



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044027 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200580035361. 9

C08K 9/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102004050478. 4 2004. 10. 15 DE

EP 0327508 A, 1989. 08. 09, 全文.

EP 0764683 A, 1997. 03. 26, 全文.

US 005630979 A, 1997. 05. 20, 说明书第 2 栏第 43-47 行, 第 8 栏第 8-35 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 04. 16

CN 1189129 A, 1998. 07. 29, 全文.

CN 1147227 A, 1997. 04. 09, 说明书第 2 页 16-26 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2005/055285 2005. 10. 14

US 5053440 A, 1991. 10. 01, 全文.

US 2003149145 A1, 2003. 08. 07, 说明书第 4 页右栏第 16-27 行, 第 10 页右栏第 23-30 行.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/042833 DE 2006. 04. 27

CN 1430644 A, 2003. 07. 16, 全文.

CN 1309329 A, 1991. 08. 22, 全文.

EP 0542115 A, 1993. 05. 19, 全文.

(73) 专利权人 化学制造布敦海姆两合公司

地址 德国布敦海姆

李曙红, 毛顺利. 无卤阻燃剂三聚氰

胺多聚磷酸盐的性能及应用. 塑料助剂 2. 2004, (2), 25-27.

(72) 发明人 T·富特尔 H·-D·内格勒

V·曼斯菲布拉 R·维森博斯基

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 沙永生

审查员 顾华

(51) Int. Cl.

B41M 5/26 (2006. 01)

C08K 3/32 (2006. 01)

C08K 5/00 (2006. 01)

C08K 5/3492 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于产生高耐燃性制品的模塑材料、用于该材料的颜料及其用途

(57) 摘要

用于产生具有激光可书写性和高阻燃性制品的模塑材料, 该模塑材料具有由热塑性塑料形成的基质和分散在所述基质中的颗粒状的阻燃性颜料, 其特征在于, 在激光的影响下, 所述颜料改变颜色或所述塑料基质的颜色改变, 其特征还在于, 所述颜料是至少一种不含卤素的阻燃的有机氮碱与可与该有机氮碱反应的盐或盐混合物的反应产物。

1. 用于产生高阻燃性制品的模塑材料,它包括由热塑性塑料形成的基质和分散在所述基质中的颗粒状阻燃性颜料,在激光的影响下,所述颜料改变颜色或所述塑料基质的颜色改变,且所述颜料是至少一种不含卤素的阻燃的有机氮碱与可与该有机氮碱反应的盐或盐混合物的反应产物,其特征在于,所述颜料的阴离子的通式为 $A_aO_o(OH)_y^{z-}$, 其中 A 代表三价或五价磷,四价钼或六价钨,a,o 和 z 独立地表示 1-20 的整数,和 y 是 0 到 10 之间的整数,或者所述的颜料含有氰尿酸根阴离子作为阴离子。

2. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,它的颜料的平均粒度 (d_{50}) 小于 10 微米。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的模塑材料,其特征在于,它的颜料的平均粒度 (d_{50}) 小于 5 微米。

4. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,它的颜料的阳离子由铜、锡、锑、铁和 / 或硼组成。

5. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,所述盐的阴离子含有磷 (V) 酸和 / 或磷 (III) 酸或它们的缩合产物,所述颜料的阳离子由 Cu 和 Fe、Cu 和 Sn、Cu 和 Sb、或 Sn 和 Fe 组成。

6. 如权利要求 4 所述的模塑材料,其特征在于,所述盐的阴离子还具有氢氧离子。

7. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,对盐进行选择以使得未照射的颜料在要使用的光的波长区域内有吸收。

8. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,它的热塑性基质包括任选地由玻璃纤维增强的聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、聚苯醚、聚缩醛、聚甲基丙烯酸酯、聚甲醛、聚乙烯基缩醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、聚丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA)、聚碳酸酯、聚醚砜、聚醚酮、聚氯乙烯和热塑性聚氨酯和 / 或它们的共聚物和 / 或它们的混合物。

9. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,所述不含卤素的有机氮碱包括三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、正磷酸三聚氰胺、正磷酸二 (三聚氰胺)、焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、硼酸三聚氰胺、磷酸部分酯的三聚氰胺盐、III- 和 V- 价磷氧化化合物的其它盐、多磷酸铵、磷酸硼和 / 或它们的混合物以及它们与增效剂的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的模塑材料,其特征在于,所述增效剂选自季戊四醇、二季戊四醇、THEIC、三嗪聚合物、尿素、胍、蜜勒胺、蜜白胺或膦酸盐。

