



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101268138 B

(45) 授权公告日 2012.08.01

(21) 申请号 200580051598.6

C08K 5/01 (2006.01)

(22) 申请日 2005.07.22

C08K 5/521 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日
2008.03.17

C08K 5/13 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据
PCT/IB2005/002147 2005.07.22

(56) 对比文件

US 4833186 A, 1989.05.23, 全文.

(87) PCT申请的公布数据
W02007/010318 EN 2007.01.25

WO 2005/044906 A, 2005.05.19, 全文.

US 4028333 A, 1977.06.07, 全文.

(73) 专利权人 伊塔尔麦奇化学股份公司
地址 意大利热那亚

US 4563496 A, 1986.01.07, 说明书第1栏第
11-19行

第1栏60行-第2栏35行

实施例第1段.

(72) 发明人 S·科斯坦兹

US 2004/0138351 A1, 2004.07.15, 全文.

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

审查员 段然

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

C08L 23/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/02 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

阻燃性聚合组合物

(57) 摘要

本发明提供了一些阻燃热塑性模塑组合物, 该组合物包括 :A)65% -99.5% (重量) (相对于成品组合物的总重量) 的聚烯烃聚合物, 其特别选自聚丙烯聚合物 ;B)0.1% -30% (重量) (相对于成品组合物的总重量) 的一种由一次磷酸金属盐和卤代有机化合物组成的协合混合物 ; C)0.5% -10% (重量) (相对于成品组合物的总重量) 多个选定的添加剂, 其包含加工助剂、热和加工稳定剂、紫外线稳定剂、抗滴下剂 (PTFE- 聚四氟乙烯)、色料、脱模剂、成核剂 ;D)0% -50% (重量) 的无机填充剂 ;A-D 组分的重量总百分比为 100%。

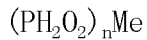
CN 101268138 B

1. 热塑性模塑组合物,其特征在于,它由以下 A、B 和 C 组成:

A. 65% -99.5%重量的聚烯烃聚合物;

B. 0.5% -25%重量的协合混合物,该协合混合物为:

- 至少一具有以下通式的次磷酸金属盐



式中:

n 是 1-4 中的一整数,取决于金属 Me 的价数;

Me 是元素周期表中的第 I、II、III 和 IV 族的任何原子,所述的次磷酸金属盐选自次磷酸钠、钙、镁、锌、锡和铝;以及

- 至少一卤代有机化合物,所述化合物是三聚氰胺氢溴化物;

C. 0.5% -10%重量的多种添加剂,所述添加剂选自热稳定剂、紫外线稳定剂、润滑剂、脱模剂、着色剂、抗滴下剂、成核剂、抗酸成分;

A-C 组分的重量总百分比为 100%,所述次磷酸金属盐相对于卤代有机化合物的重量比为 6-1/6。

2. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:所述的次磷酸金属盐选自次磷酸铝和次磷酸钙。

3. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:所述的聚烯烃聚合物选自自由以下而来的聚合物:丙烯、乙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、2-甲基丙烯、2-甲基丁烯、4-甲基戊烯、4-甲基己烯、5-甲基己烯、丁二烯、戊二烯、己二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、乙烯基环己烯、环戊二烯,苯乙烯和甲基苯乙烯;相应的共聚物,其包含一烯烃羧酸或酸酐或酯,其选自丙烯酸、马来酐、乙烯基乙酸酯;均聚物混合物、共聚物混合物和均聚物-共聚物混合物。

4. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:所述的聚烯烃聚合物选自聚丙烯,其又包括无规-、间规-和等规-聚丙烯,聚乙烯,其又包括低密度、高密度、线性低密度聚乙烯以及乙烯和丙烯的嵌段和无规共聚物。

5. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:所述次磷酸金属盐相对于卤代有机化合物的重量比为 3-1/3。

6. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:所述次磷酸金属盐的平均粒度(D50%)少于 40 μm,最大粒度少于 100 μm。

7. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:该次磷酸金属盐的平均粒度(D50%)少于 15 μm,最大粒度少于 30 μm。

8. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物,其特征在于:所述添加剂可直接使用或以混合物形式使用,其用量为成品重量的 0.5% -10%重量。

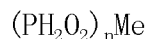
9. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物的制备方法,其特征在于所述的方法包括以下步骤:在温度为 160°C 至 230°C,以预定的比例,混合和捏和所述起始组分,使挤出物冷却并制丸,以所得丸状物进行模塑。

10. 热塑性模塑组合物,其特征在于,它由以下 A、B、C 和 D 组成:

A. 65% -99.5%重量的聚烯烃聚合物;

B. 0.5% -25%重量的协合混合物,该协合混合物为:

- 至少一具有以下通式的次磷酸金属盐



式中：

n 是 1-4 中的一整数，取决于金属 Me 的价数；

Me 是元素周期表中的第 I、II、III 和 IV 族的任何原子，所述的次磷酸金属盐选自次磷酸钠、钙、镁、锌、锡和铝；以及

- 至少一卤代有机化合物，所述化合物是三聚氰胺氢溴化物；

C. 0.5% -10% 重量的多种添加剂，所述添加剂选自热稳定剂、紫外线稳定剂、润滑剂、脱模剂、着色剂、抗滴下剂、成核剂、抗酸成分；

D. 额外的有机化合物，所述有机化合物选自：2,3- 二甲基 2,3- 二苯基丁烷、2,3- 二甲基 2,3- 二苯基己烷，聚（1,4- 二异丙苯）；

A-D 组分的重量总百分比为 100%，所述次磷酸金属盐相对于卤代有机化合物的重量比为 6-1/6。

11. 如权利要求 10 所述的热塑性模塑组合物，其特征在于：所述额外的有机化合物的用量为化合物总重量的 0.01% -1% 重量。

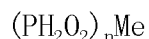
12. 如权利要求 11 所述的热塑性模塑组合物，其特征在于：所述额外的有机化合物的用量为化合物总重量的 0.05% -0.5% 重量。

13. 热塑性模塑组合物，其特征在于，它由以下 A、B、C 和 D 组成：

A. 65% -99.5% 重量的聚烯烃聚合物；

B. 0.5% -25% 重量的协合混合物，该协合混合物为：

- 至少一具有以下通式的次磷酸金属盐



式中：

n 是 1-4 中的一整数，取决于金属 Me 的价数；

Me 是元素周期表中的第 I、II、III 和 IV 族的任何原子，所述的次磷酸金属盐选自次磷酸钠、钙、镁、锌、锡和铝；以及

- 至少一卤代有机化合物，所述化合物是三聚氰胺氢溴化物；

C. 0.5% -10% 重量的多种添加剂，所述添加剂选自热稳定剂、紫外线稳定剂、润滑剂、脱模剂、着色剂、抗滴下剂、成核剂、抗酸成分；

D. 选自纤维或粒状物质的填充剂，以所述树脂的重量计，所述填充剂为 10% -50% 重量，所述粒状物质最高达 30% 重量；

A-D 组分的重量总百分比为 100%，所述次磷酸金属盐相对于卤代有机化合物的重量比为 6-1/6。

14. 如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物在制备模塑制品上的应用。

15. 采用如权利要求 1 所述的热塑性模塑组合物得到的模塑制品，所述模塑制品用于电和电子领域以及在建筑中的应用。

16. 如权利要求 15 所述采用模塑制品，其特征在于，所述模塑制品用于电和电子领域包括用于办公自动化用具的部件、灯的部件、插座和多点连接件、电线和电缆、或者继电器罩。

17. 如权利要求 15 所述采用模塑制品,其特征在于,所述模塑制品在建筑中的应用包括用于喉管。

阻燃性聚合组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一些特别是选自烯烃聚合物的阻燃热塑性模塑组合物,其制备方法及其在制备阻燃聚烯烃制品中的应用。

背景技术

[0002] 众所周知,聚烯烃聚合物对以火点燃特别敏感;因此,它们特别在重要的应用中需要一适合的保护,例如部分家庭电器用品、建筑材料以及室内装饰材料。

[0003] 对于这些应用业已进行了一些赋予满意的耐火性的研究。

[0004] 例如,日本专利第 53-92855 号、第 54-29350 号、第 54-77658 号、第 56-26954 号、第 57-87482 号和第 60-110738 号揭示了一种透过使用诸如氢氧化镁、氢氧化铝、水滑石无机阻燃添加剂来制备阻燃聚丙烯树脂组合物的方法。

[0005] 然而,为了起有效的作用,所有这些添加剂需要以大于 50% (重量) 的含量加入,以成品组合物的总重量为基计算,其结果是加工性差以及机械性能急剧降低。

[0006] 基于卤代(溴代或氯代)有机产品的聚合组合物也是众所周知的,例如在日本专利第 55-30739 号和第 8-302102 号所揭示的。日本专利第 8-302102 号涉及一种阻燃聚丙烯树脂组合物,其中该聚合物与 8-15% (重量) 的一种有机卤化合物(阻燃剂 A) 和 1-3% (重量) 的一卤化环氧低聚物(阻燃剂 B) 以及其它添加剂,例如三氧化铋一起混合。

[0007] 按照 UL 94 标准,这些添加剂业已被认为对评是 V2 和 V0 可燃性等级是非常有效的,但由于释放酸,该添加剂通常导致用于处理的设备腐蚀以及在着火时产出有毒烟雾。再者,相应的聚合物制品的起霜率高以及耐气候性差。

[0008] 另外,众所周知,阻燃聚丙烯制品可采用以以下 2 或 3 种组分为基的膨胀系统达到,该组分包括:

[0009] • 一酸性组分,通常是含磷剂;

