



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207838 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201580075403.5

(22)申请日 2015.12.03

(30)优先权数据

62/087,110 2014.12.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/063606 2015.12.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/090083 EN 2016.06.09

(71)申请人 FRX 聚合物股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 孙秀东 兰志远

凯文·R·图岱尔

(74)专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司 11298

代理人 杨本良 文琦

(51)Int.Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08L 25/06(2006.01)

C08L 85/02(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

权利要求书4页 说明书20页

(54)发明名称

阻燃性热塑性和热固性组合物

(57)摘要

公开了新的组合物,其由用于热塑性和热固性聚合物的阻燃剂以及卤化物和磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物、以及可选择额外的阻燃剂的混合物组成。所述组合物展现优秀的阻燃性质。还公开了由这些材料制造的制品,诸如包括这些组合物的纤维、薄膜、涂覆的基材,模制物、泡沫、纤维增强制品、电线、以及电缆、或其组合。

1. 一种组合物,所述组合物包含基础聚合物、卤化物、以及磷酸酯组分,其中所述磷酸酯组分具有衍生自二芳基烷基磷酸酯或二芳基芳基磷酸酯的重复单元。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分具有通过 η_{rel} 或GPC确定的约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量(Mw)。

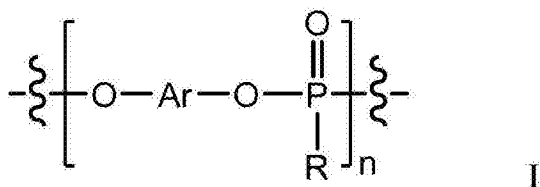
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分具有约5,000g/mol至约50,000g/mol的数均分子量(Mn)。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分具有约2至约10的分子量分布(Mw/Mn)。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分具有从约1.10至约1.40的相对粘度。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分具有约2重量%至约18重量%的磷含量。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分是式I的低聚磷酸酯或聚磷酸酯:



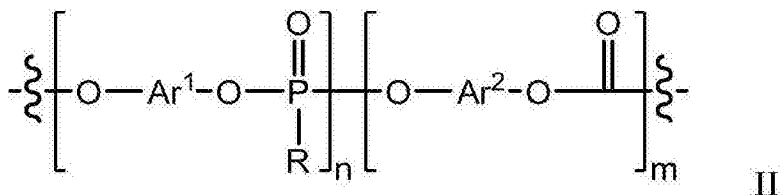
其中:

Ar是芳香基团并且-O-Ar-O-衍生自间苯二酚、对苯二酚、甲基对苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、酚酞和酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷基、或其组合;

R是C₁₋₂₀的烷基、C₂₋₂₀的烯烃、C₂₋₂₀的炔烃、C₅₋₂₀的环烷基、或C₆₋₂₀的芳基;并且

n是从1至约100的整数。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分是式II的无规或嵌段共聚(磷酸酯-碳酸酯)或者无规或嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯):



其中:

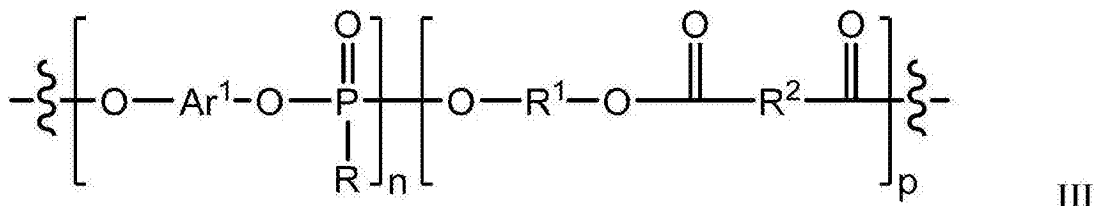
Ar¹和Ar²是芳香基团,并且每个-O-Ar¹-O-和-O-Ar²-O-个别地衍生自间苯二酚、对苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、及其组合;

每个R独立地是C₁₋₂₀的烷基、C₂₋₂₀的烯烃、C₂₋₂₀的炔烃、C₅₋₂₀的环烷基或者C₆₋₂₀的芳基;并且

m和n各自独立地是从1至约200的整数。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分是式III的无规或嵌段共聚(磷

酸酯-酯)或者无规或嵌段共低聚(磷酸酯-酯):



其中:

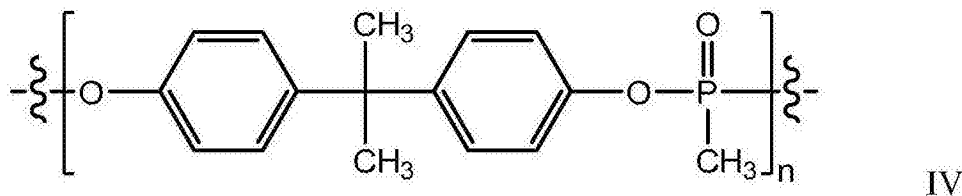
其中 Ar^1 是芳香基团,并且每个 $-\text{O}-\text{Ar}^1-\text{O}-$ 个别地衍生自间苯二酚、对苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、及其组合;

每个R各自地是 C_{1-20} 的烷基、 C_{2-20} 的烯烃、 C_{2-20} 的炔烃、 C_{5-20} 的环烷基或者 C_{6-20} 的芳基;

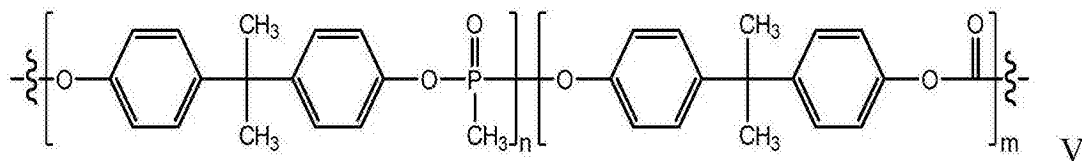
每个 R^1 和 R^2 个别地是脂肪烃或芳香烃;并且

n 和 p 各自独立地是从1至约200的整数。

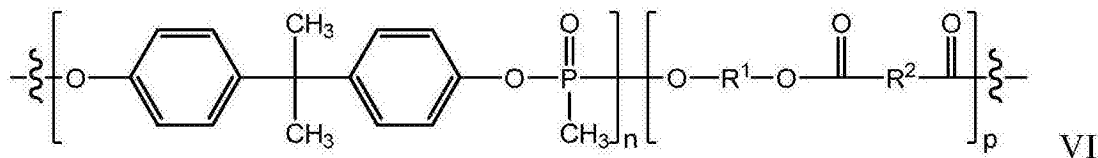
10. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述磷酸酯组分选自自由式IV、式V、和式VI的化合物所组成的组:



其中 n 是1至200;



其中每个 n 和 m 个别地是1至200;以及



其中每个 n 和 p 个别地是1至200。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约1重量%至约30重量%的磷酸酯组分。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述卤化物选自自由氯化石蜡、十二氯五环十八碳二烯(灭蚁灵)、溴化二苯基醚、十溴二苯基醚、溴化三甲基苯基茛烷、四溴邻苯二甲酸酐及其衍生的二醇、四溴双酚A、六溴环十二烷、聚丙烯酸五溴苄基酯、衍生自四溴双酚A与环氧化物的低聚反应产物、溴化聚碳酸酯、溴化碳酸酯低聚物、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯-丁二烯共聚物、三(1-氯-2-丙基)磷酸盐、及其组合所组成的组。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约1重量%至约30重量%的卤化物。

14. 根据权利要求1的组合物,进一步包含含磷阻燃剂,其选自自由无机磷酸盐、不溶性磷

酸铵、有机磷酸盐和膦酸盐、诸如氯磷酸盐和溴磷酸盐的卤磷酸盐、卤膦酸盐、氯膦酸盐、溴膦酸盐、膦氧化物、次膦酸盐、红磷、及其组合所组成的组。

15. 根据权利要求14的组合物,其中所述组合物包含约1重量%至约30重量%的含磷阻燃剂。

16. 根据权利要求1的组合物,进一步包含金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物,其选自氢氧化铝、氢氧化铍、氢氧化钴、氢氧化铜、氢氧化镉、氢氧化金、氢氧化铁、氢氧化镁、氢氧化汞、氢氧化镍、氢氧化锡、氢氧化铈酰、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化镓、氢氧化铅、氢氧化铊、碱土金属氢氧化物、氢氧化镍铁、金属氧化物氢氧化物、及其组合所组成的组。

17. 根据权利要求16的组合物,其中所述组合物包含约1重量%至约30重量%的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物。

18. 根据权利要求1的组合物,进一步包含含氮添加剂,其选自三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺盐、及其组合所组成的组。

19. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含约1重量%至约30重量%的含氮添加剂。

20. 根据权利要求1的组合物,进一步包含三氧化二锑。

21. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述基础聚合物是热塑性聚合物,其选自亚克力、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、诸如尼龙的聚酰胺、聚苯并咪唑(PBI,聚-[2,2'-(m-亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑]的缩写)、包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和(LLDPE)、以及交联聚乙烯(XLPE或PEX)的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、包括挤出聚苯乙烯泡沫(XPS)、膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS)的聚苯乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)、包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的聚酯、热塑性聚酯弹性体(TPEE)、热塑性聚氨酯(TPU)、以及聚碳酸酯(PC)所组成的组。

22. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述基础聚合物是热固性树脂,其选自聚氨酯、硫化橡胶、电木、硬质塑料、脲甲醛泡沫、三聚氰胺树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、环氧树脂、聚酰亚胺氰酸酯、聚氰尿酸酯、以及聚酯树脂所组成的组。

23. 根据权利要求1的组合物,进一步包含一种以上的添加剂,其选自填料、润滑剂、表面活性剂、有机粘结剂、聚合粘结剂、交联剂、偶联剂、抗滴落剂、氟聚合物、热和光稳定剂、抗静电剂、抗氧化剂、成核剂、碳二亚胺、着色剂、墨水、染料、UV吸收剂和光稳定剂、2-(2, '-羟基苯基)-苯并三唑、2-羟基二苯基甲酮、可选择地取代的苯甲酸的酯、丙烯酸盐、镍化合物、空间位阻胺、草酸二酰胺、金属去活化剂、亚磷酸盐、亚膦酸盐、破坏过氧化物的化合物、碱性助稳定剂、成核剂、增强剂、塑化剂、乳化剂、色素、光学增亮剂、发泡剂、及其组合所组成的组。

24. 根据权利要求1的组合物,进一步包含一种以上的增强材料,其选自碳纤维、玻璃纤维、玻璃珠、矿物质、白垩、抗滴落剂、聚四氟乙烯、以及氟聚合物所组成的组。

25. 一种用于制造聚合物组合物的方法,包括:

将磷组分和卤化物掺混为混合物;以及

在包含基础聚合物的熔体中均匀化所述混合物。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述混合物还包含金属氢氧化物、金属氧化物氢