11. 权利要求 1 所述的颜料在生产具有高阻燃性和激光可书写性的热塑性塑料制品方面的应用。

12. 如权利要求 1 所述的用于生产同时具有高阻燃性和激光可书写性的热塑性塑料制品的颜料。

用于产生高耐燃性制品的模塑材料、用于该材料的颜料及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于产生高耐燃性制品的模塑材料、用于该材料的颜料及其用途。

背景技术

[0002] 向塑料中加入细颗粒形式的耐燃材料并将这些细颗粒分散在整个塑料制品中或分散在塑料制品的表面区域是已知的。例如，德国专利说明书 DE-A-10145 093 描述了有机氮碱（胍和三聚氰胺或三聚氰胺衍生物）的多磷酸盐在塑料中作为防火保护剂（flame protection agent）（阻燃剂）并在纺织品中作为防火剂。国际专利 WO-A-00/02869 描述了多磷酸盐，尤其是在玻璃纤维的聚酰胺和聚酯中作为防火保护剂。在很多其它出版物中提到了其它的有机氮碱作为防火保护剂，工业领域中的趋势是使用不含卤素的防火保护剂，例如氢氧化铝、氢氧化镁或用于该目的的氰尿酸三聚氰胺。

[0003] 当将这类防火保护剂分布在不含卤素的热塑性塑料中时，可能会出现不利的影响，即以不希望的方式改变塑料的性质。

[0004] 在很多应用领域，希望制备防火且可用激光书写或标记的塑料制品，但是实践中有这样一个问题，因为不含卤素的防火保护剂不具有足够的对比（contrast），因此它们没有实际用处。

发明内容

[0005] 本发明的目标是提供塑料模塑材料，该材料能确保塑料制品是激光可写的，而且基本不会不利地影响塑料的性质。用于产生高阻燃性制品的本发明的模塑材料包括由热塑性塑料形成的基质和分散在基质中的颗粒状的阻燃性颜料，该模塑材料的特点是在激光的影响下，所述颜料改变颜色或塑料基质的颜色改变，而且，所述颜料是至少一种不含卤素的阻燃的有机氮碱与可与该有机氮碱反应的盐或盐混合物的反应产物。

[0006] 可使用任何已知的热塑性塑料作为基质材料，例如 Ullmann 的化学百科全书（Encyclopedia of Chemistry）第 15 卷，第 457 页所描述的已经用于激光标记的任选地被玻璃纤维增强的热塑性塑料。适合的塑料的例子是聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲醛、聚乙烯基缩醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸-丁二烯-苯乙烯（ABS）、聚丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯（ASA）、聚碳酸酯、聚醚砜、聚醚酮如聚乙基醚酮、聚氯乙烯和热塑性聚氨酯。

[0007] 优选的聚酯是在主链上具有重复的酯基的热塑性聚合物。例子是萘二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸（sebacinic acid）、十二烷二酸和环己烷二羧酸与二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇或 1,6-己二醇、1,4-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-二-（羟基甲基）-环己烷、双酚 A、新戊基二醇、低聚或聚乙二醇、低聚或聚丙二醇、低聚或聚（四亚甲基）二醇、所述二醇的混合物以及它们的形成酯的衍生物的缩聚产物。特别优选的基质组分是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚

醚-酯嵌段共聚物。

[0008] 可考虑的聚酰胺是在主链中具有重复的酰胺基的热塑性聚合物,均聚物和具有其它共聚单体基团的共聚物。

[0009] 例子是聚己二酰己二胺、聚壬二酰己二胺、聚癸二酰己二胺、聚十二烷二酰己二胺、聚-11-氨基十一烷酸酰胺和双-(对-氨基-环己基)-甲烷十二烷酸酰胺或内酰胺开环所得到的产物(例如聚己内酰胺或聚月桂内酰胺(laurinlactam))。此外,基于对苯二甲酸或间苯二甲酸作为酸组分和/或三甲基六亚甲基二胺或双-(对-氨基-环己基)-丙烷作为二胺组分的聚酰胺以及共聚上述聚合物或它们的组分中的两种或多种得到的聚酰胺树脂是适合的。

