



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102216377 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200980146284. 2

(22) 申请日 2009. 11. 13

(30) 优先权数据

61/117, 191 2008. 11. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/064305 2009. 11. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02010/059508 EN 2010. 05. 27

(71) 申请人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

(72) 发明人 莫尼卡·吉塞尔巴赫

沃尔夫冈·赫佩尔

京特·彼得·海内斯

勒内·G·E·赫比特

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 金鲜英 冯云

(51) Int. Cl.

C08K 3/32 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C01B 25/18 (2006. 01)

C01B 33/32 (2006. 01)

C09K 21/02 (2006. 01)

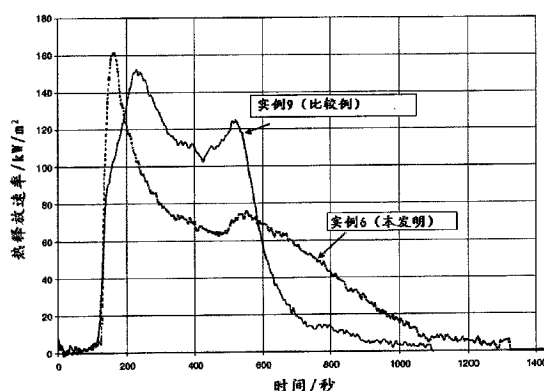
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 4 页

(54) 发明名称

合成无机阻燃剂、其制备方法及其作为阻燃剂的用途

(57) 摘要

本发明通过掺入适量的硅酸盐和 / 或磷酸盐来适当改变通式 $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ (其中 M^{II} 表示元素周期表第 IIA 族的二价金属离子, 尤其是碱土金属离子, 并且 M^{III} 表示元素周期表第 IIIA 族的三价金属离子, 尤其是铝离子) 的水榴石的晶体结构, 可以制备阻燃效率高于诸如 ATH 和 MDH 的传统矿物阻燃剂且热稳定性高于 ATH 的阻燃剂。还发现可制备具有立方体晶体形状的通式 $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ (其中 M^{II} 和 M^{III} 如上文所定义) 的合成水榴石, 并且这些合成水榴石还表现出高阻燃效率。



1. 一种阻燃剂,其由任选地通过向其晶体结构中包含硅原子和 / 或磷原子而改性的合成石榴石构成,其中所述合成石榴石在未通过包含硅原子和 / 或磷原子而改性时具有立方体晶体形状。

2. 根据权利要求 1 所述的阻燃剂,其具有以下经验式:

(A) $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 为第 IIA 族金属原子, M^{III} 为第 IIIA 族金属原子, 并且 x 为约 0.05 至约 1.5 的范围内的数值;或

(B) $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 (A) 中所定义, 并且 y 为约 0.05 至约 1.5 的范围内的数值;或

(C) $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 (A) 中所定义, 其中 x 如 (A) 中所定义, 并且其中 y 如 (B) 中所定义, 前提是 $x+y$ 之和在约 0.05 至约 1.5 的范围内;或

(D) $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 (A) 中所定义。

3. 根据权利要求 2 所述的阻燃剂,其中所述合成石榴石具有经验式 (A)。

4. 根据权利要求 2 所述的阻燃剂,其中所述合成石榴石具有经验式 (B)。

5. 根据权利要求 2 所述的阻燃剂,其中所述合成石榴石具有经验式 (C)。

6. 根据权利要求 2 所述的阻燃剂,其中所述合成石榴石具有经验式 (D)。

7. 根据权利要求 2-6 中任一项所述的阻燃剂,其中 M^{II} 为 (i) Ca、Sr 或 Ba, (ii) Ca、Sr、Ba 中至少两种的混合物,或 (iii) Mg 与 Ca、Sr、Ba 中任何一种或多种的混合物,其中小于约 50 重量%的所述 (iii) 的混合物为 Mg;并且其中 M^{III} 为 (i) Al 或 (ii) Al 与 B、Ga、In、Tl 中一种或多种的混合物,其中小于约 20 重量%的所述 (ii) 的混合物为 B、Ga、In、Tl 中的一种或多种。

8. 根据权利要求 7 所述的阻燃剂,其中至少约 98 重量%的 M^{II} 为 Ca, 并且其中至少约 98 重量%的 M^{III} 为 Al。

9. 一种形成具有以下经验式的化合物的方法,

a) $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 为第 IIA 族金属原子, M^{III} 为第 IIIA 族金属原子, 并且 x 为约 0.05 至约 1.5 的范围内的数值;

b) $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 a) 中所定义, 并且 y 为约 0.05 至约 1.5 的范围内的数值;或

c) $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 a) 中所定义, 其中 x 如 a) 中所定义, 其中 y 如 b) 中所定义, 前提是 $x+y$ 之和在 0.05 至约 1.5 的范围内;或

d) $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 a) 中所定义,

所述方法包括:

i) 搅拌由 (1) 第 IIIA 族金属源、(2) 第 IIA 族金属源、(3) 形成式 a) 或 c) 的化合物时的硅源、(4) 形成式 b) 或 c) 的化合物时的磷源和 (5) 碱金属氢氧化物所形成的混合物;

ii) 在约 50 至约 100°C 的范围内的温度下加热所述混合物;和

iii) 任选地冷却所述反应产物或使所述反应产物冷却,

其中用于形成所述混合物的所述第 IIIA 族金属源与所述第 IIA 族金属源的比例按第 IIA 族金属:第 IIIA 族金属的摩尔比计在约 1:1 至约 2:1 的范围内,并且其中用于形成所述混合物的所述硅源所提供的硅酸盐的量的范围为每摩尔待形成的化合物约 0.05 至约 1.5 摩尔的硅酸盐,和 / 或其中用于形成所述混合物的所述磷源所提供的硅酸盐的量的

范围为每摩尔待形成的化合物约 0.05 至约 1.5 摩尔的磷酸盐。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述化合物具有经验式 a)。

11. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述化合物具有经验式 b)。

12. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述化合物具有经验式 c)。

13. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述化合物具有经验式 d)。

14. 根据权利要求 9 所述的方法,其中在所述混合物中,(1) 为铝源,和 / 或 (2) 为钙源,和 / 或 (3) 为硅酸盐水溶液或结晶二氧化硅,和 / 或 (4) 为磷酸盐水溶液。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中在所述混合物中,

所述铝源为氢氧化铝、勃姆石、假勃姆石、氧化铝或前述任何两种或更多种的混合物,和 / 或

所述钙源为钙的无机盐、氢氧化物或氧化物,包括其水合物,和 / 或

所述硅酸盐水溶液为 NaSiO_3 或 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 的一种或多种溶液,和 / 或

所述磷酸盐水溶液为磷酸、磷酸的碱金属盐或铵盐、二磷酸的碱金属盐或铵盐和 / 或聚磷酸的碱金属盐或铵盐的一种或多种溶液。

16. 一种阻燃聚合物制剂,其包含至少一种合成树脂或橡胶或至少一种聚合物改性沥青和约 5 重量%至约 90 重量%的范围内的至少一种根据权利要求 1-7 中任一项所述的阻燃剂,以及任选的至少一种其它阻燃剂添加剂。

17. 根据权利要求 16 所述的阻燃聚合物制剂,其中所述制剂包含合成树脂,并且其中所述合成树脂选自热塑性树脂、热固性树脂和聚合物悬浮液。

18. 根据权利要求 16 所述的阻燃聚合物制剂,其中所述制剂包含合成树脂,并且其中所述合成树脂为聚烯烃基树脂。

19. 根据权利要求 16 所述的阻燃聚合物制剂,其中所述制剂包含合成树脂,并且其中所述合成树脂为环氧基树脂。

20. 根据权利要求 16 所述的阻燃聚合物制剂,其中所述制剂包含合成树脂,并且其中所述合成树脂为聚酯基树脂。

21. 根据权利要求 16 所述的阻燃聚合物制剂,其中所述阻燃剂添加剂选自氢氧化铝、氢氧化镁、勃姆石、层状双氢氧化物、有机改性的层状双氢氧化物、粘土、有机改性的纳米粘土、硼酸锌、锡酸锌和羟基锡酸锌、溴化阻燃剂、含磷阻燃剂、含氮阻燃剂。

22. 根据权利要求 16 所述的阻燃聚合物制剂,其中所述阻燃聚合物制剂包含至少一种选自以下物质的附加添加剂:助挤剂、偶联剂、溶剂、固化剂、染料、颜料、填料、发泡剂、热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、增强剂、金属净化剂或减活剂、抗冲改性剂、加工助剂、脱模助剂、润滑剂、防粘连剂、紫外线稳定剂、增塑剂和助流剂。

合成无机阻燃剂、其制备方法及其作为阻燃剂的用途

背景技术

[0001] 常用于聚合物的矿物阻燃剂（诸如三氢氧化铝（ATH）和氢氧化镁（MDH））具有有限的效率。高负载量必须通过相关的火焰试验。在一些情况下，即便以最高负载量使用时，某些火焰试验仍过于苛刻，或最终产品的机械、流变或电学性质会受到损坏。此外，ATH 在约 200℃ 下开始分解，这使其应用限制在于类似或较低的温度下进行加工的聚合物中。

[0002] 如果能找到一种这样的方法，即该方法可提供具有较高阻燃效率的新型无机阻燃剂，而且还使得填料填充量低于诸如 ATH 和 MDH 的传统产品的填充量，并且优选地具有显著高于 ATH 的热稳定性，从而使得此类新型阻燃剂可有效用于要求在高于 200℃ 的加工温度下使用的聚合物材料中，这对于本领域而言是非常有利的。

[0003] 本发明旨在以具有经济吸引力为基础来实现上述优点。

发明内容

[0004] 根据本发明，意外地发现，在合成通式 $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ （其中 M^{II} 表示元素周期表第 IIA 族的二价金属离子，尤其是碱土金属离子，并且 M^{III} 表示元素周期表第 IIIA 族的三价金属离子，尤其是三价铝离子）的水榴石的过程中添加碱金属氢氧化物可使得晶体形状从不规则的、近似球形的晶体变为明确的立方体状晶体。这些合成的水榴石化合物可用作阻燃剂材料，这些阻燃剂材料的阻燃效率高于诸如 ATH 和 MDH 的传统矿物阻燃剂，并且热稳定性高于 ATH。

