Weinmann 1992,以及Stoeckhert,Kunststofflexikon[塑料百科全书],第425-428页,Hanser Verlag,Munich 1992(关键词“Polyamide”(聚酰胺))。

[0093] 特别优选使用尼龙-6或尼龙-6,6。

[0094] 此外在本发明中可以提供在聚酰胺中的官能化合物,其中它们能与羧基或氨基键接,并且例如具有至少一个羧基、羟基或氨基。它们优选是:

[0095] 具有支化作用的单体,其中它们例如具有至少三个羧基或氨基;

[0096] 能与羧基或氨基例如经由环氧基、羟基、异氰酸基、氨基和/或羧基键接的单体,并且具有选自以下的官能团:羟基,醚基团,酯基团,酰胺基团,亚胺基团,酰亚胺基团,卤素基团,氰基,以及硝基,C-C双键,或C-C三键;

[0097] 或能与羧基或氨基键连的聚合物嵌段。

[0098] 使用官能化合物可以将所得聚酰胺的性能分布按照需要在宽范围内调节。

[0099] 例如,三丙酮二胺化合物可以用作官能化单体。这里优选包括4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶或4-氨基-1-烷基-2,2,6,6-四甲基哌啶,其中的烷基具有1-18个碳原子或已经被苄基取代。三丙酮二胺化合物的存在量优选是0.03-0.8摩尔%,特别优选0.06-0.4摩尔%,在每种情况下基于聚酰胺的1摩尔酰胺基团计。关于其它细节,可以参见DE-A-44 13 177。

[0100] 含磷的有机聚合物可以单独使用或者可以与作为组分C的其它阻燃剂物质和协同剂一起使用。

[0101] 其它阻燃剂物质可以例如是红磷,具有至少苯氧基磷腈单元的环状苯氧基磷腈,或(二)次膦酸盐。

[0102] 此外也可以使用三聚氰胺与磷酸的反应产物,或者使用金属硼酸盐。

[0103] 优选的三聚氰胺与磷酸的反应产物是通过基本上等摩尔量的三聚氰胺或三聚氰胺的缩合产物与磷酸、焦磷酸或多磷酸通过合适的方法反应得到的产物。特别优选使用三聚氰胺多磷酸盐,它们可以通过三聚氰胺磷酸酯在氮气下加热进行缩合而获得。三聚氰胺多磷酸酯的通式是 $(C_3H_6N_6HPO_3)_n$ 。

[0104] 在三聚氰胺磷酸酯中的亚磷酸组分例如是正磷酸、亚磷酸、次膦酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸或四磷酸。特别优选通过正磷酸或焦磷酸与三聚氰胺的加合物的缩合反应得到的三聚氰胺多磷酸酯。三聚氰胺多磷酸酯的缩合度优选是5或更大。或者,三聚氰胺多磷酸酯也可以是多磷酸与三聚氰胺的等摩尔加合物盐。也可以使用环状多偏磷酸以及非环状的多磷酸。三聚氰胺多磷酸酯的加合物盐一般是粉末,其是通过三聚氰胺与多磷酸的混合物的含水浆液反应并随后通过过滤、洗涤和干燥进行分离而获得的。三聚氰胺多磷酸酯的颗粒尺寸可以在宽范围内调节,关于此方面可以参见EP-A-2100919第[0026]段。

[0105] 合适的次膦酸盐具有通式 $[R^1R^2P(=O)-O]^-_nM^{n+}$ 。合适的(二)次膦酸盐具有通式 $[O-P(=O)R^1-O-R^3-O-P(=O)R^2-O]^{2-}_nM_x^{n+}$ ,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地是直链或支化的 $C_{1-6}$ 烷基结构部分或 $C_{6-10}$ 芳基结构部分, $R^3$ 是直链或支化的 $C_{1-10}$ 亚烷基结构部分、 $C_{6-10}$ 亚芳基结构部分、

C<sub>7-10</sub>烷基亚芳基结构部分或C<sub>7-10</sub>芳基亚烷基结构部分,M是Ca、Mg、Al或Zn,m是M的价键,由 $2n = mx$ 确定,n是1或3的值,x是1或2。如果m或n是2或更大,则结构部分R<sup>1</sup>至R<sup>3</sup>可以在每个位置自由地选择。