氧化物、含氮化合物、含磷化合物、额外的添加剂、或其组合。

27. 一种制品,所述制品包含聚合物组合物,所述聚合物组合物包含基础聚合物、磷组分、以及卤化物。

28. 根据权利要求27所述的制品,其中所述制品选自由纤维、薄膜、片材、以及模制品所组成的组。

阻燃性热塑性和热固性组合物

相关申请的交叉引用

本申请要求2015年12月3日提交的标题为“阻燃性热塑性和热固性组合物”的美国临时申请编号62/087,110的优先权,其全文通过引用并入本文。

政府利益:不适用

联合研究协议的参与者:不适用

通过引用在光盘上递交的材料并入:不适用

背景技术

使聚合物具有阻燃性的最先进方法是使用例如卤化物(主要为包含溴或氯)、无机物质(例如三水合铝)、和/或包含氮或磷的化合物的添加剂。有些卤化物是有毒的、持久的、以及可生物累积的。另外,这些化合物通常具有低分子量并且能够随着时间渗入环境中,使得它们的使用较不理想。由于这些环境问题,某些卤化添加剂在有些国家已被逐步淘汰。为了克服这一问题,聚合溴化阻燃剂已上市,其不再会从最终聚合物混合物中移出,因此当使用包含这些化合物的最终应用时,其不会暴露于人体。

当使用溴化或其它卤化化合物时,三氧化二锑(ATO)通常用作增效剂。ATO也是低分子量添加剂,其能够从聚合物组成物中移出并且具有毒性问题。虽然使用高分子量卤化物可以减缓卤化物的渗入,但是高分子量卤化物不能阻止ATO的渗入。此外,ATO的比重相对高。这意味着,对于其中使用ATO作为卤化阻燃剂的增效剂的聚合物组合物,需要向聚合物配方添加相对高的重量含量的ATO。最后,ATO的可用性和价格是非常难以预测的。基于这些原因,期望寻找一种ATO的替代物,其能与卤化阻燃剂一起发挥作用。

发明内容

本发明的多个实施方式涉及包括基础聚合物、卤化物、以及磷酸酯组分的组合物,其中该磷酸酯组分具有衍生自二芳基烷基磷酸酯(diaryl alkylphosphonate)或二芳基芳基磷酸酯(diaryl arylphosphonate)的重复单元。在一些实施方式中,磷酸酯组分可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量(Mw)。在一些实施方式中,磷酸酯组分可以具有约5,000g/mole至约50,000g/mol的数均分子量(Mn),并且在某些实施方式中,磷酸酯组分可以具有约2至约10的分子量分布(Mw/Mn)。在特定实施方式中,磷酸酯组分可以具有从约1.10至约1.40的相对粘度。在一些实施方式中,磷酸酯组分可以具有约2重量%至约18重量%的磷含量。

在某些实施方式中,磷酸酯组分可以是式I的低聚磷酸酯或聚磷酸酯:

I

其中Ar是芳香基团并且-O-Ar-O-衍生自间苯二酚、对苯二酚、甲基对苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、酚酞和酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷基、或其组合,R是C₁₋₂₀的烷基、C₂₋₂₀的烯烃、C₂₋₂₀的炔烃、C₅₋₂₀的环烷基、或C₆₋₂₀的芳基,并且n是从1至约100的整数。

在一些实施方式中,磷酸酯组分可以是式II的无规或嵌段共聚(磷酸酯-碳酸酯)或者无规或嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯):

II

其中 Ar^1 和 Ar^2 是芳香基团,并且每个 $-O-Ar^1-O-$ 和 $-O-Ar^2-O-$ 个别地衍生自间苯二酚、对苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、及其组合,每个R独立地是 C_{1-20} 的烷基、 C_{2-20} 的烯烃、 C_{2-20} 的炔烃、 C_{5-20} 的环烷基或者 C_{6-20} 的芳基,并且m和n各自独立地是从1至约200的整数。

在特定实施方式中,磷酸酯组分可以是式III的无规或嵌段共聚(磷酸酯-酯)或者无规或嵌段共低聚(磷酸酯-酯):

III

其中 Ar^1 是芳香基团,并且每个 $-O-Ar^1-O-$ 个别地衍生自间苯二酚、对苯二酚、双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、及其组合,每个R各自地是 C_{1-20} 的烷基、 C_{2-20} 的烯烃、 C_{2-20} 的炔烃、 C_{5-20} 的环烷基或者 C_{6-20} 的芳基,每个 R^1 和 R^2 个别地是脂肪烃或芳香烃,并且n和p各自独立地是从1至约200的整数。

在某些实施方式中,磷酸酯组分可以选自由式IV、式V、和式VI的化合物所组成的组:

IV

其中n是1至200;

V

其中每个n和m个别地是1至200;以及

VI

其中每个n和p个别地是1至200。

在多种实施方式中,组合物可以包括约1重量%至约30重量%的磷酸酯组分。

在一些实施方式中,上述组合物中的卤化物可以是氯化石蜡、十二氯五环十八碳二烯(灭蚁灵)、溴化二苯基醚、十溴二苯基醚、溴化三甲基苯基茛烷、四溴邻苯二甲酸酐及由其衍生的二醇、四溴双酚A、六溴环十二烷、聚丙烯酸五溴苄基酯、衍生自四溴双酚A与环氧化物的低聚反应产物、溴化聚碳酸酯、溴化碳酸酯低聚物、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯-丁二烯共聚物、三(1-氯-2-丙基)磷酸盐、及其组合。在多种实施方式中,组合物可以包括约1重量%至约30重量%的卤化物。

在一些实施方式中,上述组合物可以包括含磷阻燃剂,例如但不限于,无机磷酸盐、不溶性磷酸铵、有机磷酸盐和膦酸盐、诸如氯膦酸盐和溴膦酸盐的卤膦酸盐、卤膦酸盐、氯膦酸盐、溴膦酸盐、膦氧化物(phosphine oxide)、次膦酸盐(phosphinate salts)、红磷、及其组合。在多种实施方式中,组合物可以包括约1重量%至约30重量%的含磷阻燃剂。

在一些实施方式中,上述组合物可以包括金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物,例如但不限于,氢氧化铝、氢氧化铍、氢氧化钴、氢氧化铜、氢氧化镉、氢氧化金、氢氧化铁、氢氧化镁、氢氧化汞、氢氧化镍、氢氧化锡、氢氧化铀酰(uranyl hydroxide)、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化镓、氢氧化铅、氢氧化铊、碱土金属氢氧化物、氢氧化镍铁、金属氧化物氢氧化物、及其组合。在多种实施方式中,组合物可以包括约1重量%至约30重量%的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物。

在一些实施方式中,上述组合物可以包括含氮添加剂,例如但不限于,三聚氰胺、三聚氰胺脲酸盐、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺盐、及其组合。在多种实施方式中,组合物可以包括约1重量%至约30重量%的含氮添加剂。

在多种实施方式中,上述组合物中的基础聚合物可以是热塑性聚合物,例如但不限于,亚克力(acrylics)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、诸如尼龙的聚酰胺、聚苯并咪唑(PBI,聚-[2,2'-(m-亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑]的缩写)、包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和(LLDPE)、以及交联聚乙烯(XLPE或PEX)的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、包括挤出聚苯乙烯泡沫(XPS)、膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS)的聚苯乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)、包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的聚酯、热塑性聚酯弹性体(TPEE)、热塑性聚氨酯(TPU)、以及聚碳酸酯(PC)。在其它实施方式中,在上述组合物中的基础聚合物可以是热固性树脂,例如但不限于,聚氨酯、硫化橡胶、电木(bakelite)、硬质塑料(duroplast)、脲甲醛泡沫、三聚氰胺树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、环氧树脂、聚酰亚胺氰酸酯、聚氰尿酸酯、以及聚酯树脂。

在一些实施方式中,上述组合物可进一步包括一种以上的添加剂,例如但不限于,填料、润滑剂、表面活性剂、有机粘结剂、聚合粘结剂、交联剂、偶联剂、抗滴落剂、氟聚合物、热和光稳定剂、抗静电剂、抗氧化剂、成核剂、碳二亚胺、着色剂、墨水、染料、UV吸收剂和光稳定剂、2-(2,'-烃基苯基)-苯并三唑、2-羟基二苯基甲酮、可选择地取代的苯甲酸的酯、丙烯酸盐、镍化合物、空间位阻胺、草酸二酰胺、金属去活化剂、亚磷酸盐(phosphite)、亚膦酸盐(phosphonite)、破坏过氧化物的化合物、碱性助稳定剂(basic costabilizer)、成核剂、增强剂、塑化剂、乳化剂、色素、光学增亮剂、发泡剂、及其组合。在特定实施方式中,上述组合物可以进一步包括三氧化二锑。在一些实施方式中,上述组合物可以进一步包括一种以上的增强材料,例如但不限于,碳纤维、玻璃纤维、玻璃珠、矿物质、白垩(chalk)、抗滴落剂、聚四氟乙烯、以及氟聚合物。

本发明的多种实施方式包括用于制造诸如上述的组合物的方法,其包括将磷组分和卤化物掺混为混合物的步骤,以及在包含基础聚合物的熔体中均匀化该混合物的步骤。在多种实施方式中,混合物可以进一步包括金属氢氧化物、金属氧化物氢氧化物、含氮化合物、含磷化合物、额外的添加剂、或其组合。

多种额外的实施方式包括制品,该制品包括诸如上述的包含基础聚合物、磷组分、以及卤化物的组合物。在一些实施方式中,该制品可以是例如纤维、薄膜、片材、以及模制品。

附图说明:不适用

具体实施方式

本公开不限于所描述的特定的系统、装置、以及方法,因为其可能变化。说明书中使用的术语仅是为了描述特定的型式或实施方式,并且不意味着要限制其范围。

在本文件中使用的单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述(the)”包括复数的指代,除非上下文另有明确指示。除非另有定义,本文中使用的所有技术和科学术语都与本领域普通技术人员普遍理解的意义相同。本公开的任何内容不应解释为承认在先发明揭示了本公开中描述的实施方式。在本文件中使用的术语“包含”意指“包括但不限于”。

对于本申请而言,下列术语应分别具有如下所述的相应含意。

“可选的(optional)”或“可选地(optionally)”意指随后描述的事件或情况可能或不能发生,并且说明书包括了该事件发生及不发生的情况。

“实质上不”意指在一些实施方式中,随后描述的事件最多可能在约小于10%的时间发生,或者随后描述的组分最多可能为全体组合物的约小于10%,并且在其他实施方式中,最多约小于5%,以及在还有一些实施方式中,最多约小于1%。

术语“芳香族二醇”意指包含具有至少两个相关联的羟基取代基的任意芳香族或主要为芳香族的化合物。在某些实施方式中,芳香族二醇可以具有两个以上酚羟基基团。芳香族二醇的实例包括但不限于,4,4'-二羟基联苯、对苯二酚、间苯二酚、甲基对苯二酚、氯对苯二酚、乙酰氧基对苯二酚、硝基对苯二酚、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3,5-二氯苯基)甲烷、双(4-羟基-3,5-二溴苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-氯苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)酮、双(4-羟基-3,5-二氯苯基)酮、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)砜、酚酞和酚酞衍生物、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、4,4'-二羟基二苯基醚,以及1,1'-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。在一些实施方式中,可以使用单一的芳香族二醇,并且在其它实施方式中,这样的芳香族二醇的多种组合可被并入聚合物中。

