



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102464881 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201010544353. X

C08K 3/22(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 10

(71) 申请人 杜邦公司

地址 美国特拉华

(72) 发明人 郁挺

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 柴丽敏 于辉

(51) Int. Cl.

C08L 77/00(2006. 01)

C08L 77/02(2006. 01)

C08L 77/06(2006. 01)

C08K 13/04(2006. 01)

C08K 5/5313(2006. 01)

C08K 5/053(2006. 01)

C08K 5/06(2006. 01)

C08K 7/14(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 11 页

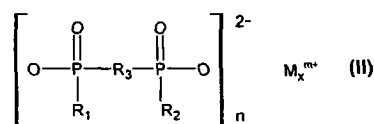
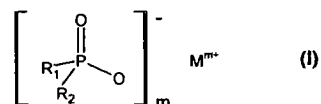
(54) 发明名称

无卤的阻燃聚酰胺组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种阻燃的聚酰胺组合物, 基于所述阻燃的聚酰胺组合物的总重量, 其包含: (a) 约 10 重量%或更多的至少一种聚酰胺; (b) 约 5-20 重量%的至少一种选自磷化合物的无卤阻燃剂; (c) 约 0. 5-10 重量%的勃姆石; (d) 约 0. 25-6 重量%的至少一种多元醇, 其具有多于两个的羟基, 并具有约 2000 或更小的数均分子量(Mn); 以及 (e) 约 10-60 重量%的至少一种增强剂。本发明还公开了包含所述阻燃的聚酰胺组合物的制品。

1. 一种阻燃的聚酰胺组合物, 基于所述阻燃的聚酰胺组合物的总重量, 其包含:
 - (a) 10-84.25 重量%的至少一种聚酰胺、
 - (b) 5-20 重量%的至少一种选自磷化合物的无卤阻燃剂、
 - (c) 0.5-10 重量%的勃姆石、
 - (d) 0.25-6 重量%的至少一种多元醇, 所述多元醇具有多于两个的羟基, 并具有约 2000 或更小的数均分子量 (Mn) 和
 - (e) 10-54 重量%的至少一种增强剂。
2. 如权利要求 1 所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种聚酰胺选自半芳族聚酰胺。
3. 如权利要求 1 所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种聚酰胺选自聚酰胺 MXD, 6、聚酰胺 12, T、聚酰胺 11, T、聚酰胺 10, T、聚酰胺 9, T、聚酰胺 6, T、聚酰胺 6, T/6, 6、聚酰胺 6, 6/6, T、聚酰胺 6, T/6, I、聚酰胺 6, T/D, T、聚酰胺 6, 6/6, T/6, I、聚酰胺 6/6, T、聚酰胺 6, I/6, T、聚酰胺 6, I、聚酰胺 MXD, I/6, I、聚酰胺 MXD, I/MXD, T/6, I/6, T、聚酰胺 MXD, I/12, I、聚酰胺 MXD, I、聚酰胺 MACM, I/12)、聚酰胺 MACM, I/MACM, T/12、聚酰胺 6, I/MACM, I/12、聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T、聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T/12、聚酰胺 MACM, I/MACM, 12 及其中任两种或更多种的组合。
4. 如权利要求 1 所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种聚酰胺选自脂族聚酰胺。
5. 如权利要求 1 所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种聚酰胺选自聚酰胺 6、聚酰胺 6, 6、聚酰胺 4, 6、聚酰胺 6, 10、聚酰胺 6, 12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 9, 10、聚酰胺 9, 12、聚酰胺 9, 13、聚酰胺 9, 14、聚酰胺 9, 15、聚酰胺 6, 16、聚酰胺 9, 36、聚酰胺 10, 10、聚酰胺 10, 12、聚酰胺 10, 13、聚酰胺 10, 14、聚酰胺 12, 10、聚酰胺 12, 12、聚酰胺 12, 13、聚酰胺 12, 14、聚酰胺 6, 14、聚酰胺 6, 13、聚酰胺 6, 15、聚酰胺 6, 16、聚酰胺 6, 13 及其中人两种或更多种的组合。
6. 如权利要求 1 所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种聚酰胺选自聚酰胺 6, 6、聚酰胺 6, 6/6, T、聚酰胺 6, T/6, 6、聚酰胺 6, I/6, T、聚酰胺 6, T/6, I 及其中两种或更多种的组合。
7. 如权利要求 1 所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种聚酰胺是聚酰胺 6, 6/6, T。
8. 如权利要求 1-7 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种无卤阻燃剂包含选自式 (I) 的次膦酸盐、式 (II) 的双次膦酸盐及它们的组合或它们的聚合物中的至少一种,



其中, R_1 和 R_2 是相同或不同的基团, 并且 R_1 和 R_2 各自是氢或是直链或枝化的 C_1-C_6 烷基或芳基; R_3 是直链或枝化的 C_1-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{10} 亚芳基、烷基-亚芳基或芳基-亚烷基; M 选自钙离子、镁离子、铝离子、锌离子、钛离子及它们中的两种或更多种的组合; m 是整数 2 或 3; n 是整数 1 或 3; 并且 x 是整数 1 或 2。

9. 如权利要求 1-8 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种多元醇选自三季戊四醇、二季戊四醇、季戊四醇及它们中的任两种或更多种的组合。

10. 如权利要求 1-8 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种多元醇是二季戊四醇。

11. 如权利要求 1-10 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种增强剂选自玻璃纤维、碳纤维、硅灰石晶须、钛酸钾晶须、蒙脱石、滑石、云母、碳酸钙、二氧化硅、粘土、高岭土、玻璃粉、玻璃珠、聚合物粉末及它们中的两种或更多种的混合物。

