



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802075 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880107547.4

C08L 67/02 (2006.01)

(22) 申请日 2008.08.05

(30) 优先权数据

11/834,248 2007.08.06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/072172 2008.08.05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/020944 EN 2009.02.12

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·C·张 J·V·库里安 Y·梁

J·P·麦基翁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 5/3492 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

阻燃剂聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物

(57) 摘要

本发明通过包含氰尿酸三聚氰胺阻燃添加剂,提供了改善的阻燃剂聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。

1. 基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,所述组合物包含:(a) 约 75 至约 99.9 重量%的树脂组分(按所述总组合物重量计),所述树脂组分包含至少约 70 重量%的聚对苯二甲酸丙二醇酯(按所述树脂组分的重量计),和(b) 约 0.1 至约 25 重量%的添加剂包(按所述总组合物重量计),其中所述添加剂包包含约 0.1 至约 15 重量%的氰尿酸三聚氰胺阻燃添加剂(按所述总组合物重量计)。

2. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述氰尿酸三聚氰胺为未卤化的氰尿酸三聚氰胺。

3. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述氰尿酸三聚氰胺为具有小于约 10 微米的平均粒度的颗粒状。

4. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述添加剂包包含约 0.5 至约 10 重量%的氰尿酸三聚氰胺(按所述总组合物重量计)。

5. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述添加剂包包含约 2 至约 6 重量%的氰尿酸三聚氰胺(按所述总组合物重量计)。

6. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯是由对苯二甲酸或酸等同物与 1,3-丙二醇的缩聚反应制得的类型。

7. 权利要求 6 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述 1,3-丙烷为生物衍生的 1,3-丙二醇。

8. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述聚对苯二甲酸丙二醇酯为聚苯二甲酸丙二醇酯均聚物。

9. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述树脂组分包含另一种聚合物。

10. 权利要求 9 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述树脂组分包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。

11. 权利要求 9 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述树脂组分包含聚对苯二甲酸丁二醇酯。

12. 权利要求 9 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述树脂组分包含尼龙。

13. 权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物,其中所述添加剂包包含 TiO_2 。

14. 用于制备权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供氰尿酸三聚氰胺和聚对苯二甲酸丙二醇酯;

b) 使聚对苯二甲酸丙二醇酯与氰尿酸三聚氰胺混合以形成混合物;以及

c) 搅拌下加热和共混所述混合物以形成所述组合物。

15. 权利要求 14 的方法,其中步骤(c)在约 180°C 至约 270°C 下进行。

16. 由权利要求 1 的基于聚对苯二甲酸丙二醇酯的组合物制得的制品。

17. 权利要求 16 的制品,所述制品为纤维形式。

阻燃剂聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请涉及 2007 年 8 月 6 日提交的题目为“FLAME RETARDANT POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION”的共同持有的美国专利申请序列号 11/834,232(内部参考 CL3587);2007 年 8 月 6 日提交的题目为“FLAME RETARDANT POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION”的共同持有的美国专利申请序列号 11/834,260(内部参考 CL3880);2007 年 8 月 6 日提交的题目为“FLAME RETARDANT POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION”的共同持有的美国专利申请序列号 11/834,279(内部参考 CL3881);以及 2007 年 8 月 6 日提交的题目为“FLAME RETARDANT POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION”的共同持有的美国专利申请序列号 11/834,289(内部参考 CL3942)。

发明领域

[0003] 本发明涉及阻燃剂聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物,所述组合物包含某些基于氮的化合物(氰尿酸三聚氰胺)作为阻燃添加剂。

[0004] 发明背景

[0005] 聚对苯二甲酸丙二醇酯(“PTT”)一般通过 1,3-丙二醇与对苯二甲酸或对苯二甲酸酯的缩聚反应制得。当与聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”,用乙二醇而不是 1,3-丙二醇制得)或聚对苯二甲酸丁二醇酯(“PBT”,用 1,4-丁二醇而不是 1,3-丙二醇制得)进行比较时,PTT 树脂在机械特性、耐候性、耐热老化性和抗水解性方面更优异。