术语“烷基”或“烷基基团”指代分支的或无分支的碳氢化合物或1至20个碳原子的基团,诸如但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基和二十四烷基等。“环烷基”或“环烷基基团”为其中全部或部分碳原子排列成环的分支的或无分支的碳氢化合物,诸如但不限于环戊基、环己基和甲基环己基等。术语“低级烷基”包括1至10个碳原子的烷基基团。

术语“芳基”或“芳基基团”指代由一个以上稠环组成的单价芳香烃自由基或基团,其中至少一个环本质上是芳香性的。芳基可以包括但不限于苯基、萘基和联苯环系统等。芳基基团可以是未取代的或者被多种取代基取代的,所述取代基包括但不限于烷基、烯基、卤代基、苄基、烷基或芳香基醚、硝基和氰基等及其组合。

“取代基”指代在化合物中替换氢的分子基团,并且可以包括但不限于,三氟甲基、硝基、氰基、C₁-C₂₀烷基、芳香基团或芳基、卤化物(F、Cl、Br、I)、C₁-C₂₀烷基醚、C₁-C₂₀烷基酯、苯甲基卤化物、苯甲基醚、芳香族或芳基醚、羟基、烷氧基、胺基、烷基胺基(-NHR')、二烷基胺基(-NR'R")、或者不干扰预计产物形成的其他基团。

如本文所定义,“芳基醇(arylol)”或“芳基醇基”是在芳环上具有羟基、OH取代基的芳基基团。芳基醇的非限定实例是苯酚、萘酚等。多种芳基醇可以用于本发明的实施方式中,并且是可商购的。

术语“烷醇”或“烷醇基团”指代包含1至20个以上碳原子的烷基并具有至少一个羟基取代基的化合物。烷醇的实例包括但不限于甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇、1,1-二甲基乙醇、己醇和辛醇等。烷醇基团可以可选地被上述取代基取代。

术语“烯醇”或“烯醇基团”指代包含2至20个以上碳原子的烯烃并具有至少一个羟基取

代基的化合物。该羟基可以排列为任一异构体构型(顺式或反式)。烯醇可以进一步被一个以上上述取代基取代,并且在本发明的一些实施方式中可以代替烯醇使用。烯醇是本领域技术人员已知的,并且是商业上容易获得的。

本文中使用的术语“约”意指对使用其的数字增减数值的10%。因此,约50%意指在45%-55%的范围中。

“阻燃剂”指代抑制、预防、或减少火势蔓延的任意化合物。

本文中使用的术语“阻燃剂”、“耐燃的”、“耐火的”或“耐火性”意指该组合物显示出至少27的极限氧指数(LOI)。“阻燃剂”、“耐燃的”、“耐火的”或“耐火性”也可以指代针对纺织品组合物的火焰参考标准ASTM D6413-99、火焰持续性测试NF P 92-504、以及针对耐燃纤维和纺织品的类似标准。耐火性也可以通过根据UL试验(主题94)测量后燃时间(after-burning time)来测试。在该试验中,以从十个试验样本获得的结果为基础,对被检测的材料给予UL-94V-0、UL-94V-1和UL-94V-2的分级。简要的说,各个UL-94-V-分级的标准如下:

UL-94V-0:在点火火焰移除后的最大燃烧时间不能超过10秒,并且对于5个测试样本的总燃烧时间(t_1+t_2)不能超过50秒。试验样本都不能释放出任何引燃脱脂药棉的液滴。

UL-94V-1:在点火火焰移除后的最大燃烧时间不能超过30秒,并且对于5个测试样本的总燃烧时间(t_1+t_2)不能超过250秒。试验样本都不能释放出任何引燃脱脂药棉的液滴。

UL-94V-2:在点火火焰移除后的最大燃烧时间不能超过30秒,并且对于5个测试样本的总燃烧时间(t_1+t_2)不能超过250秒。试验样本可以释放出引燃脱脂药棉的燃烧颗粒。

也可以通过测量后燃时间来测试耐火性。这些测试方法提供了用于测量和比较材料当暴露于预定程度的辐射热能时其表面易燃性的实验室测试流程,以测量材料当暴露于火时的表面易燃性。使用尽可能有代表性的被评估的材料或组件(assembly)的小型样本进行测试。火焰沿表面移动的速率取决于测试的材料、产品或组件的物理和热学性质、样品固定的方式和朝向、火焰或热暴露的类型和程度、空气的可用性以及包围的外壳的性质。如果替换了不同的测试条件或者改变了最终使用条件,则不是总能通过这个测试来预测测量的耐火测试响应特性的变化。因此,该结果仅在此流程描述的耐火测试暴露条件下有效。

本文中使用的术语“韧性”意指材料在受到压力或冲击时的耐破碎或断裂。有多种可用于确定材料韧性的标准测试。一般来说,使用薄膜或模制的样本来定量确定韧性。

术语“纤维”意指用任意已知方法由聚合物组合物制造的任意直径和形状的连续或短切原丝(strand)的稳定的纤维或单丝(monofilament)或多丝(multi-filament)。

“数均分子量”能够通过相对粘度(η_{rel})和/或凝胶渗透色谱法(GPC)确定。除非另有说明,所述数值基于聚苯乙烯标准品。“相对粘度”(η_{rel})是说明聚合物分子量的测量,其通常是通过向溶剂中溶解已知量的聚合物并且比较该溶液与纯溶剂在恒定温度下流过毛细管(即,粘度计)的时间来测量的。还已知的是,低相对粘度说明是低分子量聚合物。与相同聚合物的更高分子量样品相比,低分子量可以导致诸如强度和韧性的机械性质变差。因此,预期的是,与具有更高相对粘度的相同组合物相比,降低聚合物的粘度会导致机械性质的下降,例如强度或韧性差。

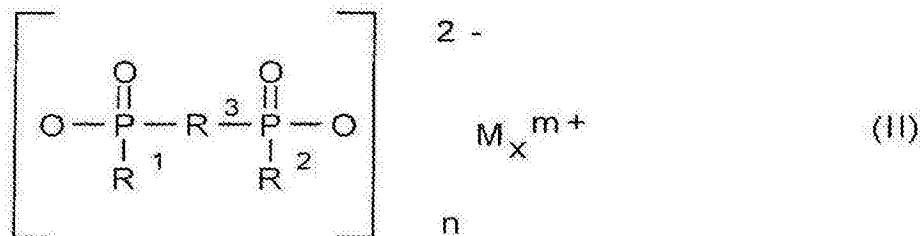
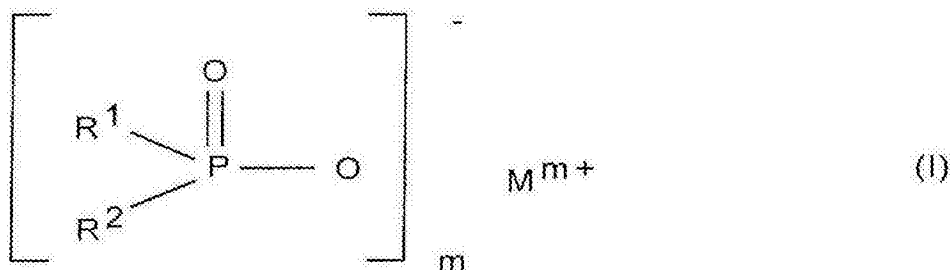
GPC是一种通过尺寸分离聚合物的色谱法。这一技术提供了关于聚合物的分子量和分子量分布的信息,即多分散性指数(PDI)。

“热塑性塑料(thermoplastic)”指代当加后变得易弯曲(flexible)并且在冷却后回复

为固态的任意聚合物。由此,热塑性塑料能够被重复地熔化并模制。热塑性塑料的非限定性实例包括,亚克力、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、诸如尼龙的聚酰胺、聚苯并咪唑(PBI,聚-[2,2'-(m-亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑]的缩写)、包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和(LLDPE)、以及交联聚乙烯(XLPE或PEX)的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、包括挤出聚苯乙烯泡沫(XPS)、膨胀聚苯乙烯泡沫(EPS)的聚苯乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)、包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的聚酯、热塑性聚酯弹性体(TPEE)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚碳酸酯(PC)等。

“热固性塑料(thermoset)”指代不可逆转地固化的任意聚合物。在固化后,热固性塑料不能通过加热再熔化。热固性塑料的非限定性实例包括,聚氨酯、硫化橡胶、电木、硬质塑料、脲甲醛泡沫、三聚氰胺树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、环氧树脂、聚酰亚胺氰酸酯、聚氰尿酸酯、(不饱和)聚酯树脂等。

“次磷酸酯(hosphinate)”指代任何无机次磷酸盐、有机次磷酸盐、次磷酸酯或次磷酸的盐。次磷酸盐可以是式(I)或(II)



其中 R^1 和 R^2 是相同的或不同的,并且是H或直线型的或分支的 C_1 - C_6 烷基、芳基、或其组合; M 是Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、Zn、质子化氮碱、或其组合;钙离子、镁离子、铝离子、锌离子、或其组合; m 可以是1至4; n 可以是1至4; x 可以是1至4。在一些实施方式中,式(I)的 m 可以是2或3;式(II)的 n 可以是1或3,并且 x 可以是1或2。

本发明的实施方式涉及包含诸如热塑性塑料或热固性塑料的基础聚合物、卤化物、以及包括低聚磷酸酯、聚磷酸酯、或共聚磷酸酯的磷酸酯组分的聚合物组合物。与ATO相似,磷酸酯组分可以为保护卤化物的配方(formulation)提供改善的阻燃性,尽管机理可能不同。ATO通常在具有卤化阻燃剂的塑料中用作增效剂,因为其通过气相机理形成火焰淬熄的三卤化铋。本发明的磷酸酯变体预期不会具有相同机理,并且因此,磷酸酯组分实际上能够替代ATO同时给予相同的FR性能是意想不到且出乎意料的。另外,低聚的和聚合的磷酸酯组分不会像ATO一样渗出或者具有与ATO相关的毒性问题。与其他(低分子量)含磷化合物,诸如

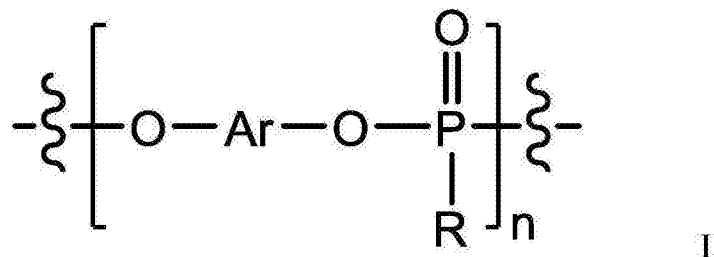
金属磷酸盐、次磷酸盐、或磷酸盐相比,本发明的磷酸酯组分具有改善的水解稳定性以及改善的可渗出性的优点,其使得这些磷酸酯组分的使用比已知的含磷添加剂更优选。