[0106] 合适的次膦酸盐的例子是二甲基次膦酸盐,乙基甲基次膦酸盐,二乙基次膦酸盐,甲基-正丙基次膦酸盐,甲烷二(甲基次膦酸盐),苯-1,4-二(甲基次膦酸盐),甲基苯基次膦酸盐,以及二苯基次膦酸盐。金属组分M是钙离子、镁离子、铝离子或锌离子。

[0107] 合适的次膦酸盐的例子是二甲基次膦酸钙,二甲基次膦酸镁,二甲基次膦酸铝,二甲基次膦酸锌,乙基甲基次膦酸钙,乙基甲基次膦酸镁,乙基甲基次膦酸铝,乙基甲基次膦酸锌,二乙基次膦酸钙,二乙基次膦酸镁,二乙基次膦酸铝,二乙基次膦酸锌,甲基-正丙基次膦酸钙,甲基-正丙基次膦酸镁,甲基-正丙基次膦酸铝,甲基-正丙基次膦酸锌,甲基苯基次膦酸钙,甲基苯基次膦酸镁,甲基苯基次膦酸铝,甲基苯基次膦酸锌,二苯基次膦酸钙,二苯基次膦酸镁,二苯基次膦酸铝,以及二苯基次膦酸锌。

[0108] 合适的二次膦酸盐的例子是甲烷二(甲基次膦酸)钙,甲烷二(甲基次膦酸)镁,甲烷二(甲基次膦酸)铝,甲烷二(甲基次膦酸)锌,苯-1,4-二(甲基次膦酸)钙,苯-1,4-二(甲基次膦酸)镁,苯-1,4-二(甲基次膦酸)铝,以及苯-1,4-二(甲基次膦酸)锌。

[0109] 特别优选使用次膦酸盐,尤其是乙基甲基次膦酸铝、二乙基次膦酸铝和二乙基次膦酸锌。特别优选使用二乙基次膦酸铝。

[0110] (二)次膦酸盐可以按照任何所需的合适颗粒尺寸使用,参见EPA-2 100 919第[0032]段。

[0111] 热塑性模塑组合物可以含有至少一种冲击改性聚合物作为组分D。

[0112] 所用的组分D含有0-20重量%、优选0-10重量%、尤其0-8重量%的至少一种冲击改性聚合物。如果存在冲击改性聚合物,则其最小量是0.1重量%,优选1重量%,尤其是3重量%。组分A的最大可能量相应地降低,以使组分A至F的总量是100重量%。同时使用组分D并不是必须的,但是使用组分D可以改进所得聚酰胺模塑组合物的抗冲击能力。这里所涉及的冲击改性聚合物是通常用于组分A聚酰胺的冲击改性的那些聚合物。优选包含弹性体,例如天然或合成橡胶和其它弹性体。

[0113] 可以提到和可以使用的合成橡胶是乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM),苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),丁二烯橡胶(BR),腈橡胶(NBR),聚醚橡胶(ECO),以及丙烯酸酯橡胶(ASA)。也可以使用硅橡胶,聚氧化烯橡胶,以及其它橡胶。

[0114] 以下可以用作热塑性弹性体:热塑性聚氨酯(TPU),苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS),苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS),苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),以及苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)。

[0115] 此外,树脂可以用作共混聚合物,例如聚氨酯树脂,丙烯酸树脂,氟树脂,硅树脂,酰亚胺树脂,酰胺-酰亚胺树脂,环氧树脂,脲树脂,醇酸树脂,或三聚氰胺树脂。

[0116] 此外,乙烯共聚物可以用作共混聚合物,例如乙烯和1-辛烯、1-丁烯或丙烯的共聚物,可以参见W02008/074687。上述类型的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的摩尔质量优选是10,000-500,000g/mol,优选15,000-400,000g/mol(数均摩尔质量)。也可以使用线性聚烯烃,例如聚乙烯或聚丙烯。

[0117] 对于合适的聚氨酯,可以参见EP-B-1 984 438、DE-A-10 2006 045 869和EP-A-2

223 904。

[0118] 其它合适的热塑性树脂列在JP-A-2009-155436的段落[0028]中。

[0119] 适合用作组分F的其它聚合物可以参见EP-A-2 100 919中的段落[0044]。

[0120] 乙烯和丙烯酸酯、丙烯酸和/或马来酸酐的共聚物特别优选用作组分F。特别优选使用乙烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸和马来酸酐的共聚物。相应的共聚物可以作为 **Lupolen®** KR1270从BASF SE获得。