[0005] 还非常意外地发现，通过掺入适量的硅酸盐和 / 或磷酸盐可适当改变通式 $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ （其中 M^{II} 和 M^{III} 如上文所定义）的水榴石的晶体结构，可以制备阻燃效率高于诸如 ATH 和 MDH 的传统矿物阻燃剂且热稳定性高于在碱金属氢氧化物的存在下合成的水榴石的阻燃剂材料。通过在晶体结构中包含硅酸根离子或磷酸根离子，获得经验式 $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$ （在仅掺入硅酸盐的情况下）、 $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$ （在仅掺入磷酸盐的情况下）或 $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$ （在均掺入硅酸盐和磷酸盐的情况下）的阻燃剂化合物。

[0006] 经硅改性和 / 或磷改性的组合物的晶体结构与水榴石（即， $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ ）和石榴石（即， $M^{II}_3M^{III}_2(SiO_4)_3$ ）有关，但本发明的阻燃剂在组成和性质方面不同于石榴石和水榴石。经硅改性和 / 或磷改性的组合物具有通常为八面体的晶体形状。

[0007] 未经硅改性和 / 或磷改性的本发明的水榴石化合物的晶体形状通常为立方体。据报导，由美国专利 No. 3, 912, 671 制备的水榴石晶体的形状球形；根据其中公开的工序得到不规则等轴多面体。

[0008] 本发明中所导致的结构和组成变化在性能方面产生了意想不到的阻燃益处。例如，从下文表 1-3 中可见，已发现本发明的组合物具有高于普通水榴石的热稳定性。

[0009] 因此，本发明此外还提供了阻燃剂，其由通过在其晶体结构中包含硅酸根和 / 或磷酸根离子而任选改性的合成水榴石构成。本发明还提供了如刚才所述的阻燃剂，其特征还在于阻燃剂的晶体结构与水榴石（即， $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ ）有关。此类合成阻燃剂的特征在于

当其以合适的浓度掺入在锥形量热仪中进行燃烧的乙烯-乙酸乙烯酯测试件中时,可提供增强的热释放特性。例如,达到第二热释放峰值(如果甚至达到第二热释放峰值)的时间较长,并且第二最大值(如果存在)的热释放较低。不存在第二峰值或其较低的最大值是较强的炭生成的结果,阻止了可燃气体进入气相并流入火焰。

[0010] 在优选的实施例中,本发明提供了合成的无机改性石榴石阻燃剂,其特征在于(i)具有经验式 $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 为一种碱土金属或一种以上碱土金属的混合物,优选为 Ca; 并且 x 和 y 为 0 至约 1.5 的范围内的数值,其中 x+y 在 0 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.05 至约 1.5 的范围内;更优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内;甚至更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内;并且(ii)具有以下性质:

[0011] a) 根据激光衍射测定的中值粒度 d_{50} 在约 0.5 至约 10 μm 的范围内;

[0012] b) 根据 BET 测定,表面积在约 0.5 至约 30 m^2/g 的范围内,优选地在约 1 至约 30 m^2/g 之间,优选地在约 0.5 至约 15 之间和约 1 至约 15 m^2/g 之间,甚至更优选地在约 1 至约 10 或在约 2 和约 10 m^2/g 之间;和

[0013] c) 在 4 小时的时间段内,在每分钟 1°C 的加热速率下以及在 105°C 下预干燥后,水损失 2% 的 TGA 温度 > 230°C,优选地 > 240°C,更优选地 > 250°C。

[0014] 更优选的如上所述的合成无机阻燃剂,其特征还在于根据红外水分天平在 105°C 测定的表面水分含量 < 0.7 重量%,优选地 < 0.5 重量%,以及根据火焰光度法测定的氧化钠含量 < 0.5 重量%。

[0015] 本发明还提供了用于制备如上所述之合成阻燃剂的方法技术。例如,本发明提供了制备任选地用适量硅酸盐和/或磷酸盐改性的合成无机石榴石的方法,该方法包括:

[0016] ● 搅拌由以下物质形成的混合物:

[0017] (1) 第 IIIA 族金属源(尤其是铝源);

[0018] (2) 第 IIA 族金属源(尤其是碱土金属源);

[0019] (3) 任选的硅源(尤其是硅酸盐水溶液,例如(i)一种或多种如 $NaSiO_3$ 或 $Na_2Si_3O_7$ 的溶液,例如可以以“水玻璃”形式商购获得,和/或(ii)呈粉末形式的无定形或结晶二氧化硅),和/或

[0020] (4) 任选的磷源(尤其是磷酸盐水溶液,例如磷酸;磷酸的碱金属盐或铵盐,诸如 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 ;二磷酸的碱金属盐或铵盐,诸如 $Na_4P_2O_7$;和/或聚磷酸的碱金属盐或铵盐),

[0021] 其中所述(1)、(2)、(3)和/或(4)独立地和/或其各自的水合物为固体形式或水溶液形式,和

[0022] (5) 碱金属氢氧化物,

[0023] 并且在约 50 至约 100°C 的范围内的温度下加热所述经搅拌的混合物;

[0024] ● 任选地冷却反应产物或使反应产物冷却;和回收所得产物;

[0025] 所述方法的特征还在于,用于形成混合物的第 IIIA 族金属源与第 IIA 族金属源的比例按第 IIA 族金属:第 IIIA 族金属的摩尔比计在约 1:1 至约 2:1 的范围内。当存在硅源时,用于形成混合物的硅源所提供的硅酸盐的量的范围为每摩尔所制备的改性合成无机石榴石约 0.05 至约 1.5 摩尔的硅酸盐;和/或当存在磷源时,用于形成混合物的磷源所提供的磷酸盐的量的范围为每摩尔所制备的改性合成无机石榴石约 0.05 至约 1.5 摩尔

的磷酸盐。用于形成混合物的硅源和 / 或用于形成混合物的磷源的优选比例所提供的硅酸盐和 / 或磷酸盐的量的范围为每摩尔所制备的改性合成无机石榴石约 0.1 至约 1.5 摩尔、更优选地约 0.05 至约 1.2 摩尔的硅酸盐和 / 或磷酸盐。一般来讲,来自硅源的每个硅原子形成改性合成无机石榴石中的一个硅酸根离子,并且来自磷源的每个磷原子形成改性合成无机石榴石中的一个硅酸根离子。

[0026] 值得注意的是,即使可用于该方法中的许多反应物仅具有低水溶性,甚至在该方法中所采用的反应条件下仅一小部分的一种或多种反应物可溶,反应仍可通过溶解的离子而发生。因此,即使在任何指定时刻仅有少量反应物可溶解于水中,由于此类离子在反应中被消耗,此类之前未溶解的量的反应物便进入溶液中,以提供反应继续进行所需的离子。因此,可采用通常并不描述为具有水溶性的化合物(诸如 ATH 或 Al_2O_3) 使反应充分进行。

[0027] 本发明的优选方法涉及合成阻燃剂的制备,其中通过掺入适量硅酸盐和 / 或磷酸盐使该合成阻燃剂改性。此方法包括:

[0028] ● 搅拌由铝源、钙源、水、硅源和 / 或磷源以及碱金属氢氧化物形成的混合物,并在约 50 至 100°C 的范围内的温度下加热所述经搅拌的混合物,其中铝源为 (i) 氢氧化铝、勃姆石、假勃姆石、氧化铝或上述任何两种或更多种的混合物并且 (ii) 呈粉末形式,钙源为 (i) 钙的无机盐、氢氧化物或氧化物,包括它们的水合物并且 (ii) 呈粉末形式;

[0029] ● 任选地冷却反应产物或使反应产物冷却;和

[0030] ● 回收所得产物;

[0031] 所述方法的特征还在于用于形成混合物的铝源与钙源的比例使得 Ca : Al 的摩尔比在约 1 : 1 至约 2 : 1 的范围内,并且用于形成混合物的硅源所提供的硅酸盐的量的范围为每摩尔所制备的合成阻燃剂约 0.05 至约 1.5 摩尔、优选地约 0.1 至约 1.5 摩尔、更优选地约 0.05 至约 1.2 摩尔的硅酸盐;和 / 或用于形成混合物的磷源所提供的磷酸盐的量的范围为每摩尔所制备的合成阻燃剂约 0.05 至约 1.5 摩尔、优选地约 0.1 至约 1.5 摩尔、更优选地约 0.05 至约 1.2 摩尔的磷酸盐。

[0032] 通过随后的描述、附图和所附权利要求,本发明的上述及其它特征、实施例和优点将变得更加明显。

附图说明

[0033] 图 1 示出实施例 6 (本发明) 和实施例 9 (比较例) 的锥形量热仪热释放速率曲线。

[0034] 图 2 示出实施例 7 (本发明) 和实施例 9 (比较例) 的锥形量热仪热释放速率曲线。

[0035] 图 3 示出实施例 8 (本发明) 和实施例 9 (比较例) 的锥形量热仪热释放速率曲线。

[0036] 图 4 示出实施例 10 (本发明) 和实施例 12 (比较例) 的锥形量热仪热释放速率曲线。

[0037] 图 5 示出实施例 11 (本发明) 和实施例 12 (比较例) 的锥形量热仪热释放速率曲线。

[0038] 图 6 示出根据实施例 1 制备的改性石榴石的 SEM 显微图。

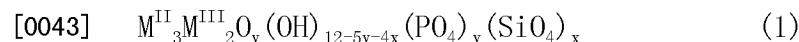
[0039] 图 7 示出根据实施例 5 制备的石榴石的 SEM 显微图。

[0040] 图 8 示出根据美国专利 3,912,671 制备的石榴石的 SEM 显微图。

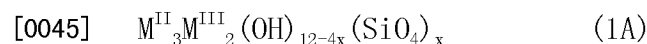
具体实施方式

[0041] 不希望受任何理论的束缚,存在硅酸根和 / 或磷酸根离子的本发明的化合物的结构可视为具有与石榴石相同的原子排列,其中四个氢氧根离子的某些组被替换为硅酸根离子或磷酸根离子;在晶体结构中,硅酸根离子或磷酸根离子的四个氧原子被视为与四个氢氧根离子的氧原子处于相同的位置。