适当的卤化物的实例包括但不限于,诸如氯化石蜡的溴化或氯化阻燃剂、十二氯五环十八碳二烯(灭蚁灵)、诸如十溴二苯基醚的溴化二苯基醚、溴化三甲基苯基茛烷、四溴邻苯二甲酸酐及其衍生的二醇、四溴双酚A、六溴环十二烷、聚丙烯酸五溴苄基酯、衍生自四溴双酚A与环氧化物的低聚反应产物、溴化聚碳酸酯和溴化碳酸酯低聚物、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯-丁二烯共聚物、以及诸如三(1-氯-2-丙基)磷酸盐的含卤素和磷原子两者的化合物。在一些实施方式中,卤化物可以产生卤素物种,其在气相中干扰源自聚合物基质的自由基有机“燃料”以熄灭火焰。

添加至聚合物组合物的卤化物的量可以在大范围内变化。例如,聚合物组合物可以包括基于全部组合物从约1重量%至约60重量%的这些化合物,基于全部组合物约5重量%至约40重量%、约10重量%至约25重量%、约15重量%至约20重量%、或者在任意这些范围之间的数值。理想的量取决于聚合物的本质和其他组分的类型,以及实际使用的卤化物的特性。

本发明的实施方式不限于所包含的磷酸酯组分的类型,并且可以包括,例如,聚磷酸酯、分支聚磷酸酯、超支化聚磷酸酯、及其低聚物、无规共聚磷酸酯、低聚磷酸酯、共低聚(磷酸酯-酯)、或者共低聚(磷酸酯-碳酸酯),并且在某些实施方式中,磷酸酯组分可以具有在美国专利号6,861,499、7,816,486、7,645,850和7,838,604、以及美国专利申请号2009/0032770中描述及主张的结构,每篇文献以其整体通过引用并入本文。

这样的磷酸酯组分可以包括衍生自二芳基烷基磷酸酯或二芳基芳基磷酸酯的重复单元。例如,在一些实施方式中,这样的磷酸酯组分包括由式I所示的结构单元:



其中Ar是芳香基团并且-O-Ar-O-可以是衍生自具有一个以上可选择地取代的芳基环的二羟基化合物,例如但不限于间苯二酚、对苯二酚、以及双酚、诸如双酚A、双酚F和4,4'-联苯二酚、酚酞或酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、或其组合,R是C₁₋₂₀的烷基、C₂₋₂₀的烯烃、C₂₋₂₀的炔烃、C₅₋₂₀的环烷基或C₆₋₂₀的芳基,并且n是从1至约200、1至约100、1至约75、1至约50、1至约20、1至约10、或2至约5的整数、或者在这些范围之内的任意整数。

在某些实施方式中,磷酸酯组分可以是包含式I的结构单元的长链的聚磷酸酯。在一些实施方式中,聚磷酸酯可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量(Mw),并且在其他实施方式中,聚磷酸酯可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的约12,000g/mol至约80,000g/mol的Mw。在这样的实施方式中,数均分子量(Mn)可以从约5,000g/mol至约50,000g/mol、或从约8,000g/mol至约15,000g/mol,并且在某些实施方式中,Mn可以大于约9,000g/mol。这样的聚磷酸酯的分子量分布(即,Mw/Mn)在一些实施方式中可

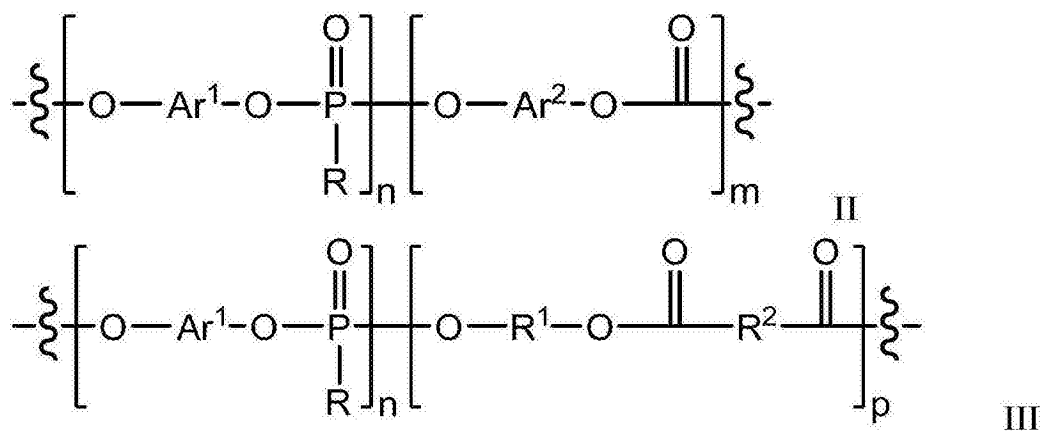
以是从约2至约10,并且在其他实施方式中从约2至约5。在还有一些实施方式中,聚磷酸酯可以具有从约1.10至约1.40的相对粘度。

在一些实施方式中,磷酸酯组分可以是无规共聚(磷酸酯-碳酸酯)。这些无规共聚(磷酸酯-碳酸酯)可以包括衍生自至少20摩尔百分比的高纯度二芳基烷基磷酸酯或可选择地取代的二芳基烷基磷酸酯、一种以上的二芳基碳酸酯、以及一种以上的芳香族二氢氧化物(aromatic dihydroxide)的重复单元,其中高纯度二芳基烷基磷酸酯的摩尔百分比是基于酯交换组分的总量,即总二芳基烷基磷酸酯和总二芳基碳酸酯。如术语“无规”所指示,多种实施方式的共聚(磷酸酯-碳酸酯)的单体是无规地(随机)并入聚合物链中的。因此,聚合物链可以包括由芳香族二氢氧化物连接的交替的磷酸酯和碳酸酯单体、和/或其中具有源自低聚磷酸酯或聚磷酸酯或低聚碳酸酯或聚碳酸酯片段的几个磷酸酯或几个碳酸酯单体的各种片段。另外,各种低聚或聚磷酸酯、低聚或聚碳酸酯片段的片段长度可以在独立的共聚(磷酸酯-碳酸酯)内变化。

共聚(磷酸酯-碳酸酯)的磷酸酯和碳酸酯含量可以随实施方式变化,并且实施方式不被磷酸酯和/或碳酸酯含量或磷酸酯和/或碳酸酯含量范围所限制。例如,在一些实施方式中,共聚(磷酸酯-碳酸酯)可以具有磷含量,其表示以全部共聚(磷酸酯-碳酸酯)计从约1重量%至约20重量%的磷酸酯含量,并且在其他实施方式中,本发明的共聚(磷酸酯-碳酸酯)的磷含量可以是以全部聚合物计从约2重量%至约10重量%。

多种实施方式的共聚(磷酸酯-碳酸酯)展现高分子量和/或窄分子量分布(即,低分散度)。例如,在一些实施方式中,共聚(磷酸酯-碳酸酯)可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的约10,000g/mol至约100,000g/mol的重均分子量(M_w),并且在其他实施方式中,共聚(磷酸酯-碳酸酯)可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的从约12,000至80,000g/mol的 M_w 。在这样的实施方式中,数均分子量(M_n)可以是从约5,000g/mol至约50,000g/mol、或从约8,000g/mol至约15,000g/mol,并且在某些实施方式中, M_n 可以大于约9,000g/mol。这样的共聚(磷酸酯-碳酸酯)的窄分子量分布(即, M_w/M_n)在一些实施方式中可以是从约2至约7,并且在其他实施方式中是从约2至约5。在还有一些实施方式中,共聚(磷酸酯-碳酸酯)可以具有从约1.10至约1.40的相对粘度。

在其他实施方式中,共聚(磷酸酯-碳酸酯)、共低聚(磷酸酯-碳酸酯)、或共聚(磷酸酯-酯)可以分别具有例如但不限于式II和式III结构的结构:

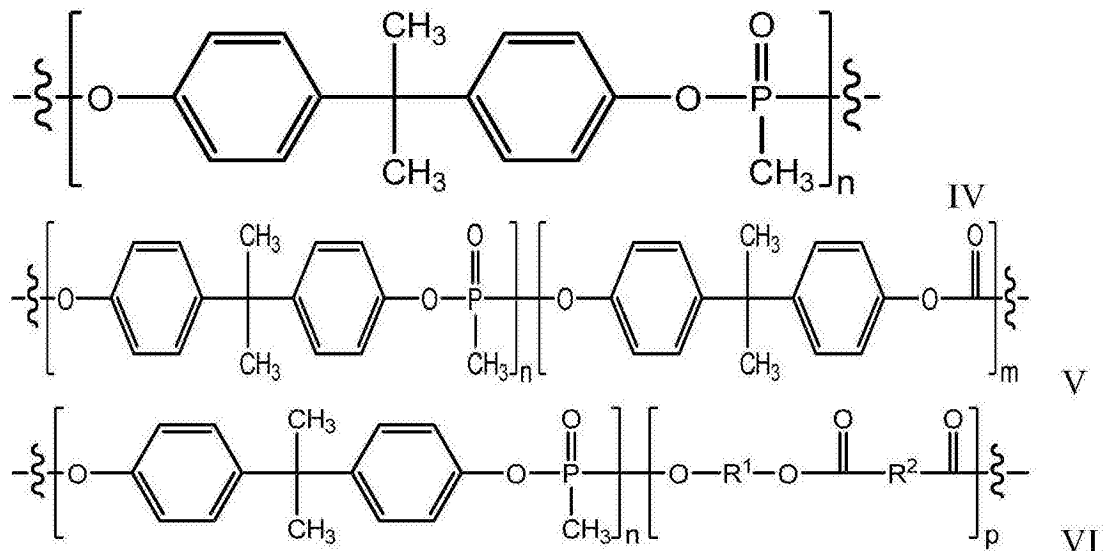


及其组合,其中Ar、Ar¹和Ar²各自独立地是芳香基团并且-O-Ar-O-可以是衍生自具有一个以上可选择地取代的芳基环的二羟基化合物,例如但不限于间苯二酚、对苯二酚、以及

双酚、诸如双酚A、双酚F和4,4'-联苯二酚、酚酞或酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、或其组合,R是C₁₋₂₀的烷基、C₂₋₂₀的烯烃、C₂₋₂₀的炔烃、C₅₋₂₀的环烷基或C₆₋₂₀的芳基,R¹和R²是脂肪烃或芳香烃,并且每个m、n和p可以相同或不同,并且能够独立地是从1至约200、1至约100、1至约75、1至约50、1至约20、1至约10、或2至约5的整数、或者在这些范围内的任意整数。在特定实施方式中,m、n、p各自大致相同,并且一般大于5或小于15。