[0121] 组分E

[0122] 热塑性模塑组合物含有作为组分E的0-50重量%或如果存在的话1-50重量%、优选10-35重量%、尤其20-30重量%、例如约25重量%的玻璃纤维。在这里可以使用任何所需的合适玻璃纤维,其是短切纤维或粗纱的形式。优选的是,短切玻璃纤维的直径是约10微米。玻璃纤维可以经过表面处理,例如被硅烷化。同时使用玻璃纤维是特别有利的。

[0123] 组分F

[0124] 本发明的热塑性模塑组合物可以含有作为组分F的0-30重量%的其它添加剂。所述其它添加剂可以包括其它填料,稳定剂,抗氧化剂,提供抵抗热分解和紫外光分解的保护作用的试剂,阻燃剂,润滑剂和脱模剂,着色剂例如染料和颜料,成核剂,增塑剂等。关于可能的添加剂的更详细描述,可以参见W02008/074687的第31-37页。

[0125] 优选存在0.1-20重量%的组分F(相应减少组分A的量),其中组分F含有稳定剂和润滑剂。例如,氧化锌可以用作稳定剂,硬脂酸钙可以用作润滑剂。常规用于聚酰胺模塑组合物的抗氧化剂可以例如使用BASF SE以商品名 **Irganox®**销售的抗氧化剂。

[0126] 可以使用的其它填料是碳纤维,芳族聚酰胺纤维,以及其它填料,例如石膏纤维、合成硅酸钙、高岭土、煅烧高岭土、硅灰石、滑石粉末和白垩。

[0127] 也可以与组分B至E的阻燃剂一起使用其它阻燃剂同时用作组分F的添加剂,例如基于三嗪、基于金属水合物和基于硅氧烷的那些。典型的基于三嗪的阻燃剂物质是三聚氰胺氰脲酸酯。

[0128] 其它额外的阻燃剂物质可以是金属化合物,例如氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸锌、氧化铁和氧化硼,可以参见EP-A-2 100 919的段落[0046]-[0048]。

[0129] 具有协同作用的其它阻燃剂物质例如参见US2010/0261818的段落[0064]-[0065]。

[0130] 本发明的模塑组合物是通过将组分A至F混合制备的。为此目的,可以有利地使用挤出机,例如单螺杆或双螺杆挤出机,或其它常规塑化装置,例如布雷奔登混合器或班伯里混合器。

[0131] 在这里可以自由地选择各组分的混合顺序。

[0132] 本发明的模塑组合物的特征在于具有改进的阻燃性,同时具有改进的断裂拉伸应变和却贝冲击强度。它们适合用于生产模制品、纤维或箔。

[0133] 本发明也提供由上述热塑性模塑组合物制成的相应模制品、纤维或箔。

[0134] 以下实施例用于进一步说明本发明。

[0135] 合成实施例

[0136] 提供苯乙烯-丁二烯(SB)嵌段共聚物

[0137] 合适的SB嵌段共聚物的制备方法例如参见EP 0 859 803 B1,在这里尤其使用其中具有S-(S/B) 3-S结构的实施例3。

[0138] 实施例1:SB嵌段共聚物的磺化

[0139] 10.0g的来自EP 0 859 803 B1实施例3的SB嵌段共聚物(35%Bu/65%S)和250ml的无水二氯乙烷在氮气惰化的玻璃装置中用作初始装料。一旦聚合物被溶解,就将体系冷却到-10℃至-15℃,并将溶解在50ml无水乙醇中的0.18g氯磺酸在1小时内在搅拌下计量加入此体系中。在连续反应30分钟之后,加入0.56g的三丁基胺以中和所释放的HCl和磺酸基团。对于S的元素分析,此工序是:将10ml反应溶液在水中沉淀,过滤,用乙醇洗涤,并在50℃/20毫巴下干燥15小时。