[0010] • 一发泡剂,通常是含氮产品诸如聚磷酸铵、三聚氰胺等等;以及

[0011] • 一成碳化合物,其通常是一糖类产品诸如单-、双-、三-季戊四醇或三(2-羟乙基)异氰脲酸酯 (THEIC)。

[0012] 美国专利第 4,312,805 号揭示了一种自熄的聚合组合物,其包括一磷酸胺或氨磷和一或多氮有机化合物,而美国专利第 4,253,972 号揭示了阻燃聚烯烃组合物,其包含一氨基-顺式-三唑的 pentate 盐和一多元醇。美国专利第 4,198,493 号;美国专利第 5,312,853 号;美国专利第 4,727,102 号;美国专利第 3,810,862 号;美国专利第 4,198,493 号和 PCT 专利申请公开号 WO 2004/063262 也揭示了类似的聚合组合物。

[0013] 在所有情况下,这样的阻燃系统的添加量通常占化合物总重量的 25% 至 35% (重量),因此相应的聚合物制品的机械性能、耐气候性以及美观性都不理想。

[0014] PCT 专利申请公开号 WO 2005/019330 揭示了一特别适合于 V2 等级的聚丙烯均聚物制品的系统。所揭示的阻燃聚合组合物的卤素含量低并包括以下主要组分:

[0015] - 一含氮化合物,诸如一种三嗪或一种以通式 (I) 表示的三嗪混合物;

[0016] - 一含卤化合物；

[0017] - 一以通式 Bi_zA_w 表示的铋化合物；以及

[0018] - 一选自红磷、一含磷化合物和一有机化合物组成的组的化合物。

[0019] 所述系统中，该卤既可由通常是一三聚氰胺基的材料的含氮产品所取得，亦可由铋盐或由两者所取得，但组合物中的总卤量相当低。

[0020] 业已报导，这种组合物只对未填充的均聚丙烯有效，即使如此，因组分间的相互抵消作用使聚合物制品脱色而不能完全令人满意。再者，需要注意的是，铋化合物在上述现有技术的组合物中是必要的，但其可能引致严重的环境问题 (La medicina Biologica 10 月 -12 月 2001 年 -A.M. :Pasciuto-XVI 国家会议 - 米兰 02. 06. 2001- 罗马 09. 06. 2001)。

[0021] 发明目的

[0022] 本发明的一个目的是提供一些阻燃热塑性模塑组合物以及以聚丙烯树脂为基的制品，该制品有良好的机械性能、良好的阻燃等级和良好的耐气候性。

[0023] 本发明的另一个目的是提供一些模塑组合物以及以填充的聚烯烃树脂为基的制品，该制品有令人满意的阻燃性能。

[0024] 本发明的再一个目的是提供阻燃聚烯烃制品，该制品的卤素含量很低，难于以一般的分析方法检测得到。

[0025] 本发明的又一个目的是提供一阻燃模塑组合物以及以聚烯烃树脂为基的制品的制备方法。

[0026] 本发明的再又一个目的是提供在阻燃聚合物制品的制备过程中使用的阻燃热塑性模塑组合物。

发明内容

[0027] 本发明涉及具有改进耐火性的聚合组合物。

[0028] 令人惊讶地发现，本发明的目的可用包含至少一次磷酸金属盐和一含卤化合物的混合的热塑性模塑组合物和以所述聚合组合物为基的制品来达到。

[0029] 根据本发明的阻燃热塑性模塑组合物包括：

[0030] A. 65% -99, 5% (重量) 的聚烯烃聚合物，其特别选自聚丙烯聚合物；

[0031] B. 0, 1% -35% (重量) 的一种由一次磷酸金属盐和一卤代有机化合物组成的协合混合物；

[0032] C. 0, 5% -10% (重量) 多个选定的添加剂，其包含加工助剂、热和加工稳定剂、紫外线稳定剂、抗滴下剂 (PTFE- 聚四氟乙烯)、色料、脱模剂、成核剂；

[0033] D. 0% -50% (重量) 的无机填充剂；

[0034] A-D 组分的重量总百分比为 100%。

[0035] 根据本发明，所述的次磷酸金属盐选自次磷酸铝或次磷酸钙。

[0036] 这样的聚合组合物是基于热塑性聚合物，诸如聚烯烃，最好的选择是聚丙烯。

[0037] 在本发明的意义上，一聚烯烃树脂是从以下而来的任何聚合物：各种单体，特别是丙烯、乙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、2- 甲基丙烯、2- 甲基丁烯、4- 甲基戊烯，4- 甲基己烯、5- 甲基己烯、丁二烯、戊二烯、己二烯、异戊二烯、2, 3- 二甲基丁二烯、乙烯基环己烯、环戊二烯，苯乙烯和甲基苯乙烯。

