



(10) 授权公告号 CN 111108143 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 30

(21) 申请号 201880061373.6

(22) 申请日 2018.08.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111108143 A

(43) 申请公布日 2020.05.05

(30) 优先权数据
62/561337 2017.09.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/048692 2018.08.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/060117 EN 2019.03.28

(73) 专利权人 杜邦聚合物公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 A. 马修 M. 诺扎齐

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 王琳 黄希贵

(51) Int.Cl.
C08G 69/26 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2010113657 A1, 2010.05.06
US 6140459 A, 2000.10.31
US 2013281589 A1, 2013.10.24
审查员 杨欣

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

阻燃聚酰胺组合物

(57) 摘要

一种聚酰胺组合物,其包含:(a) 30至约60重量百分比的至少一种半芳香族聚酰胺,所述半芳香族聚酰胺包含:(i) 63至约70摩尔百分比的六亚甲基对苯二甲酰胺重复单元;以及(ii) 约30至约37摩尔百分比的六亚甲基癸酰胺或六亚甲基十二酰胺重复单元;(b) 3至30重量百分比的至少一种阻燃剂;(c) 0.02至0.65重量百分比的润滑剂;(d) 5至50重量百分比的至少一种无机增强剂;(e) 0至5重量百分比的成核剂;以及(f) 0.2至10重量百分比的至少一种阻燃增效剂。此类组合物表现出小于或等于9秒的模制冷却时间;至少270C的回流峰值温度;以及根据UL-94可燃性测试测量的为V-0的可燃性的组合。

3. 如权利要求2所述的聚酰胺组合物,其中,所述脂肪酸酰胺润滑剂(c)选自由以下组成的组:N-硬脂基芥酸酰胺、亚甲基山萆基酰胺、亚乙基双山萆基酰胺、双十八烷基己二酰二胺、双十八烷基琥珀酰胺、芥酸酰胺、硬脂酰胺、瓢儿菜基硬脂酰胺、以及这些的组合;或其中,所述脂肪酸金属盐润滑剂(c)选自由以下组成的组:山萆酸铝、山萆酸钠、褐煤酸钠、褐煤酸铝、山萆酸钙和褐煤酸钙、以及这些的组合。

4. 一种包含如权利要求1所述的聚酰胺组合物的制品。

5. 如权利要求4所述的制品,所述制品呈以下形式:电气和电子连接器、SMT连接器、非电连接器、电机外壳、绝缘子、绝缘子外壳、线筒、接触器外壳、开关、电池外壳、接线端子以及断路器外壳。

6. 如权利要求5所述的制品,所述制品呈以下形式:电机绝缘子和SMT开关。

阻燃聚酰胺组合物

[0001] 概述

[0002] 本文描述了新颖的半芳香族聚酰胺(semiaromatic polyamide)组合物,其具有包括模制冷却时间(molding cooling time)、阻燃性、回流峰值温度(reflow peak temperature)以及水分吸收的令人希望的物理特性的组合。本文还描述了用于制备这些组合物的方法以及由这些半芳香族聚酰胺组合物制备的制品。

[0003] 聚酰胺树脂具有优异的机械特性、可模制性以及耐化学性并且因此被用于汽车零件、电气/电子部件、机械部件以及许多其他应用。由聚酰胺树脂制成的制品可以具有极其令人希望的物理特性。然而,在某些应用中,希望聚酰胺组合物是阻燃的并且符合UL-94标准的高度阻燃性。这种需求促进了对用于赋予聚酰胺树脂阻燃性的多种方法的研究。将次膦酸盐或二次膦酸盐作为阻燃添加剂添加至聚酰胺树脂中是已知的,但是其存在可能影响组合物的某些特性。

[0004] 因此,将希望获得一种具有令人希望的物理特性(比如回流峰值温度、模制冷却时间、阻燃性、以及水分吸收)的组合的非卤化阻燃半芳香族聚酰胺组合物。

[0005] 美国专利申请2009/0030124公开了一种包含半芳香族聚酰胺、阻燃剂、硼酸锌以及任选的填充剂的阻燃聚酰胺组合物。

[0006] WO 2005/033192公开了一种包含衍生自5至75mol%的半芳香族单体的半芳香族聚酰胺、阻燃剂、以及任选的增强剂和增效剂的阻燃聚酰胺组合物。

[0007] 美国专利申请2014/0179851公开了半芳香族聚酰胺和脂肪族聚酰胺的混合物,其中所述半芳香族聚酰胺可以包含对苯二甲酸。

[0008] 美国专利申请2016/0271921公开了一种多层复合材料,其具有包含半芳香族聚酰胺的第一层,所述半芳香族聚酰胺是由a) 41至90mol%的六亚甲基二胺与对苯二甲酸的组合以及b) 59至10mol%的六亚甲基二胺与具有8至19个碳原子的直链脂肪族二羧酸的组合获得的。

[0009] 缩写

[0010] 本文的权利要求书和说明书使用以下列出的缩写和定义来解释。

[0011] “%”是指术语百分比。

[0012] “wt%”是指重量百分比。

[0013] “mp”是指熔点

[0014] “DSC”是指差示扫描量热法

[0015] “°C”是指摄氏度

[0016] “mol%”是指摩尔百分比

[0017] “s”是指秒

[0018] “dl/g”是指分升/克的样品

[0019] 定义

[0020] 如本文所用,冠词“一个/一种”是指一个/一种以及多于一个/一种并且不一定将其所指名词限制为单数的语法范畴。

[0021] 如本文所用,术语“制品”是指呈适合于特定用途或目的的形式、形状、构造而无需整个实体或其一部分的进一步加工的物品、事物、结构、物体、要素、装置等。

[0022] 如本文所用,术语“重复单元”是指其重复将产生完整的聚合物链的聚合物的部分。例如,对于聚酰胺66,重复单元是己二酸单体,所述单体与六亚甲基二胺单体键合使得重复单元为通过酰胺键键合在一起的己二酸-六亚甲基二胺。所得聚合物是六亚甲基己二酰二胺。

