



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103459505 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201280017267. 0

C08K 3/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 30

C08K 5/3492 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/00 (2006. 01)

1152863 2011. 04. 04 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 10. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2012/055821 2012. 03. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02012/136590 FR 2012. 10. 11

(71) 申请人 罗地亚运作公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 T-K. 金 Y.C. 余

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

具有高热传导率的聚酰胺组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种基于具有高热导率的聚酰胺基体并且包括特定比例的氧化铝和石墨以及阻燃体系的组合物。该组合物具体可以用于生产包括电致发光二极管的发光设备的部件。

1. 组合物,其至少包括:

- a) 聚酰胺基体;
- b) 按重量计 2%至 30%的氧化铝;
- c) 按重量计 15%至 50%的石墨;和
- d) 按重量计 5%至 40%的阻燃体系;

这些按重量计的百分数是相对于该组合物的总重量来表达的。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于相对于该组合物的总重量,该组合物包括按重量计 20%至 80%的聚酰胺。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物,其特征在于该组合物包括按重量计 2%至 20%的氧化铝。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物,其特征在于该组合物包括按重量计 20%至 40%的石墨。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的组合物,其特征在于该石墨以树脂中母料的形式添加至该组合物。

6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的组合物,其特征在于该阻燃体系包括至少一种选自包含如下各项的组的阻燃剂:包括磷的阻燃剂、包括氮的有机化合物类型的阻燃剂和包含卤化衍生物的阻燃剂。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的组合物,其特征在于该阻燃体系包括至少一种磷酸或其盐,或至少一种次磷酸或其盐。

8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的组合物,其特征在于该组合物包括增强填料或填充料。

9. 一种与电致发光二极管相结合的部件,该部件获得自如权利要求 1 至 8 中任一项所述的组合物。

10. 如权利要求 9 所述的部件,该部件通过挤出、模制或注射来使该组合物成形而制造。

11. 一种发光设备,包括至少一个电致发光二极管和从如权利要求 1 至 8 中任一项所述的组合物获得的部件。

具有高热传导率的聚酰胺组合物

[0001] 本发明涉及一种基于具有高的热传导率的聚酰胺基体并且包括特定比例的氧化铝和石墨以及阻燃体系的组合物。该组合物可具体的用于制备包括电致发光二极管的发光设备的部件。

现有技术

[0002] 聚酰胺是广泛用于生产不同物品（诸如模制的和 / 或注塑模制的部件）的合成聚合物。工业聚酰胺在不同领域诸如机动车辆、电或电子领域用于大批物品的制备，其刚度、耐冲击强度、尺寸稳定性的特殊性能，特别是在相对高的温度下，其表面状况、密度和重量的特殊性能为特别需要的。针对给定应用的材料选择总体上是由关于某些特性所需要的性能水平以及其成本所引导的。事实上，一直在寻求能够满足性能和 / 或成本方面要求的新材料。

[0003] 从现有技术中已知，使用工业聚酰胺对不同的应用展现出良好的热传导率，特别是在电或电子领域，当其与半导体、发动机、或发光或与光相互作用的部件一起使用时。这样，电致发光二极管（LED）是当它们被电流通过时能够发光的电子部件，该电流产生强热然后可取地是将这些热消散，以便预防热区和所引起的损坏。

[0004] 已知将由聚酰胺制成的部件用于包括 LED 的此类物品的制备，通过使用能够增强聚合物的热传导率的添加剂，诸如像石墨或氮化硼。然而，在聚酰胺中石墨的使用也导致了电传导率的大幅度增长，特别是在文件 FR2596567 中所提到的。

[0005] 因此，存在发明展现高的热传导率以及低的电传导率、这就是说良好的电绝缘性的聚酰胺基组合物的需要，而对不同的应用展现出在机械特性和阻燃特性中的良好的折衷。

[0006] 此外，已知当氧化铝在聚酰胺中以非常高的比例使用时，使其可能赋予一定程度的热传导率。然而，基体中氧化铝的这样一个比例导致在聚酰胺组合物的机械特性和流变特性上的急剧的恶化。