[0038] 该聚烯烃树脂还包括由任何上述的单体所产生的共聚物和类似物并进一步包括共聚物,其包含一烯烃羧酸或酸酐或酯,诸如丙烯酸、马来酐、乙烯基乙酸酯。

[0039] 最后,聚烯烃树脂包括均聚物混合物、共聚物混合物和均聚物-共聚物混合物。

[0040] 优选的聚烯烃为聚丙烯,其包括无规、间规和等规聚丙烯、聚乙烯,其包括乙烯及丙烯的低密度、高密度、线性低密度以及嵌段和无规共聚物。所有这些聚合物可透过本领域的普通技术人员公知的各种催化方法而制备,该方法包括齐格勒/纳塔和金属茂催化方法。

[0041] 聚合物的熔体流动指数(MFI)范围大,但其一般值的范围为1-50克/10分钟。

[0042] 根据本发明的阻燃模塑组合物包括一以次磷酸金属盐和含卤化合物的混合物作为阻燃剂系统,其含量为0,1%-35%(重量),以模塑组合物的重量计,优选是0,5%-25%(重量)。

[0043] 次磷酸金属盐可以是由以下化学通式表示的任何产品:

[0044] $(\text{PH}_2\text{O}_2)_n\text{Me}$

[0045] 式中:

[0046] n是1-4中的一整数,取决于金属Me的价数;以及

[0047] Me是元素周期表中的第I、II、III和IV族的任何原子,但优选是市售的次磷酸钠、钙、镁、锌、锡和铝,最好是次磷酸铝和次磷酸钙。

[0048] 在本发明的意义上,卤代化合物可以是包含一个或多个溴或氯原子的任何有机或无机产品,然而优选的产品是溴代和氯化有机化合物,其在有机聚合物方面广泛用作阻燃剂,特别关于通常用于阻燃聚烯烃树脂的市售有机聚合物,诸如:十溴二苯氧化物、六溴代环十二烷、亚乙基双四溴苯邻二甲酰亚胺、磷酸三(三溴新戊基)酯、六氯戊二烯和环辛二烯的加合物,最优选的是四溴双酚A双(2,3-二溴丙基醚)。

[0049] 在本发明的意义上,三聚氰胺氢溴化物也可作为卤代化合物。

[0050] 次磷酸金属盐相对于卤代化合物的重量比取决于所使用的产品的化学性质,然而重量比可为6-1/6,较佳为3-1/3。

[0051] 虽然最好在聚合制品中卤代产品的含量要尽可能最低,但是根据本发明,成品制品中的卤含量应高于500ppm,因为卤含量少于500ppm的聚合混合物的阻燃性能并不令人满意。

[0052] 次磷酸金属盐呈白色固体粉末,在通常的聚合物处理温度下并不融化,因此最好该粉末的平均粒度(D50%)少于40 μm ,而最大粒度少于100 μm ,更佳的是D50%应少于15 μm ,而最大粒度少于30 μm 。根据上述的热塑性组合物有好的阻燃性并且对成品聚合物制品的机械和热性能不产生影响。

[0053] 本发明的新型热塑性模塑组合物还可包含有机化合物,其能够在燃烧期间形成自由基。所述有机化合物能够使阻燃组合物减少,该有机化合物可选自以下一个或多个产品:诸如,2,3-二甲基2,3-二苯基丁烷、2,3-二甲基2,3-二苯基己烷、聚(1,4-二异丙苯)。这些产品的常用量为0,01%-1%(重量),以化合物总量计,较佳为0,05%-0,5%(重量)。

[0054] 本发明的新型热塑性模塑组合物亦可包含多种常规产品,其选自以下的组:热稳定剂、紫外线稳定剂、润滑剂、脱模剂、着色剂、抗滴下剂、成核剂、抗酸成分等。更具体地说,作为这样用的或以混合物形式使用的所述添加剂,其含量可为0,5%-10%(重量),以成品

的重量计。

[0055] 热稳定剂的例子为有空间位阻的酚类和 / 或芳族亚磷酸盐或亚膦酸盐类和 / 或硫代酸酯类,可单独使用或以组合形式使用,其含量高达化合物重量的 1% (重量)。

[0056] 紫外稳定剂为各种苯并三唑类、苯甲酮类及位阻胺类衍生物,其通常添加量最多为聚合组合物重量的 2% (重量)。

[0057] 润滑剂和脱模剂较佳为长链脂肪酸,如硬脂酸,或脂肪酸盐,如硬脂酸钠、硬脂酸钙或硬脂酸锌,或褐煤蜡,或通过以下反应所得的一酯或酰胺,即使具有 10-40 个碳原子 (优选为 16-22 个碳原子) 的饱和脂族羧酸与具有 2-40 个碳原子 (优选为 2-6 个碳原子) 的饱和脂肪醇类或胺类反应。这些产品的用量最多为聚合组合物重量的 1% (重量),目的在于降低由机械设备于有机聚合物上所引起的剪应力减低和增强无机材料在聚合物基材中的分散性。