[0010] 用作混合组分(mixing partner)的热塑性聚合物可以是任何其它的部分结晶、液晶或无定形聚合物。

[0011] 聚氨酯特别适合的,因为它的机械性能优良且处理成本低。从很多文献出版物和专利中可以很好地了解热塑性聚氨酯。

[0012] 非常令人惊奇地,所述盐的组分对于激光可书写性或可标记性在对比性方面具有很大的改进,并且同时在防火方面得到改进。

[0013] 本发明的上述效果可凭借一方面具有阻燃性质另一方面通过吸收激光产生激光可书写性的颜料来获得。该颜料是至少一种不含卤素的阻燃性有机氮碱与可与所述氮碱反应的活性盐或盐混合物的反应产物。所述有机氮碱较佳地是三聚氰胺或三聚氰胺衍生物,例如氰尿酸三聚氰胺、正磷酸三聚氰胺、正磷酸二(三聚氰胺)(di-melamine)、焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、硼酸三聚氰胺、磷酸部分酯的三聚氰胺盐、磷氧化合物(phosphoroxo compound)的一种或多种盐、多磷酸铵、磷酸硼以及它们的混合物以及它们与增效剂的混合物。所用的阻燃剂可以用在选自季戊四醇、二季戊四醇、THEIC、三嗪聚合物、蜜勒胺、蜜白胺、尿素、胍或磷酸盐的增效剂中。

[0014] 本文所用的术语“盐”指的是在水中至少部分解离成阳离子和阴离子或含有酸残基和碱残基的化合物。

[0015] 术语“颜色变化”指的是从一种色调向另一种色调的转换,例如从黄色变为红色,或从透明变为黑色。在本文中,该术语也表示光亮度的变化,例如从浅棕色到深棕色或塑料基质的颜色变化。

[0016] 术语“颗粒状”意于表示颜料呈细固体颗粒的形式,在这方面定量的参数涉及初级粒子的平均粒度(d_{50})和粒径。初级粒子的粒径在纳米到微米范围内。适合的初级粒子的平均粒径(d_{50})小于10微米,优选小于5微米。

[0017] 在本发明范围内,本发明的颜料还可以含有其它阳离子,尤其是第I族的第2到第5周期的那些元素的阳离子。还可以另外向颜料中加入额外的无机氧化物和/或另外的产生颜色的添加剂和/或改进某些常规性质的添加剂,例如UV稳定剂、针对风化、热和热氧化侵袭的稳定剂,以改善抗水解性和抗氮解(azidolytic resistance)性、润滑剂、脱模助剂、成核剂、填料、软化剂和其它添加剂。

[0018] 通常这样选自元素以使得它们在所用的激光波长范围内具有尽可能强的吸收。

[0019] 对于所使用的激光的波长范围基本没有限制。适合激光的波长通常在157纳米和10.6微米的范围内。例如是CO₂激光器(10.6微米)和Nd:YAG激光器(1064纳米)或

脉冲式 UV 激光器。

[0020] 典型的受激准分子激光器具有以下波长： F_2 受激准分子激光器（157 纳米）、ArF 受激准分子激光器（193 纳米）、XeCl 受激准分子激光器（308 纳米）、XeF 受激准分子激光器（351 纳米）、波长为 532 纳米（倍频）、355 纳米（三倍频的）或 265 纳米（四倍频的）的多倍频 Nd:YAG 激光器。特别优选 Nd:YAG 激光器（1064 或 532 纳米）和 CO_2 激光器。用在本发明的激光器的能量密度一般在 $0.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $50\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内，优选在 $0.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内。当使用脉冲激光器时，脉冲频率一般在 1-30kHz 的范围内。

[0021] 在本文的描述中，术语“颜料”指的是在激光源的影响下在照射区域内发生变色的有机或无机盐型化合物或这些盐型化合物的混合物。

[0022] 这些化合物可以是具有一定化学剂量比的一个或多个阴离子与衍生自不同元素的阳离子的常规盐，但是还可以是非化学计量比的化合物。优选有机羧酸以及碳酸的阴离子。

[0023] 可使用任何的阴离子，但是优选有机羧酸的阴离子和除次磷酸根、二次磷酸根和 / 或它们的聚合物以外的氧代阴离子和 / 或碳酸阴离子。

[0024] 优选的组合是其中未照射的化合物在所使用的光波长区域内有吸收的那些组合。

[0025] 更优选的组合是其中那些未照射的化合物的自身颜色 (self colour) 可通过改变阳离子的摩尔比率来调节的那些组合。

[0026] 在本发明的一种优选实施方式中，所述未照射的化合物具有最高的可能光亮度且自身颜色尽可能弱。在这种情况下，所述被照射的化合物应具有尽可能低的光亮度以及尽可能弱的自身颜色。