[0006] 发现 PTT、PET 和 PBT 可用于许多需要一定程度阻燃性的应用领域中(诸如地毯、家具、机动车部件和电气部件)。已知,在某些环境下,PTT 自身具有不充分的阻燃性,目前这在许多这些应用领域中受到限制。

[0007] 已进行了若干尝试以通过加入各种阻燃添加剂来改善 PTT 组合物的阻燃性。例如,含卤素型阻燃剂的 PTT 组合物已被广泛地研究。例如,GB1473369 公开了一种树脂组合物,所述树脂组合物包含对苯二甲酸丙二醇酯或 PBT、十溴二苯醚、三氧化铋和石棉。US4131594 公开了一种树脂组合物,所述树脂组合物包含 PTT 和卤素型接枝共聚物阻燃剂(诸如十溴二苯醚或四溴双酚 A 的聚碳酸酯低聚物)、氧化铋和玻璃纤维。

[0008] 已进行了若干尝试来制备不含卤素的阻燃聚酯制剂。通过使用基于含 P 和含 N 化合物的不含卤素的阻燃剂来制备聚酯阻燃剂的方法是熟知的。例如,JP-A-06/157880 描述了包含氰尿酸三聚氰胺和芳族磷酸酯的填充型聚对苯二甲酸亚烷基酯。JP-B-3115195 描述了含 N-杂环化合物和多官能团化合物以及任选的基于 P 的阻燃剂的聚酯。US4203888 提出了含有机二磷酸的聚酯。然而,所述组合物未表现出良好的热稳定性,尤其是长时间加热老化时。

[0009] EP-A-0955338、EP-A-0955333 和 JP-A-07/310284 提出了 PBT 树脂组合物,所述 PBT 树脂组合物包含氰尿酸三聚氰胺、多磷酸铵或多磷酸三聚氰胺、磷酸酯和玻璃纤维。然而,这些组合物在模制时具有较大的翘曲变形和较差的外观,因此不足以满足市场的要求。

[0010] US2002/0120076A1 描述了具有改善的流动性和机械特性组合特性的聚酯模塑组合物。所述模塑组合物包含 80 至 99.9 重量份的热塑性聚酯和 0.1 至 20 重量份的聚胺-聚酰胺接枝共聚物,其中聚酯和接枝共聚物的总重量份为 100。使用下列单体来制备聚胺-聚酰胺接枝共聚物:(a) 按所述接枝共聚物计 0.5 至 25 重量%,优选 1 至 20 重量%,尤其优选 1.5 至 16 重量%的支化聚胺,所述聚胺具有至少 4 个氮原子,优选至少 8 个氮原子,尤其优选至少 11 个氮原子,并且具有至少 146g/mol,优选至少 500g/mol,尤其优选至少 800g/mol 的数均分子量 M_n ,和 (b) 聚酰胺形成单体,该单体选自内酰胺、 Ω -氨基酸,和/或选自二胺和二元羧酸的等摩尔组合。

[0011] 仍需要提供具有改善的阻燃特性的 PTT 组合物。

[0012] 发明概述

[0013] 根据本发明,已发现氰尿酸三聚氰胺可与 PTT 共混以有效地改善此类 PTT 的阻燃特性。

[0014] 因此,本发明提供了基于 PTT 的组合物,所述组合物包含:(a) 约 75 至约 99.9 重量%的树脂组分(按总组合物重量计),所述树脂组分包含至少约 70 重量%的 PTT(按所述树脂组分重量计),和 (b) 约 0.1 至约 25 重量%的添加剂包(按总组合物重量计),其中所述添加剂包包含约 0.1 至约 15 重量%的氰尿酸三聚氰胺作为阻燃添加剂(按总组合物重量计)。

