



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110461929 B

(45) 授权公告日 2022.02.01

(21) 申请号 201880021242.5

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

(22) 申请日 2018.03.26

公司 11285

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 侯婧 熊小琴

申请公布号 CN 110461929 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2019.11.15

C08K 5/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 5/521 (2006.01)

17163318.3 2017.03.28 EP

C08K 5/5313 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/5399 (2006.01)

2019.09.25

C08K 7/14 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/057652 2018.03.26

WO 2016165964 A1, 2016.10.20

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 102307947 A, 2012.01.04

W02018/178016 DE 2018.10.04

CN 103168071 A, 2013.06.19

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

CN 104379651 A, 2015.02.25

地址 德国莱茵河畔路德维希港

CN 104508041 A, 2015.04.08

(72) 发明人 R·H·克雷默 S·瓦格纳

CN 105612202 A, 2016.05.25

JP 特开2014-152322 A, 2014.08.25

US 2008/0161490 A1, 2008.07.03

US 2010/0069539 A1, 2010.03.18

审查员 杜珩

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

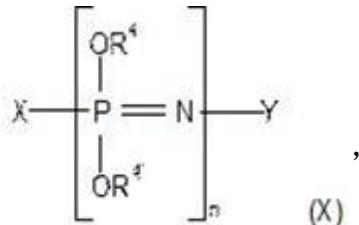
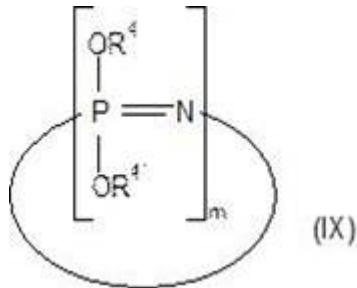
阻燃聚酰胺模塑化合物

(57) 摘要

本公开的热塑性模塑化合物含有,除至少一种热塑性聚酰胺和玻璃纤维以外,至少三种阻燃添加剂的特定结合物。

1. 一种热塑性模塑材料, 其包含

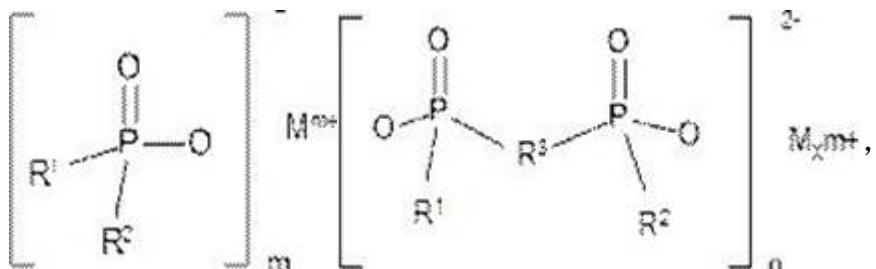
- a) 作为组分A: 25.0至64.5重量%的至少一种热塑性聚酰胺,
- b) 作为组分B: 2.0至8.0重量%的至少一种通式(IX)或(X)的磷腈,



其中m为3至25的整数, 且R⁴和R^{4'}为相同或不同的, 并表示C₁-C₂₀-烷基-、C₆-C₃₀-芳基-、C₆-C₃₀-芳基烷基-或C₆-C₃₀-烷基-取代的芳基, 或通式(X)的直链磷腈,

n表示3至1000, 且X表示-N = P(OPh)₃或-N = P(O)OPh, 且Y表示-P(OPh)₄或-P(O)(OPh)₂,

- c) 作为组分C: 1.5至6.0重量%的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯,
- d) 作为组分D: 5.0至30.0重量%的至少一种通式(I)的金属次膦酸盐或次膦酸盐或通式(II)的二次膦酸盐或其聚合物



其中

R¹、R²为相同或不同的, 且表示氢、直链或支链的C₁-C₆-烷基, 和/或芳基;

R³表示直链或支链的C₁-C₁₀-亚烷基、C₆-C₁₀-亚芳基、C₆-C₁₀-烷基亚芳基或C₆-C₁₀-芳基亚烷基;

M表示Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化的氨基;

m=1至4; n=1至4; x=1至4,

- e) 作为组分E: 26.0至65.0重量%的玻璃纤维,

- f) 作为组分F: 0至10.0重量%的其他助剂,

其中组分A至E的总和为100.0重量%, 并且其中其他助剂不包括亚磷酸盐。

2. 根据权利要求1的热塑性模塑材料, 其中具有至少3个苯氧基磷腈单元的环状苯氧基磷腈用作组分B。

3. 根据权利要求1的热塑性模塑材料, 其中组分C选自芳族多磷酸酯。

4. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料, 其中在组分D中, R¹、R²为相同或不同的, 且表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和/或苯基; 并且R³表示亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、叔亚丁基、正亚戊基、正亚辛基或正亚十二烷基、亚苯基或亚萘基; 甲基亚苯基、亚乙基亚苯基、叔丁基亚苯基、甲基亚萘基、乙基亚萘基或叔丁基亚萘基; 苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基亚丁基。

5. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料,其中组分A为至少一种脂族聚酰胺和至少一种半芳族或芳族聚酰胺的共混物。

6. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料,其中组分B的用量为2.0至6.0重量%,基于组分A至E的总和100%计。

7. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料,其中使用2.5至5.5重量%的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯作为组分C。

8. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料,其中 $m = 3, x = 3$ 。

9. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料,其中组分B的用量为3.0至5.0重量%,基于组分A至E的总和100%计。

10. 根据权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料,其中使用3.0至5.0重量%的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯作为组分C。

11. 制备权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料的方法,其通过混合各成分而进行。

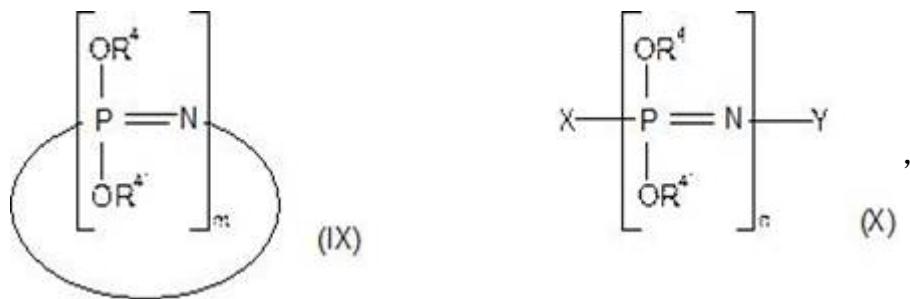
12. 权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料的用途,用于制备模塑制品、纤维或膜。

13. 模塑制品、纤维或膜,由权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料制成。

14. 制备由权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料制成的模塑制品、纤维或膜的方法,其通过权利要求1至3中任一项的热塑性模塑材料的熔融、挤出和随后模塑而进行。

15. 一种混合物的用途,所述混合物由以下组分组成:

作为组分B:1.0至10.0重量份的至少一种通式(IX)或(X)的磷腈



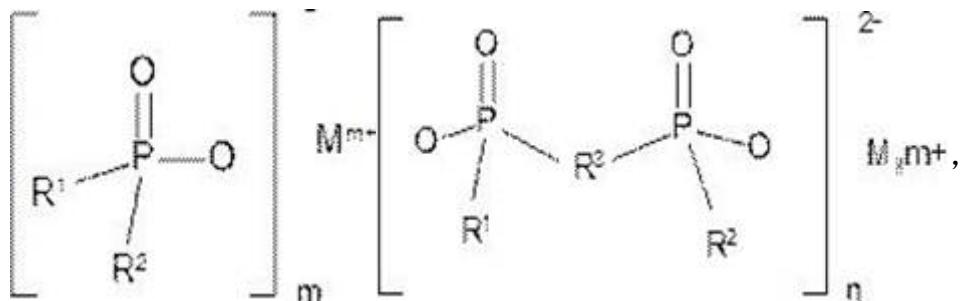
其中m为3至25的整数,且R⁴和R^{4'}为相同或不同的且表示C₁-C₂₀-烷基-、C₆-C₃₀-芳基-、C₆-C₃₀-芳基烷基-或C₆-C₃₀-烷基-取代的芳基,

或通式(X)的直链磷腈,

n表示3至1000,且X表示-N = P(OPh)₃或-N = P(O)OPh,且Y表示-P(OPh)₄或-P(O)(OPh)₂,

作为组分C:1.0至6.0重量份的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯,

作为组分D:5.0至30.0重量份的至少一种通式(I)的金属次膦酸盐或次膦酸盐或通式(II)的二次膦酸盐或其聚合物



其中

R^1 、 R^2 为相同或不同的，并表示氢、直链或支链的 C_1-C_6 -烷基，和/或芳基；

R^3 表示直链或支链的 C_1-C_{10} -亚烷基、 C_6-C_{10} -亚芳基、 C_6-C_{10} -烷基亚芳基或 C_6-C_{10} -芳基亚烷基；

M 表示Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化的氨基；

$m = 1$ 至4； $n = 1$ 至4； $x = 1$ 至4；

用于在比例为2.0至8.0重量%的组分b)、1.5至6.0重量%的组分c)及至少26.0重量%的玻璃纤维含量下，使玻璃纤维增强的聚酰胺模塑材料具有阻燃性能，其中不存在亚磷酸盐。

16. 根据权利要求15的用途，其中 $m = 3$ ， $x = 3$ 。

阻燃聚酰胺模塑化合物

[0001] 本发明涉及基于聚酰胺并具有阻燃性能的玻璃纤维增强热塑性模塑材料。

[0002] 用于热塑性聚合物的阻燃剂本身是已知的。DE-A 199 60 671记载了常规的阻燃剂,如次膦酸盐和三聚氰胺化合物。

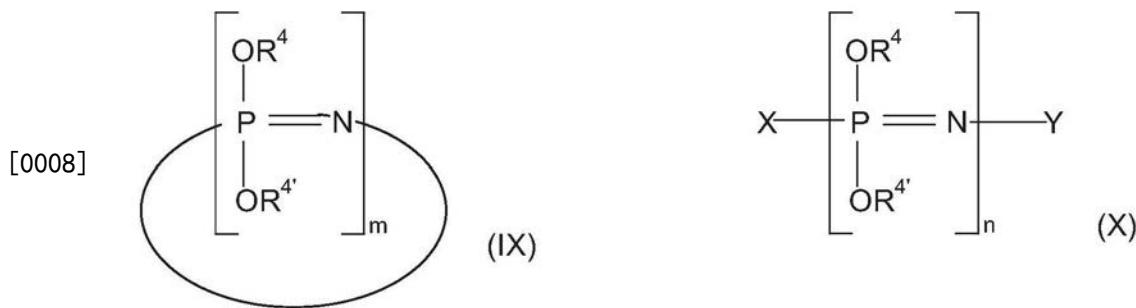
[0003] JP 2014-152322记载了阻燃玻璃纤维增强的聚酰胺树脂,其包含有机次膦酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐和磷腈化合物作为阻燃添加剂。实施例中列出的模塑材料包含55.0重量%的玻璃纤维、2.5至3.0重量%的磷腈化合物、0.5至1.0重量%的三聚氰胺聚磷酸盐和10.0至15.0重量%的DEPAL。实施例2的模塑材料包含3.0重量%的PA 6、23.0重量%的PA 66、5.0重量%的PA 6T/6I、10.0重量%的DEPAL、1.0重量%的三聚氰胺聚磷酸盐、3.0重量%的磷腈化合物和55.0重量%的玻璃纤维。列出了厚度为0.8mm的片材的UL 94测试结果。没有进行灼热丝测试。

