



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105793356 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201480064835.1

(22)申请日 2014.11.12

(30)优先权数据

2013-245902 2013.11.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/080700 2014.11.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/080005 EN 2015.06.04

(71)申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 松田胜宏 三浦俊成 小室武士

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

G08L 67/02(2006.01)

B29C 45/00(2006.01)

G08K 5/521(2006.01)

G03G 15/00(2006.01)

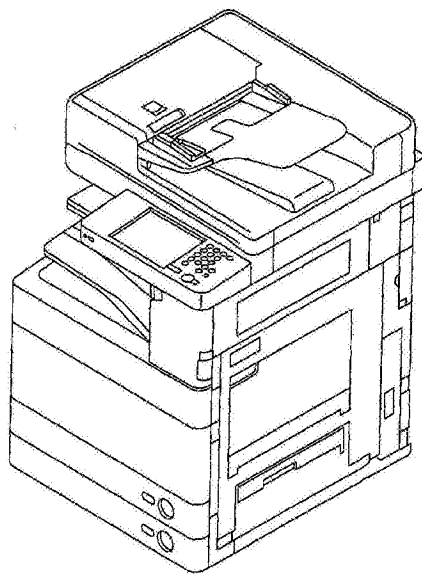
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

阻燃组合物

(57)摘要

本发明提供阻燃组合物,其包括从植物中提取的阻燃剂并且能够显示高阻燃性。该阻燃组合物包括由权利要求1中所示的式(1)表示的阻燃化合物和聚对苯二甲酸丁二醇酯。该阻燃化合物的含量为12重量%-15重量%,基于该阻燃化合物和该聚对苯二甲酸丁二醇酯的总重量。式(1)中, R_1 - R_3 表示取代基。

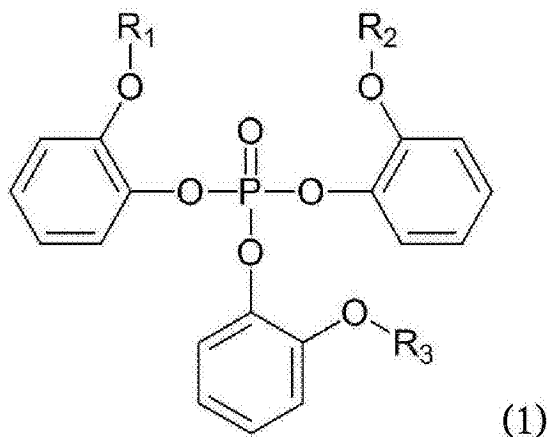


1.阻燃组合物,包括:

聚对苯二甲酸丁二醇酯,和

由式(1)表示的阻燃化合物:

[化学式1]



其中R₁-R₃各自独立地表示烷基,

其中该阻燃化合物的含量为12重量%-15重量%,基于该阻燃化合物和该聚对苯二甲酸丁二醇酯的总重量。

2.根据权利要求1的阻燃组合物,其中R₁-R₃各自独立地表示具有1-8个碳原子的烷基。

3.根据权利要求1的阻燃组合物,其中R₁-R₃各自独立地表示具有1-4个碳原子的烷基。

4.根据权利要求1的阻燃组合物,其中R₁-R₃表示甲基。

5.根据权利要求1-4的任一项的阻燃组合物,其中该聚对苯二甲酸丁二醇酯具有100以上的聚合度。

6.根据权利要求1-5的任一项的阻燃组合物,其中该聚对苯二甲酸丁二醇酯为回收的树脂。

7.由根据权利要求1-6的任一项的阻燃组合物成型的成型体。

8.根据权利要求7的成型体,其具有在基于标准UL-94的V试验中至少V-2的阻燃性。

9.电子照相成像装置,包括:

光源;和

感光体,

其中容纳该感光体的壳体包括根据权利要求7或8的成型体。

10.阻燃组合物的制备方法,该阻燃组合物包括由式(1)表示的阻燃化合物和聚对苯二甲酸丁二醇酯,其中

基于该阻燃化合物和该聚对苯二甲酸丁二醇酯的总重量,以12重量%-15重量%的量添加该阻燃化合物。

11.成型体的制备方法,包括:

