



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103930488 B

(45)授权公告日 2017.11.10

(21)申请号 201280055386.5

(22)申请日 2012.11.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103930488 A

(43)申请公布日 2014.07.16

(30)优先权数据
61/558,296 2011.11.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/064664 2012.11.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/071230 EN 2013.05.16

(73)专利权人 FRX聚合物股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 D·弗赖塔格 P·戈 Y·郑
L·卡库姆巴

(74)专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司 11298

代理人 杨本良 文琦

(51)Int.Cl.
C08L 77/00(2006.01)
C08L 85/02(2006.01)
C08G 69/42(2006.01)
C08G 79/02(2016.01)
C08J 5/00(2006.01)

审查员 文雯

权利要求书2页 说明书11页

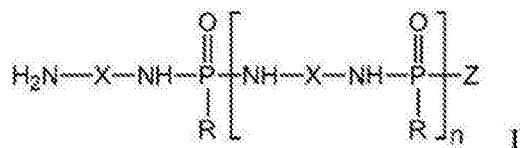
(54)发明名称

阻燃性聚酰胺组合物

(57)摘要

本文是描述主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物及其在聚酰胺及共聚酰胺中作为阻燃性添加剂的用途,且不会减损熔融加工性。诸如强度、模量、染色,及热稳定性的其它重要性质被维持。

1. 一种聚合物组合物,包括至少一种化学式I的膦酰胺寡聚物:

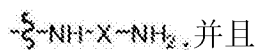


其中:

R是C₁至C₂₀烷基或选择性经取代的芳基基团;

X是芳香族或脂肪族基团;

Z是:



n是从1至20的整数;以及

一或多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述膦酰胺寡聚物的可用端基团的至少50%是胺基团。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述膦酰胺寡聚物使用聚苯乙烯标准物是包括200克/摩尔至10,000克/摩尔的分子量。

4. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物包括2重量%至50重量%的膦酰胺寡聚物。

5. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述一或更多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合选自自由聚亚己基己二酰胺、聚亚己基癸二酰胺、聚己内酰胺,及共聚酰胺6/66、耐纶-4、耐纶-6, 9、耐纶-6,12、耐纶-4,6、耐纶-12,12、耐纶-11、耐纶-12、基于间-二甲苯二胺及己二酸的芳香族聚酰胺、由己二胺及对苯二甲酸和/或间苯二甲酸制备的聚酰胺组成的组。

6. 如权利要求1所述的组合物,还包括一或更多种弹性体。

7. 如权利要求6所述的组合物,其中,所述一或更多种弹性体选自自由聚-2,4,4-三甲基亚己基-对苯二甲酰胺或聚-间-亚苯基间苯二甲酰胺组成的组。

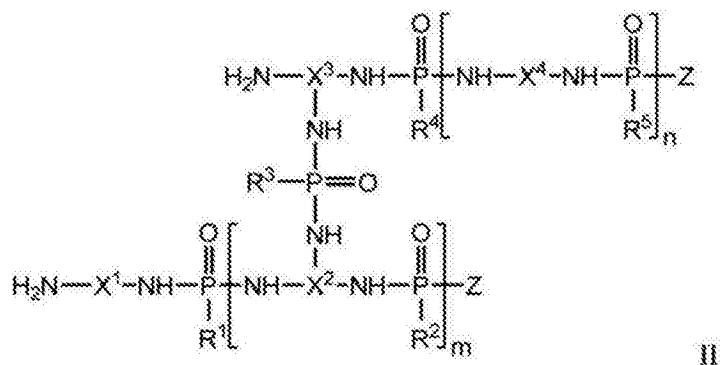
8. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述一或更多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合包括嵌段共聚物。

9. 如权利要求8所述的组合物,其中,所述嵌段共聚物包括一或多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合,所述一或多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合选自自由聚亚己基己二酰胺、聚亚己基癸二酰胺、聚己内酰胺,及共聚酰胺6/66、耐纶-4、耐纶-6,9、耐纶-6,12、耐纶-4,6、耐纶-12,12、耐纶-11、耐纶-12、基于间-二甲苯二胺及己二酸的芳香族聚酰胺、由己二胺及对苯二甲酸及/或间苯二甲酸制备的聚酰胺,及聚烯烃、烯烃共聚物、离子聚合物、经化学键结或接枝的弹性体,或聚醚,或其组合组成的组。

10. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述一或多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合还包括由乙烯丙烯二烯单体 (EPDM) 或丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS) 衍生的单体。

11. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物是均匀组合物。

12. 一种膦酰胺寡聚物,包括化学式II的化合物:



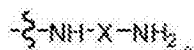
其中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 的每个各自是一 C_1 至 C_{20} 烷基或选择性经取代的芳基基团；