[0058] 在着色剂中,优选的产品是无机色料,诸如,二氧化钛、氧化铁、碳黑,但也可使用有机色料,诸如,但不限于,酞青类、喹吖酮类、茈、苯胺黑、葱醌类。

[0059] 根据本发明,模塑组合物还可包含 0-1% (重量) 的含氟乙烯聚合物,当组合物着火时其具有防树脂熔体滴下的作用。

[0060] 这些含氟乙烯聚合物是:聚四氟乙烯 (PTFE) 或四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物,在市场上以 Algoflon™ 为商标销售。

[0061] 特别优选的含氟聚合物的粒度为 0,1 μm -10 μm 。

[0062] 根据本发明,阻燃模塑组合物还可进一步包含选自以下组中的一种或多种抗酸组分和成核剂:水滑石、氧化锌、硼酸锌、碳酸镁、锡酸锌、苯甲酸钠、亚苄基山梨醇、有机磷酸盐或类似产品。在上述产品中,硼酸锌和亚苄基山梨醇为优选的,因为它们能提高组合物的阻燃性能。

[0063] 本发明的热塑性模塑组合物还可选择性地包含填充剂。

[0064] 在本发明的意义上,填充剂可以是任何起增强剂作用的纤维或粒状物质。

[0065] 优选的纤维状填充剂的例子是碳纤维、芳族聚酰胺纤维,以及较佳为以市售的切断玻璃形使用的玻璃纤维。

[0066] 为了改善与热塑性树脂的相容性,可预先用硅烷化合物对纤维状填充剂作表面处理。

[0067] 当使用纤维状填充剂时,其量应为树脂重量的 10% -50% (重量),较佳为 20% -35%。如果其量低于 10%,则对机械性能无利。如果其量高于 35%,则组合物的粘度太高。

[0068] 粒状物质的例子是玻璃珠、无定形二氧化硅、白垩、云母、经锻烧的高岭土、钙硅石、滑石、碳酸镁、硫酸钡或类似的产品,它们可用脂肪酸等作表面处理或在脂肪酸等存在下进行研磨。

[0069] 只要平均粒度在 2 μm -20 μm ,任何市售作为热塑性树脂添加剂的颗粒状物质均适用于在本发明的组合物中使用。

[0070] 使用时,待加到树脂组合物中的颗粒物质的量为树脂重量的 30% (重量) 以下,最好为 20% 以下。如果颗粒物质的量高于 30%,则组合物的熔融粘度太高,而树脂组合物的模塑性变差。

[0071] 根据本发明,上述产品也可以混合物的形式使用。

[0072] 本发明的树脂组合物的制备方法本身是已知的,即以上述预定比例混合和捏和起始组分。

[0073] 混合和捏和操作可在任何公知的设备中进行,如密炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机,然后将其挤出。

[0074] 还可将起始组分与热塑性树脂预先混合以制备可包含预定比例的各种组分或全部添加剂的母料,然后在制丸用的挤出设备中用添加的聚合物将其稀释。

[0075] 组分被捏和的温度一般为 160°C -230°C,根据所用的聚合物的化学性质而定。

[0076] 将挤出物冷却和制丸。

[0077] 所得丸通过注塑机、吹塑或注射压塑可模塑成各种模塑件。

[0078] 本发明的模塑组合物适合于在电和电子领域中应用,诸如,办公自动化用具的部件、灯的部件、插座和多点连接件、继电器罩以及在建筑中的应用,如喉管。

[0079] 以下将参照实施例对本发明作更详细的描述,但是这并不意味着对本发明范围作限制。

[0080] 实施例

[0081] 将下表列出的组分在一双螺杆挤出机中进行混合,根据所用的聚合物的化学性质把温度设定在 160°C -230°C 之间。制粒和干燥后,将粒料注塑成试样,其将用于根据 UL 标准的可燃性试验,具体地说根据 UL94 试验,其规定如下:

[0082] • 以 23°C 和 50% 相对湿度调节 5 个样本(每种配方和厚度);

[0083] • 将每个经调节的样本以垂直的位置放置在距下面的棉花垫大约 20cm 处;

[0084] • 每个样本用火焰烧 2 次(一旦第 1 次点火的样本熄灭,则第 2 次点火就开始)。

[0085] 按照该标准中所规定的以下意思报告 UL 94 结果:

[0086] • V0:当 5 个试验样本总的复燃时间不长于 50 秒钟,每次点火少于 10 秒钟,且没有燃烧物滴下时。

[0087] • V1:当 5 个试验样本总的复燃时间少于 150 秒钟,每次点火少于 30 秒钟,且没有燃烧物滴下时。

[0088] • V2:当 5 个试验样本总的复燃时间少于 150 秒钟,每次点火少于 30 秒钟,且有燃烧物滴下时。

[0089] • 当试验结果不符合上述 V0、V1 和 V2 标准时,下面的表中不加以分级。

[0090] 在以下的实施例中,用指定的材料作为起始组分:

[0091] ❖树脂类

[0092] PP(homo):Moplen HP 500N,由 Basell 市售,流体流动指数(MFI)为 12-15 克/10 分钟;

[0093] PP(Copo):Moplen EP 300M,由 Basell 市售,MFI 为 8-10 克/10 分钟;30%玻璃填充的 PP:Railglass H 07 S30G,由 Rialti 市售;

[0094] 30%滑石填充的 PP:Railfill H 07 20T0,由 Rialti 市售。

[0095] ❖阻燃添加剂类

[0096] 由 Italmatch Chemicals Spa 制造的 Phoslite IP-A(次磷酸铝),所用的粉末的平均粒度(d50%)为 5 μm 和 d98%为 15 μm 以下;

[0097] 由 Italmatch Chemicals Spa 制造的 Phoslite IP-C(次磷酸钙)。所用的粉末的平均粒度 (d50%) 为 $5\ \mu\text{m}$ 和 d98% 为 $15\ \mu\text{m}$ 以下;

[0098] Melagard MC 25(三聚氰胺氰脲酸酯)白色粉末,平均粒度 (d50%) 为 $3\ \mu\text{m}$;

[0099] 三聚氰胺氢溴化物 (MB 92 G) 由 Dous 市售;固体粉末的平均粒度 (d50%) 为 $5\ \mu\text{m}$;

[0100] 四溴双酚 A 双 (2,3-二溴丙基醚) (PE 68TM) 由 Great Lakes Chem 市售;

[0101] 磷酸三 (三溴新戊基) 酯 (Reoflam PB 370TM) 由 FMC 市售;

[0102] 2,3-二甲基 2,3-二苯基丁烷 (Perkadox 30TM) 由 Akzo 市售。

[0103] 结果

[0104] 表 1:次磷酸盐在未填充的 PP(homo) 中的阻燃效果

[0105]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PP(homo) (%) | 99 | 98 | 94 | 99 | 98 | 94 | 97, 9 | 93, 9 | 97, 9 | 93, 9 | 96, 9 | 93, 9 | 93, 9 | 95, 9 |
| PhosLite IP-C (%) | 1 | 2 | 6 | | | | 2 | 6 | | | 2 | 4 | | |
| PhosLite IP-A (%) | | | | 1 | 2 | 6 | | | 2 | 6 | | | 2 | 2 |
| Perkadox 30 (%) | | | | | | | 0, 1 | 0, 1 | 0, 1 | 0, 1 | 0, 1 | 0, 1 | 0, 1 | 0, 1 |
| 三聚氰胺脲酸酯 (%) | | | | | | | | | | | 1 | 2 | 4 | 2 |
| UL 94 (3, 2 毫米) | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc |
| UL 94 (1, 6 毫米) | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc |

[0106] 注 :nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0107] 在表 1 中所列出的结果是采用次磷酸金属盐而不是采用含卤化合物作为阻燃添加剂而得出的。在有些情况下 (见配方 11-14), 采用相当低含量的含氮化合物, 而不是含

卤化合物。在一些配方中 (7-14), 业已添加一能够在燃烧期间形成自由基的附加有机化合物。在所有情况中, 未检测阻燃性能。上述结果表明, 次磷酸金属盐和含氮化合物作为唯一添加剂以及它们与形成自由基的化合物的组合, 作为阻燃剂一点效果也没有。

[0108] 表 2: 次磷酸盐 / 三聚氰胺氰脲酸酯混合物在未填充的 PP(homo) 的阻燃效果

[0109]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------|------|------|------|------|----|----|----|
| PP(homo)(%) | 98,9 | 98,9 | 94,9 | 94,9 | 90 | 80 | 70 |
| Phoslite IP-C(%) | 0,5 | | | 3,4 | 5 | 10 | 15 |
| Phoslite IP-A(%) | | 0,5 | 3,4 | | | | |
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | | | |
| 三聚氰胺氰脲酸酯(%) | 0,5 | 0,5 | 1,6 | 1,6 | 5 | 10 | 15 |
| | | | | | | | |
| UL 94(3,2 毫米) | nc | nc | nc | nc | Nc | V2 | V0 |
| UL 94(1,6 毫米) | nc | nc | nc | nc | Nc | V2 | V2 |

[0110] 注: nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0111] 在表 2 中所列出的结果是采用次磷酸金属盐而不是采用含卤化合物作为阻燃添加剂而得出的。在所有的情况下, 采用相当低含量的含氮化合物 (配方 1-5) 和较高含量的含氮化合物 (配方 6-7), 而不是含卤化合物。在一些配方中 (1-4), 业已添加一能够在燃烧期间形成自由基的附加有机化合物。