采用根据权利要求10的阻燃组合物的制备方法调制阻燃组合物;和

将该阻燃组合物成型。

12.根据权利要求11的成型体的制备方法,其中通过注射成型或挤出成型进行该成型。

阻燃组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包括聚对苯二甲酸丁二醇酯的阻燃组合物。

背景技术

[0002] 取决于用途或将树脂应用的部分,已用阻燃剂对用于电气部件和电子部件的树脂赋予阻燃性。作为阻燃剂,已知例如溴系阻燃剂、磷系阻燃剂、无机阻燃剂、和有机硅系阻燃剂。例如,广泛地用于复印机的聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂含有其中混合的磷系阻燃剂以取决于用途而具有标准UL-94的V-2至V-0的阻燃性。

[0003] 同时,从减少石油资源的消耗的观点出发,由植物调制的来源于生物质的树脂已受到关注。例如,由淀粉例如玉米淀粉制备聚乳酸。通过与来源于石油的树脂的合金或添加剂来改善来源于生物质的树脂的强度和阻燃性,并且实际上将其用于复印机和其他装置的壳体。

[0004] 但是,在阻燃剂中,仍使用来源于石油的材料,从上述观点出发,要求开发来自于可再生资源例如植物的阻燃剂。

[0005] PTL 1记载了鞣质(tannin)作为由植物得到的阻燃剂。PTL 2记载了酒石酸氢钾作为由植物得到的阻燃剂。

[0006] 不幸地是,这些阻燃剂在将它们添加到聚对苯二甲酸丁二醇酯中时未能实现根据标准UL-94的高阻燃性以用于复印机的部件。认为这是由起因于鞣质和酒石酸氢钾的亲水性的与树脂的低相容性引起的。

[0007] 引用列表

[0008] 专利文献

[0009] PTL 1:日本专利公开No.2006-77215

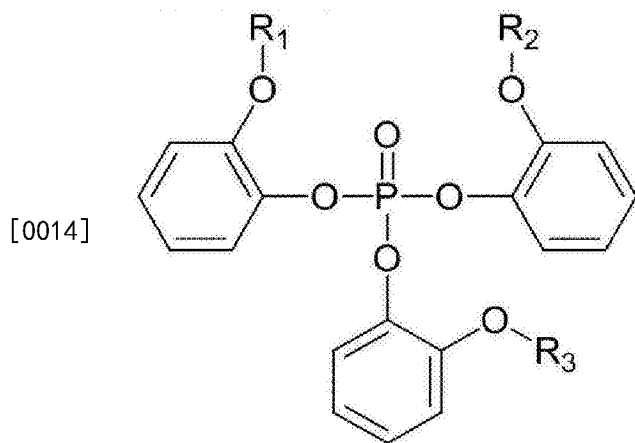
[0010] PTL 2:日本专利公开No.2002-348575

发明内容

[0011] 本发明提供阻燃组合物,其包括由植物调制的阻燃化合物并且具有高阻燃性。

[0012] 本发明提供阻燃组合物,其包括聚对苯二甲酸丁二醇酯和由式(1)表示的阻燃化合物:

[0013] [化学式1]