X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 的每个各自是一芳香族、环烷基或脂肪族基团；

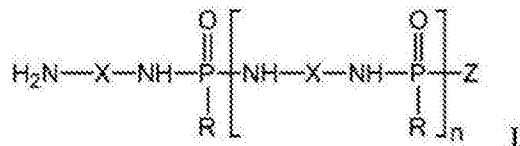
n 和 m 是从0至20的整数；且

每一 Z 独立地是：



13. 如权利要求12所述的磷酰胺寡聚物，其中，所述磷酰胺寡聚物的可用端基团的至少50%是胺基团。

14. 一种制品，包括聚合物组合物，所述聚合物组合物包括至少一种化学式I的磷酰胺寡聚物：

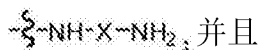


其中：

R 是 C_1 至 C_{20} 烷基或选择性经取代的芳基基团；

X 是芳香族或脂肪族基团；

Z 是：



n 是从1至20的整数；以及

一或多种聚酰胺、共聚酰胺或其组合。

15. 如权利要求14所述的制品，其中，所述制品选自自由自支撑膜及片材、纤维、泡沫、模制品、涂覆基底、黏着剂或纤维增强复合材料组成的组。

16. 如权利要求14所述的制品，其中，所述制品选自电子产品、汽车零件、用于制造衣物或设备的织物、地毯纤维、服饰、装饰品、气囊、轮胎、输送带及软管。

阻燃性聚酰胺组合物

[0001] 相关申请的交叉引用：

[0002] 本申请要求于2011年11月10日递交的名称为“具独特阻燃性的热塑性聚胺甲酸酯”的美国临时申请号61/558,296的优先权，其完整内容在此并入本案以供参考。

[0003] 政府利益：不适用

[0004] 共同研发合约方：不适用

[0005] 光盘片呈送的数据并入以为参考数据：不适用

[0006] 背景：不适用

发明概要：

[0007] 本发明主要包含与聚酰胺或共聚酰胺混合的以氨基为终端的磷酰胺寡聚物，以提供一防火性树脂组合物。本发明通过熔融混合达成阻燃性及加工性的组合，且不会显著减损未经改质的主体聚酰胺的强度、模量、染色及热稳定性。

[0008] 附图说明：不适用

[0009] 详细说明：

[0010] 于说明本组合物及方法前，需了解本发明不限于所述的特定程序、组合物或方法，因为此等会改变。还要了解的是，说明中使用的用辞仅用于说明特定型式或实施例，且不意图限制本发明的范围，其仅会受所附的权利要求书的限制。除非其它定义，此处使用的所有技术性及科学性用辞具有本领域普通技术人员普遍了解的意义。虽然与此处所述者相似或相等的任何方法及材料可用于实施或测试本发明实施例，但较佳的方法、装置，及材料现将作说明。此处提及的所有公开数据被完整并入以供参考。此处不被理解为承认本发明由于先前发明而没有早于此揭露的权利。

[0011] 还需注意的是，于本文中及所附权利要求书中使用时，单数型式“一(a)”、“一(an)”和“一(the)”包含复数引用，除非上下文作其它明确规定。因此，例如，提及“一燃烧室”系指“一或多个燃烧室”及本领域技术人员所知的其它等价物，及诸如此类。

[0012] 于本文中使用时，术语“约”意指将被使用的数目的数值的上下10%。因此，约50%意指45%-55%的范围。

[0013] 术语“阻燃性”、“防火性”、“耐火”，或“耐火性”于本文中使用时意指组合物展现至少27的限氧指数(LOI)。“阻燃性”、“防火性”、“耐火”，或“耐火性”亦可指织物组合物的火焰参考标准ASTM D6413-99，火焰持久测试NF P92-504，及防火性纤维及织物的相似标准。耐火性亦可依据UL测试(Subject94)通过测量后燃时间而测试。在此测试中，被测试的材料是以十个测试样本获得的结果为基准分类为UL-94V-0、UL-94V-1及UL-94V-2。简要地，此等UL-94-V-分类的每个的标准如下：

[0014] UL-94V-0移除点火火焰后每一样本的总火焰燃烧不应超过10秒，且无测试样本释放任何点燃脱脂药棉的滴液。

[0015] UL-94V-1移除点火火焰后每一样本的总火焰燃烧不应超过30秒，且无测试样本释放任何点燃脱脂药棉的滴液。

[0016] UL-94V-2移除点火火焰后每一样本的总火焰燃烧不应超过30秒,且测试样本释放点燃脱脂药棉的火焰颗粒。

[0017] 耐火性也可以通过测量后燃时间而测试。这些测试方法提供一种用于测量及比较材料曝露于规定量的辐射热能时的表面可燃性的实验室测试程序,以测量材料曝露于火时的表面可燃性。测试是使用可能程度是代表欲被评估的材料或组件的小样本而进行。火焰沿表面行进的速率系依测试下的材料、产品或组件的物理性质及热性质、样本置放方法及方向、火或热曝露的类型及程度、空气的可获得性,及围绕封闭物的性质而定。若不同测试条件被取代或最终使用条件被改变,可能未必能通过或自此测试预测被测量的着火测试反应特性的改变。因此,结果仅对于此程序所述的着火测试曝露条件有效。

[0018] 数种方式已被研究以不同成功程度赋予聚酰胺及共聚酰胺阻燃性。一般来说,格外具有挑战性的是,赋予聚酰胺及共聚酰胺阻燃性且不会减损其它重要性质,特别是熔融加工性。首先,需选择可与聚酰胺或共聚酰胺混溶及/或可均匀分散于聚酰胺或共聚酰胺基质的阻燃性添加剂。其次,在加工期间,聚酰胺的熔融黏度经常存在不可接受的增加,这是由阻燃性添加剂造成的。在最坏的情况下,化学反应在阻燃剂与聚酰胺之间发生,且组合物快速硬化,且丧失熔融加工性。除维持熔融加工性外,重要的是主体聚酰胺的其它重要性质(诸如强度、模量、染色性及热稳定性)没有显著减少。