12. 如权利要求 1-10 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 所述至少一种增强剂选自玻璃纤维。

13. 如权利要求 1-12 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其中, 以所述阻燃的聚酰胺组合物的总重量计, 所述至少一种聚酰胺、所述至少一种无卤阻燃剂、所述勃姆石、所述至少一种多元醇以及所述至少一种增强剂的含量:

- (a) 分别为 10-83.75 重量%、5-20 重量%、1-9 重量%、0.25-6 重量%及 10-55 重量%; 或
- (b) 分别为 10-83.5 重量%、5-20 重量%、1-9 重量%、0.5-6 重量%及 10-55 重量%; 或
- (c) 分别为 19-82.75 重量%、5-17 重量%、2-8 重量%、0.25-6 重量%及 10-50 重量%; 或
- (d) 分别为 19-82.5 重量%、5-17 重量%、2-8 重量%、0.5-6 重量%及 10-50 重量%; 或
- (e) 分别为 19-82 重量%、5-17 重量%、2-8 重量%、1-6 重量%及 10-50 重量%; 或
- (f) 分别为 19.5-81 重量%、5-17 重量%、2-8 重量%、2-5.5 重量%及 10-50 重量%; 或
- (g) 分别为 29-77.75 重量%、8-17 重量%、4-8 重量%、0.25-6 重量%及 10-40 重量%; 或
- (h) 分别为 29-77.5 重量%、8-17 重量%、4-8 重量%、0.5-6 重量%及 10-40 重量%; 或
- (i) 分别为 29-77 重量%、8-17 重量%、4-8 重量%、1-6 重量%及 10-40 重量%; 或
- (j) 分别为 29.5-76 重量%、8-17 重量%、4-8 重量%、2-5.5 重量%及 10-40 重量%; 或
- (k) 分别为 29-77.75 重量%、8-17 重量%、4-8 重量%、0.25-6 重量%及 10-40 重量%。

14. 如权利要求 1-13 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物, 其遵照 ISO527-2/1A 标准测定的 500 小时老化后的拉伸强度保持率为 70%或更高、或 70%-90%、或 75%-90%。

15. 一种包含如权利要求 1-14 中任意一项所述的阻燃的聚酰胺组合物的制品。

16. 如权利要求 15 所述的制品, 其是模制品。

17. 如权利要求 15 所述的制品, 其选自断路器、连接器、线圈架、接线箱、反相器、开关、继电器、灯座、电动机和印刷机。

无卤的阻燃聚酰胺组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及无卤的阻燃聚酰胺组合物,其具有增强的热稳定性。

背景技术

[0002] 聚酰胺具有可取的耐化学性及加工性,这些性质使得聚酰胺特别适于电气 / 电子方面的应用。对于在电气 / 电子应用中使用的那些聚酰胺,所要求的另一个关键性质是阻燃性。人们已开发了多种适用于聚酰胺的阻燃剂体系。而近来,出于对含卤阻燃剂毒性的考虑,无卤阻燃剂正受到越来越多的关注。其中,归因于其稳定性和阻燃效率,磷化合物(如次膦酸或双次膦酸的盐,参见如欧洲专利申请 EP 0792912 和美国专利公开 US2007/0072970)是最常用的。先前文献还披露了多种可作为增效剂与所述磷化合物共同使用的化合物,用以进一步使其阻燃效率最大化。例如,美国专利 US6,547,992 公开了将合成的无机化合物,如硅氧化物、镁化合物、元素周期表中第二主族金属的金属碳酸盐、红磷、锌化合物或铝化合物用作阻燃增效剂;美国专利 US6,365,071 公开了将含氮化合物(如氰尿酸三聚氰胺、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐、或三聚氰胺二硼酸盐)用作阻燃增效剂;美国专利 US 6,255,371 公开了将磷酸与三聚氰胺或三聚氰胺的缩聚产物的反应产物(如三聚氰胺多聚磷酸酯(MPP))用作阻燃增效剂;美国专利 US7,294,661 公开了将硅氧化物(如二氧化硅)、金属氧化物(如勃姆石、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、氧化铜或氧化钨)、金属粉末(如铝、铁、钛、锰、锌、钼、钴、铋、铬、锡、锑、镍、铜或钨)、金属盐(如硼酸锌、偏硼酸锌、偏硼酸钡、碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙或碳酸钡)用作阻燃增效剂。

[0003] 随着科技的进步,目前人们还普遍希望在电气 / 电子应用中所使用的聚酰胺具有耐高温性,这是由于包含聚酰胺的模制品(如断路器)可能在高于 130℃,或甚至高于 150℃ 的温度下长期使用。美国专利 US2,705,227 公开了将铜化合物(如金属铜、铜醋酸、甲酸铜、碳酸铜或亚硫酸铜)、磷酸或铜化合物与无机卤化物的组合物用作热稳定剂。欧洲专利申请 EP 1498445 公开了例如酚类抗氧化剂和芳香胺的有机热稳定剂和例如细分散的元素铜或铁的无机热稳定剂。PCT 国际专利申请 W02006/08462 公开了将含酮化合物和 / 或受阻酚用作热稳定剂。更近期,美国专利公开 US2010/0029820、US2010/0029821 和 US2010/0028580 公开了在聚酰胺中加入多元醇作为热稳定剂,由此增进其模制品或挤出制品的长期热稳定性。

[0004] 但是,先前文献并未对以上所述的各种热稳定剂与各种无卤阻燃系统间的兼容性及其在聚氨酯组合物中的组合应用进行研究。目前仍然需要开发一种适用于聚氨酯组合物的添加剂系统,以提高其阻燃和热稳定性。

