



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102219957 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201110123421. X

4 段至第 3 页第 5 段 .

(22) 申请日 2011. 05. 13

CN 1765969 A, 2006. 05. 03, 说明书第 1 页第

4 段至第 3 页第 5 段 .

(73) 专利权人 上海化工研究院

CN 1891706 A, 2007. 01. 10, 说明书第 1 页第

地址 200062 上海市云岭东路 345 号

3 段 .

(72) 发明人 郝冬梅 林倬仕 刘彦明 陈崇伟

CN 1807497 A, 2006. 07. 26, 说明书第 4 页第

尹亮 陈涛

3 段至第 5 页第 4 行 .

(74) 专利代理机构 上海华工专利事务所 31104

审查员 李燕芳

代理人 应云平

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006. 01)

C08L 51/06 (2006. 01)

C08K 3/32 (2006. 01)

C08K 5/053 (2006. 01)

C08K 5/3492 (2006. 01)

C08K 5/5425 (2006. 01)

C08K 5/544 (2006. 01)

C08J 3/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1765969 A, 2006. 05. 03, 说明书第 1 页第

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒及其制备方法, 该功能母粒组成中的无卤膨胀型阻燃剂为磷氮系膨胀型阻燃剂, 基质为聚烯烃树脂; 按重量份数计, 该功能母粒组成为: 无卤膨胀型阻燃剂为 50~90 份, 聚烯烃树脂为 20~45 份, 相容剂为 1~5 份, 润滑剂 1~5 份, 表面处理剂为 1~5 份。本发明从根本上克服了阻燃剂的粉尘污染, 且阻燃母粒与聚丙烯有很好的分散性, 环保, 没有污染, 重金属含量达到通用公证行 (SGS) 报告, 且具有良好的阻燃性能和很高的经济性。

1. 一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒,其特征在于:该功能母粒组成中的无卤膨胀型阻燃剂为磷氮系膨胀型阻燃剂,基质为聚烯烃树脂;按重量份数计,该功能母粒组成为:无卤膨胀型阻燃剂为 50~90 份,聚烯烃树脂为 20~45 份,相容剂为 1~5 份,润滑剂为 1~5 份,表面处理剂为 1~5 份;所述的磷氮系膨胀型阻燃剂为三源匹配的磷氮系膨胀型阻燃剂或三位一体的大分子膨胀型阻燃剂;所述的三源匹配的磷氮系膨胀型阻燃剂是由高聚合度聚磷酸铵、季戊四醇成炭剂和三聚氰胺组成的膨胀型阻燃剂,所述的高聚合度聚磷酸铵的聚合度 $>1500$ ;所述的三位一体的大分子膨胀型阻燃剂是市售的 CN329 或 Melabis 大分子膨胀型阻燃剂;所述的 CN329 是美国 Great Lake 公司的产品,其化学名称为 2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺环[5,5]十一烷-3,9-二氧-3,9-二三聚氰胺盐,所述的 Melabis 是美国 Borg-Warner 化学品公司的产品,其化学名称为双(2,6,7-三氧-1-磷-双环[2,2,2]辛烷-1-氧甲基)磷酸酯三聚氰胺盐;所述的三源匹配的磷氮系膨胀型阻燃剂的组成为:高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比为 40~70%:15~35%:10~25%,三者重量之和为 100%;所述的聚烯烃树脂为通用聚丙烯树脂;

所述的相容剂为选自马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯酸接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝聚乙烯、丙烯酸接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯或丙烯酸接枝聚丙烯中的任意一种;

所述的润滑剂为选自硬脂酸、羟基硬脂酸、软脂酸、硬脂酰胺、油酸酰胺或乙撑双硬脂酰胺中的任意一种;

所述的表面处理剂为硅烷偶联剂中的任意一种,所述的硅烷偶联剂是选自四乙氧基四甲基环四硅氧烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(二乙基三氨基)丙基三甲氧基硅烷或  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的功能母粒,其特征在于该功能母粒的制备方法为:按照重量配比,将无卤膨胀型阻燃剂、润滑剂先放入捏合机中混合 5~7 分钟,再分别加入相容剂、表面处理剂、聚烯烃树脂再搅拌 9~11 分钟,制成预混合料;将预混合料放入单螺杆造粒机中水冷切、造粒,包装,即得到高阻燃含量的以聚烯烃树脂为基质的阻燃功能母粒。

## 一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒及其制备方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明属于功能高分子材料领域,具体地说是涉及一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒及其制备方法。

### 二、背景技术

[0002] 无卤膨胀型阻燃剂都是以粉料状态添加到塑料基质中的,添加量少时,势必产生计量误差;而添加量大时,又会造成粉尘的飞扬,恶化生产操作条件。很多塑料是以粒料形式出售,两者混合不易分散,必然给成型带来困难,甚至影响产品质量。