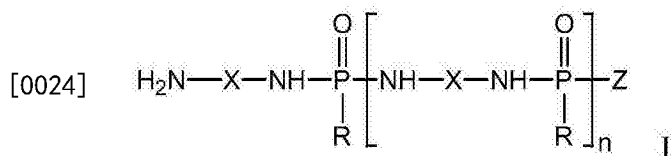
[0019] 最近,单独或与氮化合物(诸如三聚氰胺衍生物)结合的亚磷酸盐已经是阻燃性添加剂的焦点。红磷也已被用作阻燃剂,因为其可容忍与聚酰胺及共聚酰胺有关的高加工温度。在两种方式中,用于聚酰胺达成可接受的阻燃行为所需的添加剂的量是足够高的,以造成组合物的熔融黏度的增加。在金属亚磷酸盐及三聚氰胺衍生物的情况下,金属亚磷酸盐及三聚氰胺衍生物是小的非反应性分子,会自树脂滤出进入周围环境。在红磷的情况下,红磷在提高的温度下具高反应性,且有毒且处理上具危险性。

[0020] 其它赋予聚酰胺阻燃性质的方式包括使用与三聚氰胺衍生物或聚磷酰胺组合的含磷聚合物。因为这些方式使用高分子量非反应性聚合物,并且达成防火性所需的负载水平(loading level)高,组合物的熔融黏度典型地增加,这不合乎期望且具限制性。

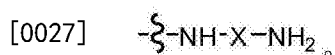
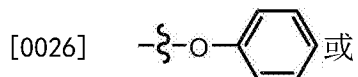
[0021] 因此,存在向聚酰胺及共聚酰胺提供阻燃性,且与未经改质的聚酰胺相比,不会减损熔融加工性、强度、模量、染色,及热稳定性的需要。

[0022] 本发明的实施实施方案针对于磷酰胺寡聚物,所述磷酰胺寡聚物可与已知聚酰胺组合以产生克服与含金属添加剂有关的毒性、熔融稳定性,及迁移问题,同时满足标准化的耐火性要求而不会减损机械及加工性质的阻燃性聚酰胺组合物。在其它实施方案中,阻燃性组合物可进一步包含一或多种额外的添加剂,不受限制地诸如,阻燃性添加剂、填料、染料、抗氧化剂、抗滴试剂、润滑剂、C₄盐(诸如全氟丁烷磺酸钠或钾盐),并且典型地与聚酰胺及共聚酰胺使用的其它添加剂可被使用。另外的实施方案针对于通过,例如,将本文所述的磷酰胺寡聚物与一或多种聚酰胺熔融混合制备阻燃性聚合物混合物的方法。

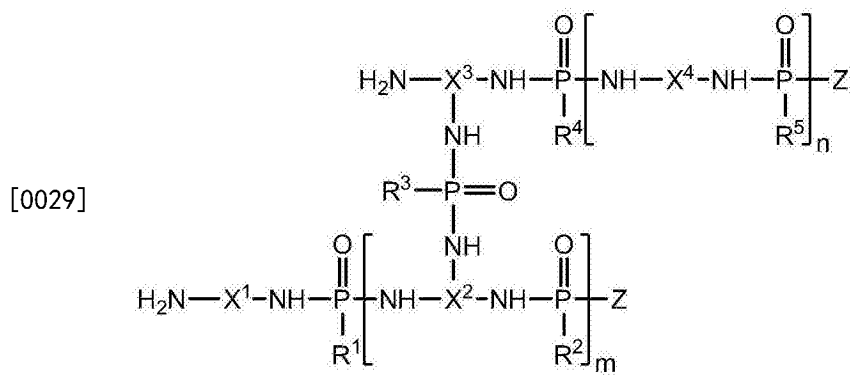
[0023] 实施方案不限于特定的磷酰胺。各种已知的磷酰胺可被重新配制以包含氨基末端,并且所述各种已知的磷酰胺被涵盖于本发明中。在特定的实施方案中,本发明的以氨基为终端的磷酰胺可具有通式I的结构:



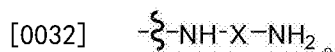
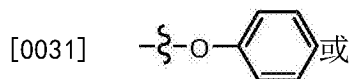
[0025] 其中,R是C₁至C₂₀烷基或选择性经取代的芳基基团,X是芳香族、环烷基或脂肪族基团,n是从1至约20的整数,且Z是:



[0028] 在其它实施方案中,膦酰胺寡聚物可包括式II的化合物:



[0030] 其中,R¹⁻⁵每个各自是C₁至C₂₀烷基或选择性经取代的芳基基团,X¹⁻⁴每个各自是芳香族、环烷基,或脂肪族基团,n和m是0或从1至约20的整数,且每个Z独立地是:



[0033] 在一些实施方案中,m和n每各可独立地是从约0至约10。在其它实施方案中,可以是0或从1至约4的整数,使得支化或潜在的支化受限制,且n可以是1至约20的任何整数。

[0034] 在特定的实施方案中,式I及II中提供的每个-NH-X-NH- (包括包含X¹⁻⁴的含胺部份)可以由含胺单体衍生,所述含胺单体包括所有已知的含二胺、三胺,或多胺的单体。在某些实施方案中,每个-NH-X-NH-可以由相同含胺单体衍生,且在其它实施方案中,每个-NH-X-NH-可以由两种或更多种不同的含胺单体衍生。示例性的含胺单体包括烷二胺、烷三胺、芳胺、环烷胺,或其任何组合,且在各种实施方案中,烷二胺、烷三胺、芳胺、环烷胺可具有从约6至约12或约20个碳原子。在特定的实施方案中,烷二胺、烷三胺、芳胺、环烷胺可具有从约6至约8个碳原子。适合的二胺、三胺,及多胺的更具体的非限制性例子包括间-二甲苯二胺、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、1,4-二氨基丁烷、1,3-双-(氨基甲基)-环己烷、1,4-双(氨基甲基)-环己烷、2,5-双(氨基甲基)-二环[2,2,1]庚烷和/或2,6-双-(氨基甲基)-二环[2,2,1]庚烷、具有从1至6个碳原子的烷的双-(4-氨基环己基)-衍生物,和对-二甲基二胺2,2-二(4-氨基环己基)丙烷,以及这些二胺的三胺衍生物,及其任何混合物或组合。在某些实施方案中,-NH-X-NH-可以由下文所描述的聚醚胺或杰夫胺(Jeffamine)衍生。