如术语“无规”指示的,多种实施方式的“无规共低聚(磷酸酯-碳酸酯)”或“无规共低聚(磷酸酯-酯)”的单体是无规地并入聚合物链中的,因此低聚磷酸酯链能够包括交替的磷酸酯和碳酸酯或酯单体或者其中几个磷酸酯或碳酸酯或酯单体通过芳香二氢氧化物连接成的短片段。这样的片段长度可以在独立的无规共低聚(磷酸酯-碳酸酯)或无规共低聚(磷酸酯-酯)内变化。

在特定实施方式中,Ar、Ar¹和Ar²可以衍生自双酚A并且R可以是甲基,以提供具有反应性末端基团的聚磷酸酯、低聚磷酸酯、无规和嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯)和共低聚(磷酸酯-酯)。这样的化合物可以具有例如但不限于式IV、式V和式VI结构的结构:



及其组合,其中m、n、p以及R¹和R²的定义如上所述。这样的共低聚(磷酸酯-酯)或共低聚(磷酸酯-碳酸酯)可以是嵌段共低聚(磷酸酯-酯)或嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯),其中每个m、n和p大于约1,并且共聚物包含独特的重复的磷酸酯和碳酸酯嵌段或磷酸酯和酯嵌段。在其他实施方式中,低聚的共低聚(磷酸酯-酯)或共低聚(磷酸酯-碳酸酯)可以是无规共聚物,其中每个m、n和p可以变化,并且对于n可以从1至约200、1至约100、1至约75、1至约50、1至约20、1至约30、从1至约20、1至约10、或2至约5的整数,其中m、n和p的总和是从1至约200、1至约100、1至约75、1至约50、1至约20、1至约10、或2至约5的整数、或者在这些范围内的任意整数。

在一些实施方式中,双酚A可以是磷酸酯组分的制备中的唯一(即,100%)双酚,并且在其他实施方式中,双酚A可以占约5%至约90%、约10%至约80%、约20%至约70%、约30%至约60%、约40%至约50%、或者在任意这些范围内的数值,并且剩余为其他双酚,诸如上述的一种以上双酚。

磷酸酯组分的磷含量可以由低聚磷酸酯、聚磷酸酯、或共聚磷酸酯中使用的二羟基化

合物的分子量(Mw)所控制。低分子量二羟基化合物可以产生具有高磷含量的低聚磷酸酯、聚磷酸酯、或共聚磷酸酯。二羟基化合物,诸如间苯二酚、对苯二酚、或其组合、或者相似的低分子量二羟基化合物可以用于制造具有高磷含量的低聚磷酸酯或聚磷酸酯。磷含量,以磷酸酯低聚物、磷酸酯、或共聚磷酸酯的重量百分比所表示,可以在从约2wt.%至约18wt.%、约4wt.%至约16wt.%、约6wt.%至约14wt.%、约8wt.%至约12wt.%的范围内、或者在任意这些范围之内的数值。在一些实施方式中,从双酚A或对苯二酚制备的磷酸酯低聚物、聚磷酸酯、或共聚磷酸酯可以分别具有10.8wt.%和18wt.%的磷含量。与磷酸酯低聚物和聚磷酸酯相比,磷酸酯共聚物具有少量的磷含量。

特别关于共低聚(磷酸酯-酯)、共低聚(磷酸酯-碳酸酯)、嵌段共低聚(磷酸酯-酯)、以及嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯),不希望受理论束缚,含碳酸酯组分的低聚物,无论碳酸酯组分作为碳酸酯嵌段或者无规排列的碳酸酯单体,可以提供改善的韧性,优于仅衍生自磷酸酯的低聚物。这样的共低聚物也可以提供较高的玻璃转换温度, T_g ,以及较好的热稳定性,优于磷酸酯低聚物。

某些实施方式的共低聚(磷酸酯-碳酸酯)可以合成自至少20mol%的二芳基烷基磷酸酯或可选择地取代的二芳基烷基磷酸酯、一种以上的二芳基碳酸酯、以及一种以上的芳香族二氢氧化物的重复单元,其中高纯度二芳基烷基磷酸酯的摩尔百分比是基于酯交换组分的总量,即总二芳基烷基磷酸酯和总二芳基碳酸酯。类似地,某些实施方式的共低聚(磷酸酯-酯)可以合成自至少20mol%的二芳基烷基磷酸酯或可选择地取代的二芳基烷基磷酸酯、一种以上的二芳基酯、以及一种以上的芳香族二氢氧化物的重复单元,其中二芳基烷基磷酸酯的摩尔百分比是基于酯交换组分的总量。

低聚磷酸酯、无规或嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯)和共低聚(磷酸酯-酯)中磷酸酯和碳酸酯的含量可以随实施方式变化,并且实施方式不被磷酸酯和/或碳酸酯含量或磷酸酯和/或碳酸酯含量范围所限制。例如,在一些实施方式中,共低聚(磷酸酯-碳酸酯)或共低聚(磷酸酯-酯)可以具有以全部低聚物重量计从约1重量%至约12重量%的磷含量,并且在其他实施方式中,磷含量可以为以全部低聚物重量计从约2重量%至约10重量%。

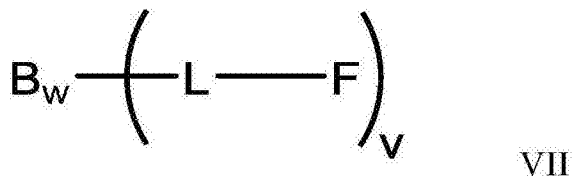
在一些实施方式中,低聚磷酸酯、无规或嵌段共低聚(磷酸酯-酯)和共低聚(磷酸酯-碳酸酯)的分子量(通过基于聚苯乙烯校准的凝胶渗透色谱法确定的重均分子量)范围可以从约500g/mol至约18,000g/mol或者这个范围内的任意数值。在一些实施方式中,该分子量范围可以从约1,500g/mol至约15,000g/mol、约3,000g/mol至约10,000g/mol或者这些范围内的任意数值。在还有一些实施方式中,该分子量范围可以从约700g/mol至约9,000g/mol、约1,000g/mol至约8,000g/mol、约3,000g/mol至约4,000g/mol或者这些范围内的任意数值。

多种实施方式的超支化低聚物具有高度分支化的结构和高程度的官能性(即,化学活性)。这样的超支化低聚物的分支化结构创造了在几乎每个分支末端的末端基团的高浓度,该末端基团可以包括诸如羟基末端基团、环氧基末端基团、乙烯基末端基团、乙烯酯基末端基团、异丙烯基末端基团和异氰酸酯基末端基团等的反应性官能基团。在一些实施方式中,与直线型的低聚磷酸酯相比,超支化低聚物可以具有化学和物理性质的独特组合。例如,高程度的分支化能够防止结晶化,并且能够使链缠结不易发生,所以超支化低聚物,特别是经剪切(shear)处理的,能够显示出有机溶剂中的溶解性和低溶液粘度及低熔体粘度。

在一些实施方式中,超支化低聚物能够包含不是完美(即,绝对规整)排列的分支。例如,单个超支化低聚物的各个分支可以具有不同的长度和官能团组分等及其组合。因此,在一些实施方式中,本发明的超支化低聚物可以具有宽的分子量分布。在其他实施方式中,本发明的超支化低聚物可以是完美分支化的,包括近乎相同的分支,并且具有单分散的分子量分布。

本发明的超支化低聚物的分支化程度可以由每个分子的分支基团的数量平均分数来定义,即,末端基团和分支单体单元的和与末端基团、分支单体单元和直线型单体单元的总数的比率。对于直线型低聚物,通过每个分子的分支基团的数量平均分数定义的分化程度为零,并且对于理想的树状聚合物,分支化程度为一。超支化低聚物可以具有介于直线型低聚物与理想的树状聚合物之间的分支化程度。例如,超支化低聚物的分支化程度可以为从约0.05至约1、约0.25至约0.75、或者约0.3至约0.6,并且在某些实施方式中,超支化低聚物可以具有约0.5的分支基团的数量平均分数。

本发明的超支化低聚物可以一般地通过下列结构式VII表示:



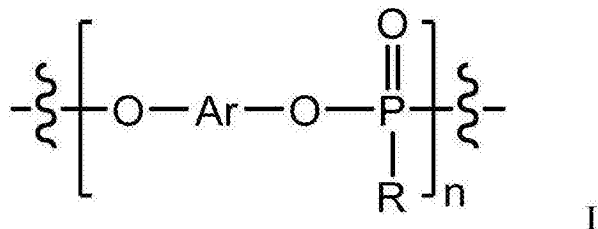
其中B是超支化低聚物并且w是分支数量,v是不为零的整数,L是连接基团,并且F是反应性基团。

连接基团(L)可以是与上述低聚磷酸酯、共低聚(磷酸酯-酯)、或共低聚(磷酸酯-碳酸酯)的单体化学相容的任意组成部分。例如,在一些实施方式中,L可以是衍生自包括单芳基基团、二芳基基团、三芳基基团、四芳基基团等的芳基或杂芳基基团的任意单元。在其他实施方式中,L可以是直接将官能团(F)连接至超支化低聚物的共价键,并且在还有一些实施方式中,L可以是分支或不分支的C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯烃或C₂-C₁₀炔烃。

连接基团(L)允许了一个以上官能团(F)向超支化低聚物的各个分支末端的依附(attachment)。在一些实施方式中,各个分支末端可以具有依附的连接基团,并且在其他实施方式中,超支化低聚物(B)的一个以上分支末端可以不具有依附的连接基团。这样的没有依附的连接基团的分支末端可以终止于与超支化低聚物的单体单元相结合(associated)的羟基基团或苯酚基团。对于包括连接基团(L)的分支末端,各个连接基团可以具有从0至5个以上相关联合的官能团。因此,在一些实施方式中,反应性超支化低聚物的一个以上连接基团可以不具有依附的官能团,因而与该连接基团相关联合的分支末端实质上是无反应性的。在其他实施方式中,反应性超支化低聚物的一个以上连接基团可以具有一个以上依附的官能团,该依附的官能团提供了与其他单体、低聚体或聚合物有潜在反应性的分支末端,并且在还有一些实施方式中,反应性超支化低聚物的一个以上连接基团可以具有多个依附的官能团。例如,与三芳基基团相关联合的芳基基团的两个可以在第三个芳基基团上包括将连接基团依附至超支化聚合物或低聚物的官能团(F)。官能团(F)可以随实施方式而变化,并且可以是能够与另一种化学组成部分反应的任意化学组成部分。官能团(F)的非限定性实例包括羟基、羧酸、胺、氰酸酯、异氰酸酯、环氧基、环氧丙基醚、乙烯基等、及其组合。本发明的反应性超支化低聚物是与各种官能团有反应性的,所述官能团诸如环氧基、