发明内容

[0005] 本公开的目的在于提供一种阻燃的聚酰胺组合物,其还具有好的热稳定性和加工性。

[0006] 本公开提供了一种阻燃的聚酰胺组合物,基于所述阻燃的聚酰胺组合物的总重量,其包含:

[0007] (a) 约 10-84.25 重量%的至少一种聚酰胺、

[0008] (b) 约 5-20 重量%的至少一种选自磷化合物的无卤阻燃剂、

[0009] (c) 约 0.5-10 重量%的勃姆石、

[0010] (d) 约 0.25-6 重量%的至少一种多元醇,所述多元醇具有多于两个的羟基,并具有约 2000 或更小的数均分子量 (Mn) 和

[0011] (e) 约 10-54 重量%的至少一种增强剂。

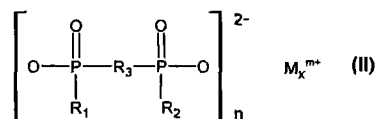
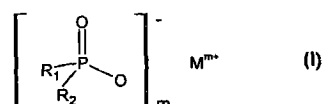
[0012] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的一个实施方案中,所述至少一种聚酰胺选自半芳族聚酰胺。或者,所述至少一种聚酰胺可选自聚酰胺 MXD,6、聚酰胺 12, T、聚酰胺 11, T、聚酰胺 10, T、聚酰胺 9, T、聚酰胺 6, T、聚酰胺 6, T/6,6、聚酰胺 6,6/6, T、聚酰胺 6, T/6, I、聚酰胺 6, T/D, T、聚酰胺 6,6/6, T/6, I、聚酰胺 6/6, T、聚酰胺 6, I/6, T、聚酰胺 6, I、聚酰胺 MXD, I/6, I、聚酰胺 MXD, I/MXD, T/6, I/6, T、聚酰胺 MXD, I/12, I、聚酰胺 MXD, I、聚酰胺 MACM, I/12)、聚酰胺 MACM, I/MACM, T/12、聚酰胺 6, I/MACM, I/12、聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T、聚酰胺 6, I/6, T/MACM, I/MACM, T/12、聚酰胺 MACM, I/MACM, 12 及其中任两种或更多种的组合。

[0013] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,所述至少一种聚酰胺选自脂族聚酰胺。或者,所述至少一种聚酰胺可选自聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 4,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 9,10、聚酰胺 9,12、聚酰胺 9,13、聚酰胺 9,14、聚酰胺 9,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 9,36、聚酰胺 10,10、聚酰胺 10,12、聚酰胺 10,13、聚酰胺 10,14、聚酰胺 12,10、聚酰胺 12,12、聚酰胺 12,13、聚酰胺 12,14、聚酰胺 6,14、聚酰胺 6,13、聚酰胺 6,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 6,13 及其中任两种或更多种的组合。

[0014] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,所述至少一种聚酰胺选自聚酰胺 6,6、聚酰胺 6,6/6, T、聚酰胺 6, T/6,6、聚酰胺 6, I/6, T、聚酰胺 6, T/6, I 及其中两种或更多种的组合。或者,所述至少一种聚酰胺也可是聚酰胺 6,6/6, T。

[0015] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,所述至少一种无卤阻燃剂包含选自式 (I) 的次膦酸盐、式 (II) 的双次膦酸盐及它们的组合或它们的组合或它们的聚合物中的至少一种,

[0016]



[0017] 其中, R_1 和 R_2 是相同或不同的基团,并且 R_1 和 R_2 各自是氢或是直链或枝化的 C_1 - C_6 烷基或芳基; R_3 是直链或枝化的 C_1 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{10} 亚芳基、烷基-亚芳基或芳基-亚烷基; M 选自钙离子、镁离子、铝离子、锌离子、钛离子及它们中的两种或更多种的组合; m 是整数 2 或 3; n 是整数 1 或 3;并且 x 是整数 1 或 2。

[0018] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,所述至少一种多元醇选自三季戊四醇、二季戊四醇、季戊四醇及它们中的任两种或更多种的组合。或者所述至少一种多元醇是二季戊四醇。

[0019] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,所述至少一种增强剂选自玻璃纤维、碳纤维、硅灰石晶须、钛酸钾晶须、蒙脱石、滑石、云母、碳酸钙、二氧化硅、粘土、高岭土、玻璃粉、玻璃珠、聚合物粉末及它们中的两种或更多种的混合物。或者,所述至少一种增强剂选自玻璃纤维。

[0020] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,以所述阻燃的聚酰胺组合物的总重量计,所述至少一种聚酰胺、所述至少一种无卤阻燃剂、所述勃姆石、所述至少一种多元醇以及所述至少一种增强剂的含量:

[0021] (a) 分别为约 10-83.75 重量%、约 5-20 重量%、约 1-9 重量%、约 0.25-6 重量%及约 10-55 重量%;或

[0022] (b) 分别为约 10-83.5 重量%、约 5-20 重量%、约 1-9 重量%、约 0.5-6 重量%及约 10-55 重量%;或

[0023] (c) 分别为约 19-82.75 重量%、约 5-17 重量%、约 2-8 重量%、约 0.25-6 重量%及约 10-50 重量%;或

[0024] (d) 分别为约 19-82.5 重量%、约 5-17 重量%、约 2-8 重量%、约 0.5-6 重量%及约 10-50 重量%;或

[0025] (e) 分别为约 19-82 重量%、约 5-17 重量%、约 2-8 重量%、约 1-6 重量%及约 10-50 重量%;或

[0026] (f) 分别为约 19.5-81 重量%、约 5-17 重量%、约 2-8 重量%、约 2-5.5 重量%及约 10-50 重量%;或

[0027] (g) 分别为约 29-77.75 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 0.25-6 重量%及约 10-40 重量%;或