[0035] 这些膦酰胺寡聚物的重量平均分子量(Mw)可以基于并入聚合物链中的单体数量而改变,并且在实施方案中可以是约200克/摩尔至约10,000克/摩尔或约500克/摩尔至约7,500克/摩尔(都是相对于聚苯乙烯(PS)标准物而表示)。各种实施方案的膦酰胺寡聚物可包括至少50%的含有胺基团的可用端基团,并且在一些实施方案中,基于可用端基团的总数,膦酰胺可具有从约50%至约100%,约60%至约90%,约60%至约80%,或这些示例性范围之间的任何范围的胺端基团。

[0036] 这样的实施方案的膦酰胺寡聚物可通过将含胺单体与膦酸酯单体组合并将此混合物于真空下加热而制备。在一些实施方案中,反应混合物还可以包括聚合催化剂,诸如,氯化镁。一般来说,真空可以是足以移除制造膦酰胺寡聚物时产生的挥发性组份,诸如,酚。在一些实施方案中,真空可以以逐步方式施加,其中,在聚合过程期间,以一或多次的方式使真空增加并使反应压力减少,且在其它实施方案中,压力可以以整个聚合时的方式逐渐降低。在再其它实施方案中,在相同聚合方法中,可以以逐步式及逐渐两者使真空增加并使压力减少。例如,在一些实施方案中,可施加真空以产生从约250mmHg至约50mmHg的起始压力,且压力可逐渐、以逐步方式或二者降低至从约10mmHg至约5mmHg。在其它示例性实施方案中,起始压力可为从约250mmHg至约150mmHg,且此压力可降至从约40mmHg至约80mmHg,然后,再次降至约20mmHg至约5mmHg,以产生具3个真空步骤的方法。其它方法可包括多于3个步骤,且再其它方法可包括少于3个步骤,例如,压力可贯穿聚合从约250mmHg或150mmHg逐渐降低约10mmHg或约5mmHg。

[0037] 反应的温度可维持于可发生聚合的任何温度。例如,在一些实施方案中,反应温度可为从约175℃至约300℃,而在其它实施方案中,反应温度可为从约200℃至约250℃或275℃。在一些实施方案中,于整个聚合反应时可维持于一固定反应温度,而在其它实施方案中,反应温度于整个聚合的不同时间改变。在特定的实施方案中,反应温度可在压力减少时逐步式增加。例如,在上文的示例性实施方案的上下文中,当压力是从约250mmHg至约150mmHg时,起始反应温度可以是约175℃至约220℃。当压力降至从约40mmHg至约80mmHg时,反应温度可增至从约200℃至约230℃,且当压力降至约20mmHg至约5mmHg时,反应温度可增至从约220℃至约275℃。

[0038] 反应时间可为用以提供足够聚合所必要的任何时间量,且可随反应物、催化剂、反应温度及压力等改变。本领域技术人员可依据这些考虑改变反应时间。一般来说,总反应时间可以是约10小时至约40小时,且在一些实施方案中,总反应时间可以是约15小时至约25小时。各种步骤或温度及压力间隔的反应时间亦可改变,且每个步骤或间隔可以是约2小时至约20小时。在某些实施方案中,较低温度较高压力的第一步骤或间隔长度可以是约2小时至约6小时,其后是较长的10小时至25小时的步骤或间隔,其中,温度增加且压力减少。如上文所讨论的,用于每个步骤或间隔的反应时间可改变,且可由本领域技术人员决定。

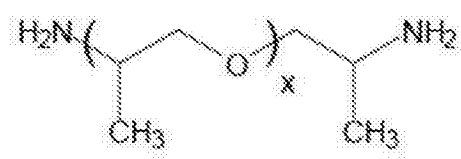
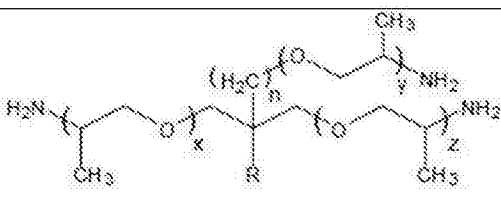
[0039] 在一些实施方案中,含胺的单体可以摩尔过量的方式提供,以增加膦酰胺寡聚物上的胺端基团数量。如上文所讨论的,含胺的单体可为本领域已知的任何二胺、三胺,或多胺。在特定的实施方案中,含胺的单体可以以至少10%的摩尔过量提供,而在其它实施方案中,含胺的单体可以以从约10%至约50%、约10%至约30%或约10%至约25%的摩尔过量提供。不希望受缚于理论,但当含胺的单体与膦酸二酯组合且以10%的摩尔过量提供时,相

对于磷酸酯端基团,形成的寡聚物磷酸胺可具有约5%的过量氨基端基团。在再其它实施方案中,反应混合物可以包括支化试剂,且胺对含烷基二芳基磷酸酯的单体的比率可被调整以确保形成的寡聚物磷酸胺中的过量胺端基团。