[0112] 由表 2 可见, 包括上述产品并且与三聚氰胺氰脲酸酯联合使用的这些配方只在非常高浓度的情况下才有效 (表 2, 配方 6 和 7)。

[0113] 因此, 根据本发明的范围, 单独的含氮产品不被认为是必要的组分。

[0114] 表 3: Phoslite IP-C / 三聚氰胺氢溴化物在未填充的 PP(homo) 的阻燃效果

[0115]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|----|----|------|
| PP(homo)(%) | 99,3 | 98,9 | 97,9 | 95,9 | 90,9 | 96,9 | 99 | 96,9 | 96 | 94 | 95,9 |
| PhosLite IP-C(%) | 0,3 | 0,5 | 1 | 2 | 0,6 | 2 | 0,3 | 1 | | | |
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | | | 0,1 |
| 三聚氰胺氢氧化物(%) | 0,3 | 0,5 | 1 | 2 | 0,3 | 1 | 0,6 | 2 | 4 | 6 | 4 |
| UL 94(3,2毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | nc | V2 | nc |
| UL 94(1,6毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | nc | V2 | nc |

[0116] 注 :nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0117] 在表 3 中所列出的结果是采用次磷酸金属盐和在有机化合物的存在下能够于燃烧期间形成自由基的含卤化合物 (配方 1-8) 作为阻燃添加剂而得出的。配方 2-8 表明阻燃效果方面有非常好的结果。当次磷酸金属盐和有机化合物不存在时 (配方 9-10), 含卤化合物的含量必须要非常高以便获得阻燃活性。含卤化合物的含量减少和没有次磷酸金属盐

的情况下,则阻燃活性完全失去。

[0118] 表 4:Phoslite IP-A/三聚氰胺氢溴化物在未填充的 PP(homo) 的阻燃效果

[0119]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------------------|------|------|-----|------|------|------|-------|-----|----|-------|-----|
| PP(homo) (%) | 99,4 | 99,2 | 99 | 98,9 | 97,9 | 95,9 | 94,9 | 99 | 96 | 95 | 99 |
| PhosLite IP-A(%) | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 0,3 | 2 | 2,5 | 0,5 |
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | | | |
| 三聚氰胺氢溴化物 (%) | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 0,6 | 2 | 2,5 | 0,5 |
| UL 94(3,2 毫米) | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V0 | V0 | V2 | V2 | V2(*) | V2 |
| UL 94(1,6 毫米) | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2(*) | V2 | V2 | V2(*) | V2 |

[0120] (*) 有些样品被发现分级为 V0

[0121] 在表 4 中所列出的结果是采用次磷酸金属盐和在有机化合物的存在下能够于燃烧期间形成自由基的含卤化合物(配方 1-8)作为阻燃添加剂而得出的。

[0122] 表 3 和表 4 的结果表明被测配方是基于三聚氰胺氢溴化物和次磷酸盐 / 三聚氰胺氢溴化物的结合。

[0123] 结果表明,次磷酸盐和三聚氰胺氢溴化物结合具有惊人的阻燃效果,事实上,几乎 1% (重量) 的以 Phoslite IP-C 和三聚氰胺氢溴化物为基的混合物,就能达到 V2 可燃性等级,而与组分的相对比率无关 (表 3)。另外,几乎 0,6% (重量) 的以 Phoslite IP-A 和三聚氰胺氢溴化物为基的混合物 (表 4),也能达到 V2 可燃性等级,但需要几乎 6% (重量) 的三聚氰胺氢溴化物以便获得相同的结果 (表 3, 配方 9-11)。

[0124] 在上述基于次磷酸盐和三聚氰胺氢溴化物混合物的配方中,最少溴含量约为 1000ppm。

[0125] 还发现, Phoslite IP-A 具有比 Phoslite IP-C 好的性能,事实上,甚至有可能通过添加大约 4% (重量) 的 Phoslite IP-A 和三聚氰胺氢溴化物 (1 : 1) 混合物来达致 V0 可燃性等级。

[0126] 表 5 :次磷酸盐 / 三聚氰胺氢溴化物混合物在以 20%滑石填充的 PP 的阻燃效果

[0127]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----|------|
| PP(20%滑石填充)(%) | 98,9 | 97,9 | 95,9 | 98,9 | 97,9 | 95,9 | 99 | 97,9 | 99 | 99 | 97,9 |
| Phoslite IP-C(%) | 0,5 | 1 | 2 | | | | 0,6 | 1,3 | 0,6 | | |
| Phoslite IP-A(%) | | | | 0,5 | 1 | 2 | | | | 0,6 | 1,3 |
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 三聚氰胺氢溴化物(%) | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,3 | 0,6 | 1,3 | 0,3 | 0,6 |
| | | | | | | | | | | | |
| UL 94(3,2 毫米) | nc | V2 | V2 | nc | V2 | V2 | nc | V2 | V2 | V2 | V2 |
| UL 94(1,6 毫米) | nc | V2 | V2 | nc | V2 | V2 | nc | V2 | V2 | V2 | V2 |