[0015] 其中R₁-R₃各自独立地表示烷基，

[0016] 其中该阻燃化合物的含量为12重量%-15重量%，基于该阻燃化合物和该聚对苯二甲酸丁二醇酯的总重量。

[0017] 由以下参照附图对例示实施方案的说明，本发明进一步的特点将变得清楚。

附图说明

[0018] 图1A为根据本发明的实施方案的例示性成像装置的外部视图。

[0019] 图1B为根据本发明的实施方案的例示性成像装置的示意图。

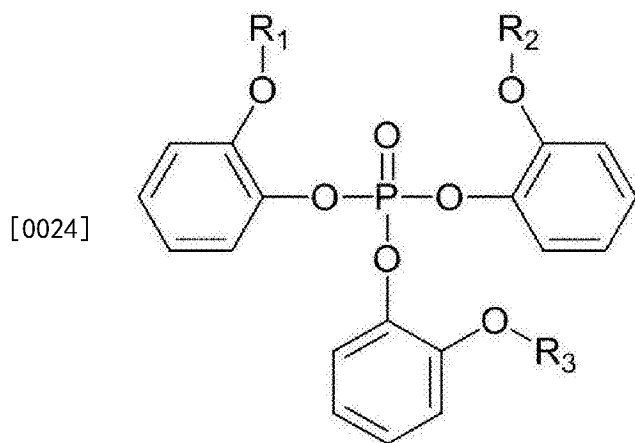
具体实施方式

[0020] 本发明涉及阻燃组合物，其包括阻燃化合物和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0021] 根据本发明的阻燃化合物由式(1)表示，并且其含量为12重量%-15重量%，基于该阻燃化合物和该聚对苯二甲酸丁二醇酯的总重量。该阻燃化合物能够由愈创木酚合成。

[0022] 本实施方案中，将以下所示的阻燃化合物也称为阻燃剂或者作为阻燃组合物的组分的组分A。将该聚对苯二甲酸丁二醇酯也称为组分B。

[0023] [化学式2]



[0025] 式(1)中，R₁-R₃各自独立地表示烷基。对烷基的碳原子的数目并无限制并且优选为1-8个，更优选1-4个，最优选R₁-R₃中的每一个表示甲基。

[0026] 根据本发明的聚对苯二甲酸丁二醇酯的含量为85重量%-88重量%，基于组分A和组分B的总重量。

[0027] 根据本发明的阻燃化合物具有高阻燃性并且为亲脂性,原因在于该结构包括烷基且不包括羟基。因此,该阻燃化合物与包括聚对苯二甲酸丁二醇酯的树脂高度相容,因此即使在树脂中含有其时,也能够显现高阻燃性。本实施方案中,术语“高阻燃性”是指标准UL-94的至少V-2的阻燃性。

[0028] 与其相比,由于结构中存在羟基,因此鞣质为亲水性,并且酒石酸氢钾为显示低的与树脂的相容性的盐。因此,在树脂中含有它们时,它们不能显示高阻燃性。

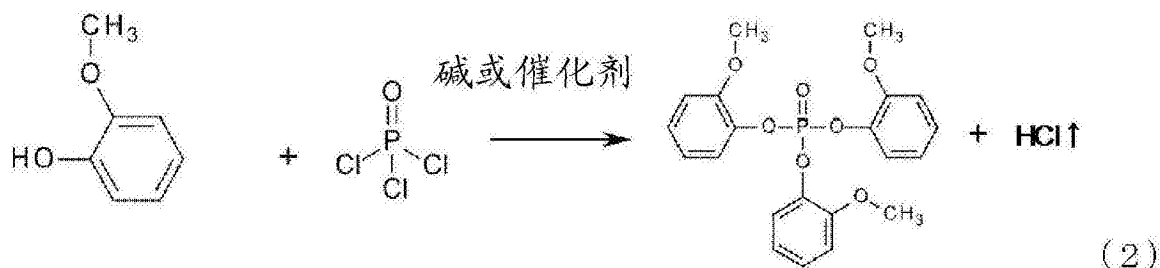
[0029] 根据本发明的阻燃化合物即使在包括聚对苯二甲酸丁二醇酯的树脂中含有其时,也能够显示高阻燃性。

[0030] 根据本发明的阻燃化合物能够通过例如下述方法制备。

[0031] 根据本发明的阻燃化合物能够通过下述反应式(2)中所示的已知方法、通过在碱或催化剂的存在下使由植物得到的愈创木酚与三氯氧磷进行酯化而调制:

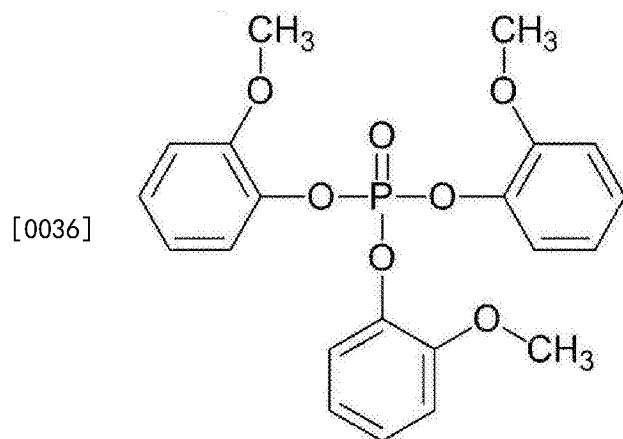
[0032] [化学式3]

[0033]



[0034] 反应式(2)作为实例表示制备由下述结构式(1)表示的化合物的方法。通过适当地选择取代基和起始材料,能够制备各种根据本发明的阻燃化合物。

[0035] [化学式4]



[0037] 结构式(1)

[0038] 为了使反应式(2)中的酯化加速,能够在碱或催化剂的存在下进行该方法。碱捕集副产的氯化氢以形成碱的盐酸盐。因此,能够使酯化中的平衡向反应产物移动,使反应速率加快并且增加收率。

[0039] 该碱的实例包括叔胺例如三乙胺和吡啶、和碱金属氢氧化物。伯胺和仲胺除了磷酸酯以外还形成磷酰胺,导致磷酸酯的低收率。或者,通过在路易斯酸例如氯化镁的存在下进行加热,能够使反应加速。

[0040] 能够采用已知的分离方法将上述反应中调制的反应混合物纯化以使残留的未反

应材料和催化剂的量减少,具体地,减少到1重量%以下。大量的残留的未反应材料和催化剂使阻燃性降低并且在捏合过程中使树脂劣化,这可能引起物理性能的降低。分离方法的实例包括过滤、洗涤和干燥。

[0041] 采用上述方法调制的由结构式(1)表示的阻燃化合物具有99℃的熔点(采用差示扫描量热仪(DSC)测定)和249℃的5%重量减少温度(采用热重分析仪(TGA)测定)。这些值证实该阻燃化合物能够充分地耐受用于捏合聚对苯二甲酸丁二醇酯的温度。

[0042] 从减少石油资源的消耗的观点出发,根据本发明的阻燃化合物中使用的愈创木酚可由植物调制。采用已知的方法,例如通过将由山毛榉、愈创木等制备木炭中产生的木醋酸蒸馏,能够由植物调制愈创木酚。也能够使用化学合成的愈创木酚。

[0043] 本实施方案中,与愈创木酚反应以酯化的化合物为磷的氯化物。通过愈创木酚与磷-氮化合物的氯化物例如环状二氯化磷腈、或氮化合物的氯化物例如三氯-1,3,5-三嗪的反应,也能够制备愈创木酚的阻燃化合物。

[0044] 与愈创木酚反应的化合物能够为磷-氮化合物的氯化物或磷的氯化物,尤其是磷的氯化物。

[0045] 能够如在愈创木酚与三氯氧磷(磷的氯化物)的反应中那样进行这些反应。环状二氯化磷腈与愈创木酚的反应产物为环状磷腈磷酸酯。

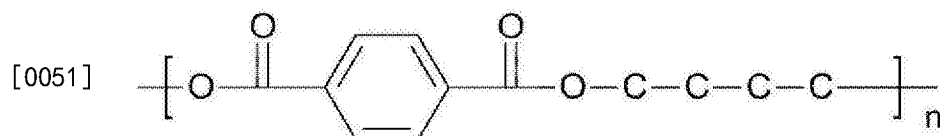
[0046] 三氯-1,3,5-三嗪与愈创木酚的反应产物为三(甲氧基苯氧基)-1,3,5-三嗪。

[0047] 现在对本发明的阻燃组合物进行说明。

[0048] 本发明的阻燃组合物中阻燃化合物(组分A)的含量能够为12重量%-15重量%,基于组分A和组分B的总重量。小于12重量%的含量使阻燃效果降低,并且高于15重量%的含量使强度降低。