[0003] 阻燃母粒以超常量的阻燃剂、分散剂及载体树脂等为原料,经分散、混合、塑化、造粒制得。就塑料制品中助剂浓度而言,母粒是各种塑料助剂的“浓缩物”;单就塑料阻燃剂而言,母粒又是阻燃剂的“稀释物”。

[0004] 关于制备阻燃母粒的专利也很多,但大多是含卤阻燃母粒,如以三氧化二锑为主的阻燃母粒,如 CN200610012872.5、CN200710027466.0 为含锑基的阻燃剂,给环境带来很大的污染。而目前的无卤阻燃母粒又通常是以聚乙烯为基质,对于聚丙烯树脂 PP 阻燃而言,可能带来性能的影响,且阻燃剂的含量偏低,往往达不到阻燃树脂的效果。

### 三、发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒及其制备方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明是通过以下技术方案实现:一种无卤膨胀型阻燃剂功能母粒,其特点在于:该功能母粒组成中的无卤膨胀型阻燃剂为磷氮系膨胀型阻燃剂,基质为聚烯烃树脂;按重量份数计,该功能母粒组成为:无卤膨胀型阻燃剂为 50~90 份,聚烯烃树脂为 20~45 份,相容剂为 1~5 份,润滑剂 1~5 份,表面处理剂为 1~5 份;

[0007] 本发明中的磷氮系膨胀型阻燃剂为三源匹配的磷氮系膨胀型阻燃剂或三位一体的大分子膨胀型阻燃剂。

[0008] 本发明中的三源匹配的磷氮系膨胀型阻燃剂是由高聚合度聚磷酸铵、季戊四醇成炭剂和三聚氰胺组成的膨胀型阻燃剂;所述的高聚合度聚磷酸铵的聚合度 > 1500。本发明中的三位一体的大分子膨胀型阻燃剂是市售的 CN329 或 Melabis 大分子膨胀型阻燃剂;CN329 是美国 Great Lake 公司的产品,其化学名称为 2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺环 [5,5] 十一烷-3,9-二氧-3,9-二三聚氰胺盐, Melabis 是美国 Borg-Warner 化学品公司的产品,其化学名称为双(2,6,7-三氧-1-磷-双环 [2,2,2] 辛烷-1-氧甲基)磷酸酯三聚氰胺盐。

[0009] 本发明中的三源匹配的磷氮系膨胀型阻燃剂的组成为:高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比为 40~70:15~35%:10~25%,三者重量之和为 100%。

[0010] 本发明中的聚烯烃树脂为通用聚丙烯树脂。

[0011] 本发明中的相容剂为选自马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯酸接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝聚乙烯、丙烯酸接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯或丙烯酸接枝聚丙烯中的任意一种。

[0012] 本发明中的润滑剂为选自硬脂酸、羟基硬脂酸、软脂酸、硬脂酰胺、油酸酰胺或乙撑双硬脂酰胺中的任意一种。

[0013] 本发明中的表面处理剂为硅烷偶联剂中的任意一种。

[0014] 本发明中的硅烷偶联剂是选自四乙氧基四甲基环四硅氧烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(二乙基三氨基)丙基三甲氧基硅烷或 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷中的一种。

[0015] 本发明中的无卤膨胀型阻燃剂功能母粒的制备方法为：按照重量配比，将无卤膨胀型阻燃剂、润滑剂先放入捏合机中混合 5~7 分钟，再分别加入相容剂、表面处理剂和聚烯烃树脂再搅拌 9~11 分钟，制成预混合料；将预混合料放入单螺杆造粒机中水冷切、造粒，包装，即得到高阻燃含量的以聚烯烃树脂为基质的阻燃功能母粒。

[0016] 本发明的无卤膨胀型阻燃剂功能母粒与现有技术相比具有如下优点：

[0017] 1、降低能耗和生产成本，简化了阻燃剂直接加入树脂中的复杂混合工序，母粒同树脂只需简单混合即可。能明显减轻劳动强度，降低能耗，减少原料损耗，降低生产成本。

[0018] 2、提高阻燃剂添加量的准确程度，与树脂混合前，称量母粒比称量阻燃剂的误差小，有助于阻燃剂计量的准确性。

[0019] 3、母粒制造原料采用密封式混合机混合，可防止粉状阻燃剂飞扬。粉状阻燃剂制成母粒后再与树脂混合使用，能明显改善生产操作环境。

[0020] 本发明从根本上克服了阻燃剂的粉尘污染，且阻燃母粒与聚丙烯有很好的分散性，环保，没有污染，重金属含量达到通用公证行 (SGS) 报告，且具有良好的阻燃性能和很高的经济性。