[0128] 注 :nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0129] 表 6 :次磷酸盐 / 三聚氰胺氢溴化物混合物在 30%玻璃纤维加强的 PP 的效果

[0130]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| PP(30%玻璃纤维)(%) | 98,9 | 97,9 | 95,9 | 98,9 | 97,9 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| Phoslite IP-C(%) | 0,5 | 1 | 2 | | | 0,6 | 1,3 | | |
| Phoslite IP-A(%) | | | | 0,5 | 1 | | | 0,6 | 0,3 |
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

| | | | | | | | | | |
|---------------|-----|----|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| 三聚氰胺氢溴化物 (%) | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 | 1 | 0,3 | 0,6 | 0,3 | 0,6 |
| UL 94(3,2 毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 |
| UL 94(1,6 毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 |

[0131] 注 :nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0132] 表 5 和表 6 的结果表明所指的配方的阻燃效果,如以滑石填充的和玻璃纤维加强的 PP 制品测试的那样。

[0133] 结果表明次磷酸盐和三聚氰胺氢溴化物混合物以添加量为 1% -2% (重量) 在滑石填充的和玻璃纤维加强的制品中是有效的。

[0134] 表 7 :次磷酸盐 / 三聚氰胺氢溴化物混合物在 PP(copo) 的阻燃效果

[0135]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
| PP(copo) (%) | 99 | 98 | 95,9 | 98,9 | 97,9 | 99 | 99 |
| Phoslite IP-C (%) | 0,6 | 1,3 | 2 | | | | |
| Phoslite IP-A (%) | | | | 0,5 | 1 | 0,6 | 0,3 |
| Perkadox 30 (%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 三聚氰胺氢溴化物 (%) | 0,3 | 0,6 | 2 | 0,5 | 1 | 0,3 | 0,6 |
| UL 94(3,2 毫米) | nc | V2 | V2 | nc | V2 | V2 | nc |
| UL 94(1,6 毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | nc |

[0136] 注 :nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0137] 表 7 表明次磷酸盐和三聚氰胺氢溴化物混合物在 PP 共聚物中的阻燃效果,因有可能证实,以总添加量约为聚合物化合物总重量的 2% (重量) 的产品混合物甚至适合达到 V2 可燃性等级。

[0138] 表 8 :次磷酸盐 / 溴代化合物混合物在 PP(homo) 的阻燃效果

[0139]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------------|-----|-----|------|-----|------|------|------|------|-----|----|
| PP(homo) (%) | 99 | 98 | 95,9 | 99 | 99,1 | 99,2 | 99,2 | 99,1 | 98 | 96 |
| Phoslite IP-C (%) | 0,6 | 1,3 | 2 | | | | | | 1,3 | |
| Phoslite IP-A (%) | | | | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | | |

| | | | | | | | | | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | |
| PE 68(%) | 0,3 | 0,6 | 2 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | | | |
| PB 370(%) | | | | | | | | 0,2 | 0,6 | |
| 有机溴代系统(%) (*) | | | | | | | | | | 4 |
| UL 94(3,2 毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 |
| UL 94(1,6 毫米) | nc | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 | V2 |

[0140] 注:nc = 未按 UL 94 试验分类;有机溴代系统 = PE68/Sb203(3/1)

[0141] 表 8 所列为 PP 均聚物化合物与次磷酸盐和有机溴代产品的混合物作阻燃的可燃性测试结果。

[0142] 根据上述结果,以混合物的添加量约为 0,8% (重量) 可达到 V2 可燃性等级 (表 8 配方 6);在这化合物中,溴含量约为 600ppm(0,06% (重量)),以致于难以以一般的分析方法检测得到。

[0143] 作为一种比较,用溴代有机系统阻燃的配方 10 为达到相同的可燃性等级需要 2% -2,5% (重量) 的溴。

[0144] 表 9:次磷酸盐 / 溴代化合物混合物在 PP(homo) 的阻燃效果

[0145]

| 配方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------|------|------|-----|------|------|
| PP(homo)(%) | 97,9 | 95,9 | 99 | 97,9 | 97,9 |
| Phoslite IP-C(%) | 1,3 | 2 | | | |
| Phoslite IP-A(%) | | | 0,6 | 1,3 | 1,3 |
| Perkadox 30(%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| PE 68(%) | 0,7 | 2 | 0,3 | 0,7 | |
| PB 370(%) | | | | | 0,7 |
| UL 94(3,2 毫米) | nc | V2 | nc | V2 | V2 |
| UL 94(1,6 毫米) | nc | V2 | nc | V2 | V2 |

[0146] 注:nc = 未按 UL 94 试验分类。

[0147] 表 9 所列为一些使用以次磷酸盐和有机溴代化合物为基的混合物阻燃的 PP 共聚物化合物的可燃性测试结果。业已发现,这些混合物在防火 PP 共聚物制品中也是有效的。