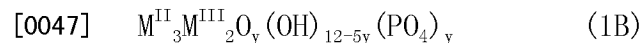
[0042] 如上所述,本发明的新型阻燃剂可由以下通式 (1) 表示:



[0044] 其中 M^{II} 为第 IIA 族金属原子,通常为 Ca、Sr 或 Ba,或至少两种的混合物,或其中任何一种或多种与较小比例(即,小于约 50 重量%)的 Mg 的混合物; M^{III} 为第 IIIA 族金属原子,尤其为铝,但其可与少量(例如小于约 20 重量%)的 B、Ga、In 或 Tl 或其中任何两种或更多种的混合物混合;并且其中 x 和 y 为 0 至约 1.5 的范围内的数值,其中 x+y 在 0 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.05 至约 1.5 的范围内,更优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内,甚至更优选地为约 0.05 至约 1.2。可存在痕量的并且对阻燃剂的阻燃性和热稳定性不产生不利影响的其它金属原子。当无硅源或磷源用于合成产物时,产物可由式 $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$ 表示,其中 M^{II} 和 M^{III} 如上文式 (1) 中所定义。当无磷源用于合成产物时,产物可由以下通用经验式表示:

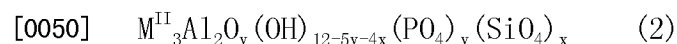


[0046] 其中 M^{II} 和 M^{III} 如上文式 (1) 中所定义,并且 x 在约 0.05 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内,更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。当无硅源用于合成产物时,产物可由以下通用经验式表示:

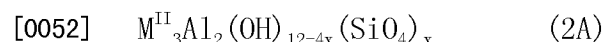


[0048] 其中 M^{II} 和 M^{III} 如上文式 (1) 中所定义,并且 y 在约 0.05 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内,更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。

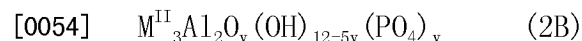
[0049] 本发明的优选阻燃剂可由以下通用经验式 (2) 表示:



[0051] 其中 M^{II} 为第 IIA 族金属原子,通常为 Ca、Sr 或 Ba,或其中至少两种的混合物,或其中任何一种或多种与较小比例(即,小于约 50 重量%)的 Mg 的混合物;并且其中 x 和 y 为 0 至约 1.5 的范围内的数值,其中 x+y 在 0 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.05 至约 1.5 的范围内,更优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内,甚至更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。同样,可存在痕量的并且对阻燃剂的阻燃性和热稳定性不产生不利影响的其它金属原子。当无硅源或磷源用于合成产物时,产物可由式 $M^{II}_3Al_2(OH)_{12}$ 表示,其中 M^{II} 如上文式 (2) 中所定义。当无磷源用于合成产物时,产物可由以下通用经验式表示:

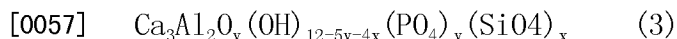


[0053] 其中 M^{II} 如上文式 (2) 中所定义,并且 x 在约 0.05 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内,更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。当无硅源用于合成产物时,产物可由以下通用经验式表示:

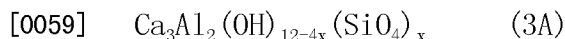


[0055] 其中 M^{II} 如上文式 (2) 中所定义,并且 y 在约 0.05 至约 1.5 的范围内,优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内,更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。

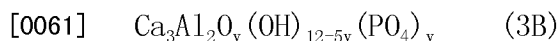
[0056] 本发明的尤其优选的阻燃剂可由以下通用经验式 (3) 表示：



[0058] 其中 x 和 y 为 0 至约 1.5 的范围内的数值, 其中 $x+y$ 在约 0 至约 1.5 的范围内, 优选地在约 0.05 至约 1.5 的范围内, 更优选地在约 0.1 至约 1.5 和约 0.05 至约 1.2 的范围内。如上所述, 可存在痕量的并且对阻燃剂的阻燃性和热稳定性不产生不利影响的其它金属原子。当无硅源或磷源用于合成产物时, 产物可由式 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 表示。当无磷源用于合成产物时, 产物可由以下通用经验式表示：



[0060] 其中 x 在约 0.05 至约 1.5 的范围内, 优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内, 更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。当无硅源用于合成产物时, 产物可由以下通用经验式表示：



[0062] 其中 y 在约 0.05 至约 1.5 的范围内, 优选地在约 0.1 至约 1.5 的范围内, 更优选地在约 0.05 至约 1.2 的范围内。

[0063] 本发明的阻燃剂 (上式 (1)、(1A)、(1B)、(2)、(2A)、(2B)、(3)、(3A) 或 (3B) 的阻燃剂) 是效率增加的阻燃剂, 并且其特征还在于具有增强的热稳定性。据信, 通过在晶体结构中包含硅酸盐和 / 或磷酸盐, 可有利地影响本发明的阻燃剂的所得晶体生长特性。这又可对阻燃剂的各种特性 (诸如纯度) 产生有利影响。就这一点而言, 在本发明的特别优选的阻燃剂 (上式 (1)、(1A)、(1B)、(2)、(2A)、(2B)、(3)、(3A) 或 (3B) 的阻燃剂) 中, 至少约 98 重量%的 M^{I} 为 Ca, 并且至少约 98 重量%的 M^{II} 为 Al。

[0064] 本发明的阻燃剂可用于多种阻燃应用中。例如, 它们可有效地用于多种聚合物中, 诸如热塑性聚合物和热固性聚合物以及树脂和弹性体 (例如天然橡胶和合成橡胶) 中。本发明的阻燃剂的优选用途是作为用于电线和电缆应用的聚乙烯及其共聚物或聚丙烯及其共聚物的组分, 或作为用于印刷电路板的树脂 (如环氧树脂) 的组分。在一些此类应用中, 通过向阻燃剂中掺入硅酸盐和 / 或磷酸盐部分而提供的改善的热稳定性至关重要, 尽管在数值上相对于类似的传统材料而言, 增强的热稳定性的摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$) 数值可能显得相对较小。因此, 在形成阻燃电线和电缆化合物的情况下, 大约 $3-5^{\circ}\text{C}$ 的提高对于阻燃剂的使用者而言可能至关重要, 因为这允许更高的加工温度并因此允许更高的产量, 例如在挤出期间。

[0065] 如上所指出, 多种原料可用于制备本发明的阻燃剂。此类第 IIA 族化合物的非限制性实例包括溴化镁、氯化镁、碘化镁、氢氧化镁、氧化镁、硝酸镁、磷酸镁、硫酸镁、溴化钙、氯化钙、碘化钙、氢氧化钙、氧化钙、硝酸钙、磷酸钙、硫酸钙、溴化锶、氯化锶、碘化锶、氢氧化锶、氧化锶、硝酸锶、磷酸锶、硫酸锶、溴化钡、氯化钡、碘化钡、氢氧化钡、氧化钡、硝酸钡、磷酸钡、硫酸钡或上述任何两种或更多种的混合物。因此, 所用的 (多种) 第 IIA 族原料可为第 IIA 族金属或第 IIA 族金属混合物的一种或一种以上的无机盐, 或一种或一种以上的第 IIA 族金属无机盐与较少量的其它第 IIA 族金属盐的混合物, 例如, 其中具有氢氧化镁或氧化镁的氢氧化钙或氧化钙。其中, 优选的是不含卤素的钙化合物; 更优选的是氢氧化钙和氧化钙。在本发明的优选实施例中, 起始物质的中值粒度 $d_{50} < 50 \mu\text{m}$, 优选地 $< 10 \mu\text{m}$, 并且更优选地 $< 2 \mu\text{m}$ 。

[0066] 同样, 多种第 IIIA 族化合物可用作制备本发明的阻燃剂的原料。此类第 IIIA 族化合物的非限制性实例包括氢氧化铝、勃姆石、假勃姆石、氧化铝、六水合溴化铝、六水合氯

化铝、六水合碘化铝、硝酸铝及其水合物、硫酸铝及其水合物、磷酸铝、硝酸镓、氧化镓、氯氧化镓、硫酸镓、三氯化镓、三溴化镓、三氯化铟、硝酸铟、硫酸铟或上述任何两种或更多种的混合物。其中,优选的是不含卤素的铝化合物。在本发明的优选实施例中,起始物质的中值粒度 $d_{50} < 50 \mu\text{m}$, 优选地 $< 30 \mu\text{m}$, 并且更优选地 $< 20 \mu\text{m}$ 。

[0067] 在本发明的一些实施例中,通过本领域中已知的任何合适的干磨或湿磨方法来研磨起始物质,以获得所需的粒度分布。研磨方法可应用于 i) 仅第 IIA 族源; ii) 仅第 IIIA 族源; iii) 第 IIA 族源和第 IIIA 族源; 或 iv) 合成本发明产物所需的摩尔比的第 IIA 族源与第 IIIA 族源的混合物。

[0068] 已观察到产物粒度受第 IIA 族金属盐的粒度的影响。一般来讲,第 IIA 族金属盐粒度越大,则导致产物粒度越大。另外,当第 IIA 族金属盐中存在聚集体时,产物通常也形成聚集体。研磨第 IIA 族金属盐是最小化或消除聚集的优选方式。

[0069] 用于制备本发明的阻燃剂的硅源可变化。尤其可用的是硅酸盐水溶液,例如, (i) 如 NaSiO_3 或 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 的一种或多种溶液,例如可以以“水玻璃”形式商购获得,和 / 或 (ii) 呈粉末形式的无定形或结晶二氧化硅。磷源可为磷酸盐水溶液,例如磷酸; 磷酸的碱金属盐或铵盐,诸如 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 ; 二磷酸的碱金属盐或铵盐,诸如 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 和 / 或聚磷酸的碱金属盐或铵盐; 所有这些为固体形式或水溶液形式的磷化合物及其各自的水合物。

