(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日:
2004年9月23日(23.09.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2004/080896 A1

(51) 国际分类号[7]: C01B 35/10, C09K 21/02

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000619

(22) 国际申请日: 2003年8月1日(01.08.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
03119123.1 2003年3月14日(14.03.2003) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号98信箱, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 段雪(DUAN, Xue) [CN/CN]; 李殿卿(LI, Dianqing) [CN/CN]; 史翎(SHI, Ling) [CN/CN]; 李素峰(LI, Sufeng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号98信箱, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司(BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市北三环中路40号, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号，请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的"代码及缩写符号简要说明"。

(54) Title: THE BORATE-INTERCALATED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES, THE PROCESS FOR PREPARING IT AND USING IT AS FIRE RETARDANT

(54) 发明名称: 一种硼酸根插层水滑石及其制备方法和将其用作阻燃剂

(57) Abstract: The present invention introduces a borate-intercalated layered double hydroxides, the process for preparing it and using it as fire retardant. In the present invention, using the intercalated ability of LDHs, Mg-Al-CO_3-LDHs whose anion in the layer is CO_3^{2-} is reacted with polymeric anion of boric acid, therefore CO_3^{2-} in the layer is partly or overall replaced with borate, forming intercalated layered double hydroxide whose anion in the layer is borate ion and CO_3^{2-}. The borate-intercalated layered double hydroxides is a high antismoke fire retardant, moreover, after combining with PE, PVC, EVA, PP and many rubber materials, the layered double hydroxide has excellent antismoke and good fire retarding.

(57) 摘要

本发明介绍了一种硼酸根插层水滑石及其制备方法和将其用作阻燃剂。本发明利用 LDHs 的可插层性，通过将层间阴离子为 CO_3^{2-}的镁铝水滑石（Mg-Al-CO_3-LDHs）与硼酸的聚合阴离子反应，使硼酸根离子部分或全部取代水滑石层间的 CO_3^{2-}离子，生成层间阴离子为硼酸根和 CO_3^{2-}的插层水滑石。该硼酸根插层水滑石是一种高抑烟阻燃剂，将该水滑石与 PE、PVC、EVA、PP 和多种橡胶材料复合后，可使其具有很好的抑烟性能和好的阻燃性能。

WO 2004/080896 A1

一种硼酸根插层水滑石及其制备方法和将其用作阻燃剂

技术领域

本发明涉及一种硼酸根插层水滑石及其制备方法和用途。

技术背景

水滑石（Layered Double Hydroxides, 简写为 LDHs）具有可插层组装的性能，利用此性能可将一些功能性物种插入到水滑石层间，制备具有特殊功能的超分子插层结构材料。

杨幼明，石西昌，赵瑞荣，华工冶金，1995，16（4）：358-361，用硼酸锌作为协同阻燃体系中阻燃添加剂，在阻燃过程中其主要表现为：（1）硼酸锌吸热脱去结晶水，同时结晶水吸热蒸发及稀释空气中的可燃成分和氧气；（2）硼酸锌受热熔化形成玻璃体覆盖层，封闭燃物表面起隔离作用；（3）改变某些可燃物的热分解途径，抑制可燃性气体生成。硼和许多硼的氧化物对含碳氧化反应有抑制作用，是良好的阻燃剂。

本发明人在专利申请 02100800 中，研究了一种超细高抑烟型无机阻燃剂及其制备方法，该阻燃剂的结构为 $[Mg^{2+}_{1-X}Al^{3+}_{X}(OH)_2](CO_3)^{2-}_{X/2}mH_2O$，其为层状结构,层板为 Mg^{2+}和 Al^{3+}的氢氧化物，该阻燃剂是以热分解过程脱 H_20 及释放 CO_2 吸热降温、稀释、隔离可燃性气体的方式在聚合物基材中发挥阻燃作用的，分解后的产物为碱性多孔性物质，比表面大，能吸附有害气体特别是酸性气体，所以具有良好的阻燃性，但抑烟性能相对差一些。

Jenn-Tsuen LIN, Shi-Jane Tsai,and Soofin Cheng, Journal of the Chinese Chemical Society,1999,46:779-787，采用层间阴离子为硝酸根的水滑石作为交换前体，在碱性介质中，把四硼酸根插层进入到层间，制备一种催化剂。但未提及把硼酸根插层水滑石应用于阻燃剂方面。

