

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 83/04

C08K 3/38

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96108893.1

[45]授权公告日 2002 年 4 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1082069C

[22]申请日 1996.7.26 [24]颁证日 2002.4.3

[21]申请号 96108893.1

[30]优先权

[32]1995.7.31 [33]US [31]509146

[73]专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 V·S·文卡塔拉曼尼 J·P·肖

[56]参考文献

DE2543849A 1977. 4. 14 C08K3/24

JP61-171778A .. -

WO9411455A 1994. 5. 26 C08L83/04

审查员 刘 亚

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻燃聚合物组合物

[57]摘要

将含无机金属的组合物和聚硅氧烷混入聚合物体系中制备聚合 物组合物,该聚合物组合物出人意料地显示出阻燃性能而对环境不产生危害。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种聚合物组合物, 它含有:

(A) 阻燃有效量的金属组合物, 包含

(1) 至少一种选自金属硫化物和元素硫的物质;

(2) 至少一种选自金属硼酸盐、金属硼磷酸盐和金属磷酸盐的物质, 和

(3) 聚硅氧烷; 和

(B) 聚合物体系, 含有聚亚苯基醚和与之结合的选自聚酰胺、聚烯烃、聚亚芳基硫醚、聚酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚苯乙烯和聚醚酰亚胺的聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中所述的金属组合物包含:

(a) 至少一种选自 II-A 族的硫化物、II-B 族的硫化物、硫化锡、硫化铁、硫化钛、硫化铜、硫化铋和元素硫的物质;

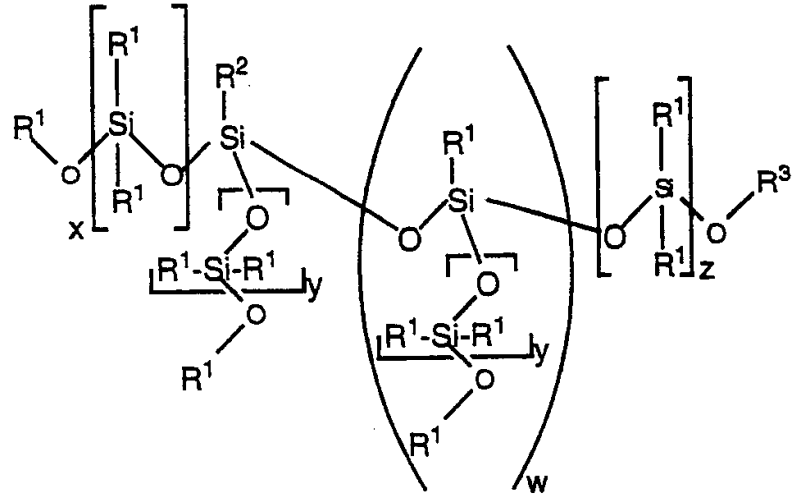
(b) 至少一种选自 I-A 族硼酸盐、I-A 族磷酸盐、II-A 族硼酸盐、II-A 族磷酸盐、II-A 族硼磷酸盐、II-B 族硼酸盐、II-B 族磷酸盐、II-B 族硼磷酸盐、IV-B 族磷酸盐、磷酸铝、磷酸钙、磷酸铁、磷酸铋、磷酸锡、磷酸锆、磷酸钛的物质; 和

(c) 聚硅氧烷。

3. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物, 其中(a)是 II-B 族硫化物, 而(b)是 II-B 族硼酸盐。

4. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物, 其中所述 II-B 族硫化物是硫化锌, 而所述 II-B 族硼酸盐是硼酸锌。

5. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物, 其中所述聚硅氧烷以下式代表:



式中各 R^1 独立地为 C_{1-5} 烷基基团，和 R^2 是 C_{1-5} 烷基基团或者 N-(2-氨基烷基)-3-氨基烷基基团，但条件是：当 w 是 0 时， R^2 是 N-2-(2-氨基烷基)-3-氨基烷基基团，和 R^3 是氢或 C_{1-5} 烷基基团，和 w 是 0 或 1，和 x 和 y 各自独立地为 1 至 7 的整数，和 z 是 0 至 7 的整数。

6. 根据权利要求 5 所述的聚合物组合物，其中 R^2 是甲基或 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基基团。

7. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物，其中所述聚合物体系包含聚亚苯基醚和聚酰胺。

8. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物，其中所述的聚合物体系含有聚碳酸酯和聚酯。

9. 根据权利要求 8 所述的聚合物组合物，其中所述聚碳酸酯是双酚-A 聚碳酸酯，而所述聚酯是聚(对苯二甲酸丁二醇酯)。

10. 根据权利要求 7 所述的聚合物组合物，其中所述聚亚苯基醚包含 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元，而所述聚酰胺是尼龙 6/6。

11. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物还含有 II-A 族或 II-B 族硫酸盐。

12. 根据权利要求 11 所述的聚合物组合物，其中所述 II-B 族硫酸盐是硫酸钡。

13. 根据权利要求 2 所述的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物还含有氧化铝或二氧化硅。

说明书

阻燃聚合物组合物

5 本发明涉及聚合物组合物。所述聚合物组合物包含新的无机组合物，它们出人意料地显示出阻燃性能而对环境不产生危害。

包含聚亚苯基硫醚、聚酰胺和/或聚亚苯基醚(PPE)的组合物例如构成一类非常有价值的工程材料。这类材料以化学性能、物理性能和电性能的独特结合为特征。例如它们能耐许多溶剂，并且一般具有高冲击强度。这种性能的独特结合使得聚亚苯基醚、聚亚苯基硫醚和聚酰胺材料适宜于广泛的商业应用。

此外，由于所述性能、特别是其有特色的水解稳定性、尺寸稳定性和介电性能，人们对制备还能显示出阻燃性的所述材料的兴趣日增。阻燃性一般通过使用添加剂例如卤代化合物、含锑化合物和/或红磷来获得，这些添加剂总是带来严重的环境危害。

然而，本发明涉及包含新的无机组合物的聚合物组合物，它们出人意料地显示出阻燃性但对环境不产生危害。

聚合物组合物的制备方法已被披露。在美国专利第 5043369 号中披露了玻璃/玻璃-陶瓷-塑料合金制品。

20 人们在制备聚合物组合物方面进行了其它尝试。美国专利第 4544695 号中描述了含有磷酸盐-硫酸盐玻璃组合物的聚合物阻燃组合物。

还有人对聚合物组合物的制备方法进行了研究。美国专利第 4079022 号描述了含有防潮低熔点磷酸盐玻璃的阻燃树脂组合物。

25 本发明的第一个方面涉及第一金属组合物，它含有：

- (1) 至少一种选自金属硫化物和元素硫的物质；
- (2) 至少一种选自金属硼酸盐、金属硼磷酸盐(metal borophosphates)和金属磷酸盐的物质；和

(3) 聚硅氧烷。

本发明的第二个方面涉及第一聚合物组合物，它包含：

(A) 上述第一金属组合物；和

(B) 选自不混溶共混聚合物、混溶共混聚合物、共聚物、热塑性聚合物和热固性聚合物的聚合物体系。

本发明的第三个方面涉及第二金属组合物，它含有：

(a) 至少一种选自 II-A 族的硫化物、II-B 族的硫化物、硫化锡、硫化铁、硫化钛、硫化铜、硫化铋和元素硫的物质；

(b) 至少一种选自 I-A 族硼酸盐、I-A 族磷酸盐、II-A 族硼酸盐、II-A 族磷酸盐、II-A 族硼酸盐、II-B 族硼酸盐、II-B 族磷酸盐、II-B 族硼酸盐、IV-B 族磷酸盐、磷酸铝、磷酸钙、磷酸铁、磷酸铋、磷酸锡、磷酸锆和磷酸钛的物质；和

(c) 聚硅氧烷。

此外，基本上由(a)中所述的物质、(b)中所述的物质和(c)中所述聚硅氧烷组成的所述的第二金属组合物亦在本发明范围内，并且由(a)中所述的物质、(b)中所述的物质和(c)中所述聚硅氧烷组成的新组合物亦在本发明范围内。

