



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104781371 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201380057500. 2

(22) 申请日 2013. 11. 01

(30) 优先权数据

61/722, 389 2012. 11. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/067954 2013. 11. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/071124 EN 2014. 05. 08

(71) 申请人 科腾聚合物美国有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 J·德鲍尔 X·麦尔德曼斯 加藤博

益子法士

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51) Int. Cl.

C09K 21/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

用于兼具挠性和强度的聚合物的阻燃剂系统

(57) 摘要

本发明涉及高级阻燃 / 阻燃剂组合物, 其用于织物、室内装潢、地毯、隔板、汽车、建筑构造、通讯和消费电子应用。该阻燃剂组合物包含: 约 5-25wt% 的氢化的苯乙烯嵌段共聚物, 约 6-40wt% 的聚烯烃, 约 50-80wt% 的无机阻燃剂, 约 0-5wt% 的涂料, 约 0-5wt% 的官能化的苯乙烯嵌段共聚物, 约 0-7wt% 的农业来源的耐热液体, 约 0.05-1.0wt% 的抗氧化剂和约 0-7wt% 的任选的添加剂例如金属钝化剂、着色剂、填料和 / 或润滑剂, 其中所述组合物总量是 100wt%。由该阻燃剂组合物制成的制品例如膜、纤维、电缆和导线绝缘满足不同的欧洲和美国标准。该阻燃剂组合物具有抗拉强度、伸长率、阻燃性和加工性能的良好平衡, 这是以前无法获得的。

1. 一种阻燃剂组合物,其包含:  
约 5- 约 18wt% 的氢化的苯乙烯嵌段共聚物,  
约 6- 约 40wt% 的聚烯烃,  
约 50- 约 80wt% 的无机阻燃剂,并且其至少 10wt% 是包覆的无机阻燃剂,和  
约 0.05- 约 1.0wt% 的抗氧化剂,  
其中所述组合物总量是 100wt%。
2. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述氢化的苯乙烯嵌段共聚物具有式 SEBS 或 S-EB/S-S,是序列状或者放射状或者其混合来形成的。
3. 权利要求 2 的阻燃剂组合物,其中至少一小部分的 SEBS 或 S-EB/S-S 是官能化的。
4. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述聚烯烃是聚烯烃均聚物、聚烯烃共聚物、官能化的聚烯烃、聚烯烃弹性体、或者它们的两种或更多种的混合物。
5. 权利要求 4 的阻燃剂组合物,其中官能化的聚烯烃是用马来酸酐官能化的,所述聚烯烃弹性体是 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 烃与乙烯或丙烯,和所述均聚物是聚丙烯或者聚乙烯。
6. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述聚烯烃均聚物是 LLDPE、LDPE 或 HDPE 或者它们的两种或更多种的混合物。
7. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述阻燃剂是无机的,并且选自氢氧化铝、水铝矿、三羟铝石、诺三水铝石和三斜三水铝石、氢氧化镁、碳酸钙镁石、氢氧镁石或者水菱镁矿、或者它们的两种或更多种的混合物。
8. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述包覆的无机阻燃剂是用硅烷、硬脂酸酯、非极性非官能化聚合物涂料、或者硅氧烷化合物、或者它们的两种或更多种的混合物包覆的。
9. 权利要求 8 的阻燃剂组合物,其中所述包覆的无机阻燃剂是如下来原位形成的:将所述涂料在该组合物干混过程中加入,或者在熔体加工过程中混入到该无机阻燃剂中。
10. 权利要求 3 的阻燃剂组合物,其中所述官能化的 SEBS 或 S-EB/S-S 是用单体酸或它的衍生物例如酸酐来接枝的,其中合适的单体酸或者它们的衍生物包括马来酸、琥珀酸、衣康酸、富马酸和丙烯酸。
11. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述抗氧化剂是受阻酚抗氧化剂例如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢肉桂酸酯)]甲烷;仲亚磷酸酯稳定剂例如三(2,4-二叔丁基苯基);或者硫代助稳定剂例如硫代二丙酸二月桂基酯;或者它们的两种或更多种的混合物。
12. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述氢化的苯乙烯嵌段共聚物包含序列状或者放射状或者其混合形成的 SEBS 和 S-EB/S-S 的混合物。
13. 权利要求 1 的阻燃剂组合物,其中所述组合物的熔体流动速率 >1.5g/10min,其是在 200°C 和 2.16kg 质量测量的。
14. 一种阻燃剂组合物,其包含:  
约 5- 约 18wt% 的式 ABA、(A-B)<sub>n</sub>X 或者 (A-B-A)<sub>n</sub>X 的氢化的嵌段共聚物,其中 n 是 2- 约 30 的整数,和 X 是偶联剂残基,该氢化的嵌段共聚物的数均分子量是约 70kg/mol- 约 150kg/mol,并且包含至少两个聚合物嵌段 (A) 和至少一个氢化的聚合物嵌段 (B),嵌段 (A) 主要由乙烯基芳族化合物组成,和嵌段 (B) 包括共轭二烯化合物,A 嵌段的数均分子量是约 5.0- 约 7.5kg/mol,  
约 6- 约 40wt% 的聚烯烃,