[0140] 对于S的元素分析:0.59g/100g(理论值:0.50g/100g,对应于2.5%的苯基单元)。

[0141] 实施例2:磺化SB共聚物的磷酸化

[0142] 300ml的二甘醇二乙醚(DEGDE)和67.0g的亚磷酸二乙基酯(15倍过量,基于烯属双键计)用作玻璃装置中的初始装料。在加热到120℃之后,将各自溶解在70ml的DEGDE中的5.0g来自实施例1的磺化SB共聚物和9.7g的过氧化二叔丁基在24小时内计量加入此体系内,并且使得反应进行8小时。磷酸化聚合物在水中沉淀,用水和乙醇洗涤,过滤,并且在70℃/20毫巴下干燥12小时。

[0143] 对于P的元素分析:6.6g/100g(理论值:10.5g/100g;磷酸化度=63%)。

[0144] 阻燃性热塑性模塑组合物的实施例

[0145] PA 6

[0146] 组分A:尼龙-6,来自BASF SE, **Ultramid®** B27,

[0147] 组分B1:用马来酸酐改性的乙烯-辛烯共聚物, **Fusabond®** MN493, DuPont,

[0148] 组分B2:乙烯-丙烯酸酯共聚物, **Lupolen®** KR1270, BASF SE,

[0149] 组分B3:来自实施例2的磷酸化SB共聚物

[0150] 组分C:玻璃纤维,10微米,OCF 1110,Dow Corning,

[0151] 组分D1:二乙基次膦酸铝阻燃剂, **Exolit®** OP 1230, Clariant,

[0152] 组分D2:三聚氰胺多磷酸酯阻燃剂, **Melapur®** M200, BASF SE,

[0153] 组分E:硼酸锌,

[0154] 组分F: **Alugel®** 30DF硬脂酸铝, Barlocher AG,

[0155] 组分G: **Irganox®** 1098抗氧化剂, BASF SE,

[0156] 表1:在增强PA6中的来自实施例的磷酸化SB共聚物

[0157]

	对比例1	对比例2	对比例3	实施例1
A	54.45	39.45	39.45	39.45
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	25	25	25	25

D1	12.7	12.7	12.7	12.7
D2	6.3	6.3	6.3	6.3
E	1	1	1	1
F	0.2	0.2	0.2	0.2
G	0.35	0.35	0.35	0.35
拉伸模量/MPa	8900	8800	8900	8900
断裂拉伸应力/MPa	130	110	115	110
断裂拉伸应变/%	3.2	3.5	3.5	3.6
却贝冲击强度/kJ/m <sup>2</sup>	70	90	95	95
UL 94,0.8mm	V-0	失败	失败	V-0

[0158] PA 66-基于二乙基次膦酸铝的阻燃包

[0159] 组分A: 尼龙-6,6, **Ultramid®**B27, BASF SE,

[0160] 组分B1: 用马来酸酐改性的乙烯-辛烯共聚物, **Fusabond®**MN493, DuPont,

[0161] 组分B2: 乙烯-丙烯酸酯共聚物, **Lupolen®**KR1270, BASF SE,

[0162] 组分B3: 来自合成实施例的磷酸化SB共聚物

[0163] 组分C: 玻璃纤维, 10微米, OCF 1110, Dow Corning,

[0164] 组分D1: 二乙基次膦酸铝阻燃剂, **Exolit®**OP 1230, Clariant,

[0165] 组分D2: 三聚氰胺多磷酸酯阻燃剂, **Melapur®**M200, BASF SE,

[0166] 组分E: 硼酸锌,

[0167] 组分F: **Alugel®**30DF硬脂酸铝, Barlocher AG,

[0168] 组分G: **Irganox®**1098抗氧化剂, BASF SE,

[0169] 表2: 在增强PA66中的来自合成实施例的磷酸化SB共聚物

[0170]

	对比例1	对比例2	对比例3	实施例1
A	54.45	39.45	39.45	39.45
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	25	25	25	25
D1	12.7	12.7	12.7	12.7
D2	6.3	6.3	6.3	6.3
E	1	1	1	1
F	0.2	0.2	0.2	0.2
G	0.35	0.35	0.35	0.35
拉伸模量/MPa	9300	9200	9200	9200
断裂拉伸应力/MPa	140	125	130	125
断裂拉伸应变/%	3	3.5	3.5	3.5