[0015] PTT 是由对苯二甲酸或酸等同物与 1,3-丙二醇的缩聚反应制得的类型,1,3-丙二醇优选是由可再生资源通过生化途径制得的类型(“生物衍生的”1,3-丙二醇)。

[0016] 所述反应还涉及制备 PTT 组合物的方法,所述 PTT 组合物具有改善的阻燃性,所述方法包括以下步骤:

[0017] a) 提供氰尿酸三聚氰胺和 PTT;

[0018] b) 使 PTT 与氰尿酸三聚氰胺混合以形成混合物;以及

[0019] c) 搅拌下加热和共混所述混合物以形成组合物。

[0020] 本发明的另一个方面涉及包含 PTT 组合物的制品(诸如纤维、薄膜和模制品),此类制品具有改善的阻燃剂特性。

[0021] 所述 PTT 组合物优选包含按所述总组合物重量计约 0.5 至约 10 重量%,更优选约 2 至约 6 重量%的氰尿酸三聚氰胺。

[0022] 优选实施方案详述

[0023] 除非另行指出,本文所提及的所有公布、专利申请、专利和其它参考文献均全文以引用方式明确地并入本文以适于所有目的,如同被完全描述一样。

[0024] 除非另行定义,本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。

[0025] 商标以大写体表示,除非特别指出。

[0026] 除非另行指出,所有百分比、份数、比率等均按重量计。

[0027] 当数量、浓度或其他数值或参数以范围、优选范围或一系列优选上限数值和优选下限数值给出时,其应被理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围,而无论所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包含其端点,以及位于该范围内的所有整数和分数,

除非另行指出。当定义一个范围时,不旨在将本发明的范围限定于所列举的具体数值。

[0028] 当术语“约”用于描述值或范围的端点时,公开内容应被理解为包括具体的值或所涉及的端点。

[0029] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“涵盖”、“具有”、“含有”或其任何其他变型旨在包括非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的特别说明,“或”是指包含性的“或”而不是专用的“或”。例如,通过以下任何一个满足条件 A 或 B :A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0030] “一个”或“一种”被用于描述本发明的要素或组分。这仅仅是为了方便并且给出本发明的一般含义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0031] 本文的材料、方法和实施例仅仅是例证性的,而并非旨在进行限制,除非具体指明。尽管与本文所述方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实践或测试,但是本文描述了合适的方法和材料。

[0032] 树脂组分

[0033] 如上文所述,所述树脂组分(和整个组合物)包含大量的 PTT。

[0034] 适用于本发明的 PTT 是本领域熟知的,并且可方便地通过 1,3- 丙二醇与对苯二甲酸或对苯二甲酸等同物的缩聚反应来制备。

[0035] “对苯二甲酸等同物”是指在与聚合的乙二醇和二醇反应方面表现基本上与对苯二甲酸相同的化合物,如相关领域的普通技术人员所通常认识到的那样。就本发明目的而言,对苯二甲酸等同物包括例如酯(诸如对苯二甲酸二甲酯)和形成酯的衍生物诸如酰卤(例如酰氯)和酸酐。

[0036] 优选对苯二甲酸和对苯二甲酸酯,更优选二甲酯。制备 PTT 的方法论述于例如 US6277947、US6326456、US6657044、US6353062、US6538076、US2003/0220465A1 和共同持有的美国专利申请 11/638919(提交于 2006 年 12 月 14 日,题目为“Continuous Process for Producing Poly(trimethylene Terephthalate)”)。