约 50- 约 80wt% 的无机阻燃剂, 并且其至少 10wt% 是包覆的无机阻燃剂, 约 0.05- 约 1.0wt% 的抗氧化剂, 和其中所述组合物总量是 100wt%。

15. 权利要求 14 的阻燃剂组合物, 其中该 B 嵌段还包含受控分布的苯乙烯。

16. 权利要求 15 的阻燃剂组合物, 所述受控分布的苯乙烯是约 10wt% - 约 40wt%。

17. 权利要求 14 的阻燃剂组合物, 其进一步包含在 230 °C 和 2.16kg 的 MFR 是约 43g/10min 的氢化的嵌段共聚物。

18. 权利要求 1 的阻燃剂组合物, 其中所述无机阻燃剂选自氢氧化铝、水铝矿、三羟铝石、诺三水铝石和三斜三水铝石、氢氧化镁、碳酸钙镁石、氢氧镁石或者水菱镁矿、或者它们的两种或更多种的混合物。

19. 权利要求 14 的阻燃剂组合物, 其中所述无机阻燃剂选自氢氧化铝、水铝矿、三羟铝石、诺三水铝石和三斜三水铝石、氢氧化镁、碳酸钙镁石、氢氧镁石或者水菱镁矿、或者它们的两种或更多种的混合物。

## 用于兼具挠性和强度的聚合物的阻燃剂系统

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于织物、室内装潢、地毯、隔板、汽车、建筑构造、通讯和消费电子应用的高级阻燃 / 阻燃剂组合物。该组合物通常包含聚烯烃, 选择性氢化的苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物, 无机阻燃剂 ( 其包含  $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、水菱镁矿或者碳酸钙镁石或者它们的两种或更多种的混合物) 和抗氧化剂。该选择性氢化的苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 可以是官能化的, 或者是受控分布选择性氢化的嵌段共聚物 (S-EB/S-S), 或者是官能化的 S-EB/S-S。至少一种无机阻燃剂可以选自天然 ( 氢氧化镁石) 或者合成  $Mg(OH)_2$ , 或者天然 ( 水铝矿、三羟铝石 (bayesite)、诺三水铝石和三斜三水铝石 (doylite)) 或者合成  $Al(OH)_3$ 、水菱镁矿或者碳酸钙镁石, 或者它们的两种或更多种的混合物。至少 10wt% 的该无机阻燃剂是用硅烷、硬脂酸酯、硅氧烷或者非极性非官能化聚合物涂料或者它们的两种或更多种的混合物包覆的。该无机阻燃剂还可以是碳酸钙镁石和水菱镁矿的天然共混物。因此任何的该无机阻燃剂可以是上述任意的组分, 或者它们的两种或更多种的任意混合物。该聚烯烃可以是均聚乙烯或者均聚丙烯, 包括 LLDPE、LDPE、HDPE 等, 聚烯烃共聚物, 官能化聚烯烃, 聚烯烃弹性体, 或者它们的混合物。最后, 所述抗氧化剂通常包含主和次抗氧化剂。在这 4 种组分中, 聚烯烃或者选择性氢化的苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物中的至少一种包含至少 1wt% 的官能团。任选地, 金属钝化剂, 着色剂例如颜料或者着色母料, 农业来源的耐热液体和 / 或聚四氟乙烯 (Teflon®) 可以存在于所述组合物中。本发明的组合物具有抗拉强度、伸长率、阻燃性和加工性能的良好平衡, 这是以前无法获得的。这 4 种组分 ( 聚烯烃、选择性氢化的苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、无机阻燃剂和抗氧化剂) 的理想平衡是对于应用和制品所特有的。