[0070] 希望最初向反应器中装入至少一些会形成水相的水,加入适当比例的第 II 族金属源和第 III 族金属源(单独地或以预形成混合物的形式),并且如果使用,随后装入硅源和 / 或磷源。如果需要,硅源和 / 或磷源可在第 II 族金属源和 / 或第 III 族金属源之前添加。

[0071] 由第 IIIA 族金属源、第 IIA 族金属源、任选的硅源和 / 或磷源以及碱金属氢氧化物形成的混合物应为大致均匀的混合物。因此,将该混合物充分搅拌和混合,以形成具有大致均匀构成的混合物。通常在一种或多种高温(例如,约 50 至约 100°C 的范围内的温度)下同时加热和搅拌此混合物。在这些温度条件下对这些组分进行搅拌和混合,并持续至少足以形成本发明的阻燃产物的一段时间。通常情况下,此加热时间的长短并不重要,因为其可根据所使用的温度以及混合物在搅拌时的均匀程度而改变。通常,在此类(多种)高温下同时搅拌或搅动和混合该混合物,并持续至少约 10 分钟,并且在某些情况下至少约 30 分钟的总时间。

[0072] 可使用任何得到可接受反应速率的合适反应温度或反应温度顺序。通常,反应在约 50 至约 100°C 的范围内的温度下进行。应该指出的是,此反应并非沉淀反应,而是通过其中绝非所有钙或铝均充分溶解的部分溶液而发生的再结晶。

[0073] 然后对根据本发明的阻燃剂的所得悬浮液进行过滤和洗涤,以移除其中的杂质,从而形成滤饼。然后通过本领域中已知的任何干燥滤饼的方法来干燥滤饼。在一些示例性实施例中,使用旋转闪蒸干燥器、其它连续操作闪蒸干燥器或制备矿物填料中的单元研磨技术来干燥滤饼。在所有技术中,根据滤饼的稠度来使用合适的进料设备(例如螺旋输送机),以将滤饼转移至干燥器,并用一个或多个转子进行分散。向干燥器中引入热气(通常为空气)来提供用于快速蒸发滤饼中所包含的水的能量。热气流将解聚的细颗粒进一步向下游携带。任选地,该气流可通过分类装置以使粗颗粒返回至分散区,以供进一步处理。

[0074] 然而,在其它示例性实施例中,用水使滤饼悬浮以形成浆料。在本发明的另一个

实施例中,向滤饼中添加分散剂以形成浆料。分散剂的非限制性实例包括聚丙烯酸酯、有机酸、萘磺酸酯 / 甲醛缩合物、脂肪醇聚乙二醇醚、聚丙烯环氧乙烷、聚二醇酯、聚胺环氧乙烷、聚磷酸钠、三聚磷酸钠和聚乙烯醇。然后通过本领域中已知的任何干燥浆料的方法来干燥该浆料。此技术通常涉及通过使用喷嘴和 / 或旋转雾化器来雾化矿物填料进料。然后使雾化的进料与热气 (通常为空气) 接触,并随后从热气流中回收喷雾干燥的产物。雾化进料的接触可以逆流或共流的方式进行,并且可控制气体温度、雾化、接触以及气体和 / 或雾化进料的流速,以制备具有所需产物性质的填料颗粒。

[0075] 干燥产物的回收可通过使用诸如过滤 (例如使用织物过滤器或仅使得干燥颗粒下落以收集在可将其移除的干燥器中) 的回收技术来实现,但也可使用任何合适的回收技术。在优选的实施例中,通过以下步骤从干燥器中回收产物:使用颗粒过滤器并使产物沉降在过滤器壳体的底部,使用螺旋输送机从此处将其回收并随后通过压缩空气将其经由管道输送至料仓。

[0076] 干燥条件为常规干燥条件且易于由本领域的普通技术人员进行选择。一般来讲,这些条件包括通常介于 250°C 与 650°C 之间的入口空气温度和通常介于 105°C 与 150°C 之间的出口空气温度。

[0077] 阻燃剂用法

[0078] 根据本发明的阻燃剂可用作多种合成树脂中的阻燃剂。可使用根据本发明的阻燃剂的热塑性树脂的非限制性实例包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、C₂ 至 C₈ 烯烃 (α-烯烃) 的聚合物和共聚物 (诸如聚丁烯、聚 (4-甲基戊烯-1) 等)、这些烯烃与二烯烃的共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚苯乙烯、ABS 树脂、AAS 树脂、AS 树脂、MBS 树脂、乙烯-氯乙烯共聚物树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、乙烯-氯乙烯-乙酸乙烯酯接枝聚合物树脂、偏二氯乙烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氯乙烯-丙烯共聚物、乙酸乙烯酯树脂、苯氧基树脂、聚缩醛、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砒、聚苯醚、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、甲基丙烯酸树脂等。合适的合成树脂的其它实例包括天然或合成橡胶,诸如 EPDM、丁基橡胶、异戊二烯橡胶、SBR、NIR、聚氨酯橡胶、聚丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、硅橡胶、氟弹性体、NBR,并且还包括氯-磺化聚乙烯。还包括聚合物悬浮液 (晶格)。

[0079] 优选地,合成树脂为聚乙烯基树脂,诸如高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、EVA (乙烯-乙酸乙烯酯树脂)、EEA (乙烯-丙烯酸乙酯树脂)、EMA (乙烯-丙烯酸甲酯共聚物树脂)、EAA (乙烯-丙烯酸共聚物树脂) 和超高分子量聚乙烯;以及 C₂ 至 C₈ 烯烃 (α-烯烃) 的聚合物和共聚物,诸如聚丁烯和聚 (4-甲基戊烯-1)、聚氯乙烯和橡胶。在更优选的实施例中,合成树脂为聚乙烯基树脂。

[0080] 因此,在一个实施例中,本发明涉及阻燃聚合物制剂,其包含至少一种 (在一些实施例中仅一种) 选自上述的合成树脂和阻燃量的根据本发明的阻燃剂以及任选的其它阻燃剂;并涉及通过例如挤出方法或模制方法由该阻燃聚合物制剂制得的制成品。

[0081] 所谓根据本发明的阻燃剂的阻燃量通常是指按阻燃聚合物制剂的重量计在约 5 重量%至约 90 重量%的范围内,并且按相同的基准计更优选地在约 10 重量%至约 60 重量%的范围内。在最优选的实施例中,按相同的基准计,根据本发明的阻燃剂的阻燃量为约 30 重量%至约 60 重量%。

[0082] 在本发明的一个实施例中,可向聚合物制剂中添加其它阻燃剂或不同的其它阻燃剂的组合。这些附加阻燃剂的非限制性实例为矿物阻燃剂,如氢氧化铝、氢氧化镁、勃姆石、层状双氢氧化物(LDH)、有机改性的LDH、粘土、有机改性的纳米粘土、硼酸锌、锡酸锌和羟基锡酸锌、溴化阻燃剂、含磷阻燃剂、含氮阻燃剂等。(i)合成石榴石(无论未经改性或通过向其晶体结构中包含硅酸根和/或磷酸根离子而使其改性)与(ii)至少一种诸如该段落中所述的其它矿物阻燃剂的组合通常按照使得(i):(ii)的重量比在99:1至1:99的范围内且优选地在95:5至5:95的范围内的相对量来使用。用于聚合物中或与其一起使用的此类阻燃剂的总量为至少足以对所使用的聚合物进行阻燃的量。

[0083] 阻燃聚合物制剂还可包含本领域中常用的其它添加剂。适用于在本发明的阻燃聚合物制剂中使用的其它添加剂的非限制性实例包括助挤剂,诸如聚乙烯蜡、硅基助挤剂、脂肪酸;偶联剂,诸如氨基-、乙烯基-或烷基硅烷或马来酸接枝聚合物;硬脂酸钠或硬脂酸钙;有机过氧化物;染料;颜料;填料;发泡剂;热稳定剂;抗氧化剂;抗静电剂;增强剂;金属净化剂或减活剂;抗冲改性剂;加工助剂;脱模助剂、润滑剂;防粘连剂;其它阻燃剂;紫外线稳定剂;增塑剂;助流剂等。其它任选添加剂的比例为常规比例且可变化以适合任何给定情况的需要。

[0084] 掺入和添加阻燃聚合物制剂的组分的方法对本发明而言并不重要,并且可为本领域中已知的任何方法,前提是所选方法涉及大致均匀的混合。例如,可使用布斯共捏合机(Buss Ko-kneader)、密闭式混合机、法雷尔式连续混炼机或双螺杆挤出机,或在一些情况下也可使用单螺杆挤出机或双滚筒研磨机来混合上述各组分和任选添加剂(如果使用)。然后可在后续工序中模制或挤出阻燃聚合物制剂。在一些实施例中,可使用充分混合组分以形成阻燃聚合物制剂并且还可由阻燃聚合物制剂模制出制品的设备。

[0085] 就挤出制品而言,可使用已知的对上述合成树脂混合物有效的任何挤出技术。在一种示例性技术中,在配混机中配混合成树脂、根据本发明的阻燃剂和任选的组分(如果选择)来形成如上所述的阻燃树脂制剂。然后在挤出机中将阻燃树脂制剂加热至熔融状态,然后通过所选模具挤出该熔融的阻燃树脂制剂,以形成挤出制品或涂覆例如用于数据传输的金属线或玻璃纤维。

[0086] 在本发明的另一个实施例中,本发明的阻燃聚合物制剂还包含至少一种(在一些情况下不止一种)选自热固性树脂的合成树脂。热固性树脂的非限制性实例包括环氧树脂、酚醛清漆树脂、含磷树脂(如DOP0)、改性环氧树脂(诸如溴化环氧树脂)、不饱和聚酯树脂和乙烯基酯。阻燃树脂制剂还可包含本领域中常用的其它添加剂。适用于在本发明的阻燃聚合物制剂中使用的其它添加剂的非限制性实例除了包括上述所引用的之外还包括溶剂、固化剂(诸如硬化剂或加速剂)、分散剂或精细二氧化硅。