[0023] 如本文所用,术语“聚酰胺树脂”、“聚酰胺”以及“聚合物树脂”是指用于聚合物组合物的纯聚合物并且仅包含由相应单体产生的聚合物链。换言之,除了可能存在少量的制造方法中使用的残留的材料外,聚合物中不存在附加添加剂。

[0024] 如本文所用,术语“聚酰胺组合物”是指聚酰胺树脂和任选的用于组合物的任何附加材料,比如UV稳定剂、润滑剂、阻燃剂以及填充剂。

[0025] 如本文所用,术语“回流峰值温度”是指包含聚酰胺组合物的制品(比如SMT连接器)在所述制品的制造或加工期间可以暴露的最高温度,而没有聚酰胺组合物起泡或表现出其他表面缺陷。

[0026] 如本文所用,术语“起泡”是指存在于模制制品的表面上并且是人类肉眼可见的气泡或缺陷。换言之,起泡是当从模制制品的上方查看模制制品时可见的在模制制品表面上的凸起区域。

[0027] 除非另有明确指示,否则本申请中指定的各个范围内的数值的使用被陈述为近似值,如同所述范围内的最小值和最大值二者前面都有词语“约”。以这种方式,可以使用高于和低于所述范围的轻微变化来实现与这些范围内的值基本上相同的结果。而且,这些范围的公开旨在作为包括最小值与最大值之间的每个值的连续范围。

[0028] 范围和优选变体

[0029] 除非另外明确说明,否则本文阐述的任何范围明确包括其端点。作为范围列出量、浓度或其他值或参数具体公开了由任何可能的范围上限和任何可能的范围下限形成的所有可能的范围,而不管是否在本文中明确公开了上限和下限范围的这样的对。本文所述的化合物、方法和制品不限于在说明书中限定范围时公开的具体值。

[0030] 本文所述的方法、化合物和制品的就材料、化学实体、方法、步骤、值、和/或范围等(无论是否被确定为优选的)而言的任何变体的在本文中的公开内容特别旨在包括材料、方法、步骤、值、范围等的任何可能的组合。出于为权利要求提供照片和足够的支持的目的,任何公开的组合都是本文所述的方法、化合物和制品的优选变体。

[0031] 在此说明书中,如果存在关于本文所述的任何化学物种(包括具有式(I)的固化剂)的化学名称的命名错误或印刷错误,则化学结构优先于化学名称。并且,如果存在本文所述的任何化学物种的化学结构上的错误,则以本领域技术人员理解说明书意图的化学物种的化学结构为准。

[0032] 总述

[0033] 本文公开了新颖的半芳香族聚酰胺,其与次膦酸盐和/或二次膦酸盐阻燃剂、阻燃增效剂(flame retardant synergist)、润滑剂、增强剂以及特定的一种或多种附加添加剂组合,提供了表现出令人希望的物理特性的组合的半芳香族聚酰胺组合物。

[0034] 根据本文公开的半芳香族聚酰胺中的6T(六亚甲基对苯二甲酰胺)摩尔浓度,由这

些半芳香族聚酰胺制备的聚酰胺组合物可以表现出令人希望的模制冷却时间、阻燃性、水分吸收、以及至少270℃的回流峰值温度的组合。

[0035] 本文还公开了由这些半芳香族聚酰胺组合物制备的制品以及用于制备这些组合物的方法。

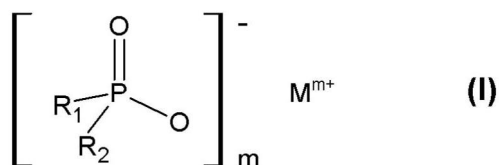
[0036] 具体地,本文公开了包含以下的半芳香族聚酰胺组合物:

[0037] (a) 30至约60重量百分比的至少一种半芳香族聚酰胺,所述半芳香族聚酰胺包含:

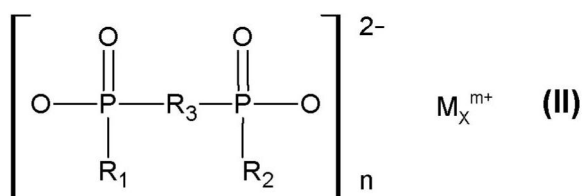
[0038] (i) 63至约70摩尔百分比的六亚甲基对苯二甲酰胺重复单元;以及

[0039] (ii) 约30至约37摩尔百分比的六亚甲基癸酰胺或六亚甲基十二酰胺重复单元;

[0040] (b) 3至30重量百分比的至少一种包含以下中的一种或多种的阻燃剂:具有式(I)的次膦酸盐;具有式(II)的二次膦酸盐;以及具有(I)和/或(II)的聚合物



[0041]



[0042] 其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢,直链、支链或环状 C_1 - C_6 烷基,或 C_6 - C_{10} 芳基; R_3 是直链或支链 C_1 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{10} 亚芳基、 C_6 - C_{12} 亚烷芳基(alkylene group)、或 C_6 - C_{12} 亚芳烷基(arylene group);M选自自由以下组成的组:钙离子、铝离子、镁离子、锌离子、铈离子、锡离子、锆离子、钛离子、铁离子、钴离子、铈离子、铋离子、镉离子、锰离子、锂离子、钠离子、钾离子及其组合;并且m、n、和x各自为相同或不同的1-4的整数;

[0043] (c) 0.02至0.65重量百分比的润滑剂;

[0044] (d) 5至50重量百分比的至少一种无机增强剂;

[0045] (e) 0至5重量百分比的成核剂;以及

[0046] (f) 0.2至10重量百分比的阻燃增效剂;并且

[0047] 其中:

[0048] (a) 至(f)的重量百分比是基于所述聚酰胺组合物的总重量;

[0049] (a) 至(f)的重量百分比等于100重量百分比;

