



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044225 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 19

(21) 申请号 200580035374. 6

(22) 申请日 2005. 10. 14

(30) 优先权数据

102004050479. 2 2004. 10. 15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/055282 2005. 10. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02006/042830 DE 2006. 04. 27

(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

(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

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5717018 A, 1998. 02. 10, 说明书第 2 栏至第 8 栏 .

CN 1359969 A, 2002. 07. 24, 说明书全文 .

DE 19707297 A1, 1998. 08. 13, 说明书全文 .

FR 2568238 A1, 1986. 01. 31, 说明书全文 .

审查员 李燕芳

权利要求书 1 页 说明书 5 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

用于产生高耐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基质中的颗粒状颜料, 其特征在于, 所述的颜料是光敏的, 并且在激光影响下会改变颜色, 所述颜料是至少一种不含卤素的阻燃性有机氮碱与 (i) 至少一种含有至少两种阳离子的混合盐和 / 或与 (ii) 加热能转变成 (i) 中所述的至少一种含有至少两种阳离子的混合盐的盐类化合物混合物的反应产物, 在变化形式 (i) 和 (ii) 中, 至少一种阳离子选自组 (A) 元素 :Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、La、Pr、Ta、W 和 Ce, 并且至少另一种阳离子选自组 (B) 元素 :元素周期表中第 II 和第 III 主族的第 3 至第 6 周期元素、第 IV 主族的第 5 和第 6 周期元素、第 III 到第 VIII 副族的第 4 和第 5 周期元素和镧系元素。

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基质中的颗粒状颜料,其特征在于,所述的颜料是光敏的,并且在激光影响下会改变颜色,所述颜料是至少一种不含卤素的阻燃性有机氮碱与 (i) 至少一种含有至少两种阳离子的混合盐和 / 或与 (ii) 加热能转变成 (i) 中至少一种含有至少两种阳离子的混合盐的盐类化合物混合物的反应产物,在变化形式 (i) 和 (ii) 中,所述颜料的阳离子具有选自铜、锡、铈和铁的两种不同元素的至少一种组合,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、多磷酸铵、磷酸硼或它们的混合物以及它们与增效剂的混合物,所述增效剂选自季戊四醇、二季戊四醇、异氰尿酸三(2-羟乙基)酯、三嗪聚合物、尿素、胍、蜜勒胺或蜜白胺。

2. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,所述颜料的平均粒度 d_{50} 小于 $10 \mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的模塑材料,其特征在于:除了所述各种阳离子以外,它也包含其它来自第 I 主族第 2 到 5 周期元素的阳离子。

4. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,所述颜料包含具有除次磷酸根、二次磷酸根和 / 或它们的聚合物以外的氧代阴离子的盐类化合物。

5. 如权利要求 4 所述的模塑材料,其特征在于:所述颜料包括含磷的氧代阴离子。

6. 如权利要求 4 所述的模塑材料,其特征在于:所述颜料包括有机羧酸的阴离子或碳酸的阴离子。

7. 如权利要求 4 所述的模塑材料,其特征在于:所述颜料包括氰尿酸根-,磷酸根-,缩聚磷酸根-,膦酸根-,亚磷酸根-和混合的氢氧根-磷酸根作为氧代阴离子。

8. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,所述颜料的阴离子有通式 $A_aO_o(OH)_y^{z-}$, 其中 $A = 3$ 价或 5 价磷, 4 价钼或 6 价钨; a , o 和 z 分别代表值在 1-20 之间的整数; 并且 y 是值在 0-10 之间的整数。

9. 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 V 价磷酸和 / 或 III 价磷酸或它们的缩合产物,且所述阳离子由 Cu 和 Fe 或 Cu 和 Sn 或 Cu 和 Sb 或 Sn 和 Fe 组成。

10. 如权利要求 9 所述的模塑材料,其特征在于,所述盐的阴离子含有 V 价磷酸和 / 或 III 价磷酸与氢氧离子的缩合产物。

11. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于,它包含至少一种位阻酚及磷化合物作为添加剂。

12. 如权利要求 1 所述的模塑材料,其特征在于:它的热塑性基质由任选的玻璃纤维增强的聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、聚缩醛、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸-丁二烯-苯乙烯、聚丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚砜、聚醚酮、聚氯乙烯和热塑性聚氨酯和 / 或它们的混合物。

13. 权利要求 1-12 中任一项所述模塑材料中的颜料在生产具有高阻燃性和激光可书写性的塑料制品方面的应用。

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

[0001] 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-101 45093 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。