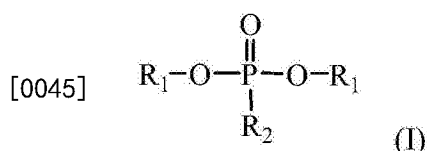
[0040] 除上文所描述的方法外,以氨基终结的磷酸胺可自二胺、三胺及多胺与磷酸二卤化物反应而制备。

[0041] 在各种实施方案中,含胺的单体可以是任何已知的含二胺、三胺,或多胺的单体。示例性含胺的单体包括烷二胺、烷三胺、芳胺、环烷胺,或其任何组合,且在各种实施方案中,烷二胺、烷三胺、芳胺、环烷胺可具有从约6至约12或约20个碳原子。在特定的实施方案中,烷二胺、烷三胺、芳胺、环烷胺可具有从约6至约8个碳原子。合适的二胺、三胺和多胺的更具体的非限制性例子包括间-二甲苯二胺、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、1,4-二氨基丁烷、1,3-双-(氨基甲基)-环己烷、1,4-双(氨基甲基)-环己烷、2,5-双(氨基甲基)-二环-[2,2,1]庚烷及/或2,6-双-(氨基甲基)-二环[2,2,1]庚烷、具有1至6个碳原子的烷的双-(4-氨基环己基)衍生物,和对-二甲苯二胺2,2-二(4-氨基环己基)丙烷,以及这些二胺的三胺衍生物,及其任何混合物或组合。

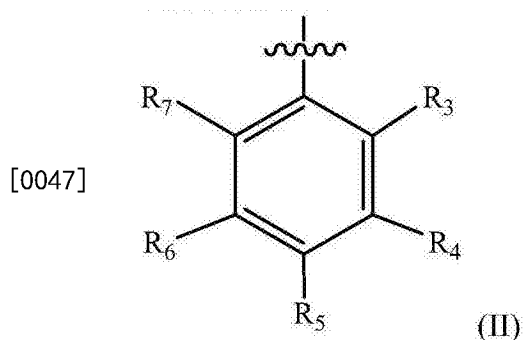
[0042] 在特定的实施方案中,含胺的单体可可以是诸如杰夫胺的聚醚胺。杰夫胺在本领域是公知的,且任何聚醚胺或杰夫胺可被用以制备本发明的磷酸胺寡聚物。在特定的实施方案中,含胺的单体可为具下文提供的结构的杰夫胺。

名称	结构	x	平均 Mw
D230		~2.5	230
D2000		~33	2000
T403		n = 1 (x+y+z)= 5-6 R= CH ₂ CH ₃	440

[0044] 在某些实施方案中,含磷酸酯的单体可为通式(I)的二芳基烷基磷酸酯或芳基磷酸酯或选择性经取代的二芳基烷基磷酸酯或芳基磷酸酯:



[0046] 其中,R₂可以是C₁-C₂₀烷基或选择性经取代的芳基基团,且R₁可以是式(II)的芳基基团,或经取代的芳基基团:



[0048] 其中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 可独立地是任何取代基,所述取代基不受限制地包括氢、 C_1 - C_{20} 烷基、芳香族或芳基基团、三氟甲基、硝基、氰基、卤化物(F、Cl、Br、I)、 C_1 - C_{20} 烷基醚、 C_1 - C_{20} 烷基酯、苯甲基卤化物、苯甲醚、芳香族或芳基醚或其选择性经取代的型式,且 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 基本上不受反应影响。在某些实施方案中,二芳基烷基磷酸酯可以是二苯基甲基磷酸酯。

[0049] 上文所描述的以氨基终结的磷酰胺及寡聚的以氨基终结的磷酰胺可包括至少一氨基终端,且在某些实施方案中,以氨基终端的磷酰胺及寡聚的以氨基终端的磷酰胺可具有两个或更多个氨基终端。在一些实施方案中,寡聚的以氨基终端的磷酰胺的分子量可基本上相同。在其它实施方案中,寡聚的以氨基终结的磷酰胺可以各种不同分子量物种的统计混合物存在。在这样的统计混合物中,氨基基团存在于相同分子的量端、分子的一端或不同分子的任一端。在特定的实施方案中,相对于端基团总量,主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物可包括至少50%的氨基端基团。

[0050] 本文所述的磷酰胺寡聚物克服了毒性及滤出问题,同时满足UL或可相比拟的标准化防火性分级性能要求,且不会减损重要物理、机械及加工性质。这是通过配制反应性单体、寡聚物或聚合物及有效量的以氨基终结的磷酰胺寡聚物的组合物而达成。以氨基终结的磷酰胺的量可以以适当阻燃量提供,且范围可高达最终组合物的约50重量%,且在一些实施方案中,以氨基终结的磷酰胺的量可为最终组合物重量的从约10%至约30%。在一些实施方案中,寡聚的以氨基终结的磷酰胺可以与主体树脂固化,而在其它实施方案中,寡聚的以氨基终结的磷酰胺可与主体树脂预反应。