发明内容

[0007] 本申请公司刚刚证实了石墨和氧化铝以特定的比例的组合，使其可能解决上面提到的问题，并且获得展现出高热传导率以及适当的电传导率的聚酰胺组合物，从而展现出在机械特性和阻燃特性上良好的折衷。

[0008] 至今这是出人意料的，因为如上所解释的石墨使得可能增加在聚酰胺中热和电的传导率，并且当氧化铝以非常高的比例使用时，将会使得可能增强热传导率而不影响电传导率。

[0009] 因此，本发明的第一个主题是一种组合物，包括至少：

[0010] a) 聚酰胺基体；

[0011] b) 按重量计 2% 至 30% 的氧化铝；

[0012] c) 按重量计 15% 至 50% 的石墨；和

[0013] d) 按重量计 5% 至 40% 的阻燃体系；

[0014] 按重量计的百分数表达为相对于组合物的总重量。

[0015] 该聚酰胺基体优选包括热塑性聚酰胺和更优选半晶态热塑性聚酰胺。具体地,对半晶质脂肪族的或半芳族聚酰胺给予优选。

[0016] 本发明的聚酰胺具体是选自下组,该组由以下各项组成:通过将至少一种脂肪族二羧酸与脂肪族二胺或环二胺或者脂环族二胺或芳基脂肪族二胺进行缩聚而获得的聚酰胺,诸如 PA6.6、PA6.10、PA6.12、PA10.10、PA10.6、PA12.12、PA4.6、MXD6 或 PA92,或者在至少一种芳香族二羧酸与脂肪族或芳族二胺之间进行缩聚而获得的聚酰胺,诸如聚对苯二甲酰胺类、聚间苯二甲酰胺类、或者聚芳酰胺类、或者它们的共混物以及它们的(共)聚酰胺。本发明的聚酰胺可以选自通过将至少一种氨基酸或内酰胺与其本身进行缩聚而获得的聚酰胺,对于该氨基酸有可能的是通过将内酰胺环的水解打开而产生,诸如像 PA6、PA7、PA11、PA12、或者 PA13、或者其共混物以及其(共)聚酰胺。具体地可以提及的是聚酰胺 6/66,作为共聚酰胺的类型。

[0017] 类型 6 的聚酰胺和类型 66 的聚酰胺是特别优选的。类型 6 的聚酰胺应理解为具体地意指包括按重量计至少 90% 的己内酰胺或氨基己酰基单体残基的聚酰胺。类型 66 的聚酰胺应理解为具体地意指包括按重量计至少 90% 的己二酸和己二胺单体残基的聚酰胺。

[0018] 这些聚酰胺可以具有的表观熔体黏度根据 ISO11443 标准在 1000s^{-1} 的剪切速率和 250°C 的温度下测量的是在 10Pa.s 与 1200Pa.s 之间,特别是对于类型 6 的聚酰胺;或者根据 ISO11443 标准在 1000s^{-1} 的剪切速率和 280°C 的温度下测量的是在 10Pa.s 与 700Pa.s 之间,特别是对于类型 66 的聚酰胺。

[0019] 具体的,在聚酰胺单体的聚合反应之前或期间或在熔融挤出中,可通过添加改变链长度的单体来利用具有可变分子量的聚酰胺,诸如具体地展现出能够与聚酰胺或聚酰胺的单体反应的胺或羧酸官能团的双官能的和/或单官能的化合物。

[0020] 羧酸应理解为意指羧酸类和它们的衍生物,如酸酐、酰基氯、酰胺或酯。胺应理解为意指胺类和它们的能够形成酰胺键的衍生物。

[0021] 在该聚合反应开始时、过程中或者结束时,有可能使用任何类型的脂肪族酸、芳香族一元羧酸、或者二元羧酸或者任何类型的脂肪族或芳香族单胺或二胺的胺。

[0022] 非常特别地可以使用至少从己二酸和六亚甲基二胺或其盐(诸如六亚甲基二胺己二酸盐)获得的聚酰胺,它们可以任何地包括不同比例的其他聚酰胺单体。为此,可以提及的为聚酰胺 66/6T。