[0002] 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。

[0003] 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。

[0004] 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颜料,该模塑材料的特点是所述的颜料是光敏的,并且在激光影响下会改变颜色,所述颜料是至少一种不含卤素的阻燃性有机氮碱与(i)至少一种含有至少两种阳离子的混合盐和/或与(ii)加热能转变成同(i)中一样的至少一种含有至少两种阳离子的盐类化合物的盐类化合物混合物的反应产物,在变化形式(i)和(ii)中,至少一种阳离子选自组(A)元素:Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、La、Pr、Ta、W和Ce,并且至少另一种阳离子选自组(B)元素:元素周期表中的第II和第III主族的第3至第6周期元素、第IV主族的第5和第6周期元素、第III到第VIII副族的第4和第5周期元素和镧系元素。

[0005] 可使用任何已知的塑料作为基质材料,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、聚乙基醚酮、聚氯乙烯和热塑性聚氨酯。

[0006] 在本说明书的描述中,聚缩醛是指基本上含有氧亚甲基($\text{CH}_2\text{-O-}$)的聚合物。因此,聚缩醛包括聚甲醛均聚物、共聚物、三元共聚物和嵌段共聚物。

[0007] 在本说明书的描述中,聚酯是指在主链上具有重复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、环己烷二羧酸、这些羧酸的混合物和成酯衍生物与乙二醇、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、低聚或聚丙烯二醇、低聚或聚(四亚甲基)二醇之类二

醇、所述二醇的混合物和它们的成酯衍生物以及其它可能的共聚单体的缩聚产物。

[0008] 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。

[0009] 在本说明书的描述中,聚酰胺是在主链中具有重复的酰胺基的热塑性聚合物。聚酰胺包括氨基羧酸型和二胺-二羧酸型均聚物以及具有其它可能的 AA-、BB- 和 AB 共聚单体的共聚物。

[0010] 聚酰胺的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基础树脂是适合的。一个例子是对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二胺和己内酰胺的共缩合产物。

[0011] 在本说明书的描述中,聚芳基硫醚是指在基本上芳族主链中含有重复硫基的热塑性聚合物。聚芳基硫醚包括均聚物和共聚物。

[0012] 在本说明书的描述中,用作混合组分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。

[0013] 在本说明书的描述中,光敏化合物是具有上述不同阳离子组合的有机或无机盐类化合物或者具有上述不同阳离子组合的盐类化合物混合物。这些盐类化合物在照射区内在激光源影响下会改变颜色。

[0014] 聚氨酯(PUT)是特别适合的,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。

[0015] 在(i)和(ii)所述的变化形式中,细分散在热塑性基质材料中的颜料由含有至少两种不同阳离子的混合盐或加热(例如熔融颜料)时产生含有至少两种不同阳离子的(i)类混合盐的还未转化的前体组成。

[0016] 非常令人惊奇地,无论混合盐,还是前体,上述金属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。

[0017] 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组分(i)和(ii)之一的反应产物。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、磷氧化物(phosphoroxo compound)的盐、多磷酸铵、磷酸硼或它们的混合物以及它们与增效剂的混合物,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、蜜勒胺或蜜白胺。所用的阻燃剂可以用在三嗪聚合物、蜜勒胺、蜜白胺、尿素、胍等中。

[0018] 本发明中所用的术语“盐类化合物或盐”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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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 主族的第 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、结晶控制物质和成核剂、填料、软化剂和其它添加剂。

[0022] 用本发明颜料得到的色差可以看作不同光源下局部不同的光强度、例如在 CIE Lab 系统中局部不同的色值或 RGB 系统中局部不同的色值。

[0023] 通常这样选自元素以使得它们在可用的激光波长范围内具有尽可能强的吸收。

[0024] 对于所使用的激光的波长范围基本上没有限制。适合激光的波长通常在 157 纳米和 10.6 微米的范围内，优选在 532 纳米到 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。

[0025] 典型的受激准分子激光器具有以下波长：F₂ 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 CO₂ 激光器。用在本发明的激光器的能量密度一般在 0.3mJ/cm² 到 50J/cm² 的范围内，优选在 0.3mJ/cm² 到 10J/cm² 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。

[0026] 在本文的描述中，术语“光敏化合物”是具有上述不同阳离子组合的有机或无机盐类化合物或者具有上述不同阳离子组合的盐类化合物混合物。这些盐类化合物在照射区内在激光源影响下会改变颜色。