[0049] 根据本发明的阻燃组合物中的聚对苯二甲酸丁二醇酯(组分B)由结构式(2)表示:

[0050] [化学式5]



[0052] 结构式(2)

[0053] 其中,n为100以上的整数,表示聚合度。如果n小于100,该阻燃组合物具有低的强度。

[0054] 本发明的阻燃组合物中聚对苯二甲酸丁二醇酯(组分B)的含量能够为85重量%-88重量%,基于组分A和组分B的总重量。小于85重量%的含量使阻燃组合物的强度降低,并且高于88重量%的含量使阻燃剂的含量减小,导致阻燃性降低。

[0055] 在复印机的部件中使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯要求具有标准UL-94的V-2的阻燃性。即,根据本发明的阻燃组合物具有至少V-2的阻燃性并且能够用于复印机的部件。

[0056] 根据本发明的阻燃组合物可进一步包括含氟化合物。含氟化合物的实例包括聚四氟乙烯(PTFE)。

[0057] 本实施方案的阻燃组合物中含氟化合物的含量能够为0.1重量%-1重量%,基于该组合物的总重量。

[0058] 0.1重量%-1重量%范围内的含量在火焰接触时几乎不引起树脂从火焰试验片熔

融滴流。

[0059] 根据环境影响,本实施方案的阻燃组合中氟的含量能够为0.5重量%以下,基于该阻燃组合物的总重量。

[0060] 例如,该含氟化合物包含包括50重量%的氟的化合物时,该含氟化合物的含量能够为1重量%以下,基于该阻燃组合物的总重量。

[0061] 根据本发明的阻燃组合物的制备方法中,基于阻燃化合物和苯乙烯的聚合物或芳族聚酯的总重量,以12重量%-15重量%的量添加该阻燃化合物。

[0062] 即,基于阻燃化合物和聚对苯二甲酸丁二醇酯的总重量,以85重量%-88重量%的量添加聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0063] 关于根据本实施方案的阻燃组合物的组分的重量比例,进料量的比例可视为该组合物的组成比。或者,能够通过NMR测定该组合物的组成比。

[0064] 本发明的阻燃组合可进一步含有不显著地损害该阻燃组合物的特性的颜料、热稳定剂、抗氧化剂、无机填料、植物纤维、耐候剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、或其他添加剂。

[0065] 本发明的阻燃组合物的成型体能够成型为所需的形状。能够采用任何方法例如挤出成型或注射成型来进行该成型。

[0066] 根据本实施方案的阻燃组合中含有的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)可以是回收的PBT。该回收的PBT也能够称为回收的树脂。使用回收的PBT的情况下,该阻燃组合也能够称为再循环树脂。通过将根据本发明的阻燃组合添加到调制的PBT中,能够制备再循环树脂。

[0067] 回收的PBT的实例包括成像装置的壳体中使用的树脂、照相机部件中使用的树脂、以及个人电脑壳体和内部部件、电视机壳体和内部部件以及水瓶中使用的树脂。

[0068] 通过将包含根据本发明的阻燃化合物的组合物成型,能够调制根据本实施方案的成型体。能够采用已知的技术例如挤出成型或注射成型来进行该成型。

[0069] 根据本实施方案的成型体能够用于复印机的内部部件、激光束打印机的内部部件、喷墨打印机的壳体和内部部件、复印机和激光束打印机的调色剂盒部件、传真机的壳体和内部部件、照相机部件、个人电脑的壳体和内部部件、以及电视机的壳体和内部部件。

[0070] 根据本实施方案的成像装置为包括光源和感光体的电子照相成像装置并且包括容纳该感光体的壳体。将根据本发明的阻燃组合用于该壳体。

[0071] 根据本实施方案的成型体能够用于成像装置例如复印机、激光束打印机和喷墨打印机中需要具有阻燃性的部件。具体地,该部件为容纳感光体的壳体、定影器件的邻近部件和电源的邻近部件。

[0072] 而且,该成型体在其不影响设计时也能够用于外部材料。

[0073] 将根据本实施方案的成像装置的实例示于图1A和1B中。图1A为该成像装置的实例的外部视图并且表示外部材料。图1B为表示该成像装置的内部的实例的示意图并且表示内部部件。