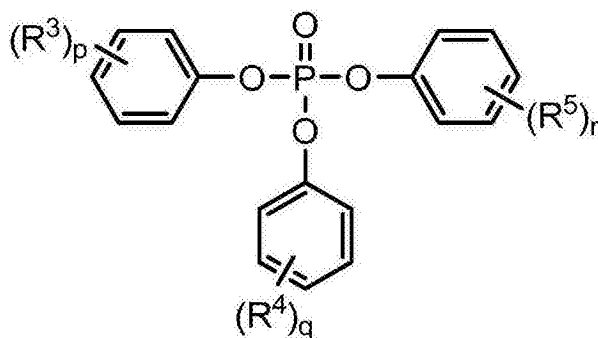
酸酐、活化的卤化物、羧酸、羧酸酯、异氰酸酯、醛、乙烯基、乙炔、以及硅烷。这些基团可以存在于用于制备聚合物组合物的其他单体、低聚物或聚合物上。

上面示出的通用结构的超支化低聚物部分 (B) 可以是任意的包含磷酸酯的超支化低聚物。例如, 在一些实施方式中, 这样的超支化低聚物可以包括衍生自二芳基烷基磷酸酯或二芳基芳基磷酸酯的重复单元, 并且在某些实施方式中, 这样的超支化低聚物可以具有包括式 I 的单元的结构:



其中 Ar 是芳香基团并且 -O-Ar-O- 可以是衍生自具有一个以上可选择地取代的芳香基团的化合物, 诸如但不限于间苯二酚、对苯二酚、以及双酚、诸如双酚 A、双酚 F 和 4,4'-联苯二酚、酚酞、或酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、或其组合, R 是 C₁₋₂₀ 的烷基、C₂₋₂₀ 的烯烃、C₂₋₂₀ 的炔烃、C₅₋₂₀ 的环烷基或 C₆₋₂₀ 的芳基, 并且 n 是从 1 至约 20 的整数、1 至约 10 的整数、或 2 至约 5 的整数、或者在这些范围内的任意整数。

[0065] 这样的实施方式的超支化低聚物 (B) 可以进一步包括衍生自分支化剂或多官能团化芳基或多官能团化二芳基基团、多官能团化三芳基基团、多官能团化四芳基基团以及诸如此类的单元。在一些实施方式中, 衍生自分支化剂的单元可以衍生自例如多官能团酸、多官能团乙二醇、或酸/乙二醇混合物 (hybrid)。在其他实施方式中, 超支化低聚磷酸酯可以具有衍生自三或四羟基芳香化合物或者三芳基或四芳基磷酸酯、三芳基或四芳基碳酸酯或者三芳基或四芳基酯或其组合、诸如但不限于均苯三甲酸、均苯四甲酸、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、三羟甲基丙烷、羟基对苯二甲酸二甲酯、和季戊四醇等、及其组合的单元。这样的分支化剂在超支化低聚磷酸酯内提供了分支点。在特定实施方式中, 分支化剂可以是诸如例如图式 VIII 的三芳基磷酸酯:



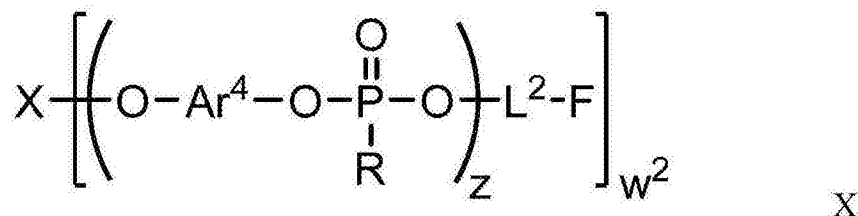
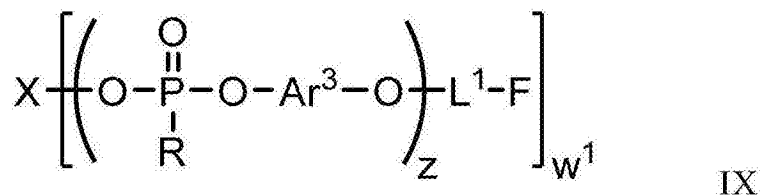
VIII

其中 R³、R⁴ 和 R⁵ 可以各自独立地是氢、C₁₋₄ 烷基, 并且 p、q 和 r 各自独立地是从 1 至 5 的整数。

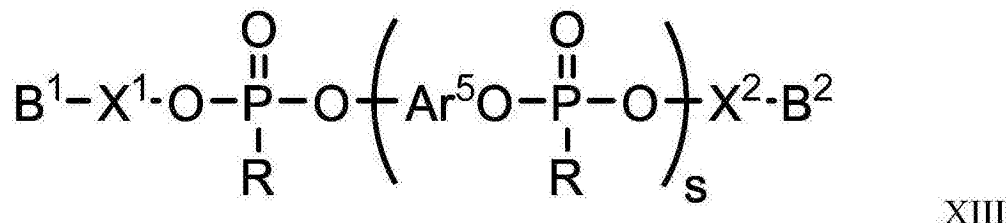
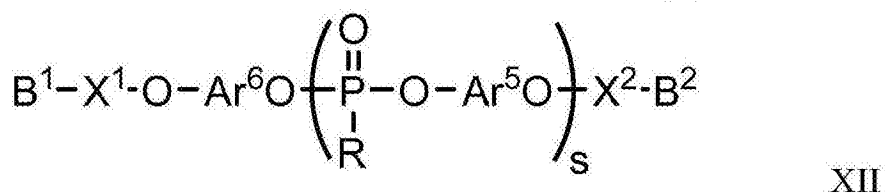
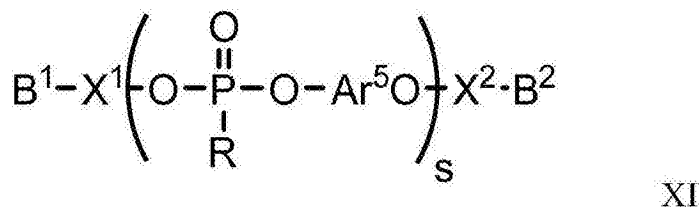
分支的数量 (w) 可以是与通过分支化剂衍生的单元的数量成直接比例的, 并且可以是约 2 至约 20 的任意整数。在一些实施方式中, n 可以是大于 3 的整数、大于 5 的整数、或者大于 10 的整数或者在这些范围内的任意数值, 并且在其他实施方式中, n 可以是约 5 至约 20、

约5至约15、约5至约10或者在这些范围内的任意数值。

某些实施方式的反应性超支化磷酸酯可以具有其中B是式IX或式X的结构：



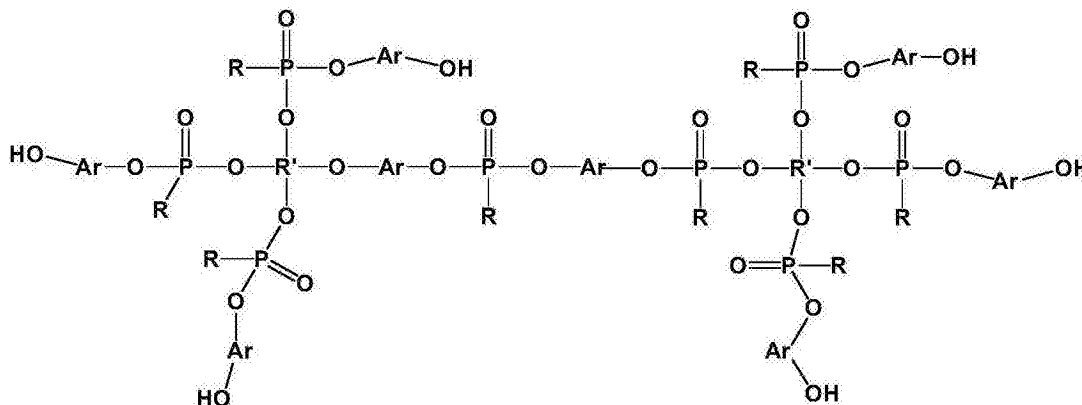
其中Ar³和Ar⁴各自独立地是芳香基团，并且-O-Ar³-O-和-O-Ar⁴-O-可以是衍生自具有一个以上可选择地取代的芳香基环的二羟基化合物，诸如但不限于间苯二酚、对苯二酚、以及双酚、诸如双酚A、双酚F、4,4'-联苯二酚、和酚酞、或酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、或其组合，L¹和L²各自独立地是共价键或芳基或杂芳基基团，包括单芳基基团、二芳基基团、三芳基基团、四芳基基团以及诸如此类，R可以是C₁₋₂₀的烷基、C₂₋₂₀的烯烃、C₂₋₂₀的炔烃、C₅₋₂₀的环烷基或C₆₋₂₀的芳基，z是从1至约20的整数、1至约10的整数、或2至约5的整数、或者在这些范围之内的任意整数，并且w¹和w²各自独立地是1至5。X可以衍生自上述任意分支化剂。在一些实施方式中，独立的B中的X可以是相同的分子，使得具有式IX和式X的结构分支可以延伸自同一个分支化剂(X)分子。在特定实施方式中，X可以是具有上述式VIII的三芳基磷酸酯。在其他实施方式中，两个以上X可以按照式XI、式XII、或式XIII所示的连接：



其中B¹和B²各自独立地为如上述的超支化聚合物，X¹和X²各自独立地是上述的分支化剂，Ar⁵和Ar⁶各自独立地是芳香基团，并且-O-Ar⁵-O-和-O-Ar⁶-O-可以是衍生自具有一个以上可选择地取代的芳香基环的二羟基化合物，诸如但不限于间苯二酚、对苯二酚、以及双

酚、诸如双酚A、双酚F和4,4'-联苯二酚、酚酞、或酚酞衍生物、4,4'-硫代联苯二酚、4,4'-磺酰联苯二酚、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、或其组合,R各自如上述定义,并且s是从1至约20的整数、1至约10的整数、或2至约5的整数、或者在这些范围内的任意整数。在多种实施方式中,独立的反应性超支化低聚物可以具有其中低聚物的部分可以是式I和式VII至式VIII的任意一个的结构。因此,实施方式包含具有上述式的任意组合的反应性分支化低聚物。在其他实施方式中,反应性超支化低聚物可以由大体上一种或两种上述式的结构组成。例如,超支化低聚物可以由衍生自通过式XI的结构与式XII的分支连接的分支化剂(X)的两个单元组成,或者超支化低聚物可以由三或四个通过式XI与XII的结构与结构式IX的分支连接的分支化剂组成。当然如上面讨论的,式的任意组合都是可能的并且可以存在于单一的超支化低聚物中。

本发明的反应性超支化低聚物的典型代表在下面给出:



其中Ar是芳基或杂芳基基团,R是C₁-C₄的烷基基团或芳基基团,并且R'是衍生自分支化剂的烷基或芳香基基团。

在一些实施方式中,超支化的低聚磷酸酯、无规或嵌段共低聚(磷酸酯-酯)和共低聚(磷酸酯-碳酸酯)的分子量(通过基于聚苯乙烯校准的凝胶渗透色谱法确定的重均分子量)范围可以从约500g/mol至约18,000g/mol或者这个范围内的任意数值。在一些实施方式中,该分子量范围可以从约1500g/mol至约15,000g/mol、约3000g/mol至约10,000g/mol、或者这些范围内的任意数值。在还有一些实施方式中,该分子量范围可以从约700g/mol至约9000g/mol、约1000g/mol至约8000g/mol、约3000g/mol至约4000g/mol、或者这些范围内的任意数值。

超支化的低聚磷酸酯、无规或嵌段共低聚(磷酸酯-碳酸酯)和共低聚(磷酸酯-酯)中磷酸酯,和碳酸酯的含量可以随实施方式变化,并且实施方式不被磷酸酯和/或碳酸酯含量或磷酸酯和/或碳酸酯含量范围所限制。例如,在一些实施方式中,共低聚(磷酸酯-碳酸酯)或共低聚(磷酸酯-酯)可以具有以全部低聚物重量计从约2重量%至约12重量%、2重量%至约10重量%、或者小于10重量%的磷含量。

各种实施方式的反应性超支化低聚物可以具有基于通过已知的滴定方法确定的分支末端的总数大于约40%或大于约50%的反应性末端基团。在某些实施方式中,反应性超支化低聚物可以具有基于通过滴定方法确定的分支末端的总数大于约75%或大于约90%的反应性末端基团。在另外的实施方式中,反应性超支化低聚物可以具有基于分支末端的总数约40%至约98%的反应性末端基团、约50%至约95%的反应性末端基团、或者从约60%

至约90%的末端基团。如上面讨论的,独立的分支末端可以具有多于一个反应性末端基团。因此,在一些实施方式中,反应性超支化低聚物可以具有大于100%的反应性末端基团。如上面讨论的,术语“反应性末端基团”用于描述在分支末端的能够与另一种化学组成部分反应的任意化学组成部分。很多反应性官能团是本领域已知的,并且包含在本发明中。在具体实施方式中,反应性末端基团可以是羟基、环氧基、乙烯基、或异氰酸酯基团。

包括直线型和超支化低聚磷酸酯的多种实施方式的低聚磷酸酯能够展现高分子量和/或窄分子量分布(即,低分散度)。例如,在一些实施方式中,低聚磷酸酯可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的约1,000g/mol至约18,000g/mol的重均分子量(Mw),并且在其他实施方式中,低聚磷酸酯可以具有通过 η_{rel} 或GPC确定的从约1,000至15,000g/mol的Mw。在这样的实施方式中,数均分子量(Mn)可以是约1,000g/mol至约10,000g/mol,或从约1,000g/mol至约5,000g/mol,并且在特定实施方式中,Mn可以大于约1,200g/mol。这样的低聚磷酸酯的窄分子量分布(即,Mw/Mn)在一些实施方式中可以是约1至约7,并且在其他实施方式中从约1至约5。在还有一些实施方式中,共低聚(磷酸酯-碳酸酯)可以具有从约1.10至约1.20的相对粘度(η_{rel})。不希望受理论束缚,低聚磷酸酯的相对高的分子量和窄分子量分布可以带来性质的优秀组合。例如,实施方式的低聚磷酸酯是极其阻燃的,并展现出优秀的水解稳定性,并且可以在与低聚磷酸酯组合以生产如下面描述的聚合物组合物的聚合物上带来这些特性。另外,实施方式的低聚磷酸酯一般地展现出加工特性的优秀组合,该加工特性包括例如良好的热学和机械性质。

磷酸酯低聚物、聚磷酸酯或共聚磷酸酯的量可以在大范围内变化。例如,实施方式的组合物可以包括基于全部聚合物组合物的从约1重量%至约30重量%、约1重量%至约20重量%、约1重量%至约15重量%、约1重量%至约10重量%、或约1重量%至约5重量%、或者由这些范围涵盖的任意个别数值或范围。量取决于聚合物的本质、磷酸酯组分的类型、以及使用的卤化物的类型。

在一些实施方式中,聚合物组合物可以包括含磷阻燃剂,附加或代替上述磷酸酯组分使用。本领域中已知多种含磷阻燃剂,例如,无机磷酸盐、无机磷酸盐、不溶性磷酸铵、有机磷酸盐和膦酸盐、诸如氯磷酸盐和溴磷酸盐的卤磷酸盐、诸如氯膦酸盐和溴膦酸盐的卤膦酸盐、膦氧化物、次膦酸盐、以及红磷,能够并入本发明的聚合物组合物中。当代替磷酸酯组分使用时,含磷阻燃剂可以是基于全部聚合物组合物的从约1重量%至约30重量%、约1重量%至约20重量%、约1重量%至约15重量%、约1重量%至约10重量%、或约1重量%至约5重量%、或者由这些范围涵盖的任意个别数值或范围。在含磷组分附加于上述磷酸酯组分使用的实施方式中,含磷组分可以是基于全部聚合物组合物的从约0.1重量%至约30重量%、约0.1重量%至约15重量%、约0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约5重量%、或者由这些示例范围涵盖的任意个别数值或范围。

在某些实施方式中,聚合物组合物可以包括从约1重量%至约60重量%的卤化物,以及从约1重量%至约30重量%的磷酸酯低聚物、聚磷酸酯、或共聚磷酸酯,并且卤化物和磷酸酯的总量可以是聚合物组合物的约20重量%至约98重量%。在其他实施方式中,聚合物组合物可以包括从约5重量%至约25重量%的卤化物,从约1重量%至约20重量%的磷酸酯组分,并且卤化物和磷酸酯的总量可以是聚合物的约40重量%至约94重量%。在其他实施方式中,聚合物组合物可以包括从约10重量%至约25重量%的卤化物,从约1重量%至约10重

量%的磷酸酯组分,以及从约55重量%至约89重量%的基础聚合物,诸如热塑性塑料或热固性塑料。除基础聚合物、卤化物、和磷酸酯组分之外,每个以上实例组合物可以包括额外的助剂和添加剂,并且各组分的全部加起来使全部组合物为100重量%。

在一些实施方式中,上述聚合物组合物可以进一步包括金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物。金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物可以包括氢氧化铝、氢氧化铍、氢氧化钴、氢氧化铜、氢氧化镉、氢氧化金、氢氧化铁、氢氧化镁、氢氧化汞、氢氧化镍、氢氧化锡、氢氧化铀酰、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化镓、氢氧化铅、氢氧化铈、碱土金属氢氧化物、氢氧化镍铁、金属氧化物氢氧化物、或其组合。本发明的组合物中包括的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物的量可以变化,并且可以是基于全部聚合物组合物的从约0.1重量%至约60重量%、约0.1重量%至约30重量%、约0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约5重量%、或者由这些示例范围涵盖的任意个别数值或范围。量取决于聚合物的本质和使用的卤化物的类型、使用的磷酸酯低聚物、聚磷酸酯或共聚磷酸酯的类型、以及使用的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物的类型。

在一些实施方式中,组合物可以包括含氮添加剂,诸如三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺盐、或其组合,例如三聚氰胺氰尿酸盐。含氮添加剂的量可以是基于全部聚合物组合物的从约0.1重量%至约30重量%、约0.1重量%至约15重量%、约0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约5重量%、或者由这些示例范围涵盖的任意个别数值或范围。

上述聚合物组合物可以包括额外的添加剂,诸如填料、润滑剂、表面活性剂、有机粘结剂、聚合粘结剂、交联剂或者扩链剂、偶联剂、诸如氟聚合物的抗滴落剂、热和光稳定剂、抗静电剂、抗氧化剂、成核剂、碳二亚胺、着色剂、墨水、染料、或其组合。额外的添加剂可以进一步包括UV吸收剂和光稳定剂、2-(2, '-羟基苯基)-苯并三唑、2-羟基二苯基甲酮、可选择地取代的苯甲酸的酯、丙烯酸盐、镍化合物、空间位阻胺、草酸二酰胺、金属去活化剂、亚磷酸盐、亚磷酸盐、破坏过氧化物的化合物、碱性助稳定剂、成核剂、增强剂、塑化剂、乳化剂、色素、光学增亮剂、抗静电剂、发泡剂、或其组合。在一些实施方式中,聚合物组合物可以以已知产生期望效果的量包括一种以上的增强材料,例如,碳纤维、玻璃纤维、玻璃珠、或矿物质诸如白垩、以及抗滴落剂诸如聚四氟乙烯或类似的氟聚合物(例如®Teflon产品)。

聚合物组合物可以是参与混合物(participate mixture)、熔化混合物、或者可以通过固化熔化混合物而获得的模制品。固化的熔化混合物可以是模制零件、片材、或薄膜的形式。参与混合物可以通过将聚合物树脂与卤化物和磷酸酯组分混合而制备。参与混合物、熔化混合物、以及模制品可以进一步包括金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物、含氮化合物、和含磷化合物、以及额外的添加剂。

一些实施方式涉及阻燃混合物,该阻燃混合物包括至少一种卤化物和至少一种磷酸酯组分或者含磷添加剂。在某些实施方式中,这种阻燃混合物可以进一步包括金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物、含氮化合物、和含磷化合物、以及额外的添加剂。阻燃混合物可以用于向包括热塑性塑料和热固性塑料聚合物树脂的各种基础聚合物提供阻燃性质。

进一步的实施方式涉及上述组合物的制造方法。有很多可行的方式以混合组分,并且添加各个组分的顺序可以是与期望的混合过程相容的任意顺序。

在一些实施方式中,用于向聚合物中并入卤化物和磷酸酯组分、以及可选择的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物、含氮化合物、含磷化合物、和/或额外的添加剂的方法可以

包括,在第一步骤中在混合机中以粉末和/或丸粒的形式预混合全部成分,并且然后在第二步骤中可以在复合组件(compounding assembly)中将材料在聚合物熔体中均匀化。诸如填料的额外材料也可以在第一步骤中添加和混合。熔体可以以挤出物的形式排出、冷却、并且造粒。在其他实施方式中,用于向聚合物中并入卤化物和磷酸酯组分、以及可选择的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物、含氮化合物、含磷化合物、和/或额外的添加剂的方法可以包括,通过计量系统的方式将卤化物和磷酸酯组分以任意期望的顺序直接导入复合组件。在一些实施方式中,磷酸酯组分以及如果包括的额外填料或组分,可以在接近挤出过程的结束时添加。

用于并入卤化物和磷酸酯组分、以及可选择的金属氢氧化物或金属氧化物氢氧化物、含氮化合物、含磷化合物、和/或额外的添加剂的另外的方法可以包括,制造配方不同的丸粒、以特定比率混合丸粒、以及从所得丸粒模制具有特定配方的产品,过程包含将组分直接给料至模制机。在将用于模制产品的阻燃剂组合物的制备期间混合及熔融捏合聚合物树脂和其他组分的颗粒,对于改善其他组分的分散可以是有利的。