### [0002] 发明背景

[0003] 美国专利公开 2006/0084740 公开了一种 100 重量份的 SEBS, 150-250 重量份的聚磷酸铵 (APP), 30-50 重量份的阻燃剂助剂, 100-150 重量份的油和 100-150 重量份的聚丙烯 (PP) 的组合物。

[0004] 美国专利公开 2008/167422 公开和要求保护 65-90wt% 的 PP ; 10-35wt% 的 SBC ; 60-100wt% 的无机阻燃剂 (FR), 基于 PP 和 SBC 的总和。并且该 FR 是 Mg 或 Al 的氢氧化物。

[0005] 美国专利 6756440 公开和要求保护一种耐火组合物, 其具有 PP、官能化 SEBS 和金属氢氧化物阻燃剂。

[0006] 美国专利 4853154 公开和要求保护下面的组合物 : 15-20wt% 的 SEBS, 4-8wt% 的油增塑剂, 4-8wt% 的 PP 和作为阻燃剂的 64-75wt% 的  $Mg(OH)_2$ 。

[0007] 美国专利 6576691 公开和要求保护 PP、SEBS、乙烯和  $\alpha$  烯烃的无规共聚物, 以及无机阻燃剂的阻燃聚合物。

[0008] 本发明的组合物在 1.6mm 厚度通过了美国标准 UL-94V0 或 V1 测试之一或之二, 这表示了优异的阻燃性。类似地, 在最小厚度通过了欧洲标准 EN60332-1-2 或者美国标准 UL-62 (UL1581, VW-1), 这表示了优异的阻燃性。在许多阻燃剂应用中, 烟雾密度也是非常重要的, 如欧洲标准 EN50268-2 ( 现在由 EN-IEC61034 替代) 所述的。上述这些现有技术文

献不能通过烟雾密度要求和在 1.6mm 厚度的阻燃剂测试。这些文献都没有公开全部四种组分。因此市场上需要一种改进的组合物,其是有成本竞争性的,并且满足这些不同的测试标准。

[0009] 在其中预期本发明的优点可以获得效用的市场应用的例子包括但不限于织物、室内装潢、地毯、隔板、汽车、建筑构造、通讯和消费电子应用,其使用了本发明的独特的和新型的组合物。预期在这些市场应用中获得效用的制品的例子包括但不限于包覆的织物、地毯衬背、隔板片或者膜、汽车初级电路或者线束导线绝缘、建筑构造和通讯导线绝缘和包套、和消费电子导线绝缘、包套和插头。

## 发明内容

[0010] 在最宽的含义中,本发明是一种阻燃剂组合物,其包含:选择性氢化的苯乙烯嵌段共聚物、聚烯烃、无机阻燃剂(其中至少 10wt% 的该阻燃剂是用硅烷、硬脂酸酯、硅氧烷、或者非极性非官能化聚合物涂料、或者它们的两种或更多种的混合物包覆的)、抗氧化剂,和任选地农业来源的耐热液体、金属钝化剂、着色剂,其中所述的组合物总量是 100wt%。该选择性氢化的苯乙烯嵌段共聚物可以是 SEBS、官能化的 SEBS、受控分布嵌段共聚物(S-EB/S-S)、或者官能化的受控分布嵌段共聚物、或者它们的混合物。该受控分布嵌段共聚物增加了熔体流动速率(MFR),由此降低粘度来更容易地加工整个组合物。

[0011] 该选择性氢化的苯乙烯嵌段共聚物可以序列状或者放射状或者其混合来形成。当 SEBS 是主要的氢化的苯乙烯嵌段共聚物时,一小部分的该 SEBS 可以是官能化的 SEBS。该官能团接枝到 SEBS 或者 S-EB/S-S 主链上。该官能团可以是单体酸或者它的衍生物例如酸酐,其中合适的单体酸或者它们的衍生物包括马来酸、琥珀酸、衣康酸、富马酸或者丙烯酸。该聚烯烃是聚烯烃均聚物、聚烯烃共聚物、官能化的聚烯烃、聚烯烃弹性体或者它们的两种或更多种的混合物。如果该 SEBS 不是官能化的,则优选的是一小部分的该聚烯烃是官能化的。优选所述组合物中存在一些官能团。该官能团与如上所述的相同,并且接枝到聚烯烃主链上。优选至少 1wt% 的聚烯烃或者 SEBS 或者其混合物是官能化的,并且如果任一或者两种都是完全官能化的,则它是合适的。