[0028] (h) 分别为约 29-77.5 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 0.5-6 重量%及约 10-40 重量%;或

[0029] (i) 分别为约 29-77 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 1-6 重量%及约 10-40 重量%;或

[0030] (j) 分别为约 29.5-76 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 2-5.5 重量%及约 10-40 重量%;或

[0031] (k) 分别为约 29-77.75 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 0.25-6 重量%及约 10-40 重量%。

[0032] 在所述阻燃的聚酰胺组合物的另一个实施方案中,其遵照 ISO527-2/1A 标准测定的 500 小时老化后的拉伸强度保持率为约 70%或更高、或约 70% -90%、或约 75% -90%。

[0033] 本公开还提供了一种包含上所述的阻燃的聚酰胺组合物的制品。

[0034] 在所述制品的一个实施方案中,其是模制品。

[0035] 在所述制品的另一个实施方案中,其选自断路器、连接器、线圈架、接线箱、反相器、开关、继电器、灯座、电动机和印刷机。

具体实施方式

[0036] 在此公开的是一种阻燃的且热稳定的聚酰胺组合物,其包含:(a) 约 10 重量%或更多的至少一种聚酰胺;(b) 约 5-20 重量%的至少一种选自磷化合物的无卤阻燃剂;(c) 约 0.5-10 重量%的勃姆石;(d) 约 0.25-6 重量%的至少一种多元醇;和(e) 约 10-60 重量%的至少一种增强剂,所有的重量%是基于所述阻燃的聚酰胺组合物的总重量。

[0037] 在此所用的聚酰胺可以是(a) 一种或多种二羧酸和一种或多种二胺的缩聚产物,或是(b) 一种或多种氨基酸的缩聚产物,或是(c) 一种或多种环内酰胺的开环聚合产物。适用于此处所公开的所述聚酰胺组合物的聚酰胺包括脂族聚酰胺和半芳族聚酰胺。

[0038] 术语“脂族聚酰胺”是指在分子链中不包含芳环的聚酰胺。所述的脂族聚酰胺可由脂族和脂环族单体,如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基酸、以及它们的反应性等效物形成。

[0039] 在此所使用的二胺可以是脂族二胺或脂环族二胺,其包括但不限于丁二胺、己二胺、2-甲基戊二胺、壬二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、2,2,4-三甲基己二胺、2,4,4-三甲基己二胺、5-甲基壬二胺、1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、1-氨基-3-氨甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨丙基)哌嗪、氨乙基哌嗪、双(对氨基环己基)甲烷、2-甲基辛二胺、三甲基己二胺、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、间苯二甲胺等。

[0040] 在此所使用的二羧酸可以是脂族二羧酸或脂环族二羧酸,其包括但不限于己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,4-环己烷二羧酸等。

[0041] 在此所使用的氨基酸可以是碳原子数为 6-12 个的氨基酸,其包括但不限于 6-氨基己酸、7-氨基庚酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸等。

[0042] 在此所使用的内酰胺可以是碳原子数为 4-12 的内酰胺,其包括但不限于 α -吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺、 ω -十二烷酸内酰胺、 ϵ -庚内酰胺等。

[0043] 在此所使用的示例性脂族聚酰胺包括但不限于聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 4,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 9,10、聚酰胺 9,12、聚酰胺 9,13、聚酰胺 9,14、聚酰胺 9,15、聚酰胺 6,16、聚酰胺 9,36、聚酰胺 10,10、聚酰胺 10,12、聚酰胺 10,13、聚酰胺 10,14、聚酰胺 12,10、聚酰胺 12,12、聚酰胺 12,13、聚酰胺 12,14、聚酰胺 6,14、聚酰胺 6,13、聚酰胺 6,15、聚酰胺 6,16 和聚酰胺 6,13。

[0044] 术语“半芳族聚酰胺”是指包含至少一种芳族单体组分的均聚物、共聚物、三元共聚物或更高级聚合物形式的聚酰胺。例如,通过使用脂族二羧酸和芳族二胺、或芳族二羧酸和脂族二胺作为原料,并使它们进行缩聚反应可得到半芳族聚酰胺。在上述的脂族聚酰胺中所使用的脂族二胺和脂族二羧酸可在此使用。合适的芳族二胺可包括但不限于间苯二甲胺、对苯二甲胺等。合适的芳族二羧酸可包括但不限于萘二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸等。

[0045] 示例性的半芳族聚酰胺包括但不限于聚(己二酰间苯二甲胺)(聚酰胺 MXD,6)、聚(对苯二甲酰十二烷二胺)(聚酰胺 12,T)、聚(对苯二甲酰十一烷二胺)(聚酰胺 11,T)、聚(对苯二甲酰癸二胺)(聚酰胺 10,T)、聚(对苯二甲酰壬二胺)(聚酰胺 9,T)、聚(对苯二甲酰己二胺)(聚酰胺 6,T)、己二酰己二胺/对苯二甲酰己二胺的共聚酰胺(聚酰胺 6,T/6,6,即具有至少约 50mol%来自 6,T 的重复单元的聚酰胺 6,T/6,6)、对苯二甲酰己二胺