[0087] 在本发明的一个实施例中,可向热固性聚合物制剂中添加其它阻燃剂或不同的其它阻燃剂的组合。这些附加阻燃剂的非限制性实例为矿物阻燃剂,如氢氧化铝、氢氧化镁、勃姆石、层状双氢氧化物(LDH)、有机改性的LDH、粘土、有机改性的纳米粘土、硼酸锌、锡酸锌和羟基锡酸锌、溴化阻燃剂、含磷阻燃剂、含氮阻燃剂等。(i)合成石榴石(无论未经改性或通过向其晶体结构中包含硅酸根和/或磷酸根离子而使其改性)与(ii)至少一种诸如该段落中所述的其它矿物阻燃剂的组合通常以使得(i):(ii)的重量比在99:1至1:99的范围内且优选地在95:5至5:95的范围内的相对量来使用。用于热固性聚合

物制剂中或与其一起使用的此类阻燃剂的总量为至少足以对所使用的热固性聚合物制剂进行阻燃的量。

[0088] 其它任选添加剂的比例为常规比例且可变化以适合任何给定情况的需要。掺入和添加热固性聚合物制剂组分的优选方法为通过高剪切混合。例如,通过使用例如由 Silversen 公司制造的高剪切混合器。树脂填料混合物的进一步加工为常用的现有技术并且在文献中有所描述。例如,就固化层压体而言,将树脂填料混合物进一步加工至“预浸体 (prepreg)”阶段并随后加工成固化层压体,这描述于 McGraw-Hill Book 公司出版的“Handbook of Epoxide Resins”中,该文献全文以引用的方式并入本文。

[0089] 在本发明的另一个实施例中,本发明的阻燃聚合物制剂还包含至少一种(在一些情况下不止一种)聚合物改性沥青。聚合物改性沥青的非限制性实例包括用聚丙烯改性的沥青和用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯改性的橡胶。阻燃沥青制剂还可包含本领域中常用的其它添加剂。适用于在本发明的阻燃聚合物制剂中使用的其它添加剂的非限制性实例为上文所述的其它添加剂。在本发明的其它实施例中,可向聚合物改性沥青制剂中添加其它阻燃剂或不同的其它阻燃剂的组合。其它任选添加剂的比例为常规比例且可变化以适合任何给定情况的需要。

[0090] 以上描述针对本发明的若干实施例。本领域的技术人员将认识到,可设计等效的其它方法来实现本发明的精神。还应该指出的是,本发明的优选实施例涵盖了本文中所讨论的所有范围,包括从任何较低量到任何较高量的范围。例如,根据本发明的阻燃剂的阻燃量还可包括约 70 重量%至约 90 重量%、20 重量%至约 65 重量%等范围内的量。

[0091] 本发明的其它实施例包括但不限于:

[0092] a) 阻燃聚合物制剂,其包含至少一种合成树脂或橡胶和至少一种在约 5 重量%至约 90 重量%的范围内的、由任选地通过向其晶体结构中包含硅原子和/或磷原子而改性的合成石榴石所构成的阻燃剂,以及任选的至少一种其它阻燃剂添加剂,其中所述合成石榴石在未通过包含硅原子和/或磷原子而改性时具有立方体晶体形状。

[0093] b) 根据 a) 中的阻燃聚合物制剂,其中所述合成树脂选自热塑性树脂、热固性树脂和聚合物悬浮液。

[0094] c) 根据 a) 中的阻燃聚合物制剂,其中所述合成树脂为聚烯羟基树脂。

[0095] d) 根据 a) 中的阻燃聚合物制剂,其中所述合成树脂为环氧基树脂。

[0096] e) 根据 a) 中的阻燃聚合物制剂,其中所述合成树脂为聚酯基树脂。

[0097] f) 阻燃聚合物制剂,其包含至少一种聚合物改性沥青和至少一种在约 5 重量%至约 90 重量%的范围内的、由任选地通过向其晶体结构中包含硅原子和/或磷原子而改性的合成石榴石所构成的阻燃剂,以及任选的至少一种其它阻燃剂添加剂,其中所述合成石榴石在未通过包含硅原子和/或磷原子而改性时具有立方体晶体形状。

[0098] g) 根据 a) 或 f) 中的阻燃聚合物制剂,其中所述阻燃剂添加剂选自氢氧化铝、氢氧化镁、勃姆石、层状双氢氧化物、有机改性的层状双氢氧化物、粘土、有机改性的纳米粘土、硼酸锌、锡酸锌和羟基锡酸锌、溴化阻燃剂、含磷阻燃剂、含氮阻燃剂。

[0099] h) 根据 a) 或 f) 中的阻燃聚合物制剂,其中所述阻燃聚合物制剂包含至少一种选自以下物质的附加添加剂:助挤剂;偶联剂;溶剂;固化剂;染料;颜料;填料;发泡剂;热稳定剂;抗氧化剂;抗静电剂;增强剂;金属净化剂或减活剂;抗冲改性剂;加工助剂;脱模助

剂、润滑剂；防粘连剂；紫外线稳定剂；增塑剂；和助流剂。

[0100] i) 根据 a) -h) 中任一项的阻燃聚合物制剂,其中所述阻燃剂具有以下经验式:

[0101] (A) $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12-4x}(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 为第 IIA 族金属原子, M^{III} 为第 IIIA 族金属原子, 并且 x 为约 0.05 至约 1.5 的范围内的数值;或

[0102] (B) $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y}(PO_4)_y$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 (A) 中所定义, 并且 y 为约 0.05 至约 1.5 的范围内的数值;或

[0103] (C) $M^{II}_3M^{III}_2O_y(OH)_{12-5y-4x}(PO_4)_y(SiO_4)_x$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 (A) 中所定义, 其中 x 如 (A) 中所定义, 并且其中 y 如 (B) 中所定义, 前提是 $x+y$ 之和在 0.05 至约 1.5 的范围内;或

[0104] (D) $M^{II}_3M^{III}_2(OH)_{12}$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 如 (A) 中所定义。

[0105] j) 根据 i) 中的阻燃聚合物制剂, 其中所述合成组合物具有经验式 (A)。

[0106] k) 根据 i) 中的阻燃聚合物制剂, 其中所述合成组合物具有经验式 (B)。

[0107] l) 根据 i) 中的阻燃聚合物制剂, 其中所述合成组合物具有经验式 (C)。

[0108] m) 根据 i) 中的阻燃聚合物制剂, 其中所述合成组合物具有经验式 (D)。

[0109] n) 根据 i) -m) 中任一项的阻燃聚合物制剂, 其中 M^{II} 为 (i) Ca、Sr 或 Ba, (ii) Ca、Sr、Ba 中至少两种的混合物, 或 (iii) Mg 与 Ca、Sr、Ba 中任何一种或多种的混合物, 其中小于约 50 重量%的 (iii) 的混合物为 Mg; 并且其中 M^{III} 为 (i) Al 或 (ii) Al 与 B、Ga、In、Tl 中一种或多种的混合物, 其中小于约 20 重量%的 (ii) 的混合物为 B、Ga、In、Tl 中的一种或多种。

[0110] o) 根据 n) 中的阻燃聚合物制剂, 其中至少约 98 重量%的 M^{II} 为 Ca, 并且其中至少约 98 重量%的 M^{III} 为 Al。

[0111] 出于说明目的提供以下实施例。这些实施例并非旨在进行限制, 并且不应理解为将本发明只限制在本文所述的细节中。

[0112] 一般工序

[0113] 在这些实施例中用于合成本发明所提供的新型无机改性石榴石阻燃剂的一般工序如下: 向配备有外部加热源和螺旋桨式搅拌器的 20 升容器中装入规定量的水和碱金属氢氧化物。搅拌的同时加热混合物, 直至达到适当的温度, 然后以适当的形式和适当的量添加三水合铝 (ATH)、合适的钙化合物和合适的硅化合物, 并记录添加时间。在规定温度下将所得混合物持续搅拌 1 至 4 小时的时间段。此时, 将混合物从容器中移除并使其冷却至室温。然后通过压滤机过滤呈浆料形式的所得混合物, 并用蒸馏水洗涤, 直至洗涤水的传导性 $< 500 \mu S$ 为止。将滤饼重新合并并且在水中再次形成浆料。然后将所得浆料在 B-290 型 Büchi 实验室喷雾干燥器中干燥, 其中该干燥器在 $220^\circ C$ 的入口温度和约 $80^\circ C$ 的出口温度下运行。水蒸发速率为大约每小时一升。

[0114] 测试方法

[0115] 用于确定实施例中所制备和评价的组合物的结果和性质的方法如下:

[0116] A) 根据 DIN-66132 测量 BET 表面积。

[0117] B) 使用 Beckman Coulter LS 13320 粒度分析器、根据 ISO 13320 通过激光衍射来测量粒度分布 (d_{50}) 的中值。使用以下详细工序: 将合适的水 - 分散剂溶液置于 Beckman 粒度分析器中并对该溶液进行背景测量。然后将大约 0.5g 待测量的样品分散在用于获得背景测量值的相同水 - 分散剂溶液中, 从而形成悬浮液。使此悬浮液经受 200W 的超声处理,

持续 2 分钟,然后通过吸管引入装置中,直至达到厂商所指定的最佳测量浓度。在应用软件中,选择用于样品的适当参数,即,折射指数和测量条件,包括用于纳米范围的 PIDS 检测器。然后,以 90 秒的间隔收集粒度分布数据并根据 Mie 散射理论进行分析。为了制备用于这些测定的水 / 分散剂溶液,便于最初制备 500 克 **Calgon**[®] 分散剂 (得自 KMF Laborchemie) 和 3 升 CAL Polysalt (得自 BASF) 的浓缩液。用去离子水将此溶液定量至 10 升。然后,在初始 10 升中取 100ml,并且又用去离子水稀释至 10 升,并将此最终溶液用作上述水 - 分散剂溶液。