[0023] 根据本发明的聚酰胺还可以通过共混,特别是熔融共混来获得。例如有可能的是将一种聚酰胺与另一种聚酰胺进行共混、或者一种聚酰胺与一种聚酰胺低聚物进行共混、或者另外一种聚酰胺与修改这些链的长度的单体进行共混,这些单体诸如像二胺类、二羧酸类、单胺类和/或单羧酸类。特别有可能的是向该聚酰胺中添加间苯二甲酸、对苯二甲酸、或苯甲酸,例如其含量是按重量计约 0.2% 到 2%。

[0024] 本发明的组合物还可以包含特别衍生自以上聚酰胺的共聚酰胺、或者这些聚酰胺或(共)聚酰胺的掺混物。

[0025] 还可以使用具有高流动性的支链聚酰胺,特别是在聚合反应过程中在聚酰胺单体的存在下通过共混至少一种多官能化合物来获得的,该多官能化合物包括至少 3 个相同的

胺功能团或羧酸功能团类型的反应官能团。

[0026] 作为高熔体流动性的聚酰胺,还可以利用包含星形大分子链和(如果恰当)线性大分子链的星形聚酰胺。聚合物包括这样的大分子链,例如在文件 W097/24388 和 W099/64496 中描述的。

[0027] 这些星型聚酰胺具体地是通过在聚合反应过程中在这些聚酰胺单体的存在下共混氨基酸或内酰胺诸如己内酰胺、至少一种多官能化合物来获得的,该多官能化合物包括至少 3 个相同的胺官能团或羧酸官能团类型的官能团。羧酸应理解为意指羧酸类和它们的衍生物,如酸酐、酰基氯、酰胺或酯。胺应理解为意指胺类和其能够形成酰胺键的衍生物。

[0028] 除了本发明的改性聚酰胺之外,该组合物可以包括一种或多种其他聚合物,优选聚酰胺或共聚酰胺。根据所需的最终性能,该组合物还可以包含根据本发明的改性聚酰胺和一种或多种其他聚合物的混合物,例如,聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚缩醛、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚乳酸树脂、聚砜树脂、弹性体树脂或它们的混合物。

[0029] 根据本发明的种组合物可以包括相对于该组合物的总重量而言按重量计在 20% 与 80% 之间、优选在按重量计在 20% 与 60% 之间、并且更优选按重量计在 25% 与 55% 之间的聚酰胺。

[0030] 氧化铝或铝氧化物是具有化学式 Al_2O_3 的化合物,该化合物可提供为具有具体地在 0.1 和 100 μm 之间的平均尺寸的颗粒形式。该氧化铝可具体地显示小于 50 μm 的平均尺寸。

[0031] 根据本发明该组合物优选包括按重量计 2% 至 20% 的氧化铝,更优选按重量计在 2% 至 15% 的氧化铝。

[0032] 石墨可以是天然的或人工的,并且其可为薄片、粉末、块、颗粒或团聚体的形式。石墨颗粒的尺寸可在 0.1 和 100 μm 之间。具体可以提及的是如文件塑料添加剂,汉泽出版社,第 4 版 (Plastics Additives, Hanser Publishers, 4th Edition), 1996 中所描述的石墨。

[0033] 石墨可原样使用或者以在一种树脂,例如聚烯烃基树脂、弹性体基树脂或酚树脂中的母料的形式。

[0034] 根据本发明该组合物优选包括按重量计 20% 至 40% 的石墨,更优选按重量计 20% 至 35% 的石墨。

[0035] 根据本发明该阻燃体系可包括任何类型的阻燃剂,这就是说使之有可能降低火焰传播和/或具有阻燃特性的化合物,这些化合物是所属领域技术人员所熟知的。这些阻燃剂通常用在阻燃组合物中并且具体地在例如通过参考的方式在此引用的专利 US6344158、US6365071、US6211402 和 US6255371 中所描述。