[0027] 在本发明的另一种优选实施方式中，所述未照射的化合物具有尽可能高的光亮度且自身颜色尽可能弱；另一方面，所述被照射的组分应具有尽可能最清楚的自身颜色。

[0028] 在本发明组合物的优选实施方式中，上述组分的阴离子的通式为 $A_aO_o(OH)_y^{z-}$ ，其中 A = 三价或五价磷，四价钼或六价钨，

[0029] a , o 和 z 独立地表示 1-20 的整数值，和

[0030] y 是 0 到 10 之间的整数。

[0031] 在本发明组合物的另一个优选实施方式中，所述颜料具有选自铜、锡、锑和铁的两种不同元素的至少一种组合。

[0032] 在本发明组合物的另一个优选实施方式中，所述颜料含有磷 (V) 酸和 / 或磷 (III) 酸、它们的缩合产物或任选地与其它氢氧阴离子的缩合产物（如果合适的话）的阴离子，并含有 Cu 和 Fe、Cu 和 Sn、Cu 和 Sb、或 Sn 和 Fe 作为阳离子。

[0033] 较佳地，使用具有特别高的热稳定性的金属盐，以使得当将其掺杂到聚合物中以产生组合产品时不会发生降解。使用热稳定性大于 200°C （2 重量% 损失）的盐或配体，优选其稳定性大于 250°C （2 重量% 损失），更优选其稳定性大于 300°C （2 重量% 损失）。

[0034] 通过掺杂、反应和混合有机氮碱与金属化合物来得到光敏防火剂组合物。术语“掺杂”指的是产生一种或多种所述粉末态的固体组分的混合物以及混合一种或多种所述的呈溶解的或悬浮态的固体组分接着干燥粉末状的产物。

[0035] 本发明的产物具有阻燃性和激光可书写性。

[0036] 本发明还涉及用于制造同时具有阻燃性和激光可书写性的具有上述的模塑材料

的特征的制品的颜料。本发明还涉及将具有上面给定特征的颜料在制造同时具有阻燃性和激光可书写性的塑料制品,尤其是从热塑性塑料制造的塑料制品方面的应用。

具体实施方式

[0037] 实施例 1

[0038] 按照下面生产用于本发明的模塑材料的颜料:

[0039] 将氢氧化铜 (0.1 摩尔) 和异氰尿酸 (0.1 摩尔) 与水一起放在混合器中并搅拌。因此,发生中和反应形成盐。30 分钟后,以 1 : 1 的精确比例加入三聚氰胺 (10 摩尔) 和氰尿酸 (10 摩尔)。将整个混合物搅拌 1 小时,然后在 110℃ 真空干燥。

[0040] 使用以上组分得到颜料,用该颜料得到本发明的模塑材料。测定该模塑材料的阻燃性和激光可书写性。

[0041] 激光器是可购得的 Nd-YAG 激光器 (波长 1064 纳米)。使用固定在显微镜和图像评估软件上的数码相机测定对比度值。使用 UL Box 按照 UL94 测定耐燃性。按照标准 DIN IEC 60112/VDE 0303 第 1 部分, RAL 7035 测定 CTI 值。

[0042] 聚酰胺 6,6/6 (摩尔比 1 : 1) 88 重量%

[0043] 氰尿酸三聚氰胺 (按照上面制备) 12 重量%

[0044] UL94 V0

[0045] 对比度 (K 值) 4.2

[0046] CTI 520

[0047] 所得到的热塑性模塑材料在以下两方面都很出众:极好的耐燃性 (自动灭火) 和在激光书写时高的对比度值 (K 值)。

[0048] 实施例 2

[0049] 按照下面生产用于本发明的模塑材料的颜料:

[0050] 向具有搅拌器的 50 升反应器中装入 29.25 升的纯水。在室温和搅拌下加入正磷酸 (74.75 摩尔)。因为反应是放热的,反应器中内容物的温度上升并在 50℃ 保持 10 分钟。接着,在搅拌下缓慢加入三聚氰胺 (74.75 摩尔),避免结块 (clumping)。在得到均相悬浮液后,向悬浮液中加入氢氧化铜 (7.47 摩尔)。整个混合物在 100℃ 搅拌 1 小时,然后将温度升高并真空干燥。

[0051] 将所得到的正磷酸三聚氰胺在 340℃ 的炉中转化为多磷酸三聚氰胺。然后将产物碾碎为 5 微米的细度。

[0052] 聚酰胺 50 重量%

[0053] 玻璃纤维 30 重量%

[0054] 氰尿酸三聚氰胺 10 重量%

[0055] 多磷酸三聚氰胺 (按照上面制备) 10 重量%

[0056] UL94 V0

[0057] 对比度 (K 值) 2.8

[0058] CTI 590V

[0059] 该模塑材料还具有极好的耐燃性和激光可书写性 (K 值)。