[0050] 所述聚酰胺组合物表现出小于或等于9秒的模制冷却时间;并且所述聚酰胺组合物表现出至少270℃的回流峰值温度;

[0051] 所述聚酰胺组合物表现出根据UL-94可燃性测试测量的为V-0的可燃性。

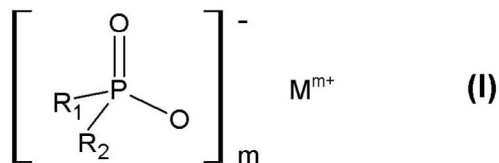
[0052] 本文进一步公开了包含以下的聚酰胺组合物:

[0053] (a) 30至约60重量百分比的至少一种半芳香族聚酰胺,所述半芳香族聚酰胺包含:

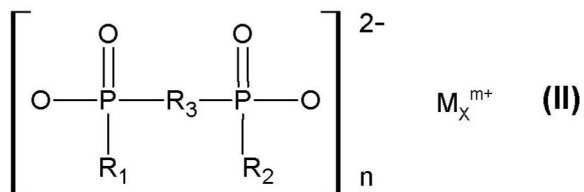
[0054] (i) 约60至小于63摩尔百分比的六亚甲基对苯二甲酰胺重复单元;以及

[0055] (ii) 约37至约40摩尔百分比的六亚甲基癸酰胺或六亚甲基十二酰胺重复单元；

[0056] (b) 3至30重量百分比的至少一种包含以下中的一种或多种的阻燃剂：具有式 (I) 的次膦酸盐；具有式 (II) 的二次膦酸盐；以及具有 (I) 和/或 (II) 的聚合物



[0057]



[0058] 其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢，直链、支链或环状 C_1 - C_6 烷基，或 C_6 - C_{10} 芳基； R_3 是直链或支链 C_1 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{10} 亚芳基、 C_6 - C_{12} 亚烷基芳基、或 C_6 - C_{12} 亚芳烷基；M选自由以下组成的组：钙离子、铝离子、镁离子、锌离子、铈离子、锡离子、锆离子、钛离子、铁离子、钴离子、铈离子、铋离子、锑离子、锰离子、锂离子、钠离子、钾离子及其组合；并且m、n、和x各自为相同或不同的1-4的整数；

[0059] (c) 0.02至0.65重量百分比的润滑剂；

[0060] (d) 5至50重量百分比的至少一种无机增强剂；

[0061] (e) 0.02至5重量百分比的成核剂；以及

[0062] (f) 0.2至10重量百分比的阻燃增效剂；并且

[0063] 其中：

[0064] (a) 至 (f) 的重量百分比是基于所述聚酰胺组合物的总重量；

[0065] (a) 至 (f) 的重量百分比等于100重量百分比；

[0066] 所述聚酰胺组合物表现出小于或等于9秒的模制冷却时间；

[0067] 所述聚酰胺组合物表现出至少270℃的回流峰值温度；并且

[0068] 所述聚酰胺组合物表现出根据UL-94可燃性测试测量的为V-0的可燃性。

[0069] 半芳香族聚酰胺 (a)

[0070] 用于本文公开的聚酰胺组合物的半芳香族聚酰胺包含：(i) 约60至约75摩尔百分比的六亚甲基对苯二甲酰胺重复单元；以及(ii) 约25至约40摩尔百分比的六亚甲基癸酰胺或六亚甲基十二酰胺重复单元。

[0071] 优选地，用于本文公开的聚酰胺组合物的半芳香族聚酰胺包含：(i) 约63至约70摩尔百分比的六亚甲基对苯二甲酰胺重复单元；以及(ii) 约30至约37摩尔百分比的六亚甲基癸酰胺或六亚甲基十二酰胺重复单元。

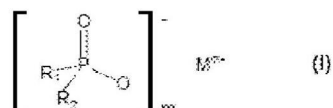
[0072] 更优选地，用于本文公开的聚酰胺组合物的半芳香族聚酰胺包含：(i) 约63至约68摩尔百分比的六亚甲基对苯二甲酰胺重复单元；以及(ii) 约32至约37摩尔百分比的六亚甲基癸酰胺或六亚甲基十二酰胺重复单元。

[0073] 这些半芳香族聚酰胺还可以被描述为6T/610或6T/612的摩尔比为60/40至75/25、优选63/37至70/30的聚(六亚甲基对苯二甲酰胺/六亚甲基癸酰胺) (PA6T/610) 和聚(六亚甲基对苯二甲酰胺/六亚甲基十二酰胺) (PA6T/612)。

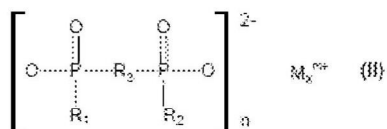
[0074] 半芳香族聚酰胺在本文公开的聚酰胺组合物中的重量百分比为约25至60重量百分比、优选35至60重量百分比、并且更优选约40至55重量百分比, 基于所述聚酰胺组合物中成分(a)至(f)的总重量浓度。

[0075] 阻燃剂(b)

[0076] 用于本文公开的聚酰胺组合物的至少一种阻燃剂(b)是选自由以下组成的组中的基于磷的阻燃剂: 具有式(I)的次膦酸盐、具有式(II)的二次膦酸盐、以及这些的组合:



[0077]



[0078] 其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢, 直链、支链或环状 C_1 - C_6 烷基, 或 C_6 - C_{10} 芳基; R_3 是直链或支链 C_1 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{10} 亚芳基、 C_6 - C_{12} 亚烷基、或 C_6 - C_{12} 亚芳基; M选自由以下组成的组: 钙离子、铝离子、镁离子、锌离子、镱离子、锡离子、锆离子、钛离子、铁离子、钴离子、铈离子、铋离子、锑离子、锰离子、锂离子、钠离子、钾离子及其组合; 并且m、n、和x各自为相同或不同的1-4的整数。