[0051] 在特定的实施方案中,阻燃性聚酰胺混合物中的聚酰胺可为脂肪族或芳香族或脂肪族-芳香族的聚酰胺。聚酰胺可为聚亚己基己二酰胺、聚亚己基癸二酰胺、聚己内酰胺,及共聚酰胺6/66,特别是具有从5至95重量%的己内酰胺单元。在其他实施方案中,聚酰胺及共聚酰胺可以是,例如,耐纶-4、耐纶-6、耐纶-6,6、耐纶-6,10、耐纶-6,9、耐纶-6,12、耐纶-4,6、耐纶-12,12、耐纶-11、耐纶-12、基于间-二甲苯、二胺及己二酸的芳香族聚酰胺;由己二胺及对苯二甲酸及/或间苯二甲酸制备的聚酰胺。在一些实施方案中,聚酰胺还可以包括弹性体,例如,聚-2,4,4-三甲基亚己基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺。上述聚酰胺与,例如,聚烯烃、烯烃共聚物、离子聚合物、化学键合或接枝的弹性体,或聚醚、聚乙二醇、聚丙二醇,或聚丁二醇,或其组合的嵌段共聚物可被使用,而在一些实施方案中,乙烯丙烯二烯单体(EPDM)或丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)可用以制备经改质的聚酰胺或共聚酰胺,其可于加工期间被缩合。

[0052] 共聚酰胺可通过使两种或更多种上述单体,及以任何期望的混合比率的数种聚酰胺的混合物共聚而获得。在特定的实施方案中,聚酰胺可为一部份芳香族共聚酰胺,诸如,

耐纶-6/6T及耐纶-6,6/6T,其具有少于约0.5重量%或少于0.3重量%的三胺含量。在一些实施方案中,共聚酰胺可以是具有经无规配置的单体单元的无规共聚酰胺,而在其他实施方案中,共聚酰胺可以是嵌段共聚酰胺,其中,单体单元系依序添加,使得嵌段共聚酰胺的部份是从不同单体单元衍生的。在特定的实施方案中,嵌段共聚酰胺可以由选自聚亚己基己二酰胺、聚亚己基癸二酰胺、聚己内酰胺,及共聚酰胺6/66、耐纶-4、耐纶-6、耐纶-6,6、耐纶-6,10、耐纶-6,9、耐纶-6,12、耐纶-4,6、耐纶-12,12、耐纶-11、耐纶-12、基于间-二甲苯、二胺及己二酸的芳香族聚酰胺;由己二胺及对苯二甲酸及/或间苯二甲酸制备的聚酰胺,及聚烯烃、烯烃共聚物、离子聚合物、经化学键合或接枝的弹性体,或聚醚、聚乙二醇、聚丙二醇,或聚丁二醇或其等的组合的聚酰胺、共聚酰胺或其组合衍生。

[0053] 与聚酰胺混合的磷酰胺寡聚物的量可以是足以提供适当阻燃性及可接受性质的任何量。例如,在一些实施方案中,相对于主体聚酰胺,与聚酰胺混合的主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物的量可为从约2重量%至约50重量%,或约3重量%至约40重量%,且于其它实施例,相对于主体树脂,与聚酰胺混合的主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物的量可以是约5重量%至约20重量%。在再其他实施方案中,本发明的阻燃性聚酰胺组合物还可以包括一或多种固化剂、额外的阻燃性添加剂、填料、抗滴试剂、稳定剂,及典型地与聚合物使用的其它添加剂。

[0054] 阻燃性聚酰胺配制物包含足够量的主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物,以产生一般会符合或超过用于各种消费性产品所需的Underwriters实验室(UL)或相似标准化耐火性分级的阻燃性聚合物组合物,且不会减损其它重要安全、环境、制造及消费者使用的要求。例如,消费性电子产品及其它消费性产品需符合UL或其它标准化标准所特定的特别耐火性标准。电子用品及产品通常含有电路、外壳,或其它组件或子组件,其可包含可含有本发明实施例的阻燃性聚酰胺组合物的共聚物、共聚物组合物、经填充的共聚物,及经纤维强化的共聚物组合物。由这些组合物制造的组件能符合耐火性的V-0或相似标准,且不会折衷掉诸如Tg、热变形温度(HDT)及界面黏着性的其它性质。再者,本发明的阻燃性聚酰胺组合物克服了毒性及滤出的问题。

[0055] 本发明的其它实施方案包括制造阻燃性聚酰胺的方法。这样的方法一般包括使至少一种主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物与一或多种聚酰胺熔融共混的步骤。熔融共混可通过任何混合技术进行,例如,熔融混合可于一Brabender混合器或挤压机进行。在一些实施方案中,所述方法可包括在熔融共混后将混合物挤压及将形成的材料粒化的步骤。在其它实施方案中,所述方法可包括将经熔融共混的材料在滚轮压制产生薄膜,旋转铸制薄膜,或吹模成型薄膜。在再其它实施方案中,所述方法可包括将经熔融共混的材料模制成制品。不希望受缚于理论,本发明的主要以氨基终结的磷酰胺寡聚物进行转酰胺化反应至某一程度,且于熔融共混期间并入聚酰胺或共聚酰胺主链内,因此,将主要以氨基终结的寡聚物共价式地并入主体聚合物的基质内。

[0056] 本发明的再另外的实施方案包括自本发明的阻燃性聚酰胺制备或将其并入的制品,其不受限制地包括自支撑膜及片材、纤维、泡沫、模制品、涂覆基底、黏着剂,或纤维增强复合材料。这些制品其后可用于在设备、衣物、电子、汽车、化学、能源,及其它部门发现用途的各种不同组件。例如,本发明的阻燃性聚酰胺可并入各种消费性物品内,诸如,电子产品、汽车零件、用于制造衣物或设备的织物。在特定的实施方案中,本文所述的阻燃性聚酰胺可

用于地毯纤维、服饰、装饰品、气囊 (airbag)、轮胎、输送带、软管等。

实施例

[0057] 虽然本发明已参考其某些优选的实施方案相当详细地说明,但其它型式是可能的。因此,所附权利要求书的精神及范围不应限于本说明书内所含的说明及优选型式。本发明的各种方面将参考下列非限制性实施例说明。