[0037] 用于制备 PTT 的 1,3- 丙二醇优选通过生化途径从可再生来源(“生物衍生的”1,3- 丙二醇)获得。

[0038] 尤其优选的 1,3- 丙二醇来源经由使用可再生生物来源的发酵方法获得。作为来自可再生来源的原料的例证性实例,已经描述了利用由生物且可再生资源(例如玉米原料)产生的原料以得到 1,3- 丙二醇(PDO)的生化途径。例如,能够将甘油转化为 1,3- 丙二醇的细菌菌株存在于菌种克雷伯氏菌、柠檬酸细菌、梭菌和乳酸杆菌中。所述技术公开于几个专利公布中,包括前面并入的 US5633362、US5686276 和 US5821092。US5821092 特别公开了一种使用重组生物体来由甘油生物制备 1,3- 丙二醇的方法。该方法引入了用对 1,2- 丙二醇特异的异源 pdu 二醇脱水酶基因转化的大肠杆菌。转化过的大肠杆菌在甘油的存在下生长,甘油作为碳源,并且从生长培养基中分离 1,3- 丙二醇。由于细菌和酵母都能够将葡萄糖(如玉米糖)或其他碳水化合物转化为甘油,因此公开于这些公布中的方法提供了快速、廉价且环保的 1,3- 丙二醇单体来源。

[0039] 生物衍生的 1,3- 丙二醇,例如通过上文所述和参考的方法制备的那种,包含由植物所吸收的来自大气二氧化碳的碳,该植物构成了制备 1,3- 丙二醇的原料。这样,优选用于本发明上下文的生物衍生的 1,3- 丙二醇仅含有可再生的碳,而不含有化石燃料基或石油基的碳。因此,基于利用生物衍生的 1,3- 丙二醇的聚对苯二甲酸丙二醇酯对环境具有较小的影响,这是因为所使用的 1,3- 丙二醇没有耗减化石燃料,并且降解后释放碳回到大气中以被植物再次利用。因此,本发明的组合物可表征为更加天然,并且对环境的影响比包含石油基二醇的类似组合物更小。

[0040] 可通过双碳同位素指纹分析,对生物衍生的 1,3- 丙二醇和基于其的聚对苯二甲酸丙二醇酯与由石化来源或由化石燃料碳制备的类似化合物加以区分。该方法可用于区别化学上相同的物质,并且按生物圈(植物)组成的生长来源(可能是年)来分配碳材料。同位素 ^{14}C 和 ^{13}C 为该问题提供了补充信息。其核半衰期为 5730 年的放射性碳年代测定同位素 (^{14}C) 能够明确地在化石(“死的”)和生物圈(“活的”)原料之间分配样本碳 (Currie, L. A. “Source Apportionment of Atmospheric Particles,” Characterization of Environmental Particles, J. Buffle 和 H. P. van Leeuwen, IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc), 1992 年,第 1 版第 I 卷,第 3 至 74 页)。放射性碳年代测定法的基本假设是大气中 ^{14}C 浓度的恒定不变使得活的生物体中 ^{14}C 恒定不变。当处理分离的样本时,样本的年代可以通过如下关系近似地推导出:

$$[0041] \quad t = (-5730/0.693) \ln(A/A_0)$$

[0042] 其中 t = 年代, 5730 年是放射性碳的半衰期,而 A 和 A_0 分别是样品和现代标准品的具体 ^{14}C 活性 (Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. ”Am J., 56, 460, (1992))。然而,由于从 1950 年开始的大气核试验和 1850 年开始的化石燃料燃烧的原因, ^{14}C 获得了第二个地球化学时间特征。在 20 世纪 60 年代中期,在大气 CO_2 中,并且因此在活的生物圈中,其浓度接近核试验峰值的两倍。自此以来它已在逐渐地恢复至稳态的宇宙成因(大气)基线同位素比例 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$), 该比例为大约 1.2×10^{-12} , 具有近 7 至 10 年的延长“半衰期”。(后一种半衰期不能按字面意思理解;相反,人们必须使用详细的大气核输入/衰变函数来追踪大气和生物圈中 ^{14}C 在核年代开始之后的变化。)正是后一种生物圈 ^{14}C 的时间特征让人们看到了对近代生物圈碳进行年代测定的希望。 ^{14}C 可通过加速器质谱 (AMS) 来测量,结果以“现代碳的份数” (f_M) 为单位给出。 f_M 由美国国家标准技术研究院 (NIST) 标准参考材料 (SRM) 4990B 和 4990C (分别称为草酸标准 H0xI 和 H0xII) 定义。基本定义涉及 0.95 乘以 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率 H0xI (参考 AD 1950)。这大致相当于衰变校正过的工业革命前的木材。对于当前的活生物圈(植物材料), $f_M \approx 1.1$ 。