[0074] 实施例

[0075] 现在对本发明的实施例进行说明。本发明的技术范围并不限于这些实施例。采用下述方法和装置进行测定和评价。

[0076] (1)阻燃性

- [0077] 试验程序:基于标准UL-94的V试验(20-mm垂直燃烧试验)
- [0078] 样品形状:阻燃性试验片(125mm长×12.5mm宽×1.5mm厚)
- [0079] (2)熔点(T_m)测定
- [0080] 装置:由TA Instruments制造的差示扫描量热仪
- [0081] 皿:铝皿
- [0082] 样品重量:3mg
- [0083] 加热起始温度:30℃
- [0084] 升温速率:10℃/min
- [0085] 气氛:氮气
- [0086] (3)热分解(T_d)测定
- [0087] 装置:由TA Instruments制造的热重分析仪
- [0088] 皿:铂皿
- [0089] 样品重量:3mg
- [0090] 加热起始温度:30℃
- [0091] 测定模式:动态速率模式*1
- [0092] 气氛:氮气
- [0093] *1:动态速率模式是通过根据重量变化的程度控制加热速率来改善分辨率的测定模式。
- [0094] 制备例1:阻燃剂(组分A)的合成
- [0095] 在3-L可拆式烧瓶中称入用MgSO₄脱水的愈创木酚(470.8g,3.72mol)和三氯氧磷(190.0g,1.23mol)并且在氮气下用机械搅拌器搅拌。
- [0096] 向该混合物中添加1.5L的THF(水分含量:20ppm以下)。使用滴液漏斗历时1.5小时进一步将三乙胺(486.6g,4.78mol)添加到该混合物中,然后在60℃的内部温度下反应18小时。用NaOH的水溶液将得到的反应混合物中和。通过过滤将三乙胺的盐酸盐除去以得到淡黄色滤液。
- [0097] 用蒸发器将该滤液浓缩,并且将得到的反应混合物铺展到5L的水中以得到白色结晶产物。通过用机械搅拌器搅拌,两次历时12小时将该产物在5L的水中洗涤,然后过滤并且在70℃下真空干燥48小时以得到阻燃剂(组分A,收率:93%)。
- [0098] 这样调制的阻燃剂(组分A)具有99℃的熔点(T_m)(采用差示扫描量热仪(DSC)测定)和249℃的5%重量减少温度(T_d)(采用热重分析仪(TGA)测定)。这些结果证实该阻燃剂具有足以耐受与聚对苯二甲酸丁二醇酯捏合的热性能。
- [0099] 通过¹H-NMR鉴别该阻燃剂的结构,其没有显示愈创木酚的羟基的质子的峰。
- [0100] 同时,在δ=7.40ppm,7.42ppm,δ=7.11ppm,7.13ppm,和δ=6.87ppm,6.87ppm,6.89ppm,6.92ppm,6.94ppm观察到愈创木酚的苯环的质子的峰;并且在δ=3.76ppm,3.79ppm观察到愈创木酚的甲氧基的质子的峰。
- [0101] 愈创木酚的苯环的质子的积分值(a)与愈创木酚的甲氧基的质子的积分值(b)之比(a):(b)为4:3。因此可知该产物具有结构式(1)。
- [0102] 实施例1-3和比较例1-5
- [0103] 用120℃的热风以粒料形式将实施例和比较例中使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯

(PBT)干燥8小时。

[0104] 将表1和2中所示的材料称重以得到表1和2中所示的质量比并且混合。然后使用机筒温度为225℃-230℃的双螺杆挤出机(商品名:Laboplastomill,由Toyo Seiki Seisaku-Sho,Ltd.制造)将各个混合物进行捏合。

[0105] 用80℃的热风将得到的粒料干燥6小时,然后使用机筒温度为235℃-245℃且模具温度为60℃的注射成型机(商品名:SE18DU,由Sumitomo Heavy Industries,Ltd.制造)成型为阻燃性试验片(125mm长×12.5mm宽×1.5mm厚)。