发明内容

本发明的目的是利用 LDHs 的可插层性，将硼酸根插入到 LDHs 层间，制备硼酸根插层水滑石，该插层水滑石抑烟性能有大幅度提高。

本发明通过将层间阴离子为 CO_3^{2-}的镁铝水滑石（Mg-Al-CO_3-LDHs）与硼酸的聚合阴离子反应，使硼酸根离子部分或全部取代水滑石层间的 CO_3^{2-}离子，生成层间阴离子为硼酸根和 CO_3^{2-}的插层水滑石，其中硼酸根占阴离子总量的 40-100wt%，硼酸根可以是三硼酸根、四硼酸根单独或混合形式存在于水滑石层间。

该插层水滑石的制备步骤如下:

A. 用已知的水滑石制备方法制备 Mg-Al-CO_3-LDHs ，其结构式为: $[Mg^{2+}_{1-X}Al^{3+}_X(OH)_2](CO_3)^{2-}_{X/2}mH_2O$，其中 0.2<(X/1-X)<0.5，m=1-3X/2，M^{2+}/M^{3+}摩尔比=1.0-4.5;

B. 将上述 Mg-Al-CO_3-LDHs 按 20-30g/l 的量加入到盛有去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，配制成水滑石悬浮液备用;

C. 配制浓度为 1.2-1.8M 的 H_3BO_3 水溶液加入到带冷凝和搅拌的反应器中，以水滑石悬浮液与 H_3BO_3 水溶液的体积比为 1: 15-20 的比例，边搅拌，边滴加由步骤 B 得到的悬浮液，直到加完定量，再用上述 H_3BO_3 水溶液调节体系的 pH=4.5-3.0，冷凝回流约 2-6h，过滤、洗涤至 pH〈8，在 60-100℃干燥 12-24h，得到层间阴离子为硼酸根和 CO_3^{2-}的插层水滑石。通过控制反应体系的 PH 值可控制硼酸根插入层间的量，可分别得到了硼酸根占层间阴离子总量的 40-100wt%的系列插层水滑石。

将该水滑石与 PE、PVC、EVA、PP 和多种橡胶材料复合，进行阻燃性、抑烟性测试发现，其阻燃性能与专利申请 02100800 中 LDHs 阻燃剂的相当，但其抑烟性能比 LDHs 有大幅度提高。即该硼酸根插层水滑石是一种高抑烟阻燃剂。

表 1 给出了不同的阻燃剂与 PE/EVA 的复合材料的阻燃、抑烟性能测

试结果，其中 PE 与 EVA 的质量比为 90：10。

表 1：阻燃剂阻燃、抑烟性能测试结果

阻燃剂种类 添加量/100 份	无阻燃剂 0	LDHs 70 份	50%硼酸根插层 LDHs 70 份	100%硼酸根插层 LDHs 70 份
极限氧指数* LOI/%	17.1	23.7	24.3	22.0
最大烟密度**		252.8	46.7	67.2

注：极限氧指数* 按 GB/T2406-93 测定；

最大烟密度**按 ASTME662-95 测定。

从表 1 中数据可以看出，在相同添加量下，以硼酸根插层 LDHs 为阻燃剂的复合材料，其极限氧指数比空白样有较大提高，与以 LDHs 为阻燃剂的复合料相当；但以硼酸根插层 LDHs 为阻燃剂的复合材料的最大烟密度指数比以 LDHs 为阻燃剂的复合料有显著下降。说明硼酸根插层 LDHs 阻燃剂的抑烟性能比 LDHs 阻燃剂有大幅度提高。

具体实施方案

实施例 1

步骤 A：将 61.5g(0.24mol)的固体 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 45.0g(0.12mol)的固体 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 225ml 的 H_2O 中；另将 25.3g(0.24mol)的固体 Na_2CO_3 和 23.0g(0.58mol)NaOH 溶于 225ml 的水中，室温下迅速将碱溶液和盐溶液于旋转液膜反应器中成核，将得到的浆液 100℃晶化 6 小时，离心分离，将得到的样品洗涤至 pH〈8，70℃干燥 24 小时，得到的 Mg^{2+}/Al^{3+}=2：1。

步骤 B：1.0g LDHs 加入到盛有 40ml 去离子水的溶液中，室温下磁力搅拌，备用。

步骤 C：配制浓度为 1.5M 的 H_3BO_3 水溶液加入到带冷凝和搅拌的反应器中，一边搅拌，一边滴加步骤 B 得到的溶液，加完为止，再用 H_3BO_3 水溶液调体系的 pH=4.5,冷凝回流 6h，过滤、洗涤至 pH〈8，在 100℃干燥 12h，插层组装得到硼酸插层结构 LDHs 材料。