[0004] 虽然这种模塑材料确实通过了对于厚度为0.4mm和0.8mm的试样的UL 94测试,但它们没有通过对于实际组成部件的灼热丝测试,所述实际组成部件为例如具有不同壁厚的插头。当使用为通过组成部件测试而需要的磷腈化合物和三聚氰胺聚磷酸盐的量时,这两种组分均产生了不期望的相互作用,其导致材料着黑色,并且导致挥发性化合物的生成,这使得不可能加工成高质量的组成部件。

[0005] 本发明的目的为提供阻燃剂原料的特定混合物,其产生玻璃纤维增强的聚酰胺模塑材料并且还可以加工但不发生着色,所述模塑材料不仅通过UL 94要求,而且它的各种形式也通过灼热丝测试。

[0006] 根据本发明,该目的通过由以下物质组成的混合物来实现:

[0007] 作为组分B:1.0至10.0重量份、优选2.0至6.0重量份的至少一种通式(IX)或(X)的磷腈,

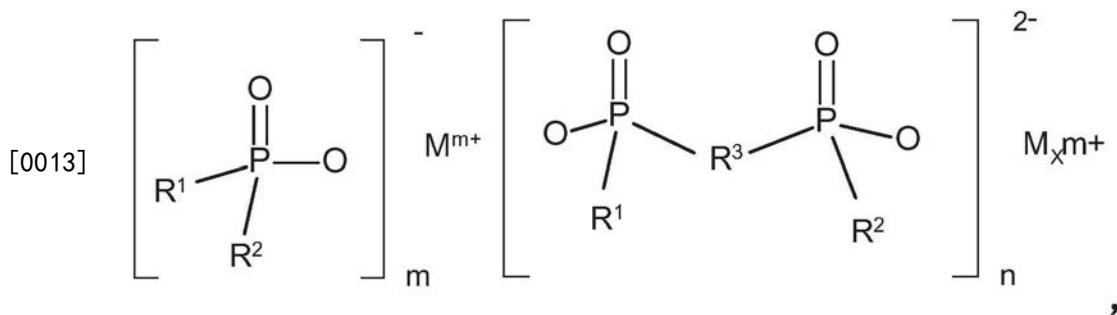


[0009] 其中m为3至25的整数,且R⁴和R^{4'}为相同或不同的,并表示被C₁-C₂₀-烷基-、C₆-C₃₀-芳基-、C₆-C₃₀-芳基烷基-或C₆-C₃₀-烷基-取代的芳基,

[0010] n表示3至1000,且X表示-N=P(0Ph)₃或-N=P(0)OPh,且Y表示-P(0Ph)₄或-P(0)OPh₂,

[0011] 作为组分C:1.0至6.0重量份的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯,

[0012] 作为组分D:5.0至30.0重量份的至少一种通式(I)的金属次膦酸盐或次膦酸盐或通式(II)的二次膦酸盐或其聚合物



[0014] 其中

[0015] R^1, R^2 为相同或不同的，并表示氢、直链或支链的 C_1-C_6 -烷基，和/或芳基；

[0016] R^3 表示直链或支链的 C_1-C_{10} -亚烷基、 C_6-C_{10} -亚芳基、 C_6-C_{10} -烷基亚芳基或 C_6-C_{10} -芳基亚烷基；

[0017] M 表示 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Zn 、 Fe 、 Zr 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K 和/或质子化的氨基；

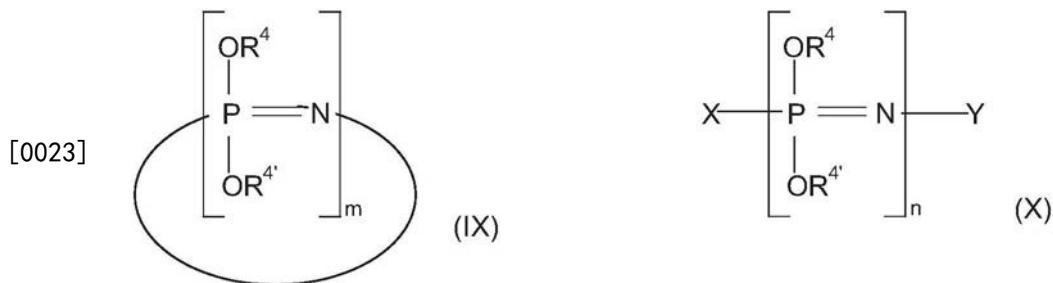
[0018] $m=1$ 至 4 ； $n=1$ 至 4 ；优选 $m=3$ ， $x=3$ 。

[0019] 组分 B、C 和 D 的总和为 100.0 重量%，因此没有其他或进一步的组分或成分。该混合物由组分 B、C 和 D 组成。本发明还涉及其用于使玻璃纤维增强聚酰胺模塑材料具有阻燃性能的用途。

[0020] 该目的还通过一种包含以下物质的热塑性模塑材料来实现：

[0021] a) 作为组分 A: 25.0 至 64.5 重量% 的至少一种热塑性聚酰胺，

[0022] b) 作为组分 B: 1.0 至 10.0 重量% 的至少一种通式 (IX) 或 (X) 的磷腈，



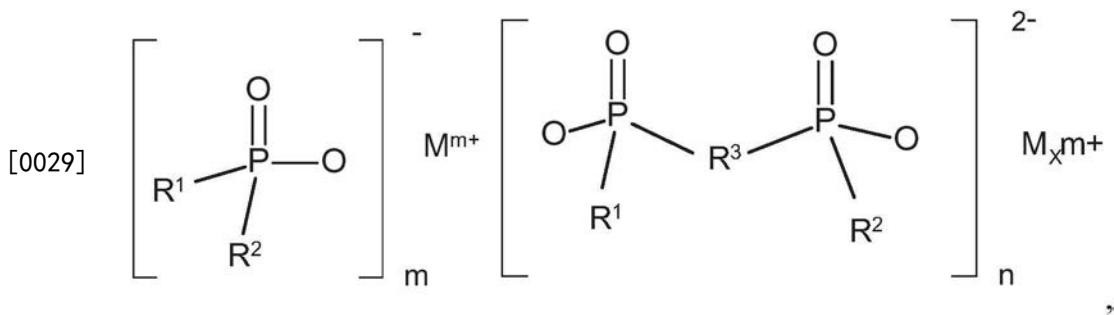
[0024] 其中 m 为 3 至 25 的整数，且 R^4 和 R^4' 为相同或不同的，并表示 C_1-C_{20} -烷基-、 C_6-C_{30} -芳基-、 C_6-C_{30} -芳基烷基-或 C_6-C_{30} -烷基-取代的芳基，

[0025] 或通式 (X) 的直链磷腈，

[0026] n 表示 3 至 1000 ，且 X 表示 $-N=P(0Ph)_3$ 或 $-N=P(0)0Ph$ ，且 Y 表示 $-P(0Ph)_4$ 或 $-P(0)(0Ph)_2$ ，

[0027] c) 作为组分 C: 1.0 至 6.0 重量% 的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯，

[0028] d) 作为组分 D: 5.0 至 30.0 重量% 的至少一种通式 (I) 的金属次膦酸盐或次膦酸盐或通式 (II) 的二次膦酸盐或其聚合物



[0030] 其中

[0031] R¹、R²为相同或不同的，并表示氢、直链或支链的C₁-C₆-烷基，和/或芳基；

[0032] R³表示直链或支链的C₁-C₁₀-亚烷基、C₆-C₁₀-亚芳基、C₆-C₁₀-烷基亚芳基或C₆-C₁₀-芳基亚烷基；

[0033] M表示Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化的氨基；

[0034] m=1至4；n=1至4；优选m=3，x=3，

[0035] e) 作为组分E:26.0至65.0重量%的玻璃纤维，

[0036] f) 作为组分F:0至10.0重量%的其他助剂，

[0037] 其中组分A至E的总和为100.0重量%。

[0038] 优选本发明的混合物和本发明的模塑材料均不包含三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)，如下文所阐述的。

[0039] 该目的还通过混合这些成分来制备这种热塑性模塑材料的方法，通过使用热塑性模塑材料来制备模塑制品、纤维或膜，通过由这种热塑性模塑材料制成的模塑制品、纤维或膜，以及通过使该热塑性模塑材料熔融、挤出及随后模塑而由该模塑材料制备模塑制品、纤维或膜的方法而实现。

[0040] 此外，在大于6.0重量%的阻燃三聚氰胺化合物含量下，不再能够通过UL 94测试。

[0041] 根据本发明的一个实施方案，本发明的模塑材料不含三聚氰胺氰脲酸酯。优选地，本发明的模塑材料含有至多5.0重量%、更优选至多2.0重量%、特别是不含有阻燃三聚氰胺化合物，如三聚氰胺聚磷酸盐和三聚氰胺氰脲酸酯。

[0042] 根据本发明已经发现，在热塑性模塑材料中，在2.0至8.0重量%的磷腈与1.5至6.0重量%的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯结合的该比例下，可满足灼热丝测试和UL 94测试的所有要求，并获得具有浅色调的均质材料。玻璃纤维比例为至少26.0重量%。

[0043] 因此，只要组分B至D的特定结合物作为阻燃体系，就能提供有利的性能特征，该特征使得模塑材料/组成部件均满足组成部件测试，也满足0.4mm和0.8mm下的UL94测试(GWT)。

[0044] 因此，对于由本发明的热塑性模塑材料制成的组成部件，实际组成部件可通过灼热丝测试而不被点燃，同时满足在所有壁厚下的UL 94测试。此外，保留了模塑材料/由其制备的模塑制品的良好机械性能。

[0045] 本发明使用的混合物的优点特别是通过基于聚酰胺的模塑材料而实现，所述基于聚酰胺的模塑材料包含至少26.0重量%、优选至少29.0重量%、特别是至少30.0重量%的