[0036] 有利的是,该阻燃体系包括至少一种选自下组的阻燃剂,该组由以下各项组成:

[0037] * 含磷的阻燃剂,诸如:

[0038] - 氧化磷,诸如像,三苯基氧化磷、三(3-羟丙基)氧化磷、以及三(3-羟基-2-甲基丙基)氧化磷;

[0039] - 膦酸或者其盐类或者次膦酸或其盐类诸如像,次膦酸的锌、镁、钙、铝或锰盐,特别是二乙基次膦酸的铝盐或者二甲基次膦酸的锌盐;

[0040] - 环状膦酸酯类,诸如环状二磷酸酯类,诸如像 Antiblaze1045;

[0041] - 有机磷酸酯, 诸如磷酸三苯酯;

[0042] - 无机磷酸盐类, 诸如多磷酸铵以及多磷酸钠;

[0043] - 红磷, 是否例如处于稳定的或者涂覆的形式, 作为粉末, 或者处于母料的形式。

[0044] * 含氮的有机化合物类型的阻燃剂, 例如像三嗪、氰脲酸和 / 或异氰脲酸、三聚氰胺或其衍生物, 诸如三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺苹果酸盐、酞酸盐、硼酸盐、硫酸盐、磷酸盐、多磷酸盐和 / 或焦磷酸盐从三聚氰胺浓缩的产品, 诸如蜜勒胺、蜜白胺、以及氰尿酸胺、三(羟乙基)异氰尿酸酯、苯基胍胺、胍、尿囊素、以及甘脲。

[0045] * 含卤化衍生物的阻燃剂, 诸如:

[0046] - 溴的衍生物, 诸如像 PBDPO(多溴代二苯基醚)、BrPS(多溴代苯乙烯和溴化的聚苯乙烯)、聚(丙烯酸五溴苄酯)、溴化的茛满、十四溴代二苯氧基苯(Saytex120)、1,2-双(五溴代苯基)乙烷或者来自雅宝公司(Albemarle)的 Saytex8010、四溴双酚 A 或者溴化的环氧低聚物。在溴化的衍生物之中, 可以特别提及的是聚二溴苯乙烯, 诸如来自 Chemtura 的 PDBS-80, 溴化的聚苯乙烯, 诸如来自雅宝公司的 Saytex HP3010 或者来自 Dead Sea Bromine 集团的 FR-803P, 十溴二苯醚(DBPE)或者来自 Dead Sea Bromine 集团的 FR-1210, 八溴二苯醚(OBPE)、2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪或者来自 Dead Sea Bromine 集团的 FR-245、聚(丙烯酸五溴苄酯)或者来自 Dead Sea Bromine 集团的 FR-1025 以及环氧基-封端的低聚物或者四溴双酚 A 的聚合物, 诸如来自 Dead Sea Bromine Group 的 F-2300 以及 F2400。

[0047] - 氯化的化合物, 诸如像一种氯化的脂环族化合物, 诸如 **DechloranePlus®** (由 OxyChem 出售, 参见 CAS13560-89-9)。

[0048] 阻燃系统优选包括至少一种磷酸或其盐或一种次磷酸或其盐。

[0049] 这些化合物可以单独地或者组合地使用, 有时候以协同方式使用。特别优选的是含磷化合物(诸如氧化膦、膦酸、或者其盐或者次膦酸或者其盐, 以及环状膦酸盐)与含氮衍生物(诸如蜜白胺、蜜勒胺、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺多磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐、以及多磷酸铵)的协同组合。