[0043] 稳定的碳同位素比率 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 提供了来源辨别和分配的补充途径。在给定的生物来源材料中, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率是在二氧化碳固定时大气二氧化碳中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比率,并且还反映了精确的代谢途径。还发生了区域变化。石油、 C_3 植物(阔叶)、 C_4 植物(草本)、以及海相碳酸盐均在 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和相应的 $\delta^{13}\text{C}$ 值上显示出显著差异。此外,由于代谢途径的原因, C_3 和 C_4 植物的脂类物质的分解与衍生自相同植物碳水化合物组分材料不同。在测量的精密度内,由于同位素分馏效应 ^{13}C 显示出很大的变化,对于本发明来说最显著的是光合作用机制。植物中碳同位素比率差异的主要原因与植物中光合作用碳代谢途径的差异密切相关,尤其是在初级羧化反应期间所发生的反应,即大气 CO_2 的最初固定。植物分为两大类,即那

些采用“C₃”光合循环（也称为 Calvin-Benson 循环）的植物和那些采用“C₄”光合循环（也称为 Hatch-Slack 循环）的植物。如硬木和针叶的 C₃ 型植物主要在温带气候区。在 C₃ 型植物中，初级 CO₂ 固定或羧化反应涉及酶核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶，并且第一个稳定的产物是 3-碳化合物。另一方面，C₄ 型植物包括如热带牧草、玉米和甘蔗之类的植物。在 C₄ 型植物中，涉及另一种酶，磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶的额外的羧化反应是初级羧化反应。第一个稳定的碳化合物是 4-碳酸，其随后被脱羧。由此释放的 CO₂ 由 C₃ 循环再次固定。

[0044] C₄ 和 C₃ 型植物均表现出 ¹³C/¹²C 同位素比率范围，但是典型的值为大约 -10 至 -14 每千 (C₄) 和 -21 至 -26 每千 (C₃) (Weber 等人, J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997))。煤和石油一般落在后一个范围里。¹³C 测量度最初是以拟箭石化石 (pee dee belemnite, PDB) 石灰岩为零来定义，其中数值以与此材料的偏差的千分数给出。“δ¹³C”值是千分数（千分之几），缩写为‰，计算如下：

[0045]

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样本}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准物}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准物}}} \times 1000\text{‰}$$

[0046] 由于 PDB 基准材料 (RM) 逐渐耗尽，IAEA、USGS、NIST 和其他选择的国际同位素实验室合作开发出了一系列可供选择的 RM。与 PDB 的偏差千分数用 δ¹³C 表示。通过高精度的稳定比率质谱 (IRMS) 在质量为 44、45 和 46 的分子离子上对 CO₂ 进行测量。

[0047] 因此，生物衍生的 1,3-丙二醇和包括生物衍生的 1,3-丙二醇的组合物可以根据 ¹⁴C(f_M) 和显示新物质组成的双碳同位素指纹分析而与石化衍生的相似物质完全区别开。区分这些产物的能力有利于跟踪商业应用中的这些材料。例如，可以将包含“新”和“旧”两种碳同位素特征图的产物与仅由“旧”材料制成的产物区别开。因此，可以在商业上根据其独特的特征图来跟踪目前的材料，并且用于限定竞争、确定储存寿命，尤其是用于评估对环境的影响。

[0048] 根据气相色谱分析确定，在制备 PTT 中用作反应物或用作反应物组分的 1,3-丙二醇优选具有按重量计大于约 99%，并且更优选大于约 99.9% 的纯度。尤其优选的是 US7038092、US7098368、US7084311 和 US20050069997A1 中所公开的纯化的 1,3-丙二醇。