玻璃纤维。

[0046] 下文更具体地阐述本发明使用的混合物以及热塑性模塑材料的各组分。

[0047] 下文记录的比例是基于组分A至E的总量计的,其总和为100重量% (与是否存在用量同样是基于组分A至E的总量计的其他组分无关)。

[0048] 各组分的单独列举的下限和上限可自由地彼此结合。由此形成的子结合也构成本发明主题的一部分。

[0049] 热塑性模塑材料包含25.0至64.5重量%、优选26.5至61.5重量%、优选25.0至56.0重量%、特别是41.0至52.0重量%的至少一种热塑性聚酰胺作为组分A。

[0050] 本发明的模塑材料的聚酰胺通常具有90至350、优选110至240ml/g的粘度值,根据ISO 307在25°C下在96.0重量%硫酸的0.5重量%溶液中测定。

[0051] 优选分子量(重均)为至少5000的半结晶或无定形树脂,如记载在例如在US专利说明书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中的树脂。

[0052] 其实例包括衍生自具有7至13个环成员的内酰胺的聚酰胺,如聚己内酰胺、聚辛内酰胺和聚十二内酰胺,以及通过使二羧酸与二胺反应而获得的聚酰胺。

[0053] 可用的二羧酸为具有6至12个且特别是6至10个碳原子的链烷二羧酸,以及芳族二羧酸。作为酸在此仅提及己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。

[0054] 特别合适的二胺为具有6至12个、特别是6至8个碳原子的链烷二胺,以及间苯二甲胺、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、2,2-二(4-氨基环己基)丙烷或1,5-二氨基-2-甲基戊烷。

[0055] 优选的聚酰胺为聚己二酰己二胺、聚亚己基癸二酰胺、聚己内酰胺和尼龙-6/66共聚酰胺,特别是己内酰胺单元比例为5至95.0重量%的尼龙-6/66共聚酰胺。

[0056] 其他合适的聚酰胺可由 ω -氨基烷基腈——例如氨基己腈(PA 6)和己二腈——与六亚甲基二胺(PA 66)在水的存在下通过所谓的直接聚合而获得,如例如在DE-A10313681、EP-A 1 198 491和EP 9 220 65中所记载的。

[0057] 还提及可例如通过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)。具有这种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 039 524中。

[0058] 还合适的为通过两种或更多种上述单体的共聚而获得的聚酰胺,以及所需任意混合比的多种聚酰胺的混合物。

[0059] 此外,已证明,半芳族共聚酰胺如三胺含量优选小于0.5重量%、优选小于0.3重量%的PA 6/6T和PA 66/6T是合适的(参见EP-A 299 444和EP-A 667 367)。

[0060] 合适的共聚酰胺由以下组分构成:

[0061] A1) 20.0至90.0重量%的衍生自对苯二甲酸和六亚甲基二胺的单元,

[0062] A2) 0至50.0重量%的衍生自 ϵ -己内酰胺的单元,

[0063] A3) 0至80.0重量%的衍生自己二酸和六亚甲基二胺的单元,

[0064] A4) 0至40.0重量%的其他形成聚酰胺的单体,其中组分(A2)或(A3)或(A4)或其混合物的比例为至少10.0重量%。

[0065] 组分A1) 包含20.0至90.0重量%的衍生自对苯二甲酸和六亚甲基二胺的单元。

[0066] 除衍生自对苯二甲酸和六亚甲基二胺的单元外,共聚酰胺任选地包含衍生自 ϵ -己内酰胺的单元和/或衍生自己二酸和六亚甲基二胺的单元和/或衍生自其他形成聚酰胺的单体的单元。

[0067] 芳族二羧酸A4) 包含8至16个碳原子。合适的芳族二羧酸包括,例如间苯二甲酸、取代的对苯二甲酸和间苯二甲酸(如3-叔丁基间苯二甲酸)、多环二羧酸(例如4,4'-二苯基二羧酸和3,3'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸和3,3'-二苯基甲烷二羧酸、4,4'-碘基二苯基羧酸和3,3'-碘基二苯基羧酸、1,4-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸、苯氧基对苯二甲酸),特别优选间苯二甲酸。

[0068] 其他形成聚酰胺的单体A4) 可衍生自具有4至16个碳原子的二羧酸和具有4至16个碳原子的脂族二胺或脂环族二胺,以及衍生自具有7至12个碳原子的氨基羧酸/相应的内酰胺。作为这些类型的合适单体的实例,在此仅提及辛二酸、壬二酸和癸二酸作为脂族二羧酸的代表,1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、哌嗪、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2,2-(4,4'-二氨基二环己基)丙烷和3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷或间苯二甲胺作为二胺的代表,以及己内酰胺、庚内酰胺(enantholactam)、 ω -氨基十一烷酸和月桂内酰胺作为内酰胺/氨基羧酸的代表。

[0069] 合适的这种共聚酰胺在DE-A-10 2009 011 668中更具体地阐述。

[0070] 以下非穷举性的列表包括所提及的聚酰胺以及本发明含义内的其他聚酰胺,和存在的单体。

[0071] AB聚合物:

[0072] PA 4 吡咯烷酮

[0073] PA 6 ϵ -己内酰胺

[0074] PA 7 庚内酰胺(enantholactam)

[0075] PA 8 辛内酰胺

[0076] PA 9 9-氨基壬酸

[0077] PA 11 11-氨基十一烷酸

[0078] PA 12 十二内酰胺

[0079] AA/BB聚合物:

[0080] PA 46 四亚甲基二胺,己二酸

[0081] PA 66 六亚甲基二胺,己二酸

[0082] PA 69 六亚甲基二胺,壬二酸

[0083] PA 610 六亚甲基二胺,癸二酸

[0084] PA 612 六亚甲基二胺,癸烷二羧酸

[0085] PA 613 六亚甲基二胺,十一烷二羧酸

[0086] PA 1212 1,12-十二烷二胺,癸烷二羧酸

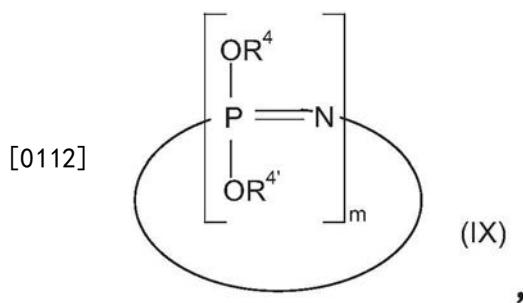
[0087] PA 1313 1,13-二氨基十三烷,十一烷二羧酸

[0088] PA6T 六亚甲基二胺,对苯二甲酸

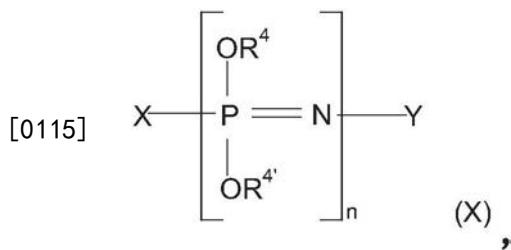
[0089] PA MXD6 间苯二甲胺,己二酸

[0090] AA/BB聚合物:

- [0091] PA6I 六亚甲基二胺,间苯二甲酸
- [0092] PA 6-3-T 三甲基六亚甲基二胺,对苯二甲酸
- [0093] PA 6/6T (参见PA 6和PA 6T)
- [0094] PA 6/66 (参见PA 6和PA 66)
- [0095] PA 6/12 (参见PA 6和PA 12)
- [0096] PA 66/6/610 (参见PA 66、PA 6和PA 610)
- [0097] PA 6I/6T (参见PA 6I和PA 6T)
- [0098] PAPACM 12 氨基二环己基甲烷,十二内酰胺
- [0099] PA 6I/6T/PACM 如PA 6I/6T+二氨基二环己基甲烷,对苯二甲酸
- [0100] PA 6T/6I/MACMT 如PA 6I/6T+二甲基二氨基环己基甲烷,对苯二甲酸
- [0101] PA 6T/6I/MXDT 如PA 6I/6T+间苯二甲胺,对苯二甲酸
- [0102] 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
- [0103] 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
- [0104] PA PDA-T 苯二胺,对苯二甲酸
- [0105] 组分A优选为至少一种脂族聚酰胺和至少一种半芳族或芳族聚酰胺的共混物。
- [0106] 特别优选用作本发明的组分A的为包含聚酰胺-6和聚酰胺-6.6以及任选的聚酰胺-6I/6T的混合物。优选使用主要量的聚酰胺-6.6。聚酰胺-6的量优选为5.0至50.0重量%,特别优选10.0至30.0重量%,基于聚酰胺-6.6的量计。在共同使用聚酰胺-6I/6T的情况下,其比例优选为10.0至25.0重量%,特别优选0至25.0重量%,基于聚酰胺-6.6的量计。
- [0107] 除聚酰胺-6I/6T外或代替聚酰胺-6I/6T,还可使用聚酰胺-6I或聚酰胺-6T或其混合物。
- [0108] 热塑性模塑材料优选包含1.0至10.0重量%、优选2.0至6.0重量%、特别是3.0至5.0重量%的至少一种通式(IX)或(X)的磷腈作为组分B。
- [0109] 组分B的最小量为至少1.0重量%,优选2.0重量%,特别是3.0重量%。
- [0110] 组分B的最大量为10.0重量%,优选6.0重量%,特别优选5.0重量%。
- [0111] “磷腈”应理解为意指通式(IX)的环状磷腈



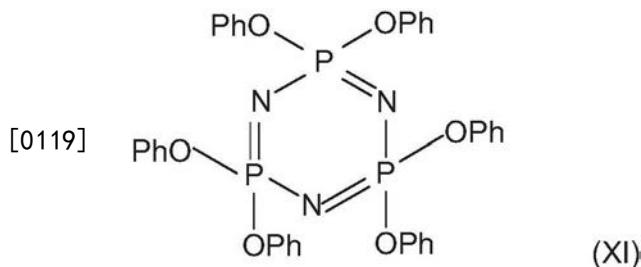
- [0113] 其中m为3至25的整数,且R⁴和R^{4'}为相同或不同的,并表示C₁-C₂₀-烷基-、C₆-C₃₀-芳基-、C₆-C₃₀-芳基烷基-或C₆-C₃₀-烷基-取代的芳基;
- [0114] 或通式(X)的直链磷腈,