[0050] 该组合物可包括相对于该组合物的总重量按重量计 5% 至 20% 的阻燃剂, 特别是在使用含磷的阻燃剂如次磷酸或其盐的背景下。

[0051] 该组合物还可以包含增强或增量填料, 如纤维质填料, 和 / 或非纤维质填料。对于纤维质填料, 可提及玻璃纤维、碳纤维、天然纤维、芳香族聚酰胺纤维和纳米管, 特别是纳米碳管。对于天然纤维, 可提及大麻和亚麻。在非纤维质填料当中, 可特别提及所有微粒状或薄片状填料和 / 或可剥脱或不可剥脱的纳米填料, 如氧化铝、炭黑、硅铝酸盐粘土、蒙脱石、磷酸锆、高岭土、碳酸钙、硅藻土、石墨、云母、硅石、二氧化钛、沸石、滑石、硅灰石、聚合物填料, 如二甲基丙烯酸酯颗粒、玻璃珠粒或玻璃粉末。这些增强填料按重量计的浓度相对于该组合物的总重量有利地可以是在按重量计 1% 与 50% 之间、优选地在 15% 与 50% 之间。

[0052] 本发明的这些组合物还可以包括通常在基于聚酰胺的用于制造模制品的组合物中使用的任何添加剂。因此, 作为添加剂的例子可以提及: 热稳定剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、或冲击改性剂。作为举例, 这些抗氧化剂和热稳定剂是例如碱金属卤化物、铜卤化物、位阻酚化合物或者芳香族胺。这些紫外线稳定剂总体上是苯并三唑类、二苯甲酮类、或者 HALS。

[0053] 对于冲击强度改性剂的类型没有限制。它总体上是可以用于此目的的弹性聚合物。适合的弹性体的实例是乙烯 / 丙烯酸酯 / 马来酸酐共聚物、乙烯 / 丙烯 / 马来酸酐共聚物或者具有任选地接枝的马来酸酐的 EPDM (乙烯 / 丙烯 / 二烯烃单体)。弹性体按重量计的浓度相对于该组合物的总重量而言有利地是在 0.1% 与 15% 之间。

[0054] 本发明的这些组合物是通过将这些不同的组分总体地在单螺杆挤出机或者双螺杆挤出机中在足以将该聚酰胺树脂保持为熔融介质的温度下进行混合而获得的。总体上, 所获得的混合物是以棒的形式挤出的, 这些棒被切成多个块以便形成粒料。该添加剂, 诸如石墨和氧化铝, 可通过在热的条件下或冷的条件下共混而一起或分别加至聚酰胺中。

[0055] 这些化合物和添加剂的添加可以通过以纯的形式或者以在树脂诸如像聚酰胺树脂中的浓缩化合物的形式将这些化合物添加到熔融聚酰胺中来进行。

[0056] 所获得的这些粒料被用作原料以进料给用于制造物品的过程, 诸如是注塑、注塑模制、挤出、和挤出吹气过程。根据本发明的物品可以特别地是挤出的或者注塑的物品。

[0057] 本发明还涉及通过将本发明的组合物成形而获得的物品, 通过任何塑性变形技术, 诸如, 例如通过挤出、诸如, 例如薄片和薄膜的挤出, 或者吹气模制挤出; 通过模制, 诸如, 例如压缩模塑、热压模制、旋转模制; 或者通过注塑, 诸如像通过注塑模制或者通过注塑吹气模制。

[0058] 因此, 本发明的组合物特别适合制造在电气或电子连接领域中使用的物品, 诸如电路断路器、开关、连接器等等的部件。

[0059] 根据本发明的组合物尤其适于制造与电致发光二极管相结合的部件, 诸如包装、外壳、支架、反射器、外罩、盖子、插座、底座或其他, 或制造与半导体相结合的部件, 或其他物品, 其中该部件使得可能释放由运转的电致发光二极管产生的热量。这些部件具体地通过挤出、模制或注射来使根据本发明的组合物成形而制造。