[0058] 材料

[0059] 杰夫胺二胺 (D230及T403) 购自Huntsman石化公司。间-二甲苯二胺及己二胺购自Sigma-Aldrich。二苯基甲基膦酸酯 (DPP) 系使用美国专利号7,888,534B2及美国专利号7,928,259B2中提及的方法制备。

[0060] 方法

[0061] GPC:分子量分布通过以凝胶渗透色谱 (GPC) 使用折射率检测器测量于四氢呋喃内的~0.5 (w/v) % 聚合物溶液而决定。仪器校正系以具已知分子量的线性聚苯乙烯 (PS) 标准物进行。重量平均 (Mw)、数平均 (Mn) 及多分散性 (Mw/Mn) (称为PD) 系使用WinGPC软件自层析图评估。

[0062] DSC:玻璃态转变温度 (Tg) 系使用差式扫描量热法 (DSC) 测量。材料以10℃/分钟的速率加热至250℃。将样品于此温度保持10分钟后,样品的温度以40℃/分钟的速率减至10℃。Tg于第二加热周期 (10℃/分钟至250℃) 期间以1/2Cp方法为基础决定。

[0063] GC-MS:反应通过气相层析术-质谱术 (GC-MS) 分析酚副产物而监测。

[0064] ¹H-NMR:以氨基终结的膦酰胺寡聚物使用核共振光谱术分析。

[0065] ICP-OES:磷%使用感应耦合电浆光发射光谱术 (ICP-OES) 确定。

[0066] 实施例1

[0067] 合成以氨基终结的膦酰胺寡聚物

[0068] 276.0克 (1.2摩尔) 的杰夫胺D230、297.8克 (1.2摩尔) 的二苯基甲基膦酸酯 (DPP), 及3.05克 (0.03摩尔) 的氯化镁于1升圆底烧瓶内混合,且加热至200℃,同时搅拌14小时。真空于6小时期间逐渐降低至60mmHg,且于40mm Hg维持4小时,然后,降低至10mmHg持续4小时。蒸馏塔于115℃维持14小时。蒸馏液收集于在冰中冷却的烧瓶内。14小时后,施加完全真空 (<0.5mmHg),且温度于2.5小时期间增至240℃。产物以高黏稠液体分离 (320.6克)。蒸馏液的GC-MS分析指示收集的全部的酚170.3克 (1.8摩尔),残余二胺23.2克 (0.1摩尔),且收集的残余DPP系53.7克 (0.2摩尔)。分析%P,10.6重量%。

[0069] 实施例2

[0070] 合成以氨基终结的膦酰胺寡聚物

[0071] 175.0克 (0.39摩尔) 的杰夫胺T403、124.1克 (0.5摩尔) 的DPP,及1.24克 (0.013摩尔) 的氯化镁于一500毫升圆底烧瓶内混合,且加热至200℃,同时搅拌14小时。真空于3小时期间逐渐降低至25mmHg,然后,降低至5mm Hg持续11小时。蒸馏塔维持于115℃。蒸馏液收集于在冰中冷却的烧瓶内。14小时后,于200℃施加完全真空 (<0.5mm Hg) 持续4.5小时。产物以固体分离 (219.1克)。蒸馏液的GC-MS分析指示收集的全部的酚为72.3克 (0.77摩尔),且无残余的三胺或DPP被收集。分析%P,7.3重量%。¹H-NMR:芳香族5H (2.6),脂肪族C-CH₃16H (10.6)。三胺的脂肪族CH₃质子与DPP的芳香族质子比较且酚的80%产率指示于2胺位置反

应,造成Mn~760。

[0072] 实施例3

[0073] 合成以氨基终结的磷酰胺寡聚物

[0074] 84.46克(0.62摩尔)的间-二甲苯二胺、153.89克(0.62摩尔)的DPP,及0.156克(.64毫摩尔)的氯化镁于一500毫升圆底烧瓶内混合,且加热至250℃,同时搅拌14小时。真空于4小时期间逐渐降低至40mmHg,然后,降低至4mmHg持续6小时。10小时后,于250℃施加完全真空(<0.3mm Hg)持续4小时。蒸馏塔维持于120℃。蒸馏液收集于在冰内冷却的烧瓶内。产物以固体分离(121克)。蒸馏液的GC-MS分析指示收集的全部的酚为112.53克(1.2摩尔),且无残余二胺或DPP被收集。分析%P,12.5重量%。

[0075] 实施例4

[0076] 合成以氨基终结的磷酰胺寡聚物

[0077] 133.2克(0.93摩尔)的己二胺、229.5克(0.93摩尔)的DPP,及0.234克的氯化镁于一500毫升圆底烧瓶内混合,且加热至208℃,同时搅拌16小时。真空于6小时期间逐渐降低至40mmHg,然后,降低至4mmHg持续6小时。12小时后,于208℃施加完全真空(<0.3mmHg)持续4小时。蒸馏塔维持于120℃。蒸馏液收集于冰内冷却的烧瓶内。产物以固体分离(175克)。蒸馏液的GC-MS分析指示收集的全部的酚是170.0克(1.81摩尔),且无残余二胺或DPP被收集。分析%P,13.2重量%。