[0049] 纯化的 1,3-丙二醇优选地具有下列特性：

[0050] (1) 220nm 处的紫外线吸收小于约 0.200，250nm 处小于约 0.075，并且在 275nm 处小于约 0.075；和 / 或

[0051] (2) 组合物具有的 CIELAB “b*” 色值小于约 0.15 (ASTM D6290)，并且在 270nm 处的吸收小于约 0.075；和 / 或

[0052] (3) 过氧化物组合物小于约 10ppm；和 / 或

[0053] (4) 采用气相色谱测量，总有机杂质（除 1,3-丙二醇之外的有机化合物）的浓度小于约 400ppm，更优选小于约 300ppm，还更优选小于约 150ppm。

[0054] 可用于本发明的 PTT 可以是 PTT 均聚物（大体上衍生自 1,3-丙二醇和对苯二甲酸和 / 或等同物）和共聚物自身或其共混物。可用于本发明的 PTT 优选包含约 70 摩尔% 或更高的重复单元，所述重复单元衍生自 1,3-丙二醇和对苯二甲酸（和 / 或其等同物，诸如对苯二甲酸二甲酯）。

[0055] 所述 PTT 可包含最多 30 摩尔% 的由其它二醇或二酸制得的重复单元。其它二酸

包括例如间苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸,以及它们的衍生物,诸如这些二元羧酸的二甲酯、二乙酯或二丙酯。其它二醇包括乙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、二甘醇、三甘醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-、1,3-和1,4-环己二甲醇,以及由二醇或多元醇与烯化氧的反应产物制得的长链二醇和多元醇。

[0056] 可用于本发明的 PTT 聚合物还可包含功能性单体,例如包含最多约 5 摩尔%的可用于赋予阳离子可染性的磺酸盐化合物。优选的磺酸盐化合物的具体实例包括间苯二甲酸-5-磺酸锂、间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸钾、2,6-萘二甲酸-4-磺酸钠、3,5-二羧基苯磺酸四甲基磷、3,5-二羧基苯磺酸四丁基磷、3,5-二羧基苯磺酸三丁基甲基磷、2,6-二羧基萘-4-磺酸四丁基磷、2,6-二羧基萘-4-磺酸四甲基磷、3,5-二羧基苯磺酸铵、及其酯衍生物,诸如甲酯、二甲酯等。

[0057] 所述 PTT 更优选包含至少约 80 摩尔%,或至少约 90 摩尔%,或至少约 95 摩尔%,或至少约 99 摩尔%的衍生自 1,3-丙二醇和对苯二甲酸(或等同物)的重复单元。最优选的聚合物是聚对苯二甲酸丙二醇酯均聚物(大体上仅是 1,3-丙二醇与对苯二甲酸或等同物的聚合物)。

[0058] 所述树脂组分可包含与 PTT(诸如 PET、PBT)、尼龙(诸如尼龙-6 和/或尼龙-6,6)等共混的其它聚合物,并且优选包含按所述树脂组分的重量计至少约 70 重量%,或至少约 80 重量%,或至少约 90 重量%,或至少约 95 重量%,或至少约 99 重量%的 PTT。在一个优选的实施方案中,使用 PTT,而无此类其它聚合物。

[0059] 添加剂包

[0060] 本发明基于 PTT 的组合物可包含添加剂,诸如抗氧化剂、残余催化剂、去光剂(诸如 TiO_2 、硫化锌或氧化锌)、着色剂(诸如染料)、稳定剂、填料(诸如碳酸钙)、抗微生物剂、抗静电剂、光学增白剂、增量剂、加工助剂和其它功能性添加剂,下文称为“薄片添加剂”。当使用时, TiO_2 或类似化合物(诸如硫化锌和氧化锌)以通常用于制备 PTT 组合物的量用作颜料或去光剂,即制备纤维时的用量为最多约 5 重量%或更高(按总组合物重量计),而在其它最终用途中的用量更大。当用于纤维和薄膜聚合物中时, TiO_2 的用量优选为至少约 0.01 重量%,更优选至少约 0.02 重量%,并且优选最多约 5 重量%,更优选最多约 3 重量%,并且最优选最多约 2 重量%(按总组合物重量计)。