[0106] 比较例5中,在没有进行捏合的情况下,使用机筒温度为235℃-250℃且模具温度为60℃的注射成型机(商品名:SE18DU,由Sumitomo Heavy Industries,Ltd.制造)成型了阻燃性试验片(125mm长×12.5mm宽×1.5mm厚)。

[0107] 表1和2中所示的材料如下所示:

[0108] PBT:Toraycon 1401-X06(等级名),由Toray Industries,Inc.制造

[0109] 愈创木酚磷酸酯(组分A):与制备例1中使用的相同

[0110] 鞣酸(tannic acid):由Kishida Chemical Co.,Ltd.制造

[0111] 月桂酸钠:由Kishida Chemical Co.,Ltd.制造

[0112] 蔗糖:由Kishida Chemical Co.,Ltd.制造

[0113] 酒石酸氢钾:由Kishida Chemical Co.,Ltd.制造

[0114] 表1示出实施例1-3中的共混比和阻燃性(V试验)的结果。表2示出比较例1-5中的共混比和阻燃性(V试验)的结果。表3示出标准UL-94的V试验(20-mm垂直燃烧试验)的标准。

[0115] [表1]

[0116]

	实施例1	实施例2	实施例3
PBT	88	86.5	85
愈创木酚磷酸酯(GPEs)	12	13.5	15
UL-94等级	V-2	V-2	V-2

[0117] [表2]

[0118]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
PBT	90	89	99.45	90	100
愈创木酚磷酸酯(GPEs)	10	11			
鞣酸			0.15		
蔗糖			0.30		
月桂酸钠			0.10		
酒石酸氢钾				10	
UL-94等级	NG	NG	NG	NG	NG

[0119] [表3]

[0120]

	V-0	V-1	V-2
每个样品中第一或第二次火焰移除后的燃烧时间	≤ 10 秒	≤30 秒	≤30 秒
十次火焰移除后的合计燃烧时间	≤ 50 秒	≤ 250 秒	≤ 250 秒
第二次火焰移除后的燃烧时间和点燃时间的合计	≤ 30 秒	≤ 60 秒	≤ 60 秒
由于燃烧滴落而将脱脂棉引燃	未发生	未发生	发生

[0121] 表1中所示的实施例1-3中,获得了对应于标准UL-94的V-2的阻燃性,其满足复印机的部件中的要求。

[0122] 表2中所示的比较例1-5的试验片不符合V试验并且未能满足在复印机的部件中使用时对聚对苯二甲酸丁二醇酯要求的标准UL-94的V-2的阻燃性。

[0123] 根据本发明,能够提供具有高阻燃性的阻燃组合物。

[0124] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0125] 本申请要求于2013年11月28日提交的日本专利申请No.2013-245902的权益,在此通过引用将其全文并入本文。