[0078] 实施例5

[0079] 熔融混合组合物

[0080] 实施例1至实施例4制备的以氨基终结的磷酰胺寡聚物与聚酰胺6,6及含有43重量%玻璃纤维的聚酰胺(Polyram Plustek PA303G43,PA6,6GF)熔融共混。共混前,聚酰胺及实施例3制备的磷酰胺于炉内于真空下在65℃干燥隔夜,且另外的磷酰胺于炉内于真空下在15℃干燥隔夜。于一Brabender熔融混合器内,40克的PA6,6于270℃熔融3分钟。对此PA熔融物,添加10克的以氨基终结的磷酰胺寡聚物及0.1克的Irganox B900,并且混合5分钟。以氨基终结的磷酰胺寡聚物与PA6,6充份混合,熔融黏度无明显增加。于加工窗期间(5分钟)未观察到扭矩增加。通过视觉检测,混合物出现均匀。产物以硬固体材料分离。

[0081] 阻燃性测试

[0082] 形成的共混物以压缩模制成型形成测试样本。于其上端垂直夹持住的一样本通过对其下端施加标准火焰燃烧10秒。测试样本燃烧至火焰熄灭为止所需的时间被测量(第一火焰时间)。其后立即地,测试样本再次通过施加标准火焰燃烧10秒。测试样本燃烧至火焰熄灭为止所需的时间被测量(第二火焰时间)。对四个测试样本重复此测量。所有共混物样本于火焰被移除时立即自行熄灭。熔融混合条件及阻燃性测试结果的综述在表1中提供。

[0083] 表1. 熔融混合条件及阻燃性测试结果

[0084]

熔融混合配制物	实施例 5A	实施例 5B	实施例 5C	实施例 5D
PA 6,6 (克)			40	40
PA 6,6 GF (克)	40	40		
Irganox B 900 (克)	0.1	0.1	0.1	0.1
实施例 1 的膦酰胺 (克)	10			
实施例 2 的膦酰胺 (克)		10		
实施例 3 的膦酰胺 (克)			10	
实施例 4 的膦酰胺 (克)				10
最终配制物内的 P 重量%	1.5	2.0	2.5	2.6
Brabender 加工条件				
温度 (°C)	270	270	270	270
速度 (RPM)	50	50	50	50
PA 6,6 熔融时间 (分钟)	3	3	3	3
PA+膦酰胺混合时间 (分钟)	5	5	5	5
共混物最大扭矩 (Nm)				
阻燃性				
火焰时间 (秒)	<1	<1	<1	<1

[0085] 比较例6

[0086] 熔融混合组合物

[0087] 以羟基终结的膦酸酯聚合物及寡聚物 (FRX Polymers Nofia HM1100、Nofia OL5000及Nofia OL1001) 与聚酰胺6,6 (Sigma-Aldrich) 及含有43重量%玻璃纤维的聚酰胺 (Polyram Plustek PA303G43, PA6,6GF) 熔融共混。共混前, 聚酰胺及膦酸酯在炉内于真空下个别在65°C及80°C干燥隔夜。于一Brabender熔融混合器内, 40克的PA6,6于270°C熔融3分钟。对PA熔融物, 添加10克膦酸酯及0.1克的Irganox B900, 并且混合5分钟。Nofia OL5000and Nofia OL1001 (寡聚物产物) 未与聚酰胺混合, 且观察到相分离, 造成一不均匀共混物。Nofia HM1100 (聚合物产物) 明显地与PA6,6充分混合, 且于熔融黏度无明显增加。

[0088] 阻燃性测试

[0089] 形成的共混物以压缩模制成型形成测试样本。在其上端垂直夹持住的一样本通过对其下端施加标准火焰燃烧10秒。测试样本燃烧至火焰熄灭为止所需的时间被测量 (第一熄火时间)。其后立即地, 测试样本再次通过施加标准火焰燃烧10秒。测试样本燃烧至火焰熄灭为止所需的时间被测量 (第二熄火时间)。对四个测试样本重复此测量。熔融混合条件及阻燃性测试结果的综述在表2中提供。所有共混物的熄火时间范围从<1秒至63秒, 指示因膦酸酯与聚酰胺不兼容造成膦酸酯聚合物于聚酰胺基质中不均匀分布。明显地, 当样本于丰富膦酸酯的区域点火时, 观察到短的熄火时间, 指示膦酸酯作为阻燃添加剂的有效性。但

是,在某些情况下,极长的熄火时间被记录,此仅能解释为于点火的特定部份中的低浓度的磷酸酯部份。如上所述,当磷酸酯寡聚物与聚酰胺混合时,磷酸酯与聚酰胺的不兼容已经以视觉观察到。虽然该相分离于磷酸酯聚合物与聚酰胺混合时未观察到,但仍获得某些区域磷酸酯丰富且其它区域磷酸酯减少的不均匀混合物,这是通过这些共混物的大范围的熄火时间证实的。这些结果极不同于实施例5的结果,在实施例5中,所有样品显示极短熄火时间,指示聚酰胺与磷酸酯的均匀混合物。

[0090] 表2.熔融混合条件

[0091]	熔融混合配制物	比较例 6A	比较例 6B	比较例 6C1C
	PA 6,6 (克)		40	40
	PA 6,6 GF (克)	40		
	Irganox B 900 (克)	0.1	0.1	0.1
	Nofia HM1100 (克)	10		
	Nofia OL5000 (克)		10	
	Nofia OL1001 (克)			10
	最终配制物内的 P%	1.5	2.0	2.5
	Brabender 加工条件			
	温度(°C)	270	270	270
	速度(RPM)	50	50	50
	PA 6,6 熔融时间(分钟)	3	3	3
	PA+磷酸酯混合时间(分钟)	5	5	5
	阻燃性			
	火焰时间(秒)	<1~20	<1~55	<1~63