#### 四、具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的详细说明。有必要指出的是以下实施例只用于对本发明作进一步说明，而不是对本发明保护范围的限制。

[0022] 实施例 1

[0023] 将按照高聚合度聚磷酸铵：季戊四醇成炭剂：三聚氰胺的重量比 = 65%：20%：15% 的比例复配的磷氮系阻燃剂 80 重量份，聚磷酸铵的聚合度 > 1500，和羟基硬脂酸 3 重量份放入捏合机中混合 5~7 分钟左右，再与聚丙烯 25 重量份、马来酸酐接枝聚丙烯 2 重量份、乙氧基三乙氧基硅烷 1 重量份混合 9~11 分钟，经过单螺杆挤出、水冷切粒，即得到阻燃功能母粒。该母粒的氧指数为 30.0，阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0024] 实施例 2

[0025] 其他条件同实施例 1，但复配的磷氮系阻燃剂为 90 重量份，聚丙烯 45 重量份，马来酸酐接枝聚丙烯 4 重量份，羟基硬脂酸 5 重量份，乙氧基三乙氧基硅烷 5 重量份。该母粒的氧指数为 29.3，阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0026] 实施例 3

[0027] 其他条件同实施例 1，但复配的磷氮系阻燃剂为 85 重量份，聚丙烯 40 重量份，马来

酸酐接枝聚乙烯 5 重量份,硬脂酸 3 重量份,乙烯基三乙氧基硅烷 4 重量份。该母粒的氧指数为 30.5,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0028] 实施例 4

[0029] 其他条件同实施例 1,但复配的磷氮系阻燃剂为 50 重量份,聚丙烯 20 重量份,丙烯酸接枝聚乙烯 1 重量份,软脂酸 1.5 重量份,乙烯基三甲氧基硅烷 1.5 重量份。该母粒的氧指数为 29.1,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0030] 实施例 5

[0031] 其他条件同实施例 1,但复配的磷氮系阻燃剂为 65 重量份,聚丙烯 35 重量份,丙烯酸接枝聚丙烯 3 重量份,硬脂酰胺 1 重量份,四乙烯基四甲基环四硅氧烷 2 重量份。该母粒的氧指数为 29.7,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0032] 实施例 6

[0033] 其他条件同实施例 1,但复配的磷氮系阻燃剂为 55 重量份,聚丙烯 30 重量份,马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物 4 重量份,油酸酰胺 2.5 重量份, $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 2.5 重量份。该母粒的氧指数为 29.9,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0034] 实施例 7

[0035] 其他条件同实施例 1,但复配的磷氮系阻燃剂为 70 重量份,聚丙烯 45 重量份,丙烯酸接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物 4.5 重量份,乙撑双硬脂酰胺 3 重量份, $\gamma$ -(二乙基三氨基)丙基三甲氧基硅烷 1.2 重量份。该母粒的氧指数为 28.8,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0036] 实施例 8

[0037] 其他条件同实施例 1,但复配的磷氮系阻燃剂为 75 重量份,聚丙烯 38 重量份,马来酸酐接枝聚丙烯 2 重量份,羟基硬脂酸 3.5 重量份, $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 3 重量份。该母粒的氧指数为 29.7,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0038] 实施例 9

[0039] 其他条件同实施例 1,但复配的磷氮系阻燃剂为 60 重量份,聚丙烯 25 重量份,马来酸酐接枝聚丙烯 2.5 重量份,羟基硬脂酸 4.5 重量份, $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 3.5 重量份。该母粒的氧指数为 30.8,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0040] 实施例 10

[0041] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=45%:30%:25%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 29.6,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0042] 实施例 11

[0043] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=40%:35%:25%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 31.2,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0044] 实施例 12

[0045] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=70%:20%:10%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 29.7,阻燃性为 V-0 级 (UL-94, 1.6mm)。

[0046] 实施例 13

[0047] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=70%:15%:15%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 30.5,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0048] 实施例 14

[0049] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=60%:30%:10%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 28.8,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0050] 实施例 15

[0051] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=65%:15%:20%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 31.5,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0052] 实施例 16

[0053] 其他条件同实施例 1,但使用按照高聚合度聚磷酸铵:季戊四醇成炭剂:三聚氰胺的重量比=55%:25%:20%复配的磷氮系阻燃剂为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 30.8,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0054] 实施例 17

[0055] 其他条件同实施例 1,但使用市售的 CN329 为无卤膨胀型阻燃剂。该母粒的氧指数为 29.5,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0056] 实施例 18

[0057] 其他条件同实施例 1,但使用油酸酰胺为润滑剂。该母粒的氧指数为 30.6,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0058] 实施例 19

[0059] 其他条件同实施例 1,但使用马来酸酐接枝聚乙烯为相容剂。该母粒的氧指数为 31.6,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。

[0060] 实施例 20

[0061] 其他条件同实施例 1,但使用  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷为表面处理剂。该母粒的氧指数为 30.7,阻燃性为 V-0 级 (UL-94,1.6mm)。