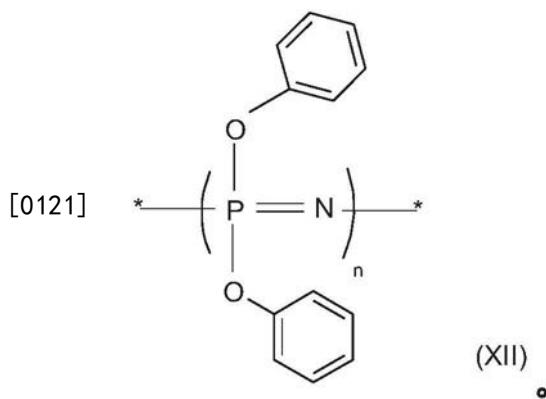
[0116] 其中n表示3至1000,且X表示- $\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 或- $\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$,且Y表示- $\text{P}(\text{OPh})_4$ 或- $\text{P}(\text{O})\text{OPh}_2$ 。

[0117] 这种磷腈的制备记载于EP-A 0 945 478中。

[0118] 特别优选式(XI)的式 $\text{P}_3\text{N}_3\text{C}_{36}$ 的环状苯氧基磷腈



[0120] 或式(XII)的直链苯氧基磷腈



[0122] 苯基可任选被取代。本申请上下文中的磷腈记载于Mark, J.A., Allcock, H.R., West, R., “Inorganic Polymers”, Prentice Hall International, 1992, 第61-141页中。

[0123] 优选用作组分B的为具有至少三个苯氧基磷腈单元的环状苯氧基磷腈。相应的苯氧基磷腈记载于例如US 2010/0261818的第[0051]至[0053]段。其中可特别参考式(I)。此外,相应的环状苯氧基磷腈还记载于EP-A-2 100 919中,特别是其中的第[0034]至[0038]段。可以按照EP-A-2 100 919在第[0041]段中所记载的进行制备。在本发明的一个实施方案中,环状苯氧基磷腈中的苯基可被 C_{1-4} -烷基取代。优选考虑纯(pure)苯基。

[0124] 关于环状磷腈的进一步描述,可参考**Römpf Chemie-Lexikon**,第9版,关键词“phosphazenes”。例如通过环磷腈进行制备,所述环磷腈可由 PCl_5 和 NH_4Cl 获得,其中环磷腈中的氯基团通过与苯酚反应而被苯氧基取代。

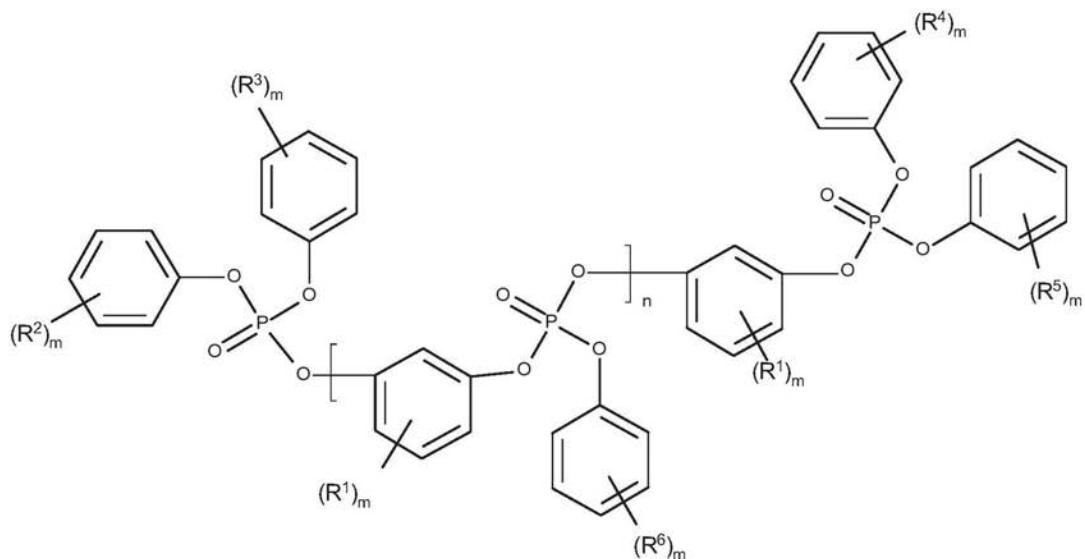
[0125] 环状苯氧基磷腈化合物可按照例如“*Phosphorus-Nitrogen Compounds*”(Academic Press, 1972), H.R. Allcock以及“*Inorganic Polymers*”(Prentice Hall International, Inc., 1992), J.E. Mark, H.R. Allcock和R. West中所记载的进行制备。

[0126] 组分B优选为具有三个和四个苯氧基磷腈单元的环状苯氧基磷腈的混合物。包含

三个苯氧基磷腈单元的环与包含四个苯氧基磷腈单元的环的重量比优选为约80:20。包含苯氧基磷腈单元的更大的环同样可存在但含量更少。合适的环状苯氧基磷腈可由Fushimi Pharmaceutical Co.,Ltd以名称 **Rabittle® FP-100** 获得。这是一种哑光白/淡黄色固体,其熔点为110°C,磷含量为13.4%,且氮含量为6.0%。包含三个苯氧基磷腈单元的环的比例为至少80.0重量%。

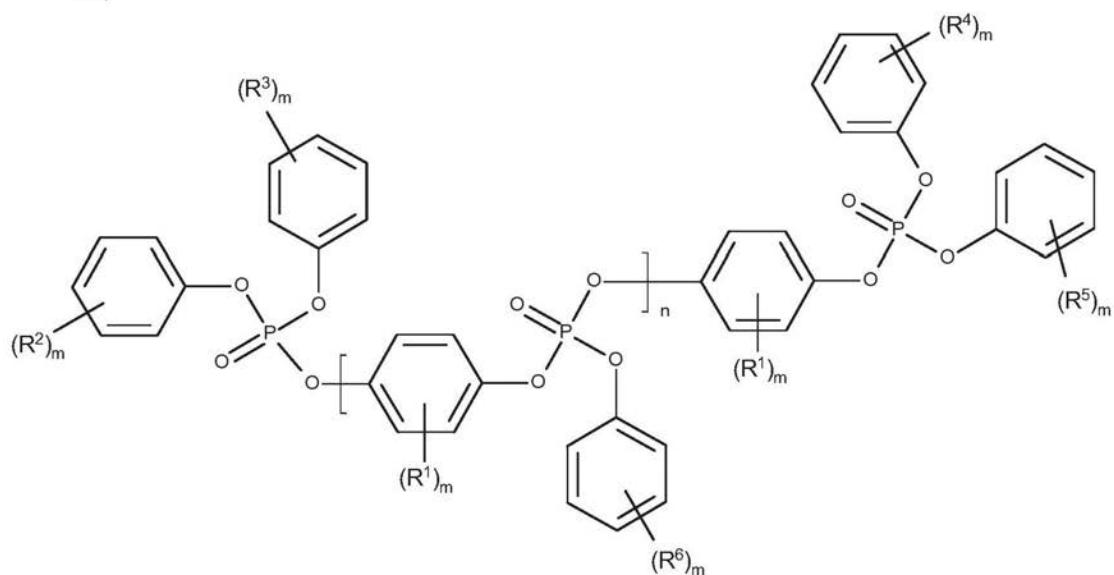
[0127] 热塑性模塑材料优选包含1.0至6.0重量%、优选2.5至5.5重量%、特别是3.0至5.0重量%的至少一种磷酸或多磷酸的脂族酯或芳族酯作为组分C。

[0128] 为此,优选尤其熔点为70°C至150°C的固体非迁移性(non-migrating)磷酸酯。这样的结果是产品易于计量,并在模塑材料中表现出显著减少的迁移性。特别优选的实例为购自Daihachi的市售的磷酸酯 **PX-200®** (CAS:139189-30-3) 或购自ICL-IP的 **Sol-DP®**。在使得实现优选的熔融范围的情况下,可想到具有合适的苯基取代基的其他磷酸酯。取决于芳环上的邻位或对位取代模式,通用结构式如下:

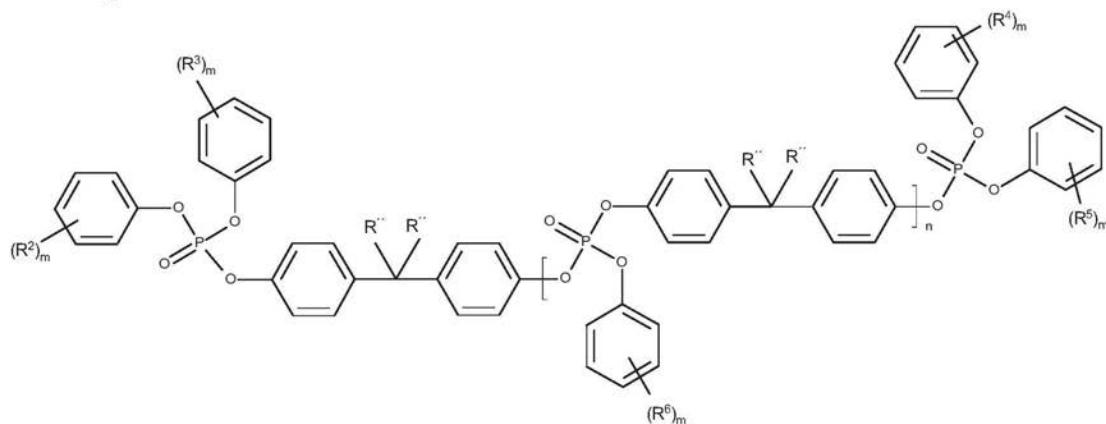


或

[0129]



或



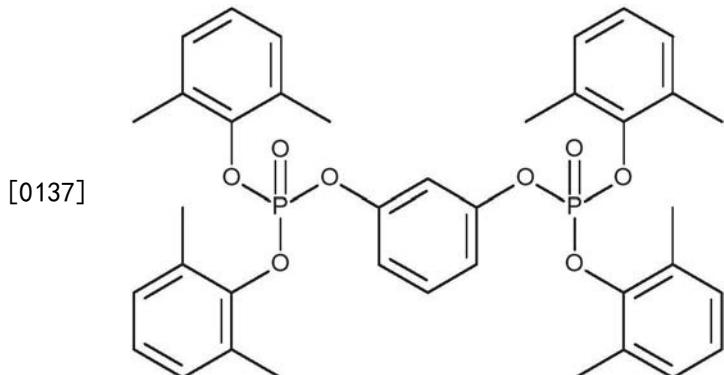
[0130] 其中，

[0131] $R^1 = H$ 、甲基、乙基或异丙基，但优选H。[0132] $n = 0$ 至7，但优选0。[0133] $R^{2-6} = H$ 、甲基、乙基或异丙基，但优选甲基。 R^6 优选与 R^4 和 R^5 相同。