由 X 射线衍射图可知，制备得到的硼酸根插层结构 LDHs 材料其特征衍射峰向小角度移动，在 2θ=10° 处出现层间距为 d_{003}=0.88nm 的特征衍射，但是步骤 A 制备的样品 LDHs 的 CO_3^{2-}特征峰仍有少量存在。IR 谱图显示，制备得到的硼酸插层结构 LDHs 材料其 1370cm^{-1} 处 CO_3^{2-}峰消失，代之分别在 1105cm^{-1} 处出现的谱带是由于 γ_4BO_4 伸缩振动在 1021 cm^{-1} 处出现了 B-OH 平面内弯曲振动峰，在 1380 cm^{-1} 处出现的谱带是 γ_3BO_3 的伸缩振动及 CO_3^{2-}的振动峰，说明该材料的层间阴离子为硼酸根和碳酸根。又经 ICP 测定其硼酸根含量约占阴离子含量的 50%，称作 50%硼酸根插层 LDHs。

将该水滑石按每 100 重量份 PE/EVA 料加入 70 重量份阻燃剂的比例与 PE/EVA 进行复合，测定该复合料的极限氧指数 24.3 和最大烟密度 46.7，结果见表 1。

实施例 2

超分子结构硼系半插层 LDHs 有效地发挥了纳米 LDHs 与无机膨系阻燃剂的协同效应，在保持纳米 LDHs 较好的阻燃性能的同时，有效地提高了抑烟性。所以这种阻燃剂较好的克服了 LDHs 和硼系阻燃剂共存的缺陷。

步骤 A: 按实施例 1 中步骤 A、B 方法得到分散好的 LDHs 前体。

步骤 B: 配制饱和浓度 1.6 的 H_3BO_3 水溶液加入到带冷凝和搅拌的反应器中，一边搅拌，一边滴加步骤 A 得到的溶液，加完为止，再用饱和浓度的 H_3BO_3 水溶液调体系的 pH=3.2，冷凝回流约 2h，过滤、洗涤至 pH＜8，在 70℃干燥 24h，插层组装得到硼酸完全插层结构 LDHs 材料。

由 X 射线衍射图可知，制备得到的硼酸插层结构 LDHs 材料其特征衍射峰向小角度移动，在 2θ=8.1° 处出现层间距为 d_{003}=1.08nm (大于步骤 A 制备的样品 d_{003}=0.76nm) 的特征衍射峰；IR 谱图显示，制备得到的硼酸插层结构 LDHs 材料其 1370cm^{-1} 处 CO_3^{2-}峰消失，代之分别在 1105cm^{-1} 处出现的谱带是由于 γ_4BO_4 伸缩振动在 1021cm^{-1} 处出现了 B-OH 平面内弯曲振

动峰，在 1380cm^{-1} 处出现的谱带是 γ_3BO_3 的伸缩振动，证明该 LDHs 的层间阴离子为全部是硼酸根的 Mg-Al 型水滑石层柱材料。

将该水滑石按每 100 重量份 PE/EVA 料加入 70 重量份阻燃剂的比例与 PE/EVA 进行复合，测定该复合料的极限氧指数为 22.0 和最大烟密度为 67.2，结果见表 1。

权 利 要 求

1. 一种硼酸根插层水滑石，其特征是在阴离子为 CO_3^{2-}的镁铝水滑石层间，硼酸根离子部分或全部取代了水滑石层间的 CO_3^{2-}离子，构成硼酸根占阴离子总量的 40-100wt%的层柱结构水滑石。

2. 根据权利要求 1 所述的硼酸根插层水滑石，其特征是硼酸根是以三硼酸根、四硼酸根形式单独或混合存在于水滑石层间。

3. 一种硼酸根插层水滑石的制备方法，步骤如下:

A. 用已知的水滑石制备方法制备 Mg-Al-CO_3-LDHs ，其结构式为: $[Mg^{2+}_{1-X}Al^{3+}_X(OH)_2](CO_3)^{2-}_{X/2}\,mH_2O$，其中 $0.2<(X/1-X)<0.5$，$m=1-3X/2$，M^{2+}/M^{3+}摩尔比=1.0-4.5;