本发明的第四个方面涉及第二聚合物组合物，它包含：

(i) 上述第二金属组合物；和

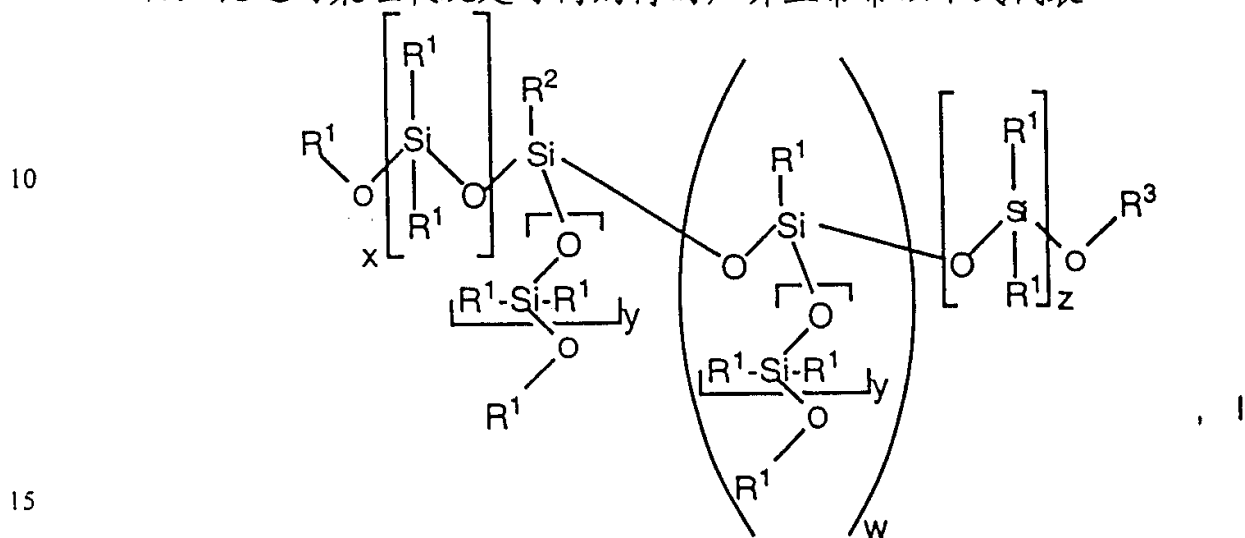
(ii) 选自不混溶共混聚合物、混溶共混聚合物、共聚物、热塑性聚合物和热固性聚合物的聚合物体系。

对于在(a)和(b)中所述的物质的制备方法没有限制。例如，有一些可通过包括中和反应的常规技术来制备，它们可以是天然存在的和/或可商购得的非晶态的或晶态的。此外，可以选择(A)和(B)或(a)和(b)的物质的任何组合，只要该混料足够稳定能生成期望的组合物即可。

对于(a)和(b)的物质在第二金属组合物中的含量没有限制。然而，按(a)和(b)的物质在第二金属组合物中的总重量计，它们常常以大约 1:99% (重量) 的(a)对大约 99:1% (重量) 的(b)的重量比存在。最好是，

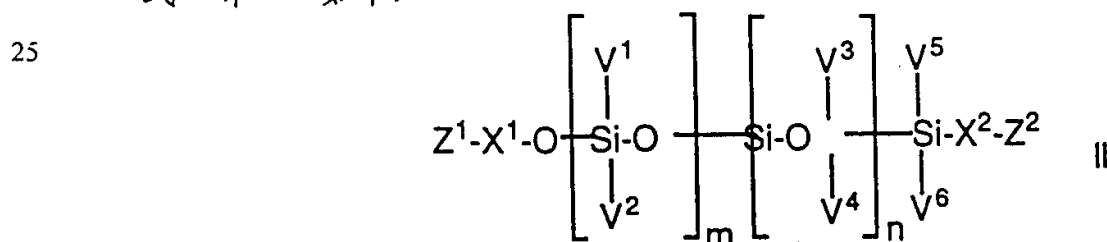
按(a)和(b)的物质在第二金属组合物中的总重量计, 第二金属组合物以大约 20:80 % (重量)的(a)对大约 80:20 % (重量)的(b)的重量比存在。此外, 选自(a)的物质常常优选硫化锌, 而选自(b)的物质常常优选硼酸锌, 水合物或无水物。

5 对于用在本发明中的聚硅氧烷基本没有限制。它们包括聚硅氧烷和硅氧烷共聚物例如聚亚苯基醚和聚醚酰亚胺(polyetherimide)共聚物。优选的聚硅氧烷是可商购得的, 并且常常以下式代表:

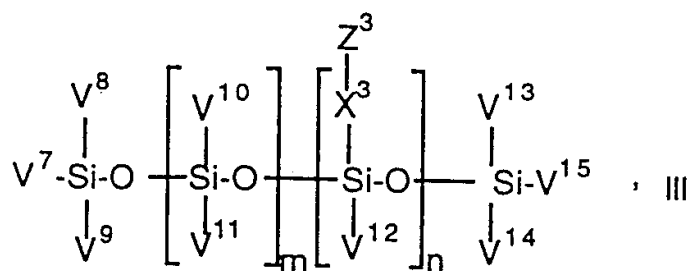


式中各 R¹ 独立地为 C₁ - ₅ 烷基基团, 最好是甲基, 和 R² 是 C₁ - ₅ 烷基基团或者伯或仲氨基烷基基团例如 N-(2-氨基烷基)-3-氨基烷基基团, 但条件是: 当 w 是 1 时, R² 是 C₁ - ₅ 烷基基团, 而当 w 是 0 时, R² 是 N-(2-氨基烷基)-3-氨基烷基基团。常常优选 R² 是甲基或 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基基团。R³ 是氢或 C₁ - ₅ 烷基基团, 最好是甲基。w 是 0 或 1, 和 x 和 y 各自独立地为 1 至 7 的整数, 和 z 是 0 至 7 的整数。这里要注意的是, 由式 I 代表的化合物的任何混合物均可以使用。