[0027] 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多个，优选两个衍生自不同元素的阳离子的常规盐，但是还可以是具有至少两种衍生自不同元素的阳离子的非化学计量比化合物。优选有机羧酸以及碳酸的阴离子。

[0028] 可使用任何的阴离子，只要它能与衍生自至少两种不同元素的阳离子产生化合物。优选的是，上述的阴离子含有至少两种不同元素。

[0029] 特别优选的组分具有作为阴离子的除次磷酸根、二次磷酸根和 / 或它们的聚合物以外的氧代阴离子、有机羧酸和碳酸的阴离子，前提是可以形成含有多种阳离子的混合化合物。

[0030] 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。

[0031] 更优选的组合是其中那些未照射的化合物的基色可通过改变阳离子的摩尔比率来调节的那些组合。

[0032] 在本发明的一个实施方式中，非照射的组分具有任何基色，而照射的组分具有明显不同的颜色。在 CIE Lab 系统中，这意味着有一个高的 dE^* 值：

$$[0033] \quad dE^* = 2\sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

[0034] 指数 1 代表未照明的模塑材料,指数 2 代表照明的模塑材料。

[0035] 所述 CIE $L^*a^*b^*$ (Lab) 系统是根据国际照明协会 (International Illumination Commission(Commission Internationale d'Éclairage))1976 制定的一个色彩空间,其中 L^* = 光亮度, a^* 为红 - 绿颜色信息并且 b^* = 黄 - 蓝信息。

[0036] 在本发明的一个优选实施例中,未照明的化合物拥有最高可能的光亮度 (如此,在 CIE Lab 色彩空间中获得尽可能高的 L^* 值) 并且尽可能少的本色 (如 :尽可能少背离黑白轴 :最小可能 a^* ,最小可能 b^*) 。在本申请中,照明的化合物应该有尽可能低的光亮度 (尽可能低的亮度值 L^*) 和尽可能少的本色 (最小可能 a^* ,最小可能 b^*) 。

[0037] 在本发明的更优选实施例中,未照明的组分拥有尽可能最高的光亮度 (在 CIE Lab 色彩空间中获得尽可能高的亮度值 L^*) 并且尽可能少的本色 (尽可能少背离黑白轴 :最小可能 a^* ,最小可能 b^*) 。本申请中,照明的组分应该有尽可能清楚的本色 (最高可能的 a^* 和 / 或 b^*) 。

[0038] 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 $A_aO_z(OH)_y^{2-}$,其中 A = 三价或五价磷,四价钼或六价钨,

[0039] a , o 和 z 独立地表示 1-20 的整数值,和

[0040] y 是 0 到 10 之间的整数。

[0041] 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。

[0042] 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 或 Cu 和 Sn 或 Cu 和 Sb 或 Sn 和 Fe 作为阳离子。

[0043] 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) 。

[0044] 通过掺杂、反应和混合有机氮碱与组分 (i) 或 (ii) 的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。

[0045] 本发明的产物具有阻燃性和激光可书写性。

[0046] 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。

[0047] 实施例 1

[0048] 按照下面生产用于本发明的模塑材料的颜料 :

[0049] 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。接着加入磷酸锡 $Sn_3(PO_4)_2$ (1 摩尔) 。 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 °C 真空干燥。

[0050] 使用以下组分得到颜料,用该颜料得到本发明的模塑材料。测定该模塑材料的耐

燃性和激光可书写性。

[0051] 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。

[0052] 聚酰胺 6, 6/6(摩尔比 1 : 1) 88 重量%

[0053] 氰尿酸三聚氰胺（按照上面制备） 12 重量%

[0054] UL94 V0

[0055] 对比度 (K 值) 4.2

[0056] CTI 520

[0057] 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)。

[0058] 实施例 2

[0059] 按照下面生产用于本发明的模塑材料的颜料:

[0060] 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 °C 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 (0.74 摩尔) 和亚磷酸铁 (II) (0.29 摩尔 Fe_3PO_3) 的混合物。整个混合物在 100 °C 搅拌 1 小时,然后将温度升高并真空干燥。

[0061] 将所得到的掺杂正磷酸三聚氰胺在 340°C 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。

[0062] 聚对苯二甲酸丁二醇酯 76 重量%

[0063] 氰尿酸三聚氰胺 9 重量%

[0064] 多磷酸三聚氰胺（按照上面制备） 15 重量%

[0065] UL94 V0

[0066] 对比度 (K 值) 4.3

[0067] CTI 530V

[0068] 该模塑材料还具有极好的耐燃性和激光可书写性 (K 值)。