[0134] $m=$ 可以但不是必须相同，并且为1、2、3、4和5，但优选为2。

[0135] $R''=$ 可为H、甲基、乙基或环丙基，但优选甲基和H。

[0136] 给出PX-200作为一个具体的实例：



[0138] 特别优选使用至少一种多磷酸的芳族酯。这种芳族多磷酸酯可例如从Daihachi Chemical以名称PX-200获得。

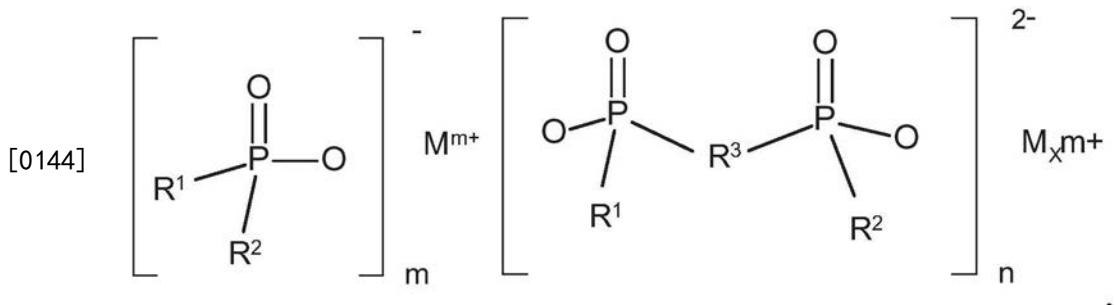
[0139] 本发明的热塑性模塑材料包含5.0至30.0重量%、优选10.0至25.0重量%、特别是12.0至20.0重量% (例如约16.0重量%) 的至少一种在下文中描述的金属次膦酸盐或次膦酸盐作为组分D。

[0140] 组分D的最小量为5.0重量%，优选10.0重量%，特别是12.0重量%。

[0141] 组分D的最大量为30.0重量%，优选25.0重量%，特别优选20.0重量%。

[0142] 组分D的优选阻燃剂的实例为衍生自次磷酸的金属次膦酸盐。例如，可使用以Mg、Ca、Al或Zn作为金属的次磷酸金属盐。本文中特别优选次磷酸铝。

[0143] 还合适的为式(I)的次膦酸盐或/和式(II)的二次膦酸盐或其聚合物



[0145] 其中

[0146] R^1, R^2 可为相同或不同的，并表示氢、直链或支链的 C_1-C_6 -烷基，和/或芳基；

[0147] R^3 表示直链或支链的 C_1-C_{10} -亚烷基、 C_6-C_{10} -亚芳基、 C_6-C_{10} -烷基亚芳基或 C_6-C_{10} -芳基亚烷基；

[0148] M表示Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化的氨基；

[0149] $m=1$ 至4； $n=1$ 至4；优选 $m=3, n=3$ 。

[0150] 优选地， R^1, R^2 可为相同或不同的，并表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和/或苯基。

[0151] 优选地， R^3 表示亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、叔亚丁基、正亚戊基、正亚辛基或正亚十二烷基、亚苯基或亚萘基；甲基亚苯基、乙基亚苯基、叔丁基亚苯基、

甲基亚萘基、乙基亚萘基或叔丁基亚萘基；苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基亚丁基。

[0152] 特别优选地, R^1 、 R^2 为氢、甲基、乙基, 且 $M=Al$, 特别优选次磷酸铝。

[0153] 次膦酸盐的制备优选通过从水溶液中沉淀相应的金属盐来进行。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硫化物(白色颜料, 例如 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 SiO_2) 的存在下沉淀。因此, 这提供了表面改性的颜料, 其可用作热塑性聚酯的可激光标记的阻燃剂。

[0154] 优选使用取代的次膦酸的金属盐, 其中与次磷酸相比, 一个或两个氢原子已被苯基、甲基、乙基、丙基、异丁基、异辛基取代, 或基团 $R'-CH-OH$ 已被 R' -氢、苯基、甲苯基取代。金属优选为 Mg 、 Ca 、 Al 、 Zn 、 Ti 、 Fe 。特别优选二乙基次膦酸铝(DEPAL)。

[0155] 对于次膦酸盐或二次膦酸盐的描述, 可参考 DE-A 199 60 671 以及 DE-A 44 30 932 和 DE-A 199 33 901。

[0156] 热塑性模塑材料包含 28.0 至 80.0 重量%、优选 29.0 至 60.0 重量%、特别是 30.0 至 39.0 重量% 的玻璃纤维作为组分 E。

[0157] 这些可为常规的玻璃纤维, 其可以长纤维 (endless fiber) 或短切玻璃纤维的形式使用。所述纤维可为未涂覆的或涂覆的, 例如涂覆有硅烷涂料 (silane size)。

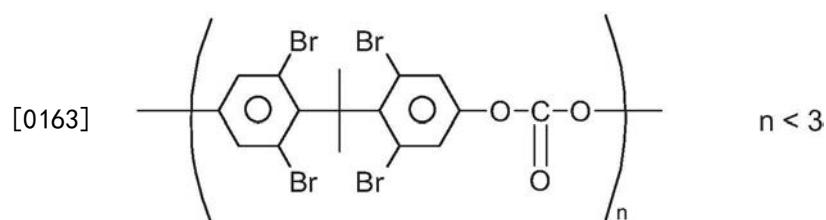
[0158] 可共同使用的, 用作组分 F 的为 0 至 10.0 重量%、优选 0 至 5.0 重量%、特别是 0 至 3.0 重量% 的其他助剂。所述量基于组分 A 至 E 的总量计。在共同使用其他助剂的情况下, 其最小量为优选 0.5 重量%、特别优选至少 1.0 重量%、特别是至少 1.5 重量%。其他助剂可为另外的添加剂或加工助剂。

[0159] 合适的为例如矿物填料(例如滑石、氢氧化镁、硅灰石针)、润滑剂(如酯蜡和氧化聚乙烯蜡)、稳定剂(如抗氧化剂、光稳定剂)、苯酚、亚磷酸盐和亚膦酸酯(phosphonites)或酸清除剂、成核剂、炭黑或颜料(如白色颜料, 例如 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 ZnS)。

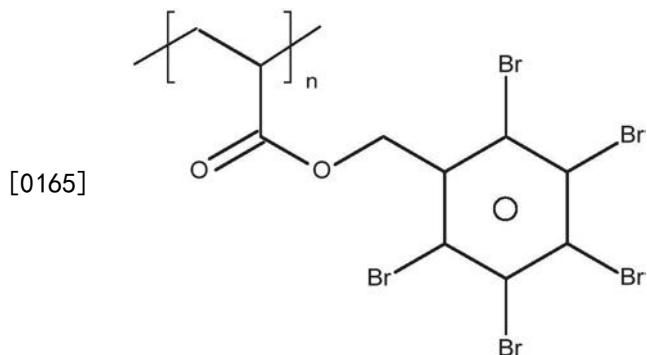
[0160] 还考虑作为组分 F 的为另外的阻燃剂, 例如含卤阻燃剂。

[0161] 合适的含卤阻燃剂优选为溴化化合物, 如溴化二苯醚、溴化三甲基苯基茚满(购自 DSB 的 FR 1808)、四溴双酚 A 和六溴环十二烷。

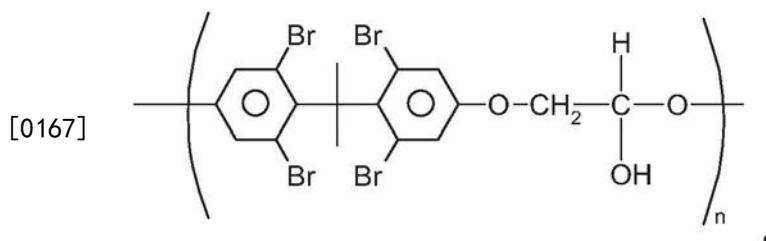
[0162] 合适的阻燃剂优选为溴化化合物, 如具有以下结构式的溴化低聚碳酸酯(购自 Great Lakes 的 BC 52 或 BC 58) :



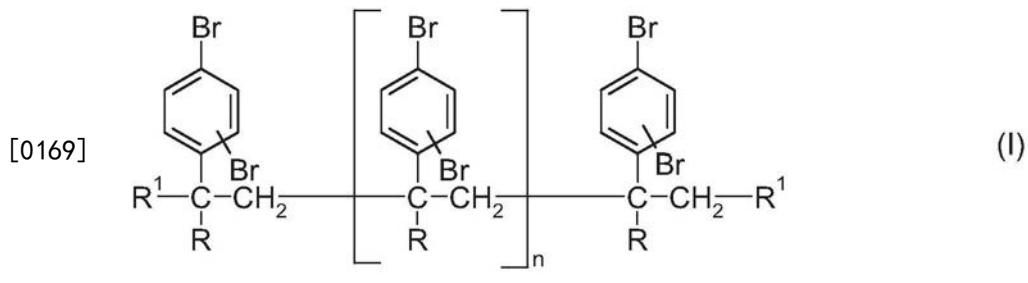
[0164] 尤其合适的为具有下式的其中 $n > 4$ 的聚五溴苄基丙烯酸酯(例如购自 ICL-IP 的 FR 1025) :



[0166] 优选的溴化化合物还包括具有下式的四溴双酚A与环氧化物的低聚反应产物($n > 3$) (例如购自DSB的FR 2300和2400) :

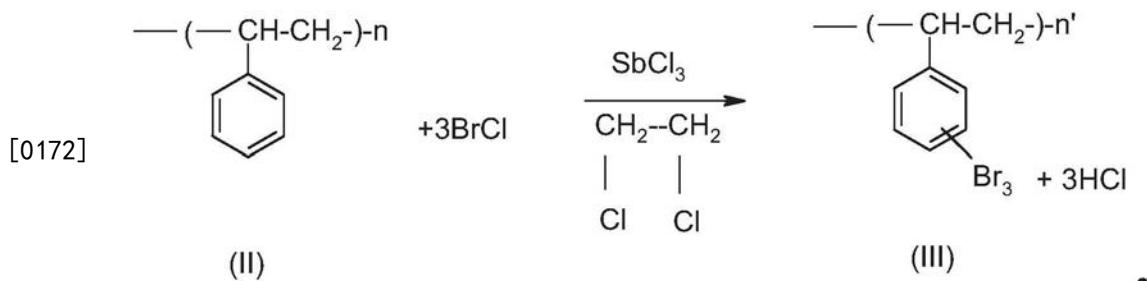


[0168] 选用作阻燃剂的溴化低聚苯乙烯的平均聚合度(数均)为3至90, 优选5至60, 通过在甲苯中的蒸气压渗透压法测量。环状低聚物也是合适的。在本发明的一个优选实施方案中, 溴化低聚苯乙烯具有下文示出的式I, 其中R表示氢或脂族基团, 特别是烷基, 例如 CH_3 或 C_2H_5 , 且n表示重复链结构嵌段的数目。 R^1 可为H或溴, 或为常规的形成自由基的片段:



[0170] 值n可为1至88, 优选3至58。溴化低聚苯乙烯包含40.0至80.0重量%、优选55.0至70.0重量%的溴。优选由主要是聚二溴苯乙烯组成的产物。该物质可在不分解的情况下熔融, 并且可溶于例如四氢呋喃中。所述物质可通过——任选地脂族氢化——苯乙烯低聚物的环溴化来制备, 所述——任选地脂族氢化——苯乙烯低聚物例如通过苯乙烯的热聚合(根据DT-OS 25 37 385)或通过合适的溴化苯乙烯的自由基低聚而获得。阻燃剂的制备还可通过苯乙烯的离子低聚反应和随后的溴化来进行。赋予聚酰胺阻燃性能所需的溴化低聚苯乙烯的量取决于溴含量。本发明的模塑材料中的溴含量为2.0至30.0重量%, 优选5.0至12.0重量%。

[0171] 本发明的溴化聚苯乙烯通常通过EP-A 047 549中记载的方法获得:



[0173] 可通过该方法获得且可商购获得的溴化聚苯乙烯为主要是环取代的三溴化产物。 n' (参见III) 的值通常为125至1500, 其对应的分子量为42,500至235,000、优选130,000至135,000。

[0174] 溴含量(基于环取代的溴的含量)通常为至少50.0重量%,优选至少60.0重量%,且特别是65.0重量%。

[0175] 市售的粉状产品通常具有160°C至200°C的玻璃化转变温度，并且例如可从 Albemarle以名称HP 7010以及从Ferro Corporation以名称Pyrocheck PB 68获得。

[0176] 溴化低聚苯乙烯与溴化聚苯乙烯的混合物也可用于本发明的模塑材料中，混合比例可自由选择。

[0177] 含氯阻燃剂也是合适的,优先购自Oxychem的Declorane plus。

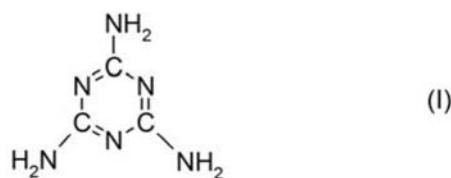
[0178] 合适的含卤阻燃剂优选为环溴化聚苯乙烯、溴化聚丙烯酸苄酯、溴化双酚A环氧化物低聚物或溴化双酚A聚碳酸酯。

[0179] 在本发明的一个实施方案中，本发明的热塑性模塑材料中不使用含卤阻燃剂。

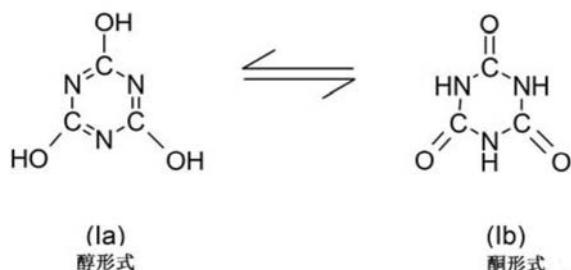
[0180] 在本发明的上下文中,适合作为组分F的阻燃三聚氰胺化合物为这样的三聚氰胺化合物,当将其加入到玻璃纤维填充的聚酰胺模塑材料时,降低可燃性并以阻燃方式影响着火行为,从而使UL 94测试和灼热丝测试的性能改善。

[0181] 三聚氰胺化合物例如选自三聚氰胺硼酸盐、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺硫酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐、蜜白胺 (melam)、蜜勒胺 (melem)、蜜瓜胺 (melon) 或三聚氰胺氰脲酸酯或其混合物。

[0182] 根据本发明优选地适合的三聚氰胺脲酸酯为优选等摩尔量的三聚氰胺(式I)和氰尿酸/异氰脲酸(式Ia和Ib)的反应产物。



[0183]



[0184] 其例如通过起始化食物的水溶液在90°C至100°C下反应获得。市售产品是平均粒

度 d_{50} 为1.5至7 μm 且 d_{99} 值小于50 μm 的白色粉末。

[0185] 其他合适的化合物(通常也称为盐或加合物)为三聚氰胺硫酸盐、三聚氰胺、三聚氰胺硼酸盐、三聚氰胺草酸盐、三聚氰胺伯磷酸盐、三聚氰胺仲磷酸盐和三聚氰胺仲焦磷酸盐、三聚氰胺新戊二醇硼酸盐。根据本发明,模塑材料优选不含聚合的三聚氰胺磷酸盐(CAS号56386-64-2或218768-84-4)。

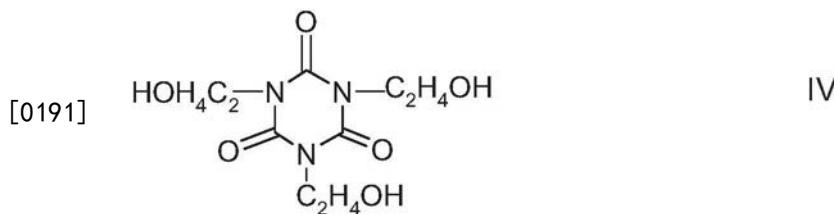
[0186] 这应理解为意指1,3,5-三嗪化合物的三聚氰胺聚磷酸盐,其平均缩合度n为20至200,且1,3,5-三嗪含量为每摩尔磷原子1.1至2.0mol 1,3,5-三嗪化合物,所述1,3,5-三嗪化合物选自三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、蜜瓜胺、三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸一酰胺、2-脲基三聚氰胺、乙酰脲胺、苯并脲胺和二氨基苯基三嗪。优选地,这些盐的n值通常为40至150,并且每摩尔磷原子1,3,5-三嗪化合物的比例优选为1.2至1.8。此外,根据EP-B1 095 030制备的10重量%盐的含水浆液的pH通常大于4.5,且优选至少5.0。pH通常通过在25°C下将25g盐和225g干净水加入300ml烧杯中,将所得的含水浆液搅拌30分钟,然后测量pH来测定。上述n值,即数均缩合度,可通过31P固态NMR测定。J.R. van Wazer, C.F. Callis, J. Shoolery和R. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715, 1956公开了相邻磷酸基团的数量产生独特的化学位移,这使得清楚区分正磷酸盐、焦磷酸盐和多磷酸盐。

[0187] 合适的脲盐为

CAS 号	
碳酸脲盐	593-85-1
伯氟尿酸脲盐	70285-19-7
伯磷酸脲盐	5423-22-3
仲磷酸脲盐	5423-23-4
伯硫酸脲盐	646-34-4
仲硫酸脲盐	594-14-9
[0188] 季戊四醇硼酸脲盐	n.a.
新戊二醇硼酸脲盐	n.a.
以及磷酸脲绿	4861-19-2
氟尿酸脲	57517-11-0
三聚氰酸二酰胺	645-92-1
三聚氰酸一酰胺	645-93-2
蜜勒胺	1502-47-2
蜜瓜胺	32518-77-7

[0189] 在本发明的上下文中,“化合物”应理解为不仅意指例如苯并脲胺本身及其加合物/盐,还意指氮取代的衍生物及其加合物/盐。

[0190] 还合适的为多磷酸铵 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$,其中n为约200至1000,优选600至800,和式IV的三(羟乙基)异氰脲酸酯(THEIC)



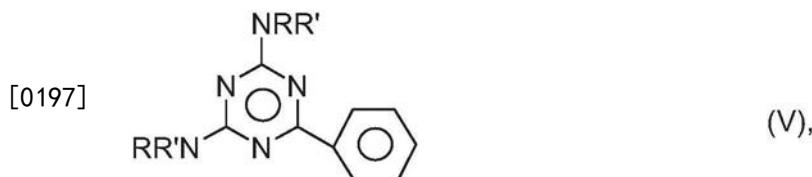
[0192] 或其与可任选地以彼此的混合物存在的芳族羧酸Ar (COOH)_m的反应产物,其中Ar表示单环、双环或三环芳族六元环体系,且m为2、3或4。

[0193] 合适的羧酸的实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四酸、苯偏四甲酸、连苯四酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、萘二甲酸和蒽甲酸。

[0194] 根据EP-A 584 567中的方法,通过三(羟乙基)异氰脲酸酯与酸、其烷基酯或其卤化物的反应进行制备。

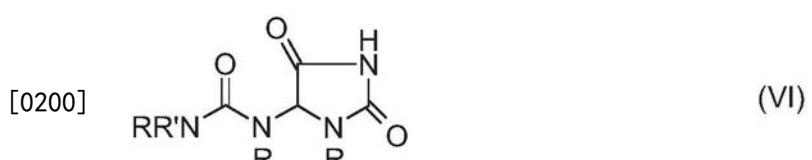
[0195] 这种反应产物是单酯和低聚酯的混合物,所述低聚酯也可为交联的。低聚度通常为2至约100,优选2至20。优选使用THEIC和/或其与含磷的氮化合物的反应产物,特别是其与(NH₄PO₃)_n或三聚氰胺焦磷酸盐或聚合的三聚氰胺磷酸盐的混合物的反应产物。例如(NH₄PO₃)_n与THEIC的混合比优选为90.0-50.0重量%:10.0-50.0重量%,特别是80.0-50.0重量%:50.0-20.0重量%,基于这些组分B1)的混合物计。

[0196] 还合适的为式V的苯并胍化合物



[0198] 其中R、R'表示具有1至10个碳原子的直链或支链烷基,优选氢,且特别是其与磷酸、硼酸和/或焦磷酸的加合物。

[0199] 还优选的为式VI的尿囊素化合物,及其与磷酸、硼酸和/或焦磷酸的盐,以及式VII的甘脲或其与上述酸的盐,



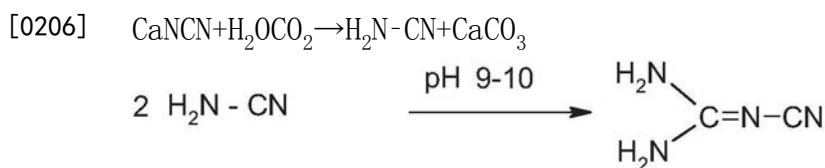
[0201] 其中R、R'如式V中所定义的,



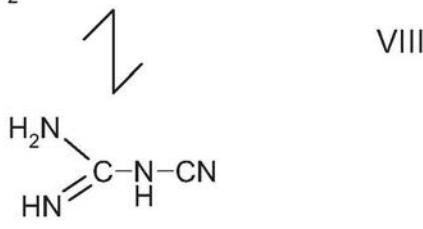
[0203] 其中R如式V中所定义的。

[0204] 合适的产品为可商购获得的或可根据DE-A 196 14 424获得的。

[0205] 根据本发明可用的氰基胍(式VIII)可例如通过使氰氯化钙与碳酸反应获得,氰胺在pH 9至pH 10下产生二聚,得到氰基胍。



[0207]