20 使用由下式 II 和 III 代表的聚硅氧烷亦在本发明的范围内; 所述式 II 和 III 如下:



和



式中 $m + n$ 的值为 5-2000, $\text{V}^1 - \text{V}^{15}$ 相互独立地代表氢原子或一个下列具有 1-12 个碳原子的基团: 烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳烷基、烷芳基, 这些基团可被卤代; 式中 X^1 、 X^2 、 X^3 相互独立地代表下列基团: 亚烷基、亚环烷基、亚芳基、亚芳烷基、亚烷芳基; 式中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 相互独立地代表下列基团: $-\text{NV}^{16}\text{V}^{17}$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_q-\text{NV}^{16}\text{V}^{17}$, 其中 q 的值为 1-10, 和 V^{16} 和 V^{17} 相互独立地代表氢原子或具有 1-12 个碳原子的烷基基团, 脂族或脂环族环氧化物, 羧酸或酐基团, Z^1 或 Z^2 是氢原子, 然而, 其中式 II 化合物不可以同时含有胺基团和环氧基团或者不同时含有氨基基团和羧酸基团, 或者不同时含有环氧基团和羧酸或酐基团。

聚硅氧烷在第二金属组合物中的含量没有限制。按第二金属组合物的总重量计, 聚硅氧烷的用量常常不超过大约 20 % (重量), 优选不超过大约 5.0 % (重量), 更优选不超过大约 2.0 % (重量)。

对于用在本发明中的不混溶共混聚合物、混溶共混聚合物、共聚物、热塑性聚合物或热固性聚合物(以下均称作聚合物体系), 除它们应能与含有上述(a)、(b)和(c)的物质的第二金属组合物形成组合物外, 没有任何限制。可用在本发明中的聚合物体系的说明性实例包括例如含有与聚烯烃、聚酰胺、聚亚芳基硫醚、聚酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚苯乙烯或聚醚酰亚胺结合的聚亚芳基硫醚的任何聚合物体系。还可以采用与诸如聚(对苯二甲酸丁二醇酯)之类的聚酯结合的聚碳酸酯。用在本发明中的优选的热塑性聚合物包括下列化合物的均聚物: 聚亚芳基硫醚例如聚亚芳基硫醚, 聚碳酸酯, 它们是双酚 A 型聚

可用在本发明中的其它优选的聚合物体系包括含有聚亚苯基醚和聚酰胺的那些。它们可以采用已成功地用于本领域的任何常规方法来制备。然而一般来讲，熔融共混法是令人满意的。有关可用在本发明中的聚亚苯基醚/聚酰胺聚合物体系的制备方法的更详细的描述见美国专利第 4826933 号，本文参考引用其披露内容。此外还应当注意，聚酰胺应包括增韧或超韧性聚酰胺例如按照例如美国专利第 4174358、4474927、4346194 和 4251644 号中所述制备的那些，本文参考引用其相关内容。所用的典型的聚酰胺包括聚酰胺 4/6、6、6/6、11、12、6/3、6/4、6/10、6/12 和含有衍生自对苯二甲酸酯和间苯二甲酸酯的芳基的尼龙化合物。

可用在本发明中的其它优选的聚合物体系还包括含有聚亚苯基醚和聚酯的那些。这样的聚合物体系一般通过将聚亚苯基醚与聚酯例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、液晶性聚酯、聚(萘二甲酸丁二醇酯)和聚(萘二甲酸乙二醇酯)熔融共混来制备。典型的方法在美国专利第 5281667 号中有详细描述，本文参考引用其披露内容。

可用在本发明中的其它优选的聚合物体系包括含有聚亚苯基醚和聚亚芳基硫醚例如聚亚苯基硫醚的那些。这样的聚合物体系例如通过环氧官能化的聚亚苯基醚组合物与含有环氧化物反应性官能团的聚亚苯基硫醚的反应来制备。这样的制备方法的详细描述可参见美国专利第 5122578 号，本文参考引用其披露内容。