[0079] 优选地, 所述至少一种基于磷的阻燃剂选自由以下组成的组: 二乙基次膦酸铝、甲基乙基次膦酸铝、二乙基次膦酸锌、甲基乙基次膦酸锌、异丙基异丁基次膦酸铝、异丙基叔丁基次膦酸铝、二异丁基次膦酸铝、以及这些的组合。

[0080] 阻燃剂(b)在本文公开的聚酰胺组合物中的重量百分比为约3至30重量百分比、优选5至25重量百分比、并且更优选约10至25重量百分比, 基于所述聚酰胺组合物中成分(a)至(f)的总重量浓度。

[0081] 润滑剂(c)

[0082] 基于聚酰胺组合物的总重量, 本文公开的聚酰胺组合物可以包含0.02至0.65重量百分比、优选0.04至0.60重量百分比、更优选0.1至0.55重量百分比、并且最优选0.1至0.5重量百分比的润滑剂。所述润滑剂可以在与其他成分混合期间添加以制备聚酰胺组合物或所述润滑剂可以在托盘化之后添加至聚酰胺组合物的表面。

[0083] 所述润滑剂可以选自由脂肪酸酰胺和脂肪酸金属盐组成的组。

[0084] 如本文所用的用于制备脂肪酸酰胺润滑剂的脂肪酸是包含10至30个碳原子, 优选12至30个、更优选18至30个碳原子的酸。所述脂肪酸可以包含直链或支链的碳链。优选地, 用于制备本文公开的脂肪酸酰胺润滑剂的脂肪酸在直链碳链中包含12至30个碳原子。

[0085] 脂肪酸的实例包括月桂酸、肉豆蔻酸、肉豆蔻油酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、反油酸、十八碳烯酸、花生酸、鳕烯酸、二十碳烯酸、山萘酸、芥酸、二十四烷酸、神经酸、二十四烷酸以及褐煤酸。脂肪酸酰胺的实例包括脂肪酸单酰胺(比如甲基硬

脂酰胺、乙基硬脂酰胺、双十八烷基硬脂酰胺、双十八烷基琥珀酰胺、硬脂基硬脂酰胺 (sterarylstearylamide)、硬脂基芥酸酰胺、苯基硬脂酰胺、羟甲基硬脂酰胺) 和脂肪酸双酰胺 (比如亚甲基-双硬脂酰胺、亚乙基-双硬脂酰胺、亚乙基-双 (12-羟苯基) 硬脂酰胺)。

[0086] 如本文所用的用于制备脂肪酸金属盐润滑剂的脂肪酸是包含18至30个碳原子、优选18至28、更优选22至28个碳原子的酸。所述脂肪酸可以包含直链或支链的碳链。优选地, 用于制备本文公开的脂肪酸金属盐润滑剂的脂肪酸在直链碳链中包含18至28个碳原子。脂肪酸金属盐的实例包括硬脂酸铝、硬脂酸钠、硬脂酸锌、硬脂酸钙、12-羟基硬脂酸铝、12-羟基硬脂酸钠、12-羟基硬脂酸锌、12-羟基硬脂酸钙、山萘酸铝、山萘酸钠、山萘酸锌、山萘酸钙、褐煤酸铝、褐煤酸钠、褐煤酸锌、以及褐煤酸钙。

[0087] 用于聚酰胺组合物的有用的商业润滑剂包括从宾夕法尼亚州费城的PXC生物科技公司 (PXC Biotech., Philadelphia, PA) 可获得的 **Kemamide® E180** (N-硬脂基芥酸酰胺, CAS号[10094-45-8]); 从英国赫尔的禾大化学公司 (Croda Chemicals, Hull UK) 可获得的 **Crodamide® 212** 润滑剂 (硬脂基芥酸酰胺); 从科莱恩公司 (Clariant Corp.) 可获得的 **Licomont® CaV 102** 润滑剂 (细粒褐煤酸钙); 由瑞士穆顿兹的科莱恩公司 (Clariant, Muttenz, Switzerland) 制造的 **Hostamont® NAV 101** 润滑剂 (褐煤酸钠); 由美国加利福尼亚州太阳谷的PMC全球公司 (PMC Global, Inc. Sun Valley, CA, USA) 供应的硬脂酸铝 (蜡); 以及来自龙沙化工公司 (Lonza Chemical Co) 的 **Acrax® C** 润滑剂 (N,N'-亚乙基双硬脂酰胺)。

[0088] 可以用于聚酰胺组合物的优选的润滑剂包括褐煤酸钙、N-硬脂基芥酸酰胺、N,N'-亚乙基双硬脂酰胺、硬脂酸铝、硬脂酸锌、硬脂酸钙、山萘酸钙、以及这些的组合。

[0089] 增强剂 (d)

[0090] 本文所述的聚酰胺组合物包括至少一种增强剂用于改进机械强度和其他特性。所述增强剂可以是纤维状、板状、粉状或粒状材料。纤维状增强剂的实例包括玻璃纤维、碳纤维、石膏纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、氧化钛纤维、以及碳化硅纤维。

[0091] 增强剂还可以呈粉状、粒状或板状形式, 比如云母、滑石、高岭土、二氧化硅、碳酸钙、钛酸钾、玻璃珠、玻璃薄片、玻璃微球、硅灰石、蒙脱土、氧化钛、氧化锌和石墨。在这些聚酰胺组合物中可以组合两种或更多种增强剂, 并且尽管本文没有明确说明, 但这些组合物可以包括本文所述的增强剂的任何组合。

[0092] 优选的增强剂包括玻璃纤维、玻璃薄片、高岭土 (kaolin clay)、硅灰石 (wollastonite)、云母、碳酸钙、二氧化硅、碳纤维、钛酸钾、以及这些的组合。