[0061] “颜料”参见本领域中通常称为颜料的那些物质。颜料是通常为干粉形式并向聚合物或制品(例如薄片或纤维)赋予颜色的物质。颜料可以是无机的或有机的,并且可以是天然的或合成的。一般来讲,颜料是惰性的(例如电中性并且不与聚合物反应),并且不溶或相对不溶于它们所加入的介质中。在本文情况下,所述介质为聚对苯二甲酸丙二醇酯组合物。在某些情况下,它们可以是可溶解的。

[0062] 用于本发明组合物中的阻燃添加剂是氰尿酸三聚氰胺,并且优选为未卤化的氰尿酸三聚氰胺。氰尿酸三聚氰胺是三聚氰胺与氰尿酸的反应产物,如 W02006/095337 中所公开的。适宜的氰尿酸三聚氰胺可从例如 ApexChemical Co. (FLAMEPROOF MC-M) 和 Akzo Nobel NV (FYROL MC) 商购获得。优选的氰尿酸三聚氰胺是颗粒状的,具有小于约 10 微米的粒度。

[0063] 一种或多种氰尿酸三聚氰胺的混合物,以及一种或多种氰尿酸三聚氰胺与一种或

多种其它阻燃添加剂的混合物,适用于本发明中。

[0064] 可通过本领域技术人员熟知的常规共混技术来制备本发明基于 PTT 的组合物,例如在聚合物挤出机中配混、熔融共混等等。

[0065] 优选将树脂组分和阻燃添加剂熔融共混。更具体地讲,将它们在足以形成熔融共混物的温度下搅拌加热,并且优选以连续的方式纺制成纤维或形成成型制品。所述成分可以多种不同的方式形成共混组合物。例如,它们可 (a) 同时加热和混合, (b) 在单独的设备中预混,然后加热,或者 (c) 加热,然后混合。可通过设计用于此目的的常规设备诸如挤出机、班伯里密炼机等来实施混合、加热和成形。所述温度应高于每种组分的熔点但低于最低分解温度,因此对于任何具有的 PTT 和阻燃添加剂的组合物,必须进行调节。所述温度通常在约 180°C 至约 270°C 的范围内。

[0066] 阻燃添加剂的用量按总组合物重量计优选为约 0.1 至约 15 重量%。所述量按总组合物重量计更优选为约 0.5 至约 10 重量%,并且还更优选约 2 至约 6 重量%。

[0067] 用途

[0068] 本发明基于 PTT 的组合物可用于纤维、织物、薄膜以及其它可用制品中以及制备此类组合物和制品的方法中,如许多前面引入的参考文献中所公开的。它们可用于例如制备连续和切割(例如短)纤维、纱线以及针织、织造和非织造纺织物。所述纤维可以是单组分纤维或多组分(例如双组分)纤维,并且可具有许多不同的形状和形式。它们可用于纺织物和地面材料中。

[0069] 本发明基于 PTT 的组合物尤其优选的最终用途是用于制备地毯纤维,如 US7013628 中所公开的。

实施例

[0070] 在下列实施例中,除非另外指明,所有份数、百分比等均按重量计。

[0071] 成分

[0072] 用于实施例中的 PTT 为 SORONA®“亚光”聚合物,得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware)。

[0073] 用于实施例中的氰尿酸三聚氰胺添加剂为 Flameproof MC-M,得自 Apex Chemical Co. (South Carolina)。

[0074] 表明易燃性改善的方法是 (1) 将阻燃添加剂混入到 PTT 中, (2) 浇铸改性的 PTT 薄膜,和 (3) 测试所述薄膜的易燃性,以确定阻燃添加剂对易燃性的改善度。