。

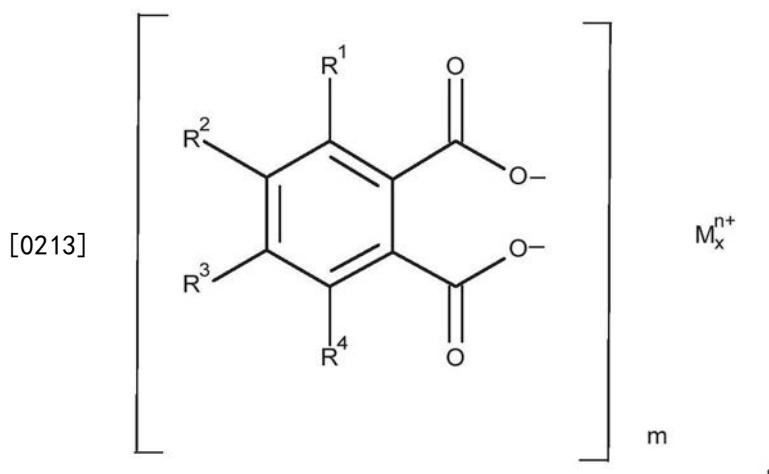
[0208] 市售产品是熔点为209°C至211°C的白色粉末。

[0209] 特别优选使用三聚氰胺氰尿酸酯(例如购自BASF SE的**Melapur® MC25**)。

[0210] 还可使用单独的金属氧化物,如三氧化锑、五氧化锑、锑酸钠和类似的金属氧化物。然而,优选避免使用这种金属氧化物,因为它们已存在于组分B中。对于丙烯酸五溴苄酯和三氧化锑或五氧化锑的描述,可参考EP-A 0 624 626。

[0211] 还可使用磷、例如红磷作为组分C。红磷可例如以母料的形式使用。

[0212] 还可考虑下式的二羧酸



[0214] 其中,

[0215] R^1 至 R^4 彼此独立地表示卤素或氢,条件是至少一个基团 R^1 至 R^4 表示卤素,

[0216] $x=1$ 至3,优选1、2

[0217] $m=1$ 至9,优选1至3、6、9,特别是1至3

[0218] $n=2$ 至3

[0219] M =碱土金属、Ni、Ce、Fe、In、Ga、Al、Pb、Y、Zn、Hg。

[0220] 优选的二羧酸盐包含基团 R^1 至 R^4 彼此独立地为Cl或溴或氢,尤其优选所有基团 R^1 至 R^4 均为Cl或/和Br。

[0221] Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Zn、Fe优选作为金属M。

[0222] 这种二羧酸盐是可商购获得的或可根据US 3,354,191中记载的方法制备。

[0223] 优选不使用另外的单独的金属氧化物,也不另外使用磷或二羧酸盐。

[0224] 还可用作组分F的为官能聚合物。这些可为例如阻燃聚合物。这种聚合物记载于例如US 8,314,202中并包含1,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]乙酮重复单元。另一种用于增加

碳残量的合适的官能聚合物为聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)(PPPO)。

[0225] 优选仅使用阻燃剂组分B、C和D。

[0226] 组分F还可为弹性体聚合物(通常也称为抗冲改性剂、弹性体或橡胶)。

[0227] 非常普遍地,这些聚合物优选为由至少两种以下单体构成的共聚物: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、丙烯腈以及在醇部分中具有1至18个碳原子的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0228] 这种聚合物记载于例如Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol.14/1 (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。

[0229] 下文给出一些优选类型的这种弹性体。

[0230] 优选类型的弹性体为所谓的乙烯-丙烯(EPM)和乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶。

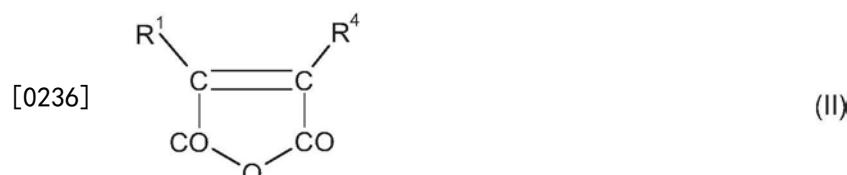
[0231] EPM橡胶通常几乎没有双键残留,而EPDM橡胶可具有1至20个双键/100个碳原子。

[0232] 作为EPDM橡胶的二烯单体,提及例如共轭二烯烃(如异戊二烯和丁二烯),以及具有5至25个碳原子的非共轭二烯烃(如戊-1,4-二烯、己-1,4-二烯、己-1,5-二烯、2,5-二甲基己-1,5-二烯和辛-1,4-二烯)、环二烯(如环戊二烯、环己二烯、环辛二烯和二环戊二烯),和烯基降冰片烯(如5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚丁基-2-降冰片烯、2-甲代烯丙基-5-降冰片烯、2-异丙烯基-5-降冰片烯),和三环二烯(如3-甲基三环[5.2.1.0.2.6]-3,8-癸二烯)及其混合物。优选己-1,5-二烯、5-亚乙基降冰片烯和二环戊二烯。EPDM橡胶的二烯含量优选为0.5至50.0重量%,且特别是1.0至8.0重量%,基于橡胶的总重量计。

[0233] EPM/EPDM橡胶还可优选与反应性羧酸或其衍生物接枝。本文中提及例如丙烯酸、甲基丙烯酸及其衍生物,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐。

[0234] 另一组优选的橡胶为乙烯与丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或这些酸的酯的共聚物。所述橡胶可另外包含含有二羧酸的单体(如马来酸和富马酸)或这些酸的衍生物(例如酯和酸酐)的单体,和/或包含含有环氧基团的单体。这些包含二羧酸衍生物/环氧基团的单体优选通过加入到包含二羧酸/环氧基团并符合通式I或II或III或IV的单体的单体混合物中,而引入橡胶中。

[0235] $R^1C(COOR^2)=C(COOR^3)R^4$ (I)



[0237] $CHR^7=CH-(CH_2)_m-O-(CHR^6)_g-CH-O-CHR^5$ (III)

[0238] $CH_2=CR^9-COO-(CH_2)_p-CH-O-CHR^8$ (IV)

[0239] 其中R¹至R⁹表示氢或具有1至6个碳原子的烷基,m为0至20的整数,g为0至10的整数,并且p为0至5的整数。

[0240] 优选基团R¹至R⁹表示氢,其中m为0或1,且g为1。相应的化合物为马来酸、富马酸、马来酸酐、烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚。

[0241] 优选的式I、II和IV的化合物为马来酸、马来酸酐,和包含环氧基团的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯,如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯,以及与叔醇的酯,如丙烯酸叔丁酯。尽管最后提及的化合物不含游离羧基,但其性能接近游离酸的性能,因此其被称为具有潜在羧基的单体。

[0242] 共聚物有利地由50至98重量%的乙烯、0.1至20.0重量%的包含环氧基团的单体和/或包含(甲基)丙烯酸和/或酸酐基团的单体组成,(甲基)丙烯酸酯补足余量。

[0243] 特别优选由以下物质制成的共聚物

[0244] 50.0至98.0重量%、特别是55.0至95.0重量%的乙烯,

[0245] 0.1至40.0重量%、特别是0.3至20.0重量%的丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸和/或马来酸酐,和

[0246] 1.0至45.0重量%、特别是10.0至40.0重量%的丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸2-乙基己酯。

[0247] 进一步优选的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯为甲酯、乙酯、丙酯和异丁酯/叔丁酯。

[0248] 另外可使用乙烯基酯和乙烯基醚作为共聚单体。

[0249] 上述乙烯共聚物可以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。相应的方法为公知常识。

[0250] 优选的弹性体还包括乳液聚合物,其制备例如记载于Blackley的专著“Emulsion Polymerization”中。可用的乳化剂和催化剂本身是已知的。

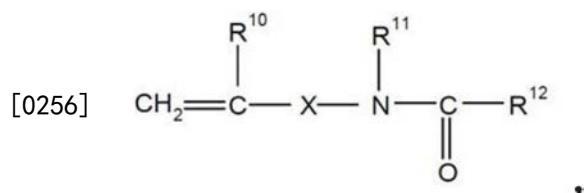
[0251] 原则上,可使用具有均匀结构的弹性体或具有壳结构的弹性体。壳状结构由各单体的添加顺序决定;聚合物的形态也受这种添加顺序的影响。

[0252] 仅作为制备弹性体的橡胶部分的单体的代表性实例,本文中提及丙烯酸酯,例如丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯、相应的甲基丙烯酸酯、丁二烯和异戊二烯,及其混合物。这些单体可与其他单体共聚,所述其他单体为例如苯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚和其他丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丙酯。

[0253] 弹性体的软相或橡胶相(玻璃化转变温度低于0°C)可构成芯、外鞘或中间壳(由两个以上的壳构成的弹性体);多壳弹性体还可具有多个由橡胶相组成的壳。

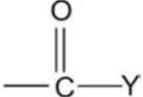
[0254] 除橡胶相外,当弹性体的结构还涉及一种或多种硬组分(玻璃化转变温度高于20°C),这些通常通过苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯)作为主要单体聚合而制备。本文也可另外使用更小比例的其他共聚单体。

[0255] 在许多情况下,已证明有利的是使用在表面具有反应性基团的乳液聚合物。这种基团的实例包括环氧基、羧基、潜在羧基、氨基或酰胺基以及可通过共同使用以下通式的单体引入的官能团



[0257] 其中取代基可具有以下含义:

[0258] R^{10} 氢或 C_1 -至 C_4 -烷基,

- [0259] R^{11} 氢、 C_1 -至 C_8 -烷基或芳基,特别是苯基,
- [0260] R^{12} 氢、 C_1 -至 C_{10} -烷基、 C_6 -至 C_{12} -芳基或- $0R^{13}$
- [0261] $R^{13}C_1$ -至 C_8 -烷基或 C_6 -至 C_{12} -芳基,其可任选地被含氧或含氮基团取代,
- [0262] X化学键、 C_1 -至 C_{10} -亚烷基或 C_6 -至 C_{12} -亚芳基,或
- [0263] 
- [0264] Y 0 -Z或 NH -Z,且
- [0265] Z C_1 -至 C_{10} -亚烷基或 C_6 -至 C_n -亚芳基。
- [0266] 在EP-A 208 187中记载的接枝单体也适用于在表面引入反应性基团。
- [0267] 作为进一步的实例,还提及丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和取代的丙烯酸的酯或甲基丙烯酸的酯,如甲基丙烯酸(N-叔丁基氨基)乙酯、丙烯酸(N,N-二甲基氨基)乙酯、丙烯酸(N,N-二甲基氨基)甲酯和丙烯酸(N,N-二乙基氨基)乙酯。
- [0268] 此外,橡胶相的颗粒也可为交联状态。交联单体的实例包括1,3-丁二烯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯和丙烯酸二氢二环戊二烯基酯以及EP-A 502 65中记载的化合物。
- [0269] 还可使用所谓的接枝连接的单体,即具有两个或更多个可聚合双键的单体,所述可聚合双键在聚合过程中以不同的速率反应。优选使用这样的化合物,其中至少一个反应性基团以与其他单体大致相同的速率聚合,而其他反应性基团(一个或多个)例如明显更慢地聚合。不同的聚合速率得到橡胶中一定比例的不饱和双键。当另一相接枝到这种类型的橡胶时,橡胶中存在的至少一些双键与接枝单体反应形成化学键,即接枝的相与接枝基底具有至少一定程度的化学键合。
- [0270] 这种接枝连接的单体的实例包括含有烯丙基的单体,特别是烯属不饱和羧酸的烯丙酯,如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯或相应的这些二羧酸的单烯丙基化合物。另外还有许多其他合适的接枝连接的单体;进一步的细节参见例如美国专利4,148,846。
- [0271] 这些交联单体通常以至多5.0重量%,且优选不大于3.0重量%的比例存在于抗冲改性聚合物中,基于抗冲改性聚合物计。
- [0272] 下文列出许多优选的乳液聚合物。该列表首先提及具有芯和至少一个外壳的接枝聚合物,其具有以下结构:

类型	芯单体	鞘单体
I	1,3-丁二烯、异戊二烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯或其混合物	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯
II	如 I, 但与交联剂共同使用	如 I
III	如 I 或 II	丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、1,3-丁二烯、异戊二烯、丙烯酸乙基己酯
IV	如 I 或 II	如 I 或 II, 但与具有如本文所述的反应性基团的单体共同使用
V	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或其混合物	第一鞘由用于芯的如 I 和 II 所述的单体制成 第二鞘由用于鞘的如 I 或 IV 所述的单体制成

[0273] [0274] 这些接枝聚合物、特别是含量最高达40.0重量%的ABS和/或ASA聚合物——任选地与最高达40.0重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯混合——优先用于PBT的抗冲改性。相应的共混产物可以商标**Ultradur[®]S** (BASF AG的先前商标为**Ultrablend[®]S**) 获得。

[0275] 代替具有多壳结构的接枝聚合物,还可使用由1,3-丁二烯、异戊二烯和丙烯酸正丁酯或其共聚物制成的均质弹性体,即单壳弹性体。这些产物也可通过共同使用交联单体或具有反应性基团的单体来制备。

[0276] 优选的乳液聚合物的实例包括丙烯酸正丁酯-(甲基)丙烯酸共聚物、丙烯酸正丁酯-丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、具有由丙烯酸正丁酯制成的或基于丁二烯的内芯和上述共聚物的外鞘的接枝聚合物,以及乙烯与提供反应性基团的共聚单体的共聚物。

[0277] 所述弹性体还可通过其他常规方法例如通过悬浮聚合而制备。

[0278] 同样优选如DE-A 37 25 576、EP-A 235 690、DE-A 38 00 603和EP-A 319 290中所记载的硅橡胶。

[0279] 应当理解,还可使用上文所述的橡胶类型的混合物。

[0280] 本发明的热塑性模塑材料以及用于赋予阻燃性能的混合物的制备通过混合各成分而进行。

[0281] 热塑性模塑材料用于制备模塑制品、纤维或膜,并通过使热塑性模塑材料熔融、挤出及随后模塑来制备。

[0282] 模塑制品优选为(电气)开关、插头、用于电子或电气部件的连接器和壳体。

[0283] 本发明的热塑性模塑材料可通过已知方法,通过在常规混合装置中混合起始组分并随后挤出所得混合物而制备。合适的加工机器记载于:Handbuch der Kunststoffextrusion,第1卷Grundlagen,Editors F.Hensen,W.Knappe,H.Potente,1989,第3至7页 (ISBN 3-446-14339-4) 和第2卷Extrusionsanlagen,1986 (ISBN 3-446-14329-7) 中。挤出后,可将挤出物冷却并粉碎。也可预混合各组分,然后单独地或同样以混合物的形式——或作为载体聚合物(母料)中的浓缩物——添加剩余的原料。混合温度通常为230至320°C。

[0284] 通过以下实施例更具体地阐述本发明。

实施例

[0285] 投入材料:

A PA66	VZ 120 cm³/g, Ultramid[®] A24, BASF SE
聚酰胺 6	VZ 150 cm³/g, Ultramid[®] B27, BASF SE
PA6I/6T	Selar[®] A 3426, DuPont
B 环磷腈	Rabite[®] FP 110, Fushimi Co.
C 芳族多磷酸酯	PX-200, Daihachi Chemical
[0286] D 二乙基次膦酸铝盐 (DEPAL)	例如 Exolit[®] OP 1230, Clariant AG
E 玻璃纤维	OCF DS 1110
F 三聚氰胺多(磷酸铝)	Safire[®] 400
三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP)	Melapur[®] M200, BASF Schweiz (仅用于对比例中)

[0287] 处理:

[0288] 将各组分在双螺杆挤出机 (ZSK 25) 中以约20kg/h的通量并在约280°C (PA66) 的平坦温度曲线 (flat temperature profile) 下混合, 挤出, 冷却至可造粒, 并造粒。在Arburg 420注塑机上, 将表中列出的研究用测试样品在约260至280°C的熔融温度和约80°C的模温下注塑。

[0289] 模塑材料的组成和测量结果可见于表中。

[0290] 测试:

[0291] 机械性能根据ISO 527-2/1A/5测定, 简支梁冲击强度 (无缺口) 根据ISO 179-2/1eU测定。

[0292] 模塑材料的阻燃性首先根据方法UL94-V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", Northbrook 1998, 第14页至第18页) 测定。

[0293] 灼热丝测试:

[0294] 灼热丝测试根据DIN EN 60695-2-11/-12/-13 (2017年3月有效版本) 进行。作为对于在实施例中记录的组成部件 (在这种情况下的插头) 的测试标准, 根据IEC60335-1观察在 >2s 时段内是否可以看见产生的火焰。实施例中记录的温度为未产生火焰下的最大灼热丝温度。

[0295] 可以将视为通常用于相关产品种类的插头用作例如实施例中的组成部件。插头包括不同壁厚的部分 (薄的位置为0.8mm, 厚的位置为2mm, 且外部尺寸为23mm×10mm×17mm)。插头使用本发明的模塑材料制备, 并且没有黑点。

[0296] TGA:

[0297] 热重分析使用TA Instruments Q5000IR仪器进行。样品质量为2mg至3mg。将样品在铝坩埚中称重, 并在氮气流下以20°C/min⁻¹的恒定加热速率将材料从40°C 加热至600°C。

[0298] 实施例I

[0299]

	1	2	3	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Ultramid A24	44	39	32	33.5	45	37	35	36	43	35.6	45
Selar PA 3426	8	13	7	7.0	0	7	15	7	8	7.1	8
Ultramid B22	0	0	5	4.5	0	5.0	0	5	0	4.7	0
玻璃纤维 DS 1110	30	30	30	30	30	25	30	30	30	30	30
Melapur 200	0	0	0	3	3	0	16.7	0	3	3	0
Safire 400	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
Rabittle FP-110	3	3	5	6	6	5	8.3	6	0	3.6	0
Exolit OP 1230	12	12	13	16	16	13	0	16	16	16	12
PX-200	3	3	5	0	0	0	0	0	0	0	5
弹性模量(MPa)	9900	10050	9300	9950	9600	10500	9400	9900	8800	10300	10500
断裂伸长率(%)	3.0	3.2	2.2	3.0	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7	3.3	3.0
Charpy aCU (kJ/m ²)	75	75	32	66	51	37	53	64	66	72	78
插头的 GWT 测试 木点燃下的最大温度(°C)	750	750	775	750	750	750	750	725	725	725	725
GWIT 2 mm 片材	-	-	-	800	-	-	875	-	-	-	-
UL V-94 0.8 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	C2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL V-94 0.4 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	C1
目测外观	浅色, 均质	浅色, 均质	黑色斑点	黑色斑点	黑色斑点	黑色斑点	浅色, 极少斑点	黑色斑点	黑色斑点	浅色, 均质	

- 无可用品

[0300] 如实施例中所示, 使用次膦酸盐、环磷腈和三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 的结合物, 可通过对于片材和组成部件的灼热丝测试和 0.4mm 壁厚下的 UL 94 测试 (对比例 C1、C2)。然而, 样品呈现黑色平坦化着色和黑点。暗色着色表明环磷腈与三聚氰胺聚磷酸盐不相容。用改

性的三聚氰胺聚磷酸盐代替纯MPP不能获得显著的改善(对比例C3)。通过注塑本发明的模塑材料(1)和非本发明的模塑材料(C3)制备的片(60mm×60mm×2mm)显示出例如模塑材料(1)的均匀的浅色表面和模塑材料(C3)的灰色条纹和灰白色着色。包含大量MPP和环磷腈的模塑材料可实现非常好的灼热丝耐受性(对比例C4),并且MPP作为浅色填料具有使材料呈现诱人的表面的效果。然而,在垂直UL 94测试中,甚至是使用0.8mm壁厚的这种样品,也不能通过。

[0301] 反之,包含环磷腈而不添加MPP的制剂,不能通过750℃下的灼热丝测试(对比例C5)。同样地,添加MPP而不使用环磷腈也不能通过750℃下的灼热丝测试(对比例C6)。添加减少量的MPP和环磷腈的结合物同样不能通过750℃下的灼热丝测试(对比例C7)并且仍然出现暗色着色。

[0302] 根据本发明,灼热丝和UL 94测试的所有要求通过环磷腈、次膦酸盐和磷酸酯的结合物而达到(实施例1至3)。样品显示出均匀的表面但没有着色。如果使用磷酸酯而不添加环磷腈,则模塑材料显示出过低的灼热丝耐受性,并且在0.4mm的壁厚下仅能达到UL 94 V1级(对比例C8)。特别是本发明的模塑材料1和2不仅显示出良好的阻燃性,而且显示出非常好的冲击强度。