



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101760005 A

(43) 申请公布日 2010.06.30

(21) 申请号 200810207967.1

(22) 申请日 2008.12.26

(71) 申请人 上海杰事杰新材料股份有限公司
地址 201109 上海市闵行区北松路 800 号

(72) 发明人 吕励耘

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 赵志远

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,包括以下组分及含量,其中该含量为重量份:聚酰胺 60-92,增韧剂 3-20,无卤阻燃剂 5-20,其它助剂 0.1-2。本发明制备的聚酰胺组合物经成型加工后,制品柔韧性好,抗扭曲,弯曲性能好,可以承受较重的负载;耐酸、耐润滑油和冷却液、耐摩擦,表面有光泽;可以承受脚踩的重压,不断裂,不变型,可以迅速恢复,并且本身无任何损伤;外观光滑黑亮、无破裂碎片,颜色均一。可用于高档汽车波纹管等制件。

1. 一种高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,包括以下组分及含量,其中该含量为重量份:

聚酰胺	60-92,
增韧剂	3-20,
无卤阻燃剂	5-20,
其它助剂	0.1-2。

2. 根据权利要求1所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的聚酰胺可以由以下物质开环聚合得到:内酰胺类,包括己内酰胺或辛内酰胺。

3. 根据权利要求1所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的聚酰胺可以由以下物质缩聚而成:

脂肪链氨基酸,包括氨基己酸,7-氨基庚酸,8-氨基辛酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一烷酸或12-氨基十二烷酸;

脂肪链二元胺,包括1,6-己二胺,1,10-癸二胺,1,12-十二亚甲基二胺或1,13-十三亚甲基二胺和脂肪链二元酸,包括己二酸,癸二酸,十二亚甲基二酸或十三亚甲基二酸生成的盐或其混合物。

4. 根据权利要求2或3所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的聚酰胺为尼龙6、尼龙610、尼龙66、尼龙1010、尼龙11、尼龙12、尼龙1212或尼龙1313。

5. 根据权利要求1所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的增韧剂包括丁腈橡胶、丙烯酸酯类橡胶及丁苯橡胶等橡胶粒子或者聚氨酯类、苯乙烯类、聚烯烃类、聚酯类、间规1,2-聚丁二烯类和聚酰胺类等弹性体。

6. 根据权利要求5所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的橡胶粒子优选与马来酸酐或丙烯酸缩水甘油酯接枝的羧基丁苯橡胶或者丙烯酸酯橡胶。

7. 根据权利要求5所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的弹性体优选与马来酸酐或丙烯酸缩水甘油酯接枝的三元乙丙共聚物(EPDM)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)或者乙烯共聚物(POE)中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的无卤阻燃剂是三嗪类含氮杂环有机化合物。

9. 根据权利要求8所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的三嗪类含氮杂环有机化合物优选三聚氰胺(MA)或三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)。

10. 根据权利要求1所述的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,所述的其它助剂选自抗氧化剂、热稳定剂、UV稳定剂、偶联剂、润滑剂、加工稳定剂、成核剂、颜料、着色剂和增塑剂的一种或几种。

一种高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以聚酰胺为基体的高粘度、无卤阻燃、挤出性能优异的组合物,适合于挤出成型高档汽车的电线护套、线束管及机床波纹管等制品。

背景技术

[0002] 随着汽车行业的发展,用金属制成的汽车电线护套、线束管等配件逐渐被塑料波纹管所替代。与金属管相比,塑料波纹管有很多优点,首先,塑料波纹管刚柔兼备,在具有足够的力学性能同时,兼备优异的柔韧性。其次,单位长度的塑料波纹管具有重量轻、省材料、降能耗、价格便宜的优势。除此以外,塑料波纹管耐化学腐蚀性强,可承受周围环境中酸碱的腐蚀;波纹形状能加强管道对周围环境的负荷抵抗力,又不增加它的曲挠性,以便于连续敷设在凹凸不平的物体上;接口方便且密封性能好,搬运容易,安装方便,减轻劳动强度,缩短工期;另外塑料波纹管的电气绝缘性能好,是电线套管的理想材料。

[0003] 常用的塑料波纹管按照材质可分为聚乙烯波纹管、聚丙烯波纹管和尼龙波纹管。这些波纹管可用于汽车、摩托车和其它机动车电线线束的护套,亦可用于家用电器、精密机床等设备电线线束的护套。聚乙烯波纹管使用温度较低,为 $-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。该类波纹管不耐油,不耐酸,也不耐脂肪烃、芳香烃、酮类、酯类等有机溶剂。聚丙烯波纹管使用温度范围为 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$,该类波纹管对多数油类稳定,但吸收少量矿物油、植物油,易被强酸及高浓度氧化剂腐蚀,且当温度高于 80°C 时可溶于苯、甲苯等芳香烃及氯化烃中。尼龙波纹管的使用温度较高,在 $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间,具有较好的耐高低温性。除了强酸、氯化钙、甲醇和强氧化剂外,尼龙波纹管的耐溶剂性和耐油性能都很优良。

[0004] 高档汽车用波纹管不但需要满足耐高温、耐介质、耐重压及高抗冲等要求,还要求阻燃,且符合RHOS等无卤无重金属物质规定。现在市场上的阻燃尼龙波纹管多采用高粘度尼龙,且多为溴系阻燃产品。这种技术只适合挤出内径较小的波纹管,挤出内径较大的波纹管时,管子壁太薄或者壁厚不均匀。而且也不符合日益提高的阻燃环保要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的不足而提供一种挤出性能优异的高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,用于成型高档汽车用尼龙波纹管制件。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:一种高粘度无卤阻燃聚酰胺组合物,其特征在于,包括以下组分及含量,其中该含量为重量份:

[0007] 聚酰胺 60-92,

[0008] 增韧剂 3-20,

[0009] 无卤阻燃剂 5-20,

[0010] 其它助剂 0.1-2。

[0011] 所述的聚酰胺可以由以下物质开环聚合得到:内酰胺类,包括己内酰胺或辛内酰胺。

[0012] 所述的聚酰胺可以由以下物质缩聚而成：

[0013] 脂肪链氨基酸，包括氨基己酸，7-氨基庚酸，8-氨基辛酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一烷酸或 12-氨基十二烷酸；

[0014] 脂肪链二元胺，包括 1,6-己二胺，1,10-癸二胺，1,12-十二亚甲基二胺或 1,13-十三亚甲基二胺和脂肪链二元酸，包括己二酸，癸二酸，十二亚甲基二酸或十三亚甲基二酸生成的盐或其混合物。

[0015] 所述的聚酰胺为尼龙 6、尼龙 610、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 1212 或尼龙 1313。

[0016] 所述的增韧剂包括丁腈橡胶、丙烯酸酯类橡胶及丁苯橡胶等橡胶粒子或者聚氨酯类、苯乙烯类、聚烯烃类、聚酯类、间规 1,2-聚丁二烯类和聚酰胺类等弹性体。

[0017] 所述的橡胶粒子优选与马来酸酐或丙烯酸缩水甘油酯接枝的羧基丁苯橡胶或者丙烯酸酯橡胶。

[0018] 所述的弹性体优选与马来酸酐或丙烯酸缩水甘油酯接枝的三元乙丙共聚物 (EPDM)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 或者乙烯共聚物 (POE) 中的一种或几种。

[0019] 所述的无卤阻燃剂是三嗪类含氮杂环有机化合物。

[0020] 所述的三嗪类含氮杂环有机化合物优选三聚氰胺 (MA) 或三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA)。

[0021] 所述的其它助剂选自抗氧化剂、热稳定剂、UV 稳定剂、偶联剂、润滑剂、加工稳定剂、成核剂、颜料、着色剂和增塑剂的一种或几种。

[0022] 本发明的组合物通过将各种组分在单螺杆或双螺杆挤出机中，在足以使聚酰胺树脂保持在熔化状态的温度下混合获得。通常，将所获得的聚合物以条状挤出，然后将其切割成段，形成颗粒。

[0023] 本发明制备的聚酰胺组合物经成型加工后，制品柔韧性好，抗扭曲，弯曲性能好，可以承受较重的负载；耐酸、耐润滑油和冷却液、耐摩擦，表面有光泽；可以承受脚踩的重压，不断裂，不变型，可以迅速恢复，并且本身无任何损伤；外观光滑黑亮、无破裂碎片，颜色均一。可用于高档汽车波纹管等制品。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。这些实施例仅用于说明，而不对本发明保护范围构成任何限制。

[0025] 实施例 1 ~ 3

[0026] 在以下实施例中，PA6 选自：俄罗斯古比雪氟氮公司产品；

[0027] PA1212 选自：山东东辰有限公司产品；

[0028] EPDM 选自：马来酸酐接枝三元乙丙共聚物；

[0029] SBS 选自：丙烯酸缩水甘油酯接枝的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物；

[0030] POE 选自：马来酸酐接枝的乙烯共聚物；

[0031] 无卤阻燃剂选自：氰尿酸三聚氰胺，瑞士汽巴精化公司产品。

[0032] 抗氧剂 1098 选自：瑞士汽巴精化公司生产的 Irganox 1098；

[0033] 抗氧化剂 168 选自：瑞士汽巴精化公司生产的 Irganox 168；

[0034] 润滑剂选自：硬脂酸钙。

[0035] 将聚酰胺树脂、增韧剂、无卤阻燃剂和各类助剂按表 1 含量经高混机高速混匀，经单（或双）螺杆挤出机进行物理化学反应后拉条切粒即可得该组合物。工艺温度为 200-270℃。

[0036] 所得粒料按照 ISO 测试标准注塑成相应样条，干态条件下进行测试。即在干燥器中状态条件 24 小时，然后在 23±2℃、50±5% 相对湿度的环境下进行测试。

[0037] 按照 ISO 1133 标准测量熔融指数；

[0038] 按照 ISO 527 标准测量拉伸强度；

[0039] 按照 ISO 178 标准测量弯曲强度；

[0040] 按照 ISO 179 标准测量 Charpy 缺口冲击强度。

[0041] 表 1

[0042]

	实施例 1(重量份)	实施例 2(重量份)	实施例 3(重量份)
PA6	70	70	--
PA1212	--	--	75
EPDM	15	--	--
SBS	--	--	10
POE	--	15	--
无卤阻燃剂	15	15	15
抗氧化剂 1098	0.2	0.2	0.2
抗氧化剂 168	0.2	0.2	0.2
润滑剂	0.5	0.5	0.5

[0043] 性能测试如表 2。

[0044] 表 2

[0045]

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3
熔融指数(230℃, 2.16Kg)	g/10min	3.2	4.1	2.8
拉伸强度	MPa	45	46	38
弯曲强度	MPa	64	70	62
Charpy 缺口冲击强度	KJ/m ²	10	12	15
阻燃性	UL-94	V-0	V-0	V-0

。