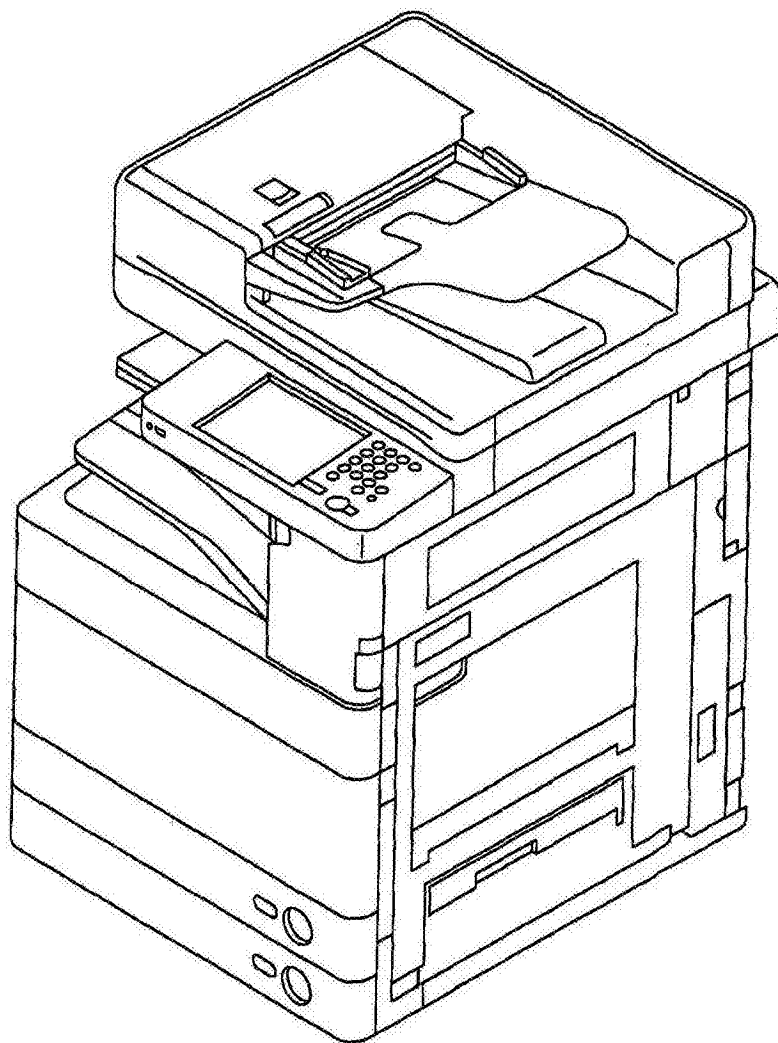


图1A

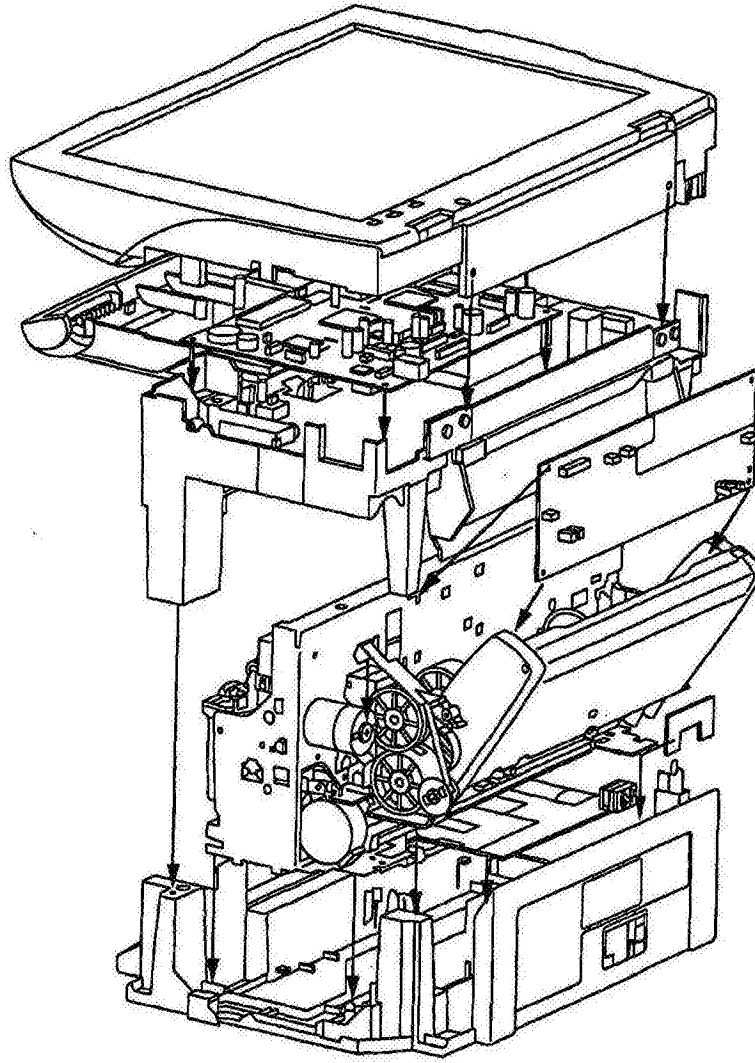


图1B