/ 己二酰己二胺的共聚酰胺 (聚酰胺 6,6/6,T,即具有至少约 50mol% 来自 6,6 的重复单元的聚酰胺 6,6/6,T)、聚 (对苯二甲酰己二胺 / 间苯二甲酰己二胺) (聚酰胺 6,T/6,I,即具有至少约 50mol% 来自 6,T 的重复单元的聚酰胺 6,T/6,I)、对苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰 2- 甲基戊二胺的共聚酰胺 (聚酰胺 6,T/D,T)、己二酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺 / 间苯二甲酰己二胺的共聚酰胺 (聚酰胺 6,6/6,T/6,I)、聚 (己内酰胺 - 对苯二甲酰己二胺) (聚酰胺 6/6,T)、聚 (间苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺) (聚酰胺 6,I/6,T,即具有至少约 50mol% 的来自 6,I 重复单元的聚酰胺 6,I/6,T)、聚 (间苯二甲酰己二胺) (聚酰胺 6,I)、聚 (间苯二甲酰间苯二甲胺 / 间苯二甲酰己二胺) (聚酰胺 MXD,I/6,I)、聚 (间苯二甲酰间苯二甲胺 / 对苯二甲酰间苯二甲胺 / 间苯二甲酰己二胺) (聚酰胺 MXD,I/MXD,T/6,I/6,T)、聚 (间苯二甲酰间苯二甲胺 / 间苯二甲酰十二烷二胺) (聚酰胺 MXD,I/12,I)、聚 (间苯二甲酰间苯二甲胺) (聚酰胺 MXD,I)、聚 (二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺 / 十二碳酰胺) (聚酰胺 MACM,I/12)、聚 (二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷对苯二甲酰胺 / 十二碳酰胺) (聚酰胺 MACM,I/MACM,T/12)、聚 (间苯二甲酰己二胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺 / 十二碳酰胺) (聚酰胺 6,I/MACM,I/12)、聚 (间苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷对苯二甲酰胺) (聚酰胺 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T)、聚 (间苯二甲酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷对苯二甲酰胺 / 十二烷酰胺) (聚酰胺 6,I/6,T/MACM,I/MACM,T/12)、聚 (二甲基二氨基二环己基甲烷间苯二甲酰胺 / 二甲基二氨基二环己基甲烷十二烷酰胺) (聚酰胺 MACM,I/MACM,12) 等。

[0046] 据此,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可选自脂族聚酰胺、半芳族聚酰胺及其组合。

[0047] 在一个实施方案中,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可选自如以上所述的脂族聚酰胺。或者,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可为聚酰胺 6,6。

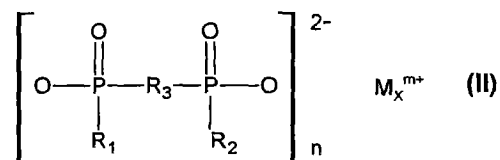
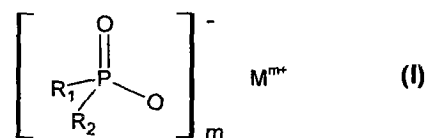
[0048] 在另一个实施方案中,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可选自如以上所述的半芳族聚酰胺。或者,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可为聚酰胺 6,6/6,T、聚酰胺 6,T/6,6、聚酰胺 6,I/6,T、聚酰胺 6,T/6,I 或其中任两种或更多种的组合。或者,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺为聚酰胺 6,6/6,T。

[0049] 在另一个实施方案中,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可为包括至少一个选自自如以上所述的脂族聚酰胺和至少一个选自自如以上所述的半芳族聚酰胺的混合物。或者,在此公开的所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺可为聚酰胺 6,6/6,T 和聚酰胺 6,6 的混合物。

[0050] 在所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种聚酰胺的含量至少为约 10 重量%,或约 10-95 重量%,或约 25-75 重量%,或约 35-65 重量%,所述的重量%是基于所述聚酰胺组合物的总重量。

[0051] 在所述聚酰胺组合物中所使用的所述至少一种无卤阻燃剂可以是磷化合物,其选自式 (I) 的次膦酸盐、式 (II) 的双次膦酸盐及它们的组合或聚合物,

[0052]



[0053] 其中 R_1 和 R_2 可以是相同或不同的基团,并且 R_1 和 R_2 各自是氢或是直链或枝化的 C_1 - C_6 烷基或芳基; R_3 是直链或枝化的 C_1 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{10} 亚芳基、烷基-亚芳基或芳基-亚烷基; M 选自钙离子、镁离子、铝离子、锌离子、钛离子及它们的组合; m 是整数 2 或 3; n 是整数 1 或 3;并且 x 是整数 1 或 2。优选地, R_1 和 R_2 可彼此独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和苯基; R_3 可选自亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚叔丁基、亚正戊基、亚正辛基、亚正十二烷基、亚苯基、亚萘基、亚甲苯基、亚乙苯基、亚叔丁苯基、亚甲萘基、亚乙萘基、亚叔丁萘基、亚苯甲基、亚苯乙基、亚苯丙基和亚苯丁基;并且 M 可选自铝离子和锌离子。更优选地,在此所使用的次膦酸盐可选自甲基乙基次膦酸铝、二乙基次膦酸铝及它们的组合。

[0054] 在所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种无卤阻燃剂的含量可为约 5-20 重量%,或约 5-17 重量%,或约 8-17 重量%,所述的重量%是基于所述聚酰胺组合物的总重量。

[0055] 根据本公开,在所述聚酰胺组合物中所包含的所述勃姆石的含量可为约 0.5-10 重量%,或约 0.5-9 重量%,或约 1-9 重量%,或约 4-8 重量%,所述的重量%是基于所述聚酰胺组合物的总重量。

[0056] 在所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种多元醇可以具有,通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的,约 2000 或更小的数均分子量 (M_n),并且所述至少一种多元醇可选自包含多于两个羟基的脂族羟基化合物、包含多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、包含多于两个羟基的脂环族化合物、以及糖类。