[0118] C) 使用 Mettler Toledo TGA/SDTA 851e 仪器进行热重量分析 (TGA)。在此分析中,使用 (每分钟 25ml) 氮气下带盖的 70 μ l 氧化铝坩埚 (初始重量为约 180mg)。所用的加热速率为每分钟 1°C。

[0119] D) 使用得自 Dr. Lange 的火焰光度计 M 7DC 或 M 8D 进行氧化钠含量的火焰光度测定。

[0120] E) 在配备有 Bragg-Brentano 聚集并应用具有镍滤光片以便单色化的铜阳极的 Siemens D500 仪器上进行 X- 射线粉末衍射 (XRD)。

[0121] F) 根据 ASTM E 1354 以 35kW/m² 对 3mm 厚的压缩成型板进行锥形量热法测量。如表 2 中所示出的峰值热释放速率 (PHRR) 为样品在锥形量热仪中燃烧期间所释放热量的最大值。如果样品在锥形量热仪中燃烧期间存在第二峰值,则还要测量热释放速率 (HRR) 的值。如表 2 中给定的点燃时间 (TTI) 为锥形量热仪中样品由于热暴露而点燃的时间。MARHE 为放热平均速率的最大值。

[0122] 实施例 1-8、10 和 11 阐释了本发明的新型阻燃剂及其制备方法。实施例 9 和 12 为出于比较目的而提供。

[0123] 实施例 1 (本发明)

[0124] 在此实施例中,最初向 20 升容器中装入 4 升水,随后装入 324g NaOH。搅拌的同时以每分钟约 15°C 的速率将此混合物加热至 95°C。达到所需温度时,添加 413 克细小的三水合铝沉淀,然后添加 587 克氢氧化钙,然后添加 93g 计算 SiO₂ 浓度为 27 重量%的水玻璃 (Na₂Si₃O₇) 硅酸钠溶液 (得自 Riedel-de **Haën**)。这提供了相当于每摩尔合成阻燃剂 0.15 摩尔的理论量的硅酸盐,得到产物 Ca₃Al₂(OH)_{11.4}(SiO₄)_{0.15}。在搅拌的同时将该混合物在此温度下保持两小时。表 1 汇总了所得的合成无机改性阻燃剂的分析测定结果。图 6 中示出了此产物八面体晶体形状的 SEM 照片。应指出的是," SiO₂" 浓度经计算得出且仅用于计算目的。这并不意味着 SiO₂ 实际存在。

[0125] 实施例 2 (本发明)

[0126] 在此实施例中,最初向 20 升容器中装入 4 升水,随后装入 444g NaOH。搅拌的同时以每分钟约 15°C 的速率将此混合物加热至 95°C。达到所需温度时,添加 413 克细小的三水合铝沉淀,然后添加 587 克氢氧化钙,然后添加 185g 计算 SiO₂ 浓度为 27 重量%的水玻璃 (Na₂Si₃O₇) 硅酸钠溶液 (得自 Riedel-de **Haën**)。这提供了相当于每摩尔合成阻燃剂 0.3 摩尔的理论量的硅酸盐,得到产物 Ca₃Al₂(OH)_{10.8}(SiO₄)_{0.3}。在搅拌的同时将该混合物在此温度下保持两小时。表 1 汇总了所得的合成无机改性阻燃剂的分析测定结果。

[0127] 实施例 3 (本发明)

[0128] 在此实施例中,最初向 20 升容器中装入 14.2 升水,随后装入 3.55kg NaOH 浓度为

50 重量%的索尔维氏液 (Solvay liquor)。搅拌的同时以每分钟约 15℃的速率将此混合物加热至 95℃。达到所需温度时,添加 1850 克细小的三水合铝沉淀,然后添加 2340 克氢氧化钙,然后添加 750g 计算 SiO_2 浓度为 27 重量%的水玻璃 ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) 硅酸钠溶液(得自 Riedel-de Haën)。这提供了相当于每摩尔合成阻燃剂 0.3 摩尔的理论量的硅酸盐,得到产物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10.8}(\text{SiO}_4)_{0.3}$ 。在搅拌的同时将该混合物在此温度下保持一小时。表 1 汇总了所得的合成无机改性阻燃剂的分析测定结果。

[0129] 实施例 4(本发明)

[0130] 在此实施例中,最初向 20 升容器中装入 4 升水,随后装入 705g NaOH。搅拌的同时以每分钟约 15℃的速率将此混合物加热至 95℃。达到所需温度时,添加 413 克细小的三水合铝沉淀,然后添加 587 克氢氧化钙,然后添加 92g 浓度为 85 重量% H_3PO_4 的磷酸。这提供了相当于每摩尔合成阻燃剂 0.3 摩尔的理论量的磷酸盐,得到产物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_{0.3}(\text{OH})_{10.5}(\text{PO}_4)_{0.3}$ 。在搅拌的同时将该混合物在此温度下保持两小时。表 1 汇总了所得的合成无机改性阻燃剂的分析测定结果。

[0131] 实施例 5(本发明)

[0132] 向 20 升容器中装入的组分为 4 升水、444g 氢氧化钠,随后添加 413 克细小的三水合铝沉淀,然后添加 587 克氢氧化钙,得到合成石榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 。然后将混合物在 85℃下加热 2 小时。四小时后浆料的 pH 为 12.1。表 1 汇总了所得的未改性的合成铝酸钙阻燃剂的分析测定结果。图 7 中示出了此产物的立方体晶体形状的 SEM 照片。

[0133] 表 1

[0134]

产物性质	实施例 1 (本发明)	实施例 2 (本发明)	实施例 3 (本发明)	实施例 4 (本发明)	实施例 5 (本发明)	Martinal OL 104 LEO (比较阻燃剂)
BET, m^2/g	1.0	1.2	0.9	4.9	1.5	4.1
d_{50} , μm	3.7	3.9	4.2	5.9	3.2	2.1
TGA, 损失 2 重量%的℃	248	266	254	250	240	225
TGA, 损失 5 重量%的℃	264	286	272	280	250	245
TGA, 总重 量%损失	26	24	25	24	28	34.6

[0135] 表 1 示出了本发明的阻燃剂材料具有显著高于三水合铝 (ATH) 的热稳定性,该三水合铝的代表为由 Martinswerk GmbH 生产的市售 ATH 阻燃剂 MartinalOL-104LEO。其还示出了硅酸盐和磷酸盐改性的石榴石材料(实施例 1-4)与未改性石榴石(实施例 5)比较时具有增强的热稳定性。

[0136] 实施例 6(本发明)

[0137] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 100phr(约 396.9g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) Escorene™ Ultra UL00119 与 150phr(约 595.3g)实施例 1 中制备的本发明的阻燃剂,连同 1.2phr(约 4.8g)得自 Evonik 的氨基硅烷 AMEO 以及 0.75phr(约 3.0g)季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)

(得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**[®] 310 抗氧化剂)一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个滚筒的温度均设定为 130℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 1 示出对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 2 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率(HRR)以及第二最大值的时间)。

[0138] 实施例 7(本发明)

[0139] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 100phr(约 396.9g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)Escorene[™] Ultra UL00119 与 150phr(约 595.3g)实施例 2 中制备的本发明的阻燃剂,连同 1.2phr(约 4.8g)得自 Evonik 的氨基硅烷 AMEO 以及 0.75phr(约 3.0g)季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)(得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**[®] 310 抗氧化剂)一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个滚筒的温度均设定为 130℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 2 示出了对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 2 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率(HRR)以及第二最大值的时间)。

[0140] 实施例 8(本发明)

[0141] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 100phr(约 396.9g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)Escorene[™] Ultra UL00119 与 150phr(约 595.3g)实施例 5 中制备的比较添加剂,连同 1.2phr(约 4.8g)得自 Evonik 的氨基硅烷 AMEO 以及 0.75phr(约 3.0g)得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**[®] 310 抗氧化剂一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个滚筒的温度均设定为 130℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 3 示出了对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 2 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率(HRR)以及第二最大值的时间)。

[0142] 实施例 9(比较例)

[0143] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 100phr(约 396.9g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)Escorene[™] Ultra UL00119 与 150phr(约 595.3g)商用比较 ATH 阻燃剂 Martinal OL-104LE0(Martinswerk GmbH 生产),连同 1.2phr(约 4.8g)得自 Evonik 的氨基硅烷 AMEO 以及 0.75phr(约 3.0g)得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**[®] 310 抗氧化剂一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个滚筒的温度均设定为 130℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 1、2 和 3 示出对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 2 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率(HRR)以及第二最大值的时间)。在表 2 中,实施例 6、7 和 8 为本发明的实施例,而实施例 9 为比较例。

[0144] 表 2

[0145]

锥形量热仪数据	实施例 6 (本发明)	实施例 7 (本发明)	实施例 8 (本发明)	实施例 9 (比较例)
PHRR (kW/m ²)	161	130	153	152
TTI (秒)	120	99	105	102
MARHE	68	67	76	92
第二峰值的 HRR (kW/m ²)	75	60	87	125
达到第二峰值的时间 (秒)	560	590	561	520

[0146] 从表 2 得出,本发明的实施例 7 的 PHRR 显著低于比较例 9 的 PHRR。尽管本发明的实施例 6 和 8 的 PHRR 在实验误差内等于实施例 9 的 PHRR,但图 1、2 和 3 显示本发明的实施例在初始峰值后的热释放速率显著低于比较例 9,因此表明具有更佳的阻燃性能。本发明的实施例 6、7 和 8 的 MARHE 也降低。

[0147] 与锥形量热仪曲线的第二最大值对应的时间值通常与填料的炭生成可能性相关:炭化得越厉害,出现此第二峰值所花的时间越长。表 2 显示,本发明的实施例 6、7 和 8 均表现出长于比较例 9 的“达到第二峰值的时间”,比较例 9 代表矿物阻燃剂填料的现有技术水平。还应该指出的是,本发明的实施例 6、7 和 8 的第二峰值的热释放速率显著低于实施例 9,绝对值以及与个别实施例的 PHRR 相关的值均是如此。

[0148] 实施例 10(本发明)