在本发明的优选实施方案中，加入 II-A 族 II-B 族硫酸盐作组合物填料可能是合乎需要的，硫酸钡常常是优选的。在本发明的另一个优选实施方案中，加入氧化铝和/或二氧化硅增强该组合物的水解稳定性可能是合乎需要的，其中所述组合物均在所有本发明的四个方面中。此外，还可以使用炭化促进剂(charring promoters)，包括例如三聚氰胺类诸如三聚氰胺甲醛和甲醛树脂诸如苯酚甲醛。另外，还可以使用颜料/遮盖剂诸如 TiO_2 将所需组合物着色/填充，使用 IR 反射剂和炭载体

(char supporters)亦在本发明范围内。

对于本发明的聚合物组合物的制备方法基本没有限制。然而该聚合物组合物常常这样来制备：将所述(a)、(b)和(c)成分加至聚合物粉末中，接着在金属反应器诸如混炼挤塑机中混料。

5 对于加至本发明的聚合物组合物中的包含(a)、(b)和(c)成分的新组合物的量基本没有限制。按所述聚合物组合物的总重量计，所述新组合物的加入量常常不高于大约20%(重量)，优选不高于大约10%(重量)，最优选不高于大约5%(重量)。

10 当将二氧化硅和/或氧化铝加至所述新组合物或聚合物组合物中时，它们常常为低于相应组合物总重量的10%(重量)，最好是低于相应组合物总重量的大约5%(重量)。

在本发明中，阻燃性能被定义为按照ASTM UL-94说明书在1.6 mm UL-94为V-0、V-1或V-2。出人意料地获得了这样的性能，无需使用对环境不利的添加剂包括卤代化合物、红磷和氧化锑。

15 下列实施例用于进一步说明本发明使其便于理解。所有的产物均可用常规技术包括质子和碳-13核磁共振谱、红外光谱和X射线技术确认。

实施例

20 通过将下列成分混合制成混合物(所有的百分数均为按该组合物总重量计的百分数)来制备阻燃组合物：40%聚亚苯基醚，51.4%尼龙6,6，0.7%柠檬酸(官能化剂)，2.0%聚硅氧烷(具有比例为2:3:2:1并由式I和下面所述予以说明的四种组分的混合物)(w = 0; x, y, z = 5; R¹ = 甲基; R² = N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基基团/w = 0; x, y, z = 5; R¹ = 甲基; R² = 甲基/w = 0; z = 0; y = 5; R¹ = 甲基; R² = 甲基; R³ = 氢/w = 1; x, y, z = 5; R¹ = 甲基; R² = 甲基)，0.8%硫化锌，0.8%硼酸锌，3.5% TiO₂和0.8%硫酸钡。将该混合物在大约320℃的机筒设定温度的以大约300 rpm的螺

杆速度工作的双螺杆挤出机中混合。将所得到的聚合物组合物颗粒注塑成 1.6 mm 厚的 ASTM UL-94 燃烧试验试条。进行燃烧试验，该试条在大约 12.0 秒的 UL-94 等级为 V-1。

下表中的数据进一步说明由本发明组合物表现出来的出人意料的优异性能。所有的组合物均按类似于本实施例中所述的方法制备，用在这里的“预混料”被定义为 PPE、尼龙和官能化剂和聚硅氧烷(若存在)的混合物。

表

进料 ^a	金属硫化物 重量%	金属硼酸盐 重量%	金属添加剂 ^c 重量%	阻燃性 ^d
对照 1	无	无	无	HB
对照 2	无	无	无	HB
1	无	无	B/5.0	V-2
2	无	Zn/5.0	无	V-1
3	Zn/5.0	无	B/5.0	V-2
4	Zn/5.0	Zn/5.0	无	HB
5	Zn/5.0	Zn/5.0 ^b	无	V-0
6	Zn/1.5	Zn/5.0	B/3.5	V-1
7	无	Zn/5.0	B/5.0	V-2
8	Zn/3.3	Zn/3.3	B/3.3	V-1
9	Zn/1.7	Zn/1.7	B/1.7	V-1
10	Zn/0.8	Zn/0.8	T/3.5;B/0.8	V-1
11	Zn/1.0	Zn/1.0	T/3.5;B/1.0	V-0

^a重量百分数 PPE，所有的进料含 40%，只是对照 1 = 50% 且无聚硅氧烷并用预混料制备；对照 2 = 49% 并用预混料制备；进料 6 和 7 = 45% 并用预混料制备；进料 11 = 42%。

^b所有的阻燃聚合物组合物均用水合硼酸锌制备，只是进料 6 和 11 中的组合物用无水硼酸锌制备。

^cB = 硫酸钡和 T = 二氧化钛。

^d阻燃性在 1.6 mm 得到。