[0057] 所述多元醇的脂族链既可包含碳原子,也可包含一个或多个杂原子,所述杂原子例如可选自氮原子、氧原子和硫原子。在所述的多元醇中存在的脂环族的环可以是单环或者是双环或多环体系的部分,并且可以是碳环或杂环。在所述的多元醇中存在的杂环可以是单环或者是双环或多环体系的部分,并且可包含一个或多个杂原子,所述杂原子例如可选自氮原子、氧原子和硫原子。在此所使用的至少一种多元醇可包含一个或多个取代基,如醚基、羧酸基、羧酸酰胺基或羧酸酯基。

[0058] 在此所使用的示例性的多元醇可包括但不限于三醇(如丙三醇、三羟甲基丙烷、2,3-二-(2'-羟乙基)-环己烷-1-醇、己烷-1,2,6-三醇、1,1,1-三-(羟甲基)乙烷、3-(2'-羟乙氧基)-丙烷-1,2-二醇、3-(2'-羟丙氧基)-丙烷-1,2-二醇、2-(2'-羟乙氧基)-己烷-1,2-二醇、6-(2'-羟丙氧基)-己烷-1,2-二醇、1,1,1-三-[(2'-羟乙氧基)-甲基]-乙烷、1,1,1-三-[(2'-羟丙氧基)-甲基]-丙烷、1,1,1-三-(4'-羟

苯基)-乙烷、1,1,1-三-(羟苯基)-丙烷、1,1,3-三-(二羟基-3-甲基苯基)-丙烷、1,1,4-三-(二羟苯基)-丁烷、1,1,5-三-(羟苯基)-3-甲基戊烷、双三羟甲基丙烷、三羟甲基丙烷的乙氧化物或三羟甲基丙烷的丙氧化物)、多元醇(如季戊四醇、二季戊四醇或三季戊四醇)以及糖类(如环糊精、D-甘露糖、葡萄糖、半乳糖、蔗糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇、D-阿拉伯糖醇或L-阿拉伯糖醇、木糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇、蒜糖醇、阿卓糖醇、赤藓糖醇、苏糖醇、或D-古洛糖酸- γ -内酯)等。

[0059] 在一个实施方案中,在此所使用的适合的多元醇可包括具有分别与各自碳原子相连的至少一对羟基的那些多元醇,所述的碳原子彼此相隔至少一个原子。

[0060] 在另一个实施方案中,在此所使用的合适的多元醇可包括具有分别与各自碳原子相连的至少一对羟基的那些多元醇,所述的碳原子彼此相隔一个碳原子。

[0061] 在又一个实施方案中,在此所使用的合适的多元醇可选自季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、双三羟甲基丙烷、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇、木糖醇及它们中的两种或更多种的组合。

[0062] 在又一个实施方案中,在此所使用的多元醇是二季戊四醇和/或三季戊四醇。

[0063] 在又一个实施方案中,在此所使用的多元醇是二季戊四醇。

[0064] 根据本公开,所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种多元醇的含量可以为约0.25-6重量%,或约0.5-6重量%,或约1-6重量%,或约2-5.5,所述重量%是基于所述聚酰胺组合物的总重量。

[0065] 基于所述聚酰胺组合物的总重量,所述聚酰胺组合物中所包含的所述至少一种增强剂的含量可以为约10-60重量%,或约10-55重量%,或约10-50重量%,或约10-40重量%。合适的增强剂可选自但不限于无机纤维材料(如玻璃纤维、碳纤维、硅灰石晶须和钛酸钾晶须)、无机填料(如多种蒙脱石、滑石、云母、碳酸钙、二氧化硅、粘土、高岭土、玻璃粉和玻璃珠)、有机填料(如多种有机粉末或聚合物粉末)及它们中的两种或更多种的混合物。在一个实施方案中,所述聚酰胺组合物中的所述至少一种增强剂选自玻璃纤维。

[0066] 根据本公开,基于所述的聚酰胺组合物的总重量,所述至少一种聚酰胺、所述至少一种无卤阻燃剂、所述勃姆石、所述至少一种多元醇以及所述至少一种增强剂的含量:

[0067] •分别为约10-84.25重量%、约5-20重量%、约0.5-10重量%、约0.25-6重量%和约10-54重量%;或

[0068] •分别为约10-83.75重量%、约5-20重量%、约1-9重量%、约0.25-6重量%和约10-55重量%;或

[0069] •分别为约10-83.5重量%、约5-20重量%、约1-9重量%、约0.5-6重量%和约10-55重量%;或

[0070] •分别为约19-82.75重量%、约5-17重量%、约2-8重量%、约0.25-6重量%和约10-50重量%;或

[0071] •分别为约19-82.5重量%、约5-17重量%、约2-8重量%、约0.5-6重量%和约10-50重量%;或

[0072] •分别为约19-82重量%、约5-17重量%、约2-8重量%、约1-6重量%和约10-50重量%;或

[0073] •分别为约19.5-81重量%、约5-17重量%、约2-8重量%、约2-5.5重量%和约

10-50 重量% ;或

[0074] • 分别为约 29-77.75 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 0.25-6 重量%和约 10-40 重量% ;或

[0075] • 分别为约 29-77.5 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 0.5-6 重量%和约 10-40 重量% ;或

[0076] • 分别为约 29-77 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 1-6 重量%和约 10-40 重量% ;或

[0077] • 分别为约 29.5-76 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 2-5.5 重量%和约 10-40 重量% ;或