却贝冲击强度/kJ/m <sup>2</sup>	60	90	85	85
UL 94,0.8mm	V-0	失败	失败	V-0

[0171] PA 66-基于红磷的阻燃包

[0172] 组分A: 尼龙-6,6, **Ultramid®** B27, BASF SE,

[0173] 组分B1: 用马来酸酐改性的乙烯-辛烯共聚物, **Fusabond®** MN493, DuPont,

[0174] 组分B2: 乙烯-丙烯酸酯共聚物, **Lupolen®** KR1270, BASF SE,

[0175] 组分B3: 来自合成实施例的磷酸化SB共聚物

[0176] 组分C: 玻璃纤维, 10微米, OCF 1110, Dow Corning,

[0177] 组分D1: Masteret 21440红磷阻燃剂, 在PA66基料中的40%红磷, Italmatch,

[0178] 组分E: Ultrabatch 190X稳定剂/润滑剂, Great Lakes: 50%氧化锌, 25%硬脂酸钙, 25%的 **Irganox®** 98, BASF SE,

[0179] 组分F: **Ultrabatch®** 170润滑剂, 50%硬脂酸硬脂基酯, 25%硬脂酸锌, 25%的硬脂酸钙,

[0180] 表3: 在增强PA66中的来自合成实施例的磷酸化SB共聚物

[0181]

	对比例1	对比例2	对比例3	实施例1
A	50.21	35.21	35.21	35.21
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	26	26	26	26
D1	16.25	16.25	16.25	16.25
E	1.4	1.4	1.4	1.4
F	0.14	0.14	0.14	0.14
拉伸模量/MPa	8500	6500	6500	6400
断裂拉伸应力/MPa	120	110	105	115
断裂拉伸应变/%	3.1	4	5.5	5
却贝冲击强度/kJ/m <sup>2</sup>	45	70	70	70
UL 94,0.8mm	V-0	失败	失败	V-0

[0182] PBT-聚对苯二甲酸丁二酯

[0183] 组分A: 聚对苯二甲酸丁二酯, 来自BASF SE, 特性粘数为107ml/g (用在1:1苯酚-二氯苯混合物中的0.5% (w/w) 溶液在23℃下检测), **Ultradur®** B2550

[0184] 组分B1: 用马来酸酐改性的乙烯-辛烯共聚物, **Fusabond®** MN493, DuPont,

[0185] 组分B2: **Elvaloy®** PTW乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物, DuPont,

[0186] 组分B3: 来自合成实施例的磷酸化SB共聚物

[0187] 组分C: PPG 3786玻璃纤维, 直径10微米, 标准纤维强度: 4.5mm, PPG,

[0188] 组分D1:二乙基次膦酸铝阻燃剂, **Exolit®**OP 1240, Clariant,

[0189] 组分D2:三聚氰胺多磷酸酯阻燃剂, **Melapur®**M200, BASF SE,

[0190] 组分D3: **Melapur®**MC25三聚氰胺氰脲酸酯阻燃剂, BASF SE,

[0191] 组分E: **Luwax®**OA5聚乙烯蜡润滑剂, BASF SE,

[0192] 表4:在增强PBT中的来自合成实施例的磷酸化SB共聚物

[0193]

	对比例1	对比例2	对比例3	实施例1
A	52.2	37.2	37.2	37.2
B1		15		
B2			15	
B3				15
C	25	25	25	25
D1	15	15	15	15
D2	3.75	3.75	3.75	3.75
D3	3.75	3.75	3.75	3.75
E	0.3	0.3	0.3	0.3
拉伸模量/MPa	10300	10000	9500	9500
断裂拉伸应力/MPa	110	105	105	105
断裂拉伸应变/%	2.3	3	3	3
却贝冲击强度/kJ/m <sup>2</sup>	45	80	85	85
UL 94, 0.8mm	V-0	失败	失败	V-0

[0194] 加工

[0195] 将这些组分在L/D比率为25的双螺杆挤出机中挤出。在加工期间的化合温度对于PA66是290℃,对于PA6和PBT是270℃。产量是25kg/h。螺杆速度是350rpm。所得的聚合物线料进行造粒并合适地注塑以制备实验样品。

[0196] 阻燃实验

[0197] 阻燃实验是按照UL94 (Underwriters实验室) 用0.8mm厚度的实验样品进行的。