[0149] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 67phr(约 333.8g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)Escorene™ Ultra UL00328 和 17phr(约 84.7g)得自 ExxonMobil 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE)LL1001XV 与 100phr(约 498.1g)实施例 4 中制备的本发明的阻燃剂,连同 8phr(约 39.9g)得自 Arkema 的乙烯 (E)、丙烯酸丁酯 (BA) 和马来酸酐 (MAH) 的无规三元共聚物 Lotader 3210、8phr(约 39.9g)得自 DuPont 的 MAH 接枝 LLDPE Fusabond MB226D 以及 0.75phr(约 3.7g)季戊四醇四 (3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)(得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**® 310 抗氧化剂)一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个滚筒的温度均设定为 150℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 4 示出对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 3 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率 (HRR) 以及第二最大值的时间)。

[0150] 实施例 11(本发明)

[0151] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 67phr(约 333.8g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)Escorene™ Ultra UL00328 和 17phr(约 84.7g)得自 ExxonMobil 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE)LL1001XV 与 100phr(约 498.1g)实施例 5 中制备的本发明的阻燃剂,连同 8phr(约 39.9g)得自 Arkema 的乙烯 (E)、丙烯酸丁酯 (BA) 和马来酸酐 (MAH) 的无规三元共聚物 Lotader 3210、8phr(约 39.9g)得自 DuPont 的 MAH 接枝 LLDPE Fusabond MB226D 以及 0.75phr(约 3.7g)季戊四醇四 (3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)(得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**® 310 抗氧化剂)一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个

滚筒的温度均设定为 150℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 5 示出对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 3 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率(HRR)以及第二最大值的时间)。

[0152] 实施例 12(比较例)

[0153] 在得自 Collin 公司的双滚筒研磨机 W150M 上,将 67phr(约 333.8g)得自 ExxonMobil 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)Escorene™ Ultra UL00328 和 17phr(约 84.7g)得自 ExxonMobil 的线性低密度聚乙烯(LLDPE)LL1001XV 与 100phr(约 498.1g)由 Martinswerk GmbH 生产的商用比较 ATH 阻燃剂 Martinal 0L-104LE0,连同 8phr(约 39.9g)得自 Arkema 的乙烯(E)、丙烯酸丁酯(BA)和马来酸酐(MAH)的无规三元共聚物 Lotader 3210、8phr(约 39.9g)得自 DuPont 的 MAH 接枝 LLDPE Fusabond MB 226D 以及 0.75phr(约 3.7g)季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)(得自 Albemarle Corporation 的 **Ethanox**® 310 抗氧化剂)一起混合约 20 分钟。以本领域的技术人员所熟悉的方式在双滚筒研磨机上进行混合。两个滚筒的温度均设定为 150℃。将备用化合物从研磨机中移除,并在冷却至室温后进一步减小尺寸,以获得适用于在双台板压力机上进行压缩模制的颗粒。图 4 和 5 示出对 3mm 厚的压缩成型板以 35kW/m² 测量的锥形量热仪热释放速率曲线。表 3 展示了锥形量热仪曲线的一些特征值(即,PHRR、TTI、MARHE 和热释放速率(HRR)以及第二最大值的时间)。

[0154] 表 3

[0155]

锥形量热仪数据	实施例 10 (本发明)	实施例 11(本发 明)	实施例 12 (比较例)
PHRR (kW/m ²)	227	181	283
TTI (秒)	100	91	108
MARHE	128	96	137
第二峰值的 HRR (kW/m ²)	176	94	201
达到第二峰值的时间(秒)	420	545	350

[0156] 应该指出的是,实施例 10-12 的聚合物制剂不同并且填料的量显著较低;两种制剂不可相互比较。

[0157] 从表 3 得出,本发明的实施例 10 和 11 的 PHRR 显著低于比较例 12 的 PHRR。图 4 和 5 显示本发明的实施例在初始峰值后的热释放速率显著低于比较例 11,因此表明具有更佳的阻燃性能。本发明的实施例的 MARHE 也降低。

[0158] 与锥形量热仪曲线的第二最大值对应的时间值通常与填料的炭生成可能性相关:炭化得越厉害,出现此第二峰值所花的时间越长。表 3 显示,本发明的实施例 10 和 11 表现出显著长于比较例 12 的“达到第二峰值的时间”。实施例 12 代表矿物阻燃剂填料的现有技术水平。还应该指出的是,本发明的实施例 10 和 11 的第二峰值的热释放速率显著低于比较例 12。

[0159] 由于在与化学名称或化学类型所表示的另一物质(例如其它组分、溶剂等)进行接触之前,本说明书或权利要求中的任何地方以化学名称或化学式表示的组分(无论以单数或是复数)即存在,因此要对其进行鉴定。所得混合物或溶液中发生何种化学变化、转化

和 / 或反应 (如果存在) 并不重要, 因为此类变化、转化和 / 或反应是将所指定的反应物和 / 或组分一起置于根据本发明所要求的条件下的自然结果。因此认定这些组分为结合执行所需操作或形成所需组合物时待组合在一起的成分。另外, 尽管以下权利要求可能以现在时 (“包括”、“是”等) 引用物质、组分和 / 或成分, 但该引用是指在首次与根据本发明的一种或多种其它物质、组分和 / 或成分接触、共混或混合之前时就已存在的物质、组分和 / 或成分。如果根据本发明且结合化学家的普通技能来进行, 则物质、组分或成分可能在接触、共混或混合操作过程中通过化学反应或转化而失去其原始特性的事实实际上并不重要。

[0160] 本说明书的任何部分中所引用的所有专利或出版物均以引用的方式全部并入本发明, 如同在本文中充分公开一样。

[0161] 除非另外明确指出, 否则如本文所用, 冠词 “一个 (种) ” 并不旨在进行限制, 并且不应解释为将权利要求限制于冠词所提及的单个要素。相反, 如本文所用, 冠词 “一个 (种) ” 旨在涵盖一个或多个此类要素, 除非上下文中的文字另外清楚地说明。