[0078] • 分别为约 29-77.75 重量%、约 8-17 重量%、约 4-8 重量%、约 2-5.5 重量%和约 10-40 重量%。

[0079] 所述的聚酰胺组合物还可任选地包含其它附加的添加剂,如防腐助剂(如硼酸锌)、冲击改性剂、紫外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、加工助剂、润滑剂、着色剂(包括染料、颜料、炭黑等)及它们中的两种或更多种的组合。

[0080] 在此所公开的聚酰胺组合物可通过使用任何已知的方法将所述的组分熔融混合而制备。使用熔融混合器,如单螺杆或双螺杆挤出机、掺混机、捏合机、班伯里密炼机等可将所述的组分材料混合至均匀,以得到所述聚酰胺组合物。或可将部分所述材料在熔融混合器中混合,然后加入剩余的所述材料,并继续进行熔融混合直至均匀。

[0081] 如背景技术中所描述的,尽管先前文献披露了多种热稳定剂和多种无卤阻燃系统,但未对各种热稳定剂与各种无卤阻燃系统间的兼容性及其在聚氨酯组合物中的组合应用进行研究。而基于本申请人的研究工作(参看以下的实施例),证明了只有某些热稳定剂(即多元醇)和某些无卤阻燃系统(即磷化合物与勃姆石的组合)才可组合并适用于聚酰胺组合物中。

[0082] 具体来说,以下实施例证明了,当将多元醇加入含有基于磷化合物的阻燃剂和基于三聚氰胺多聚磷酸酯(MPP)的阻燃增效剂的聚酰胺组合物中时,上述组合物的加工性能显著下降。然而,以下实施例也证明了当将多元醇加入含有基于磷化合物的阻燃剂和基于勃姆石的阻燃增效剂的聚酰胺组合物中时,上述组合物的加工性能维持在可接受的范围内。此外,以下实施例还证明了在有MPP存在的情况下,多元醇的加入使聚酰胺组合物老化后的拉伸保持率从44%提高到了65%(增幅约48%),而当将MPP用勃姆石替代后,多元醇的加入使聚酰胺组合物老化后的拉伸强度保持率从45-48%提高到了77-83%(增幅约60%或更高)。

[0083] 据此,在此公开的所述聚酰胺组合物的500小时老化后的拉伸强度保持率可以为约70%或更高、或约70%-90%、或约75%-90%。所述拉伸强度是遵照ISO527-21A测定的,而500小时的老化过程包括将测试样品在温度设在210℃的空气烘箱放置500小时。

[0084] 使用任何已知的熔融加工方法,如注塑、吹塑、挤出或热成型可将在此公开的聚酰胺组合物制成制品。

[0085] 在此还相应地公开了由上述的聚酰胺组合物所制成的模制品。在一个实施方案中,所述的模制品可用于多种电气/电子应用中。例如,所述的模制品可选自断路器、连接器、线圈架、接线箱、反相器、开关、继电器、灯座、电动机和印刷机等。另外,所述模制品还可

以是车辆组件,例如,增压空气冷却器(CAC)、气缸盖罩(CHC)、油底壳、发动机冷却系统(包括恒温器和加热器外壳和冷却泵)、排气系统(包括消声器和催化转换器的外壳)、进气歧管(AIM)和正时链带前盖。

[0086] 实施例

[0087] 材料:

[0088] • PA66/6T:一种具有 1,6-己二酸与对苯二甲酸的摩尔比为 75/25 的半芳族的聚酰胺,其制备方法如下:将 pH 值为 8.1 的 51.7 重量%的聚酰胺 66 盐溶液(39281b)和 pH 值为 7.6 的 25.2 重量%的聚酰胺 6T 盐溶液(29261b)与 100g 的常规消泡剂、20g 的次膦酸钠、220g 的碳酸氢钠、2476g 的 80%的己二胺(HMD)水溶液以及 1584g 的冰醋酸加入至加压釜中。然后将溶液加热,同时使压力升高至 18atm,此时放出水蒸气以使压力维持在 18atm,并继续加热直至釜料的温度达到 250℃。然后使压力缓慢下降至 0.4atm,此时适釜料温度进一步升高至 280-290℃。在之后的 20 分钟将压力保持在 0.4atm,并使温度保持在 280-290℃。最后,将聚合物熔体挤出成线料,将其冷却并切成粒料;

[0089] • PA6I/6T:非晶态半芳族聚酰胺,购自美国 E. I. 内穆尔杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company, U. S. A.)(在下文中简称为“杜邦”),商用名为 **Zytel®** HTN503NC010;

[0090] • FR:二乙基次膦酸铝类阻燃剂,购自瑞士克莱恩公司(Clariant International Ltd.),商用名为 Exolit™ OP1230;

[0091] • MPP:三聚氰胺多聚磷酸酯(MPP)类阻燃增效剂,购自德国巴斯夫公司(BASF),商用名为 Melapur™ 200/70;

[0092] • BMT:勃姆石类阻燃增效剂,购自日本河合石灰工业株式会社(Kawai Sekkai Kogyo K. K.),商用名为 Celasule™ BMT-33;

[0093] • ZB:购自美国博拉克斯公司(US Borax)的硼酸锌,商用名为 Firebrake™ ZB;

[0094] • GF:玻璃纤维,购自美国 PPG Industries, Inc,商用名为 Glass PPG3660;

[0095] • AO:抗氧化剂,购自德国巴斯夫公司(BASF),商用名为 Irganox™1098;

[0096] • 多元醇:二季戊四醇,购自瑞典帕斯托普公司(Perstorp AB);商用名为 Di-Penta 93。

[0097] • 润滑剂:购自英国科罗达(Croda International),商用名 Crodamide™212。

[0098] 对比实施例 CE1-CE6 和实施例 E1 和 E2:

[0099] 在各实施例中,将聚酰胺组合物(表 1 中列举了用于各组合物的不同组分)在 26mm 双螺杆挤出机(Coperion ZSK26,购自 Coperion GmbH, Germany)中熔融混合,该挤出机的温度设定在约 280℃,速度约为 300rpm,并且处理量约为 20kg/hr。在挤出过程中,通过在区域 5 的第一侧向喂料器将 GF 进料,通过在区域 8 的第二侧向喂料器将 FR、ZB 和阻燃增效剂(如 MPP 或 BMT)进料,同时所有的其它组分都通过主喂料器进料。然后将经混合的混合物以线料的形式挤出,在水浴中冷却,切成粒料,在 70℃的除湿烘箱中干燥,然后密封于衬铝包中。

[0100] 按照 UL-94 可燃性评级程序,将如上所得到的树脂粒料注塑为 0.8mm 厚的测试条,并在测试前进行如下调节:(i) 在 23℃、50%相对湿度(RH)下放置 48 小时,或(ii) 在 70℃的空气烘箱中放置 168 小时。得到了在这些条件下的各组合物的 UL-94 可燃性等级,并列

于表 1。其结果证实了只要在 MPP 或 BMT 作为阻燃增效剂存在的情况下,多元醇(即二季戊四醇)的加入不会影响组合物的阻燃性。

[0101] 此外,根据 ISO11443 在 1000S^{-1} 剪切速率下对所述树脂粒料的熔融粘度(MV)进行了测定。对各实施例中的组合物进行两次测定,其中一次在 280°C 下热毛细管流变仪筒中的停留时间设定为 5min,而另一次的停留时间为 15min。同样,对各实例中的组合物的 MV 保持率进行了计算,并列于表 1。其结果证实了在没有多元醇存在的情况下,含有 MPP 的组合物的 MV 保持率约为 69-70% (CE5 和 CE6),而对于含有 BMT 的组合物,其 MV 保持率约为 92-96% (CE3 和 CE4)。但是,在加入多元醇的情况下,含有 MPP 的组合物的 MV 保持率降至约 21-34% (CE1 和 CE2),降幅约 51-70%,而对于含有 BMT 的组合物,其 MV 保持率降至约 69-76% (E1 和 E2),降幅仅为约 21-25%。对于包含多元醇和 MPP 这一组合的组合物,其如此低的 MV 保持率表明当将 MPP 用作阻燃增效剂时,多元醇的加入使聚酰胺组合物的加工性降低至不可接受的程度。

[0102] 根据 ISO 527-2/1A 对各实施例中组合物的拉伸强度和断裂伸长率进行了测定。简单地说,使用 Sumitomo100T 注塑机(购自 Sumitomo Heavy Industries Ltd., Japan)将如上得到的树脂粒料注塑为 ISO 拉伸条 ($4\times 10\times 170\text{mm}$),该注塑机的熔融温度设定为约 $290-300^{\circ}\text{C}$,并且将压模温度设定为约 100°C 。然后在约 $5\text{mm}/\text{min}$ 的测试速度下测定经模制的拉伸条的拉伸强度和断裂伸长率,并将其列于表 1。然后,将拉伸条在设定为 210°C 的空气烘箱中老化 500 小时,并另外测定经老化的拉伸条的拉伸强度和断裂伸长率,并将结果列于表 1。此外,对各实施例中组合物的拉伸强度保持率进行计算,并将结果列于表 1。其结果证实了在不加入多元醇的情况下,含有 MPP 的组合物的拉伸强度保持率约为 44% (CE5 和 CE6),而对于含有 BMT 的组合物,其拉伸强度保持率约为 45-48% (CE3 和 CE4)。而在加入多元醇的情况下,含有 MPP 的组合物的拉伸强度保持率约为 65% (CE1 和 CE2),比 CE5 和 CE6 的拉伸强度保持率提高了约 48%,而对于含有 BMT 的组合物,其拉伸强度保持率约为 77-83% (E1 和 E2),比 CE3 和 CE4 的拉伸强度保持率提高了约 60-84%。

[0103] 表 1

[0104]

	E1	E2	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
PA66/6T (重量%)	50	44	50	44	52.5	46.5	52.5	46.5
PA6I/6T (重量%)		6		6		6		6
FR (重量%)	14	14	14	14	14	14	14	14
MPP (重量%)			7	7			7	7
GF (重量%)	25	25	25	25	25	25	25	25
AO (重量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
多元醇(重量%)	2.5	2.5	2.5	2.5				
硼酸锌 (重量%)	1	1	1	1	1	1	1	1
勃姆石(重量%)	7	7			7	7		
润滑剂 (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
经模制后								
UL94 燃烧等级(48 hr @ 23°C 和 50% RH)	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL94 燃烧等级(168 hr @ 70°C)	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
MV (5 min 停留时间) (Pa.s)	195	145	177	168	314	318	240	288
MV (15 min 停留时间) (Pa.s)	134	110	38	57	289	304	166	202
MV 保持率(%)	69	76	21	34	92	96	69	70
拉伸强度(MPa)	118	121	144	150	120	123	135	140
断裂伸长率(%)	2.2	2.2	2.7	2.6	2.3	2.5	2.8	2.8
在 210°C 下老化 500 hr (MPa)								
拉伸强度(MPa)	91	100	93	98	57	55	60	62
断裂伸长率(%)	1.2	1.5	1.2	1.5	0.7	0.7	0.8	0.7
拉伸强度保持率(%)	77	83	65	65	48	45	44	44