[0093] 玻璃纤维、薄片或珠可以是定尺寸的或未定尺寸的。合适的玻璃纤维可以是长或短玻璃纤维的短切原丝, 以及这些纤维的磨碎纤维。

[0094] 可以用任何已知的偶联剂 (例如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂) 或任何其他表面处理剂在其表面上加工增强剂。

[0095] 如果使用, 纤维可以具有圆形或非圆形截面。具有非圆形截面的纤维是指具有垂直于纤维的纵向方向并且对应于截面中最长的直线距离的长轴的纤维。非圆形截面在与长轴垂直的方向上具有对应于截面中最长的直线距离的短轴。纤维的非圆形截面可以具有多

种形状,包括茧形(数字-8)形状;矩形形状;椭圆形形状;半椭圆形形状;大致三角形形状;多边形形状;和长方形形状。如本领域技术人员将理解的,截面可以具有其他形状。长轴长度与短轴长度的比率优选为约1.5:1至约6:1。所述比率更优选为约2:1至5:1并且又更优选为约3:1至约4:1。合适的具有非圆形截面的纤维在EP专利号190001和EP专利号196194中公开。非圆形纤维可以是长纤维、短切原丝、磨碎短纤维、或本领域技术人员已知的其他合适形式。

[0096] 增强剂在聚酰胺组合物中的浓度可以为本文所述的聚酰胺组合物的总重量的约5至约50重量百分比、优选约10至约50重量百分比、并且更优选约20至约50重量百分比。尽管本文没有明确说明,但在这些组合物中设想占聚酰胺组合物总重量的5至50百分比的增强剂的所有可能的范围。

[0097] 成核剂(e)

[0098] 本文公开的成核剂(当存在于聚酰胺组合物中时)可以是任何常规的成核剂。因此,成核剂可以有机的(比如具有的熔点高于热塑性组合物的熔点的聚合物)或其可以是无机材料(比如滑石、二硫化钼、氮化硼、或碱金属或碱土金属卤化物(比如LiF、CaF₂和ZnCl₂))。

[0099] 当存在于聚酰胺组合物中时,基于聚酰胺组合物的总重量,成核剂在聚酰胺组合物中的浓度为优选约0.02至5重量百分比、更优选0.05至4、并且最优选0.1至2重量百分比。

[0100] 阻燃增效剂(f)

[0101] 聚酰胺组合物可以进一步包含一种或多种阻燃增效剂。用于本文公开的聚酰胺组合物的一种或多种阻燃增效剂包括例如金属氧化物比如二氧化硅氧化物、勃姆石、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化锡、氧化锑、氧化镍、氧化铜以及氧化钨。一种或多种附加阻燃增效剂包括金属粉末比如铝、铁、钛、锰、锌、钼、钴、铋、铬、锡、锑、镍、铜以及钨。一种或多种附加阻燃增效剂包括金属盐比如偏硼酸钡、碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙、硼酸锌、锡酸锌以及碳酸钡。可以使用这些阻燃增效剂中任何的混合物。优选的阻燃增效剂包括勃姆石、氧化铝、硼酸锌、锡酸锌、以及这些的混合物。

[0102] 阻燃增效剂(f)在本文公开的聚酰胺组合物中的重量百分比为约0.1至10重量百分比、优选0.5至10重量百分比、并且更优选约1至10重量百分比,基于所述聚酰胺组合物中成分(a)至(f)的总重量浓度。

[0103] 聚酰胺组合物的制备

[0104] 本文公开的聚酰胺组合物可以通过熔融共混制备,其中将所有聚合物成分充分混合,并且将所有非聚合物成分充分分散在聚酰胺树脂基体中。可使用任何熔融共混方法来混合本发明的聚合物成分和非聚合物成分。例如,可将聚合物成分和非聚合物成分进料到熔融混合器(比如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、搅拌器、单螺杆或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机)中,并且所述添加步骤可以是一次性添加所有成分或以分批方式逐渐添加。当以分批方式逐渐添加聚合物成分和非聚合物成分时,首先添加聚合物成分和/或非聚合物成分的一部分,并且然后将其与随后添加的剩余聚合物成分和非聚合物成分熔融混合,直至获得充分混合的组合物。如果增强填充剂呈长的物理形状(例如,长玻璃纤维),则可使用拉伸挤出模制来制备增强的组合物。

[0105] 聚酰胺组合物

[0106] 根据6T重复单元的摩尔浓度和特定的附加成分(尤其是如本文公开并在特定窄浓度范围内存在的润滑剂),本文公开的聚酰胺组合物表现出令人希望的阻燃性、模制冷却时间、以及回流峰值温度的组合。

[0107] 当在聚酰胺中6T浓度为60至小于63摩尔百分比并且聚酰胺组合物包含阻燃剂、阻燃增效剂、润滑剂、增强剂以及成核剂时,所述聚酰胺组合物表现出小于或等于9秒的模制冷却时间、至少270℃的回流峰值温度、以及为V-0的可燃性。

[0108] 当在聚酰胺中6T浓度为63至70摩尔百分比并且聚酰胺组合物包含阻燃剂、阻燃增效剂、润滑剂、以及增强剂时,所述聚酰胺组合物表现出小于或等于9秒的模制冷却时间、至少270℃的回流峰值温度、以及为V-0的可燃性。当在聚酰胺树脂中6T浓度为至少63摩尔百分比时,成核剂不是为了实现希望的特性组合的聚酰胺组合物的必要组分。

[0109] 具有高回流峰值温度的聚酰胺组合物可用于制备表面安装技术(SMT)连接器和其他电子装置。如果聚酰胺组合物的回流峰值温度过低,则在加工期间可能发生聚合物表面的起泡。

[0110] 在通过注射模制制造由本文公开的聚酰胺组合物制备的制品时,希望模制周期尽可能短,以提高生产率。模制冷却时间是注射模制的样品在可以从模具中取出并且没有缺陷之前冷却所需的最少时间。没有缺陷是指满足以下标准的模制品:i)模制品可以从模具中顶出而模制品不粘附在模具上;ii)模制品在顶出期间不断裂;iii)模制品在其表面上没有任何人类肉眼可见的裂缝;以及iv)模制品在被顶出后保持模具的尺寸。