[0162] 本发明可包括本文所提及的材料和 / 或工序、由其组成和 / 或基本上由其组成。

[0163] 本发明在实施时可进行多种变化。因此, 上述说明并不旨在进行限制, 并且不应解释为将本发明限制于上文所示的具体范例。

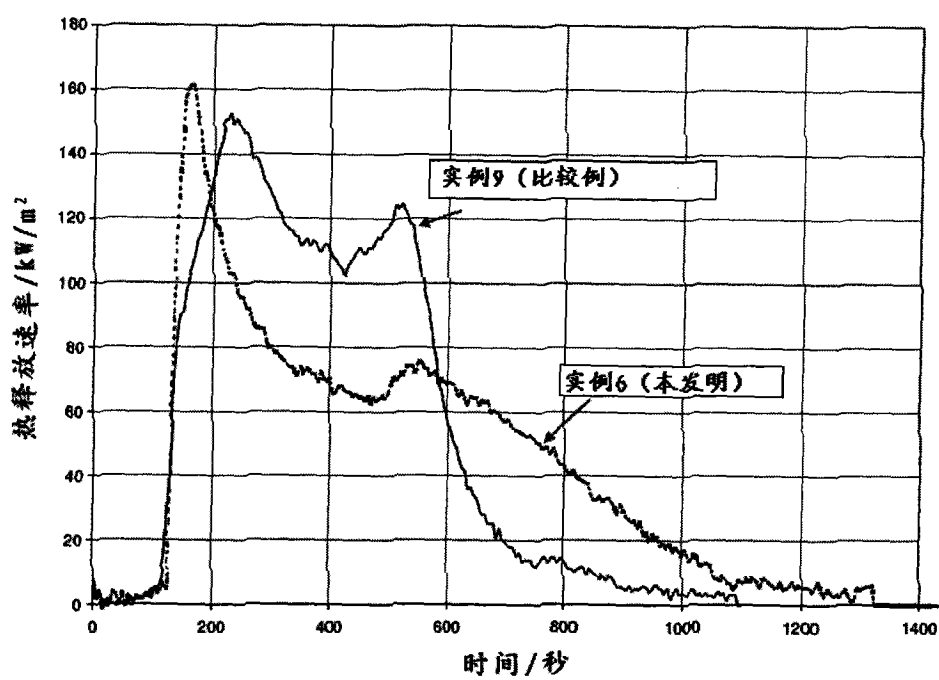


图 1

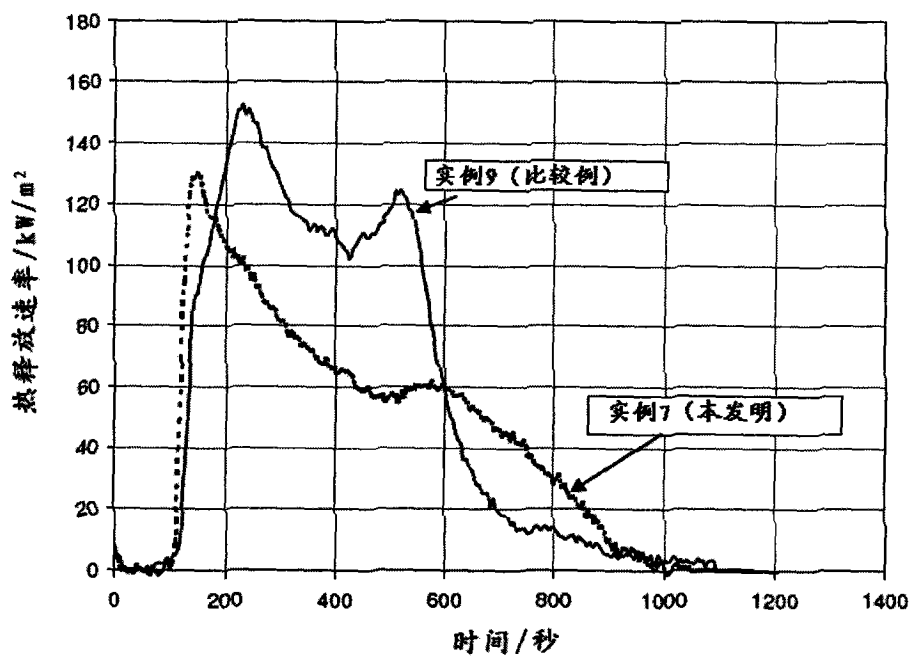


图 2

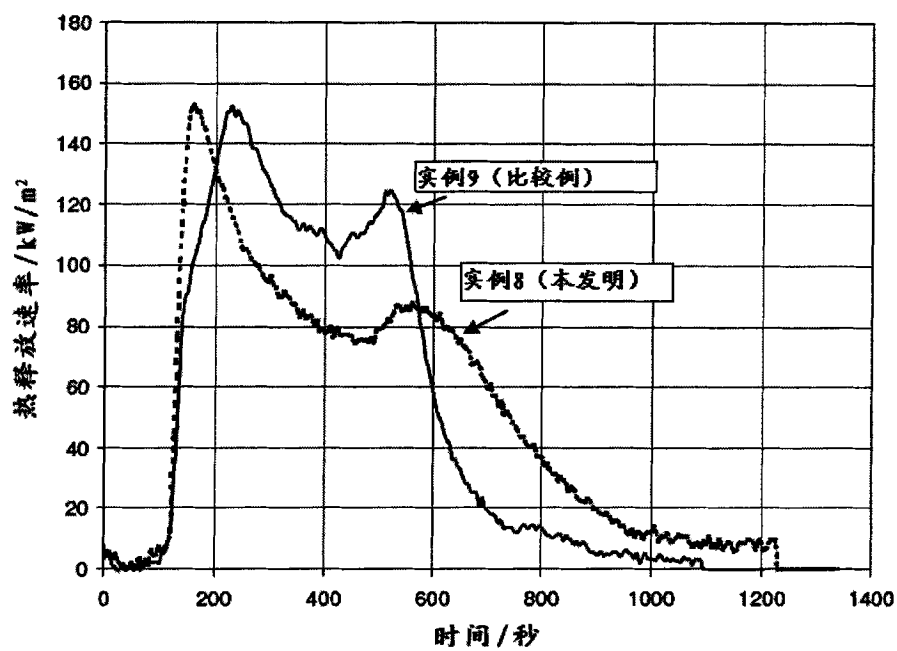


图 3

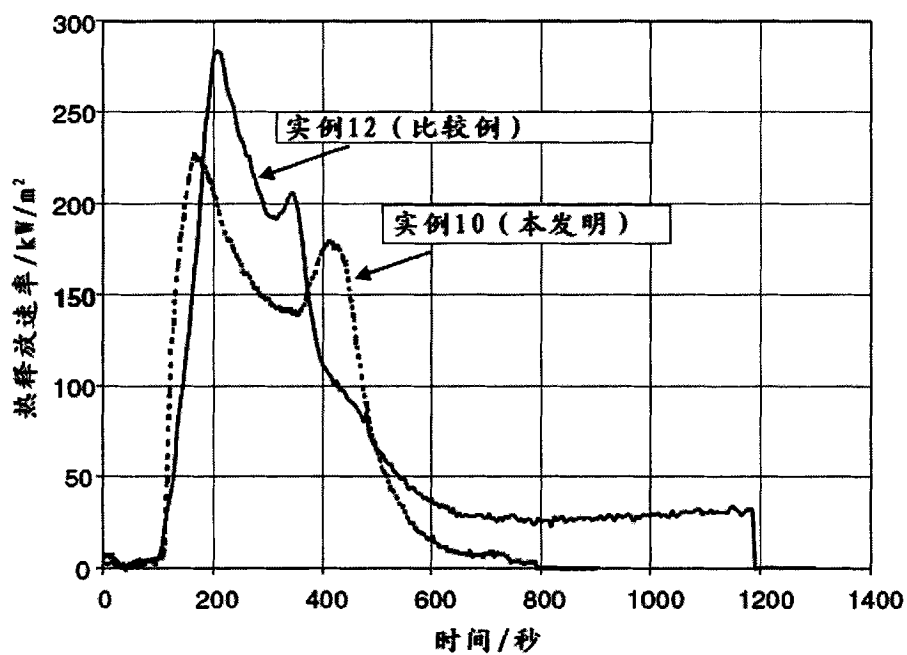


图 4

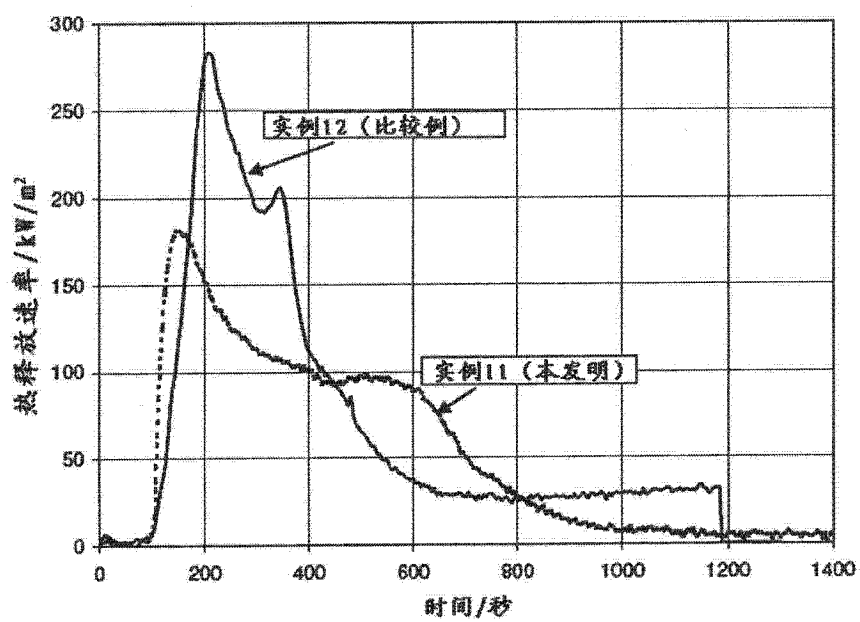


图 5

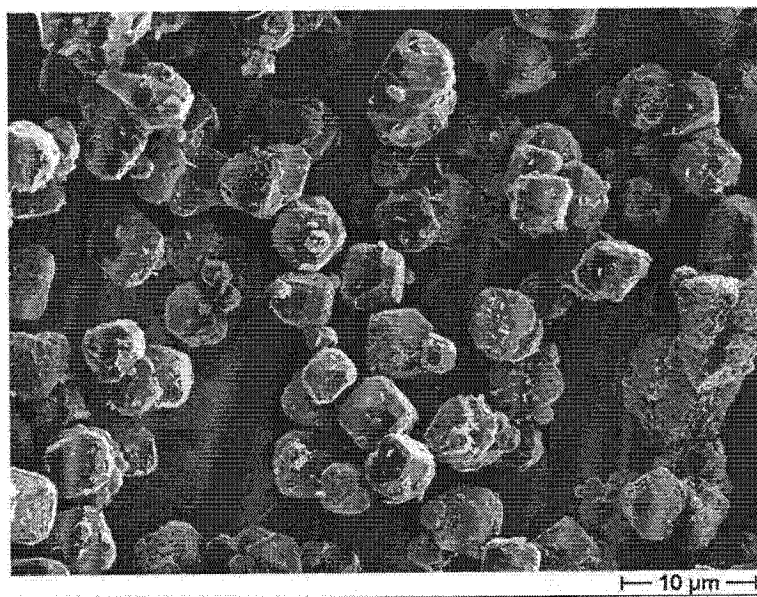


图 6

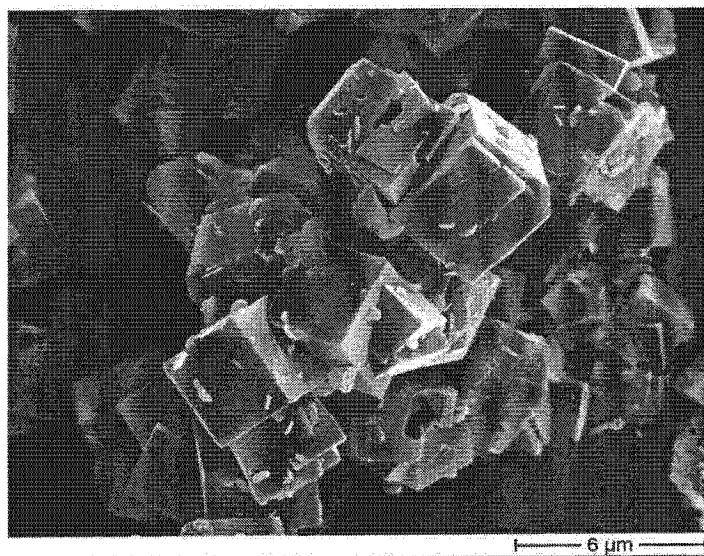


图 7

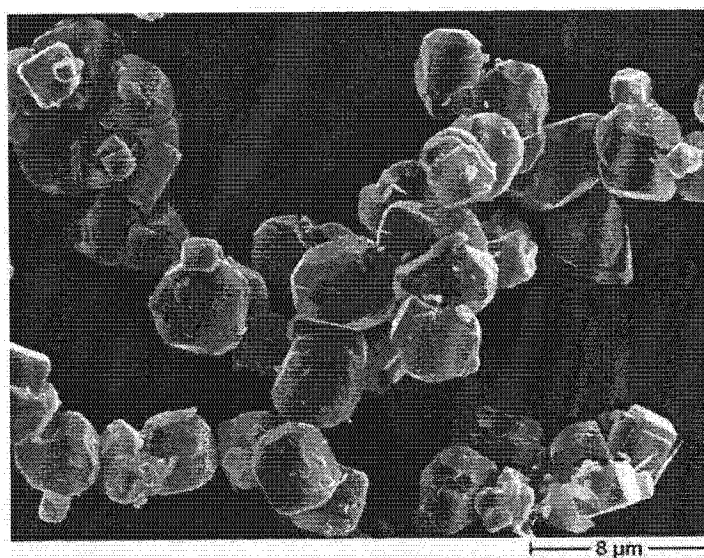


图 8