B. 将上述 Mg-Al-CO_3-LDHs 按 20-30g/1 的量加入到盛有去离子水的容器中，室温下磁力搅拌，配制成水滑石悬浮液备用;

C. 配制浓度为 1.2-1.8M 的 H_3BO_3 水溶液加入到带冷凝和搅拌的反应器中，以水滑石悬浮液与 H_3BO_3 水溶液的体积比为 1: 15-20 的比例，边搅拌，边滴加由步骤 B 得到的悬浮液，直到加完定量，再用上述 H_3BO_3 水溶液调节体系的 pH=4.5-3.0，冷凝回流约 2-6h，过滤、洗涤至 pH<8，在 60-100℃干燥 12-24h，得到层间阴离子为硼酸根和 CO_3^{2-}的插层水滑石。

4. 根据权利要求 3 所述的硼酸根插层水滑石的制备方法，其特征是步骤 C 中在用 H_3BO_3 水溶液调节体系的 PH 值时，通过控制体系的 PH 值可以控制硼酸根插入层间的量。

5. 一种如权利要求 1 所述的硼酸根插层水滑石的用途，该水滑石可作阻燃剂应用于多种高分子聚合材料。

6. 根据权利要求 5 所述的硼酸根插层水滑石的用途，其作为阻燃剂用时具有很好的抑烟性能和较好的阻燃性能。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN03/00619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC[7]: C01B 35/10, C09K 21/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC[7]: C01B 35/10, C01B 35/12, C01B 35/08, C09K 21/02, C09K 21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN A 1289307 (KYOX) Mar. 28, 2001 (28. 03. 01) See Claims 1-12 and Example 12	1-2
A	US A 5730951 (ALUM) Mar. 24, 1998 (24. 03. 98) See the whole document	1-6
A	CN A 1171979 (RHWL) Feb. 4 1998 (04. 02. 98), See the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
Dec. 12, 2003	22 · JAN 2004 (22 · 01 · 2004)
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Zhang Mai hong Telephone No. 62084746

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00619

CN 1289307A	28-03-2001	EP 1052223 A	15-11-2000
		US 6418661 A	16-07-2002
		WO 0032515 A	08-06-2000
		AU 200014113 A	19-06-2000
		JP 2001002408 A	09-01-2001
		CZ 200002791 A	14-03-2001
		HU 200100823 A	28-06-2001
		SK 200001150 A	08-10-2001
		KR 2001034281 A	25-04-2001
CN 1171979A	04-02-1998	WO 9623727A1	08-08-1996
		DE 19503522A1	08-08-1996
		EP 0807086A1	19-11-1997
		JP 10513145T	15-12-1998
		EP 0807086B1	22-09-1999
		DE 9603155G G	28-10-1999
		ES 2139331T T3	01-02-2000
		US 2001001653 A1	24-05-2001
		US 6514473 B2	04-02-2003
		US 6517795 B1	11-02-2003

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN03/00619

A. 主题的分类

IPC[7]：C01B 35/10, C09K 21/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC[7]：C01B 35/10，C01B 35/12, C01B 35/08, C09K 21/02, C09K 21/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和，如果实际可行的，使用的检索词)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求编号
X	CN A 1289307 (KYOX 公司) 28. 3 月 2001（28. 03. 01）参见权利要求 1-12 和实施例 12	1-2
A	US A 5730951 (ALUM 公司) 24. 3 月 1998（24. 03. 98） 参见全文	1-6
A	CN A 1171979 (RHWL 公司) 04. 2 月 1998 (04. 02. 98) 参见全文	1-6

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型：

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件，为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件，它与申请不相抵触，但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件，仅仅考虑该文件，权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
12.12.03	22 · 1月 2004 (22 · 01 · 2004)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号： 86-10-62019451	受权官员 张麦红 电话号码：86-10-62084746

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00619

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN 1289307A	28-03-2001	EP 1052223 A	15-11-2000
		US 6418661 A	16-07-2002
		WO 0032515 A	08-06-2000
		AU 200014113 A	19-06-2000
		JP 2001002408 A	09-01-2001
		CZ 200002791 A	14-03-2001
		HU 200100823 A	28-06-2001
		SK 200001150 A	08-10-2001
		KR 2001034281 A	25-04-2001
CN 1171979A	04-02-1998	WO 9623727A1	08-08-1996
		DE 19503522A1	08-08-1996
		EP 0807086A1	19-11-1997
		JP 10513145T	15-12-1998
		EP 0807086B1	22-09-1999
		DE 9603155G G	28-10-1999
		ES 2139331T T3	01-02-2000
		US 2001001653 A1	24-05-2001
		US 6514473 B2	04-02-2003
		US 6517795 B1	11-02-2003