[0111] 例如,如果试图将具有8秒模制冷却时间的模制测试棒在5秒时从模具中顶出,则模制测试棒可能粘附在模具上并且不能被顶出销(ejector pin)顶出,模制测试棒可能在顶出期间断裂,或顶出销可能穿透模制测试棒并且没有顶出模制测试棒。如果具有8秒模制冷却时间的模制测试棒在8秒之后被顶出,则模制测试棒从模具中成功顶出而没有与试图在5秒时顶出模制测试棒相关联的问题。

[0112] 聚酰胺组合物可以被模制或挤出成制品,用于包括电子和车辆部件的许多应用领域中。制品的具体实例包括电气和电子连接器、SMT连接器、非电连接器、电机外壳、绝缘子、电机绝缘子、绝缘子外壳、线筒、接触器外壳、开关、SMT开关、电池外壳、接线端子以及断路器外壳。

[0113] 实例

[0114] 本文公开的新颖的方法和聚酰胺进一步通过以下实例来定义。应该理解,这些实例,尽管说明了本公开的某些优选方面,但仅是通过说明的方式给出的。从以上的讨论和这些实例中,本领域的技术人员能够确定本公开的本质特性,并且在不脱离本公开的实质和范围的情况下,可进行各种变化和修改以使其适应各种用途和条件。

[0115] 在下表中由“E”标识的示例性制品仅旨在进一步阐明而不是限制本文所述和列举的组合物、方法和制品的范围。对比实例在下表中由“C”标识。

[0116] 测试方法

[0117] 熔点

[0118] 在本文中,熔点是根据ASTM D3418:2015通过DSC(TA Instruments Q2000,美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, Delaware, USA))在第一次加

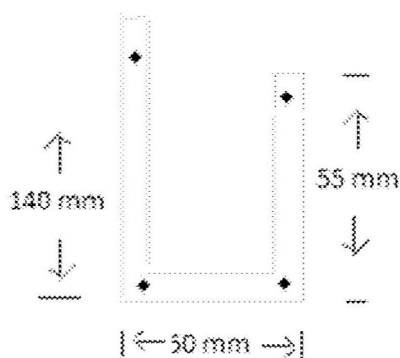
热扫描中以10°C/min的扫描速率确定的,其中熔点在吸热峰的最大值处取值。

[0119] 模制冷却时间

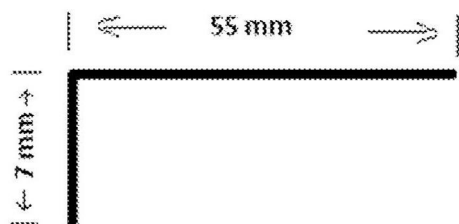
[0120] 模制冷却时间是使用以下方法确定的:

[0121] 将待测试的聚酰胺组合物使用来自住友重机械工业株式会社 (Sumitomo heavy industries) 的Sumitomo SE30D注射模制机进行注射模制。模制的测试样品具有通过顶视图 (i) 示出的尺寸,其中第一长度为55mm、底部区段长度为50mm、以及返回区段最大长度为140mm。模制的测试样品沿着测试样品的整个长度具有分别为10mm和0.8mm的宽度和高度(厚度),除了在第一区段开始处并且没有通过顶视图 (i) 示出的矩形区段外。顶视图 (i) 示出了四个顶出销的位置。测试样品的侧视图 (ii) 示出了在测试样品开始处(在注射口处) 7mm高度的矩形区段以及55mm的第一长度。测试样品的矩形部分或区段具有如通过端视图 (iii) 示出的10mm宽度X 7mm高度以及0.8mm的厚度的尺寸。端视图 (iii) 还通过虚线示出了测试样品的第一55mm长度区段到矩形区段的位置或附接点。端视图 (iii) 附加地示出了用于注射测试样品的0.3mm直径隧道式浇口的位置。隧道式浇口沿着矩形区段的10mm宽度位于中心(在5mm处),并且位于距离矩形区段的顶部4mm处。整个测试样品(包括矩形区段)是单次注射模制的。视图 (i) 至 (iii) 可以不按比例。根据被测试的聚合物的流动特征,测试样品的返回区段的长度将会变化。典型地,对于本文测试的聚酰胺组合物,返回区段具有X至Y的长度。

[0122]

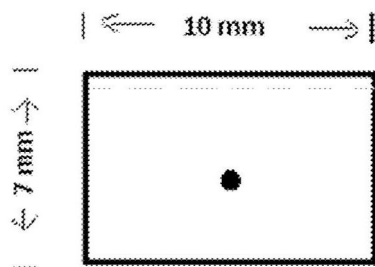


视图 (i)



视图 (iii)

[0123]



视图 (iii)

[0124] 表中的关于实例和对比实例的模制温度在335℃ (在注射期间聚酰胺组合物的温度) 和125℃的模制温度下进行。原始的330℃的模制温度和120℃的模制温度被证明不足以为测试样品提供模制冷却时间的明确间隔。

[0125] 在聚酰胺组合物被注射进模具之后,在打开模具之前使模具冷却,并且注射模制的测试棒通过处于视图(i)中由4个黑色菱形指示的位置的直径为4.5mm的4个圆形模具顶出销顶出。在用位于矩形区段底部中心的顶出销顶出期间,使用5mm的第五个圆形顶出销。从完成将聚酰胺组合物注射到模具中(注射停止)的时间到模制的测试棒被充分冷却以从模具中顶出的时间为模制冷却时间,并且以秒测量。本文公开的聚酰胺组合物的最大冷却时间是9秒。

[0126] 模制冷却时间是聚酰胺组合物在注射到模具中之后满足以下要求所必需的时间:

[0127] -模制的测试棒必须能够通过顶出销从模具中顶出

[0128] -模制的测试棒不粘附到模具上

[0129] -模制的测试棒在顶出期间不会断裂或不会表现出用人类肉眼可见的表面的裂缝

[0130] -模制的测试棒在顶出后保持模具的尺寸

[0131] 为了确定模制冷却时间,可能需要以不同的时间间隔多次尝试顶出测试样品。对比实例可能不满足模制冷却时间要求或可能不满足9秒的最大冷却时间。

[0132] 可燃性

[0133] 根据UL-94可燃性测试对1/32"厚的测试棒确定可燃性。

[0134] 回流峰值温度

[0135] 使用具有1/16"厚、1/2"宽和5"长的尺寸的弯曲棒测量回流峰值温度。弯曲棒是在330℃熔化温度和140℃模制温度下通过注射模制制备的。模制后,在根据IPC/JEDEC J-

STD-020D.1规定的260℃或270℃的回流峰值温度下,使弯曲棒穿过由森居金属实业有限公司(Senju Metal Industry)供应的IR回流炉(SNR-725GT)。

[0136] 在IR炉中暴露之后,通过人类肉眼目视检查弯曲棒。如果弯曲测试棒在暴露于270℃时示出可见的表面缺陷或起泡但在260℃下没有,那么将回流峰值温度记录为260℃。如果弯曲测试棒在暴露于270℃时没有示出可见的表面缺陷或起泡,那么将回流峰值温度记录为270℃或更高。

[0137] 特性粘度(IV)

[0138] 根据ISO 307:2007中描述的方法,使用Schott AVS370粘度测量单元和Schott CK300冷却单元以及CT72温度控制水浴在25℃下对聚酰胺树脂在间甲酚中的0.5%溶液测量特性粘度。结果以dl/g表示。

[0139] 材料

[0140] 在下表中示例的化合物、方法和制品中,使用以下材料。除非另有说明,否则所有百分比值均按重量计。

[0141] 聚酰胺A至G是通过比如在EP 2459639 B1中[0063]段公开的连续方法制备的。聚酰胺H和I是如在W0 201557557 A1中11和12页(实例1)公开的在高压釜中使用分批方法制备的。

[0142] 聚酰胺A是指由对苯二甲酸、癸二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/610;其中两种酸以62:38的摩尔比使用;具有308℃的熔点和0.89dl/g的特性粘度(IV)。

[0143] 聚酰胺B是指由对苯二甲酸、癸二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/610;其中两种酸以63:37的摩尔比使用;具有310℃的熔点和0.81dl/g的特性粘度(IV)。

[0144] 聚酰胺C是指由对苯二甲酸、癸二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/610;其中两种酸以64:36的摩尔比使用;具有313℃的熔点和0.80dl/g的特性粘度(IV)。

[0145] 聚酰胺D是指由对苯二甲酸、癸二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/610;其中两种酸以65:35的摩尔比使用;具有315℃的熔点和0.81dl/g的特性粘度(IV)。

[0146] 聚酰胺E是指由对苯二甲酸、癸二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/610;其中两种酸以67:33的摩尔比使用;具有321℃的熔点和0.82dl/g的特性粘度(IV)。

[0147] 聚酰胺F是指由对苯二甲酸、己二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/66;其中两种酸以55:45的摩尔比使用;具有310℃的熔点和0.97dl/g的特性粘度(IV)。

[0148] 聚酰胺G是指由对苯二甲酸、癸二酸和六亚甲基二胺制成的PA6T/610;其中两种酸以58:42的摩尔比使用;具有304℃的熔点和0.88dl/g的特性粘度(IV)。

[0149] 聚酰胺H是指由对苯二甲酸、十二烷二酸和六亚甲基二胺制成的PA 6T/612;其中两种酸以55:45的摩尔比使用;具有299℃的熔点和1.04dl/g的特性粘度(IV)。

[0150] 聚酰胺I是指由对苯二甲酸、十二烷二酸和六亚甲基二胺制成的PA 6T/612;其中两种酸以62:38的摩尔比使用;具有310℃的熔点和0.77dl/g的特性粘度(IV)。

[0151] 玻璃纤维:具有X mm的平均长度以及Y微米的平均直径的短切原丝,作为ECS 301HP从中国重庆的国际复合材料有限公司(CPIC)可获得的。

[0152] 阻燃剂(FR): - **Exolit®** OP1230:从美国特拉华州的科莱恩公司(Clariant, DE, USA)可获得的二乙基次膦酸的铝盐。

[0153] 润滑剂A:从瑞士穆顿兹的科莱恩公司作为 **Licomont®**CaV可获得的褐煤酸钙。

[0154] 润滑剂B:从美国田纳西州孟菲斯的PMX Biogenix公司 (PMX Biogenix,Memphis, TN,USA) 作为 **Kemamide®**E180可获得的N-硬脂基芥酸酰胺。

[0155] 润滑剂C:从日本横滨的日东化成株式会社 (Nitto Kasei Kogyo K.K.,Yokohama, Japan) 作为AL-103可获得的硬脂酸铝。

[0156] 润滑剂D:从日本东京的花王株式会社 (Kao Corporation,Tokyo,Japan) 作为Kao wax EB-ff可获得的亚乙基双-硬脂酰胺。

[0157] 润滑剂E:从日本横滨的日东化成株式会社作为CS-7可获得的山萘酸钙。

[0158] FR增效剂A:从日本的河合石灰工业株式会社 (Kawai Lime Industry Co.,Japan) 作为BMT-33可获得的勃姆石。

[0159] FR增效剂B:从美国宾夕法尼亚州费城的科聚亚公司 (Chemtura,Philadelphia, PA,USA) 作为Firebrake ZB可获得的硼酸锌。

[0160] FR增效剂C:从日本的日本轻金属株式会社 (Nippon Light Metal Company,Ltd., Japan) 可获得的作为Flamtard S可获得的锡酸锌。