[0075] 阻燃添加剂配混

[0076] 在 120°C 的真空炉中,将 SORONA® 聚合物干燥 16 小时,并且还将阻燃添加剂在 80°C 的真空炉中干燥 16 小时。

[0077] 以 18 磅/小时的速率将干燥聚合物加入到 W&P 30A 双螺杆挤出机 (MJM #4, 30mm 螺杆) 的喉口,温度特征为 190°C (在第一区域处) 至 250°C (在螺杆尖端和单孔拉丝模头 (4.76mm 直径) 处)。以达到组合物中指定浓度所需的速率,例如以 2 磅/小时的速率,将干燥阻燃添加剂加入到所述挤出机的喉口以向聚合物中加入 10% 的载荷。在操作期间用干燥氮气吹扫所述挤出机的喉口以使聚合物降解最小化。在加入每种阻燃添加剂之前,用干燥聚合物将挤出体系吹扫大于 3 分钟。将得自 4.76mm 模头的未改性聚合物或配混聚合物

股条切成粒料以供进一步加工成薄膜。

[0078] 薄膜制备

[0079] 在用于制备薄膜之前,将所有样本在 120℃ 下干燥 16 小时。

[0080] 将未改性的SORONA®聚合物和配混的SORONA®聚合物样本加入到 W&P 28D 双螺杆挤出机 (MGW #3, 28mm 螺杆) 的喉口。在操作期间用干燥氮气吹扫所述挤出机的喉口以使降解最小化。区域温度范围为 200℃ (在第一区域处) 至 240℃ (在具有 100rpm 螺杆转速的螺杆尖端处)。将熔融聚合物递送至宽 254mmx 高 4mm 的薄膜冲模,以制得厚 4mm、宽 254mm 并且长最多约 18 米的薄膜。在用各种配混测试物制备薄膜之前,用未改性的SORONA®聚合物将挤出机体系吹扫至少 5 分钟。

[0081] 测试样本制备

[0082] 对于每种测试物,使用 51mmx152mm 的冲模,从 4mm 厚的薄膜上压切十个测试样本。从薄膜纵向(挤出)方向上切割五个样本,并且从横向(垂直于挤出)方向上切割五个样本。将测试薄膜样本在 105℃ 烘箱中干燥 30 分钟以上,然后在干燥器中冷却 15 分钟以上,然后测试。

[0083] 薄膜易燃性测试

[0084] 将如上所述获得的 51mmx152mmx4mm 薄膜样本固定在 45° 角。将长 19mm 的丁烷火焰施加在所述薄膜下端宽 51mm 的边缘处,直至发生着火。在火焰自己熄灭后,确定烧掉或消失的薄膜样本百分比,并且记为烧毁百分比。烧毁百分比结果越低,添加剂的阻燃性越好。

[0085] 比较实施例 A

[0086] 如上所述,制备不含阻燃添加剂的Sorona® PTT 薄膜,并且进行测试。在不含阻燃剂的情况下,所述聚合物膜被火焰完全烧毁,而不会自己熄灭;即 100% 烧毁。

[0087] 实施例 1

[0088] 比较实施例 A 和实施例 1 的测试结果示于表 II 中。如表所示,即使在 2% 的低添加剂含量下,阻燃添加剂仍改善了聚对苯二甲酸丙二醇酯的阻燃性。

[0089] 表 2

[0090]

实施例	阻燃性	<u>易燃性测试中的烧毁百分比 (%)</u>			
		10 重量% <u>阻燃剂</u>	5 重量% <u>阻燃剂</u>	2 重量% <u>阻燃剂</u>	0 重量% <u>阻燃剂</u>
比较实施例 A	无				100
1	Flameproof MC-M	9	40	58	