可以使用诸如挤压模制、注塑模制、或压缩模制的传统方法,熔融捏合聚合物组合物以模制产品。

聚合物组合物能够被并入多种制品,包括纤维、薄膜、片材、模制品等。例如,在一些实施方式中,聚合物组合物可以并入电气或电子装置或零件中、机械装置或零件中、汽车装置或零件中的组分或部件(sub-assemblies),作为包装材料、以及作为电子、机械和汽车组件或零件的外壳。在其他实施方式中,阻燃组合物可以用于包覆电线或电缆,例如,诸如铜线或铂线的导线,用于包覆电力传输线或诸如光纤线缆的波传输线等。在其他实施方式中,树脂组合物可以具有对于电信的适当的粘着力。对用于包覆电线或电缆的过程没有限定,并且可以包括传统的包覆过程,例如挤出模制或压力加工。在一些实施方式中,电线或电缆可以通过在片状或薄膜状树脂组合物中间保持电线的同时对电线压力加工而制造。本文中描述的热塑性和热固性组合物在多种电子组件的制造中也可以是有用的,该电子组件用于制造消费性电子产品,可以包括计算机、打印机、调制解调器、膝上型计算机、移动电话、视频游戏机、DVD播放器、立体声音响、以及类似物品。

实施例

尽管已经通过参考某些的优选的实施方式非常详细地描述了本发明,实施方式的其他型式也是可行的。因此,所附的权利要求书的精神和范围不应被说明书和说明书中包含的优选型式所限制。通过参考下列非限定性实施例说明本发明的各个方面。下列实施例仅是为了说明的目的,并且不被解释为以任何方式限定本发明。

材料:

PET-聚对苯二甲酸乙二酯,IV为0.65

PET-聚对苯二甲酸乙二酯,IV为0.89

PBT-聚对苯二甲酸丁二酯,来自BASF的Ultradur B4520

HP-1030-溴化聚苯乙烯,来自Albemarle

BT-93W-乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺,来自Albemarle

ATO,来自Great Lakes

Nofia[®] HM1100和OL5000(约10-11wt%的P-聚磷酸酯和磷酸酯低聚物,来自FRX

Polymers[®])

聚四氟乙烯 (PTFE)-细粉6C, 来自DuPont

Irganox B900和Irganox 1010, 来自BASF

玻璃纤维-HP3730, 来自PPG Industries

Exolit OP 1240-次磷酸铝 (23.3-24wt%的P含量), 来自Clariant

方法:

使用27毫米之双螺杆挤出机 (TSE) 掺合热塑性配方的多个组合物。所有的PET组合物包含0.3%的聚四氟乙烯。当掺合PET时, 挤出机的温度线型 (profile) 开始于在进料区段的220℃, 并且逐渐地增至在最后区域的255-275℃, 取决于PET的粘度和等级。掺合在251bs/小时和约100rpm的螺杆速度下进行。在放入进料斗之前, 预干燥并混合PET和HM1100。

在适当干燥之后, 在注塑模制机中以从250℃至275℃的温度加工PET模制组合物, 以制造各个试样。

对于GF PBT, 在掺和和注塑成型两者中设定的温度具有220-255℃的线型。

UL94: 根据UL94测试规程测试所有样品的FR性能。如果样品不符合V0、V1、或V2分级, 则指定该样品为NR (未分级) 的资格。

比较例1和2

将溴化聚苯乙烯和三氧化二锑 (ATO) 并入聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 树脂中作为阻燃添加剂。比较例1包括2wt.%的ATO和15wt.%的溴化聚苯乙烯, 并且不提供0.4mm处的V0性能 (表1)。比较例2包括5wt.%的ATO和15wt.%的溴化聚苯乙烯, 以提供1/3的ATO/溴化阻燃剂比率, 其在市售配方中是典型的。此混合物展现0.4mm处的V0阻燃性。

实施例1

实施例1包括15wt.%的溴化聚苯乙烯、1wt.%的ATO、以及1wt.%的Nofia HM1100, 其为聚磷酸酯。由此, 比较例1中使用的一半ATO被替换为磷酸酯聚合物。实施例1的阻燃性与比较例1相比得到提高, 其中实施例1展现了实质上较低数量的火焰滴落 (flaming drip), 并且在实施例1中的第一燃烧期间完全没有滴落。由此, 聚磷酸酯能够替换至少部分的ATO, 同时在包含溴化聚苯乙烯作为主要的FR组分的PET中提供更好的阻燃性。

实施例2

实施例2包括15wt.%的溴化聚苯乙烯、6wt.%的Nofia HM1100 (聚磷酸酯)。出乎意料地, 此聚合物组合物展现0.4mm处的V0UL 94分级。此外, 当使用Nofia HM1100代替ATO时, 火焰熄灭时间 (flame out time) 降低。由此, 其中使用了聚磷酸酯的组合物的FR性能甚至比包含ATO的组合物的FR性能更为强大 (robust), 其中ATO被广泛地接受并且使用作为卤化阻燃剂的主要增效剂。表1的数据说明, 磷酸酯能够部分地或完全地替换其中溴化物用作主要的FR添加剂的PET组合物中的ATO, 同时提供相似的或提高的阻燃性。

比较例3-6和实施例3

进行了另一组实验, 以进一步研究由IV所表示的不同分子量的PET。比较例3和4仅包含溴化聚苯乙烯, 即没有任何增效剂。仅能获得0.4mm处的V2分级。如所预期, 向包含15wt%的溴化PS的配方中添加5wt%的ATO (比较例5) 给予了FR的增加, 降低火焰熄灭时间并且防止火焰滴落的发生。因此, 对此配方指定了0.4mm处的V0分级。当使用相同量的磷系阻燃剂, 诸如为次磷酸盐的Exolit OP1240, 代替ATO时 (比较例6), 因为组合物显示火焰滴落, 所以仅

能获得0.4mm处的V2分级。从阻燃性的现有技术也不能预期的是,磷系阻燃剂可以替换ATO作为卤化FR的增效剂。然而,当比较例5的ATO被相同量的聚磷酸酯替换时(实施例3),也获得了0.4mm处的V0分级。与比较例5相比,当使用ATO时,实施例3因为显示了更少的滴落所以甚至更强大。注意,实施例6使用的Nofia HM1100中的磷含量比Exolit OP1240的磷含量低得多。由此,这样的磷的量不能确定改善的效果,而是磷酸酯组分的化学本质确定改善的效果。这些数据再次说明了聚磷酸酯在替换含卤化阻燃剂的聚合物中的ATO以达到期望的阻燃性中的意想不到的行为和独特性。

比较例7-10和实施例4-7

表3示出聚磷酸酯在含溴化阻燃添加剂的玻璃填充的(glass filled)PBT组合物中的效果。比较例7和8显示,如所预期,单独使用卤化FR或磷酸酯的任一种不足以获得0.8mm处的V0分级。事实上,样品甚至不会自熄。比较例9和10显示了5wt%的量的ATO与15wt%的溴化添加剂BT-93W组合以获得0.8mm处的V0分级中的增效效果。2.5wt%的量的ATO并不足够。出乎意料地,随着添加2.5wt%的聚磷酸酯(实施例4),能够再次达到0.8mm处的V0分级。实施例5和6显示,没有ATO并且卤化FR为15wt%的相对低装填/loading),当使用至多7wt%的聚磷酸酯时仅能达到V2分级。然而,实施例7显示,当BT-93W的装填从15%增加至20%时,仅有聚磷酸酯与BT-93W的组合(没有ATO)再次导致0.8mm处的V0分级。表3的数据说明,当卤化物用作主要的FR添加剂时,聚磷酸酯能够(部分地)替换ATO并且在GF PBT组合物中提供相似的阻燃性。每个聚合物系统将可能需要其本身的关于卤化FR和磷酸酯的量和比率的优化。

表1聚磷酸酯在含溴化聚苯乙烯的PET (IV 0.64) 组合物中的效果

	比较例1	比较例2	实施例1	实施例2
PET, IV 0.64 [wt%]	82.7	79.7	82.7	78.7
溴化PS (HP 1030) [wt%]	15	15	15	15
三氧化二锑 [wt%]	2	5	1	
Nofia HM1100 [wt%]			1	6
0.4mm处的UL 94	V2	V0	V2	V0
最大t1, 秒	3	1	1	1
最大t2, 秒	1	5	1	1
t1+t2总和, 秒	14	16	<10	<10
总滴落/点燃滴落, 第一	3/1	0/0	0/0	0/0
总滴落/点燃滴落, 第二	15/10	4/0	6/3	8/0
总滴落/点燃滴落	18/11	4/0	6/3	8/0
1.6mm处的UL 94		V0	V0	V0
最大t, 秒		7	1	1
t1+t2总和, 秒		16	10	10
总滴落/点燃滴落		0/0	0/0	1/0

以上所有组合物具有0.3%的PTFE。

表2聚磷酸酯在含溴化聚苯乙烯的PET (IV 0.89) 组合物中的效果

	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	实施例 3
PET, IV 0.89 [wt%]	84.7	79.7	79.7	79.7	79.7
溴化 PS (HP 1030) [wt%]	15	20	15	15	15
三氧化二锑 [wt%]			5		
Nofia HM1100 [wt%]					5
Exolit 1240 [wt%]				5	
0.4 mm 处的 UL 94	V2	V2	V0	V2	V0
最大 t1, 秒	3	1	1	1	1
最大 t2, 秒	2	1	1	1	1
t1 + t2 总和, 秒	18	10	<10	10	<10
总滴落/点燃滴落, 第一	5/5	1/0	0/0	5/5	0/0
总滴落/点燃滴落, 第二	13/13	8/5	17/0	10/10	7/0
总滴落/点燃滴落	18/18	9/5	17/0	15/15	7/0

以上所有组合物具有0.3%的PTFE。

表3聚磷酸酯在含乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺(BT-93W)的GF PBT组合物中的效果

	比较 例 7	比较 例 8	比较 例 9	比较 例 10	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
PBT [wt%]	54.1	56.6	54.1	56.6	54.1	54.1	52.1	49.1
玻璃纤维 [wt%]	25	25	25	25	25	25	25	25
BT-93W [wt%]	20		15	15	15	15	15	20
ATO [wt%]			5	2.5	2.5			
Nofia HM1100 [wt%]		20			2.5	5	7	5
模量, MPa			7800	8200	7700	7600	7700	8000
断裂时的 EB, %			2.06	1.89	2.02	1.86	1.57	1.34
TS, MPa			100	101	100	97	90	85
0.8 mm 处的 UL 94	NR	NR	V0	V2	V0	V2	V2	V0
最大 t, 秒	>40	>40	1	6	3	28	15	5
t1 + t2 总和, 秒	不适用	不适用	10	26	17	不适用	100	20
总滴落/点燃滴落	不适用	不适用	0/0	2/2	0/0	不适用	2/2	0/0
自熄	否	否	是	是	是	是	是	是

以上所有组合物具有0.3%的Irganox B900、Irganox 1010、和Teflon。