[0060] 本发明的另一个主题是包括至少一个电致发光二极管和如上所述的聚酰胺组合物获得的一个部件的发光设备。本发明特别涉及一种包括至少一个电致发光二极管和从如上所述的一种聚酰胺组合物中获得的部件的二极管灯或半导体发光源。优选地, 这些 LED 是高功率的 LED, 每个具有高于 10W 的功率。这些 LED 优选地在半导体材料的同一个晶片上生产。

[0061] 在说明书中使用了特定的语言以便帮助对本发明的原理的理解。尽管如此, 应该理解的是, 这种特定语言的使用并不设想为对本发明的范围的限制。特别地, 熟悉有关技术领域的人员在他自己的一般知识的基础上可以设想出多种修改和改进。

[0062] 术语“和 / 或”包括“和”、“或”的含义、以及与这个术语所连接的要素的所有其他可能的组合。

[0063] 鉴于以下纯粹通过指示的方式给出的实例, 本发明的其他细节或优点将变得更加清楚。

[0064] 实验部分

[0065] 实施例 1 组合物的制备

[0066] 所用的化合物:

[0067] - 具有相对黏度 2.7 的聚酰胺 66 (根据 ISO307 标准, 使用磺酸作为溶剂), 由罗地亚工程塑料 (Rhodia Engineering Plastics) 以 **Technyl® 27 A00** 名字售卖。

[0068] - 母料 : 按重量计 20% 的苯酚 - 甲醛 / 按重量计 80% 的石墨

[0069] - 氧化铝 (铝氧化物) KAM

[0070] - 来自 Owens Corning Vetrotex 的 OCV983 玻璃纤维

[0071] - 阻燃系统 : 来自 Clariant 的 **Exolit® OP1230** 以及聚磷酸三聚氰胺 **Melapur® 200**

[0072] - 配方添加剂 : 热稳定剂和润滑剂。在所有的配方中按重量计为 0.2%。

[0073] 为了制造包括不同添加剂和填料比例的组合物, 经一个双螺旋挤出机掺混聚酰胺和不同的添加剂 (筒温度 : 250℃ - 290℃, 流速 : 30kg/h, 转速 : 250rpm)。最终的组合物挤出并且成粒, 然后注射模制。结果在表 1 中给出。

[0074] 表 1

[0075]

组合物	C1	C2	C3	C4	1	2
PA66	84.3	39.9	65.9	31.9	35.9	45.3
石墨 MB		30.0			30.0	30.0
氧化铝			4.0	38.0	4.0	9.0
GF	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Exolit	7	16.6	16.6	16.6	16.6	7
MPP	3.5	8.3	8.3	8.3	8.3	3.5

[0076]

表面电阻率 (log 欧姆平方)	15	6	15	15	8	9
热传导率 (W/mK)	0.1	1.5	0.5	1.0	3.0	3.0
UL 94 @ 0.8 mm	V2	V0	V0	V0	V0	V1
极限抗弯强度 (kgf/cm ²)	1390	830	1170	830	980	1020
挠曲模量 (kgf/cm ²)	45 000	-	42 300	-	-	69 000
Izod 冲击 6.4 t (kgf cm/cm)	3.8	2.0	3.0	1.0	1.8	2.5
HDT (18.5 kgf/cm ²)	230	208	202	208	201	215

[0077] 该比例表达为相对于该组合物的总重量的按重量计的百分数。

[0078] 使用下面的标准进行测量 :

[0079] - 根据标准 ASTM D-256 的 Izod 抗冲击强度

[0080] - 根据标准 ASTM D638 的极限弯曲强度和挠曲模量

[0081] - 根据标准 ASTM D257 的表面电阻率 (DC 电阻或绝缘材料的传导的标准试验方法)

[0082] - 根据标准 ASTM E1461 的热传导率 (通过闪光法的热扩散的标准试验方法)

[0083] 因此, 观察到根据本发明聚酰胺组合物中高比例的石墨和低比例的氧化铝组合使其可能在机械特性、对电流的阻抗特性和热传导率特性中获得一个独特的折衷, 这使得该组合物适于制造用于与半导体或电致发光二极管相关的应用的物品。