[0161] 成核剂A:从日本的富士滑石株式会社 (Fuji Talc,Japan) 作为FH-105可获得的滑石。

[0162] 成核剂B:从日本的电气化学工业株式会社 (Denka,Japan) 可获得的氮化硼。

[0163] 炭黑是从大日精化工业株式会社 (Dainichi Seika Color and Chemical) 作为母料获得的并作为着色剂使用。

[0164] 表1

成分		C1	C2	E1	E2	E3	E4	E5
聚合物 A	wt%	55.55		55.05	55.35			
聚合物 B	wt%					55.55		
聚合物 D	wt%						55.55	
聚合物 E	wt%							55.55
聚合物 F	wt%		55.55					
FR	wt%	12	12	12	12	12	12	12
FR 增效剂 A	wt%	2	2	2	2	2	2	2
FR 增效剂 B	wt%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
润滑剂 A	wt%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
成核剂 A	wt%			0.5				
成核剂 B	wt%				0.2			
玻璃纤维	wt%	29.85	29.85	29.85	29.85	29.85	29.85	29.85
物理特性								
模制冷却时间 (s)		> 16	6	8	8	8	8	8
最高回流峰值温度 (°C)		≥ 270	260	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270
阻燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0166] 表1中的结果示出6T:610摩尔比对模制冷却时间的影响。C1包含具有62:38摩尔比的重复单元的聚酰胺、阻燃剂和增效剂、玻璃纤维、以及润滑剂。C1没有获得9秒或更少的模

制冷却时间和至少270℃的最高回流峰值温度。E1和E2二者都包含在C1的组合物中不存在的成核剂。即使当使用具有小于63:37的6T:610摩尔比的半芳香族聚酰胺时,向C1的聚酰胺组合物中添加成核剂将模制冷却时间降低至9秒或更少,如通过E1和E2示出的。

[0167] E3、E4和E5全部都包含具有63:37至67:33的6T:610摩尔比的半芳香族聚酰胺,并且所有三个实例都表现出9秒或更少的模制冷却时间而不需要成核剂。

[0168] 表2

[0169]

成分	E6	E7	E8	E9	E10	E11
聚合物 C	50.34	50.37	50.34	50.34	50.34	50.37
FR	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
FR 增效剂 A	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
FR 增效剂 B	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	
FR 增效剂 C						0.38
成核剂 A	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
炭黑	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
玻璃纤维	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
润滑剂 A	0.15					
润滑剂 B		0.12				0.12
润滑剂 C			0.15			
润滑剂 D				0.15		
润滑剂 E					0.15	
物理特性						
模制冷却时间 (s)	6	5	8	6	7	6
最高回流峰值温度 (°C)	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270
阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0170] 表2示出其中6T:610摩尔比为64:36 (E6至E11) 并且包含成核剂和润滑剂的半芳香族聚酰胺组合物。E6和E7表现出令人希望的模制冷却时间、阻燃性和回流峰值温度的组合。

[0171] 表3

[0172]

成分		C3	C4	E12
聚合物 G	wt %	55.05		
聚合物 H	wt %		55.05	
聚合物 I	wt %			55.05
聚合物 A	wt %			
FR	wt %	12	12	12
FR 增效剂 A	wt %	2	2	2
FR 增效剂 B	wt %	0.3	0.3	0.3
润滑剂 A	wt %	0.15	0.15	0.15
成核剂 A	wt %	0.5	0.5	0.5
玻璃纤维	wt %	30	30	30
物理特性				
模制冷却时间 (s)		12	> 16	8
最高回流峰值温度 (°C)		≥ 270	≥ 270	≥ 270
阻燃性		V-0	V0	V-0

[0173] 表3示出6T的摩尔浓度对PA6T/610和PA6T/612聚酰胺的影响。C3在PA 6T/610中包含58摩尔百分比的6T,并且C4在PA 6T/612中包含55摩尔百分比的6T。E12具有与C3和C4相同的组成,仅有的区别是使用的聚酰胺。E12使用包含62摩尔百分比的6T的PA6T/612。C3和C4二者都没有表现出令人希望的9秒或更少的模制冷却时间、至少270℃的最高回流峰值温度以及为V-0的阻燃性的组合。

[0174] 表4

[0175]

成分	E13	E14	C5	E15	E16	E17	C6	C7
聚合物 A wt%	55.45		55.45	55.16	54.95	54.7	53.95	53.4
聚合物 C wt%		55.45						
聚合物 I wt%								
聚合物 A wt%								
FR wt%	12	12	12	12	12	12	12	12
FR 增效剂 A wt%	2.3	2.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
FR 增效剂 B wt%	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
润滑剂 A wt%	0.15	0.15	0	0.04	0.25	0.5	0.7	1.25
成核剂 A wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
玻璃纤维 wt%	30	30	30	30	30	30	30	30
物理特性								
模制冷却时间 (s)	8	8	> 16	8	7	5	5	5
最高回流峰值温度 (°C)	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270	≥ 270
阻燃性	V-0	V0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2

[0176] 表4示出了包含62摩尔百分比的6T的聚酰胺组合物(除了包含64摩尔百分比的6T的E14)的结果。E13和E14包含阻燃剂、单一阻燃增效剂、润滑剂、玻璃纤维以及成核剂并且表现出令人希望的9秒或更少的模制冷却时间、至少270℃的最高回流峰值温度以及为V-0的阻燃性的组合。C5不包含润滑剂并且没有表现出令人希望的9秒或更少的模制冷却时间。

[0177] 除了润滑剂的浓度,表4中的E15至E17和C6至C7全部都具有相同的组成。在约0.65重量百分比或更小的润滑剂浓度下,E22至E24表现出令人希望的特性的组合。然而,当润滑剂浓度高于约0.65重量百分比时(如通过C6和C7示出的),所得的聚酰胺组合物没有表现出为V-0的阻燃性。