[0012] 该无机阻燃剂选自:1) 天然氢氧化铝,例如水铝矿、三羟铝石、诺三水铝石和三斜三水铝石,或者 2) 合成氢氧化铝,或者 3) 天然氢氧化镁,也称作氢氧镁石,或者 4) 合成氢氧化镁,或者 5) 碳酸钙镁石,或者 6) 水菱镁矿,或者 7) 它们的两种或更多种的混合物。至少 10wt% 的总重量的无机阻燃剂或者全部的无机阻燃剂是用硅烷、硬脂酸酯、或者硅氧烷化合物、或者非极性非官能化聚合物涂料或者它们的两种或更多种的混合物来包覆的。

[0013] 最后,所述抗氧化剂通常是几种类型的混合物,例如 Irganox 1010、Irganox PS 800、Irganox 1024 金属钝化剂和 Irgafos PS 168。

## [0014] 优选实施方式的说明

[0015] 用于制备本发明的嵌段共聚物的起始材料包括初始单体。该烯基芳烃可以选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘和对丁基苯乙烯或者其混合物。在它们中,苯乙烯是最优选的,并且是由许多制造商市售的和相对廉价的。

[0016] 此处所用的共轭二烯是 1,3-丁二烯和取代的丁二烯例如异戊二烯、戊间二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、和 1-苯基-1,3-丁二烯或者其混合物。在它们中,1,3-丁二烯

是最优选的。作为此处和权利要求中使用的，“丁二烯”具体指的是“1,3-丁二烯”。

[0017] 用于制备氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的这些起始单体是通过序列聚合或者偶联来反应的。在序列聚合中，一定量的苯乙烯单体在溶剂中与引发剂阴离子反应，形成聚苯乙烯的嵌段。对于丁二烯重复这种方法，其连接到苯乙烯嵌段上和形成丁二烯的嵌段共聚物，形成 SB。最后将更多的苯乙烯单体加入到该反应器中，并且该苯乙烯连接到 SB 嵌段上和形成另一种苯乙烯嵌段共聚物-SBS。之后，该 SBS 可以通过将 SBS 曝露于氢来氢化，如下所述。

[0018] 对于偶联，SB 是通过上面的方法来形成的。然后使用偶联剂将许多聚合的 SB 单元偶联在一起 (SB)<sub>n</sub>X 来形成 SBS，其中 X 是如下文所解释的偶联剂残基，和 n 是等于 2 或更大的数。

[0019] 用于阴离子共聚的一种重要的起始材料是一种或多种聚合引发剂，如前所述。在本发明中，这包括例如烷基锂化合物和其它有机锂化合物例如仲丁基锂、正丁基锂、叔丁基锂、戊基锂等，包括二引发剂例如间二异丙烯基苯的二仲丁基锂加合物。其它这样的二引发剂公开在美国专利 6492469 中。在不同的聚合引发剂中，仲丁基锂是优选的。该引发剂可以以基于 1 个引发剂分子 / 期望的聚合物链所计算的量来用于聚合混合物（包括单体和溶剂）。该锂引发剂方法是公知的，并且描述在例如美国专利 4039593 和参考 27145 中，其说明书在此引入作为参考。

[0020] 用作聚合载体的溶剂可以是任何这样的烃，其不与所形成的聚合物的活性阴离子链端反应，并且在商业聚合装置中易于处置，和为产物聚合物提供了适当的溶解度特性。例如非极性脂肪族（其通常缺少可离子化的氢）是特别合适的溶剂。经常使用的是环烷烃例如环戊烷、环己烷、环庚烷和环辛烷，其全部是相对非极性的。其它合适的溶剂将是本领域技术人员已知的，并且可以选择来有效用于给定的一组加工条件，并且温度是要考虑的主要因素之一。

[0021] 放射状（支化）聚合物的制备需要称作“偶联”的后聚合步骤。它能够具有支化的选择性氢化的嵌段共聚物和 / 或支化调节的软化改性剂。在用于选择性氢化的嵌段共聚物的上面的放射状式中，n 是 2- 约 30，优选约 2- 约 15 的整数，和 X 是偶联剂的残留物或残基。多种偶联剂是本领域已知的，并且包括例如二卤代烷烃、卤化硅、硅氧烷、多官能化环氧化物、二氧化硅化合物、单羟基醇与羧酸的酯，（例如己二酸二甲酯）和环氧化油。星形聚合物是用多烯基偶联剂来制备的，如例如美国专利 3985830 ;4391949 ;和 4444953 ;加拿大专利 716645 所公开的。合适的多烯基偶联剂包括二乙烯基苯，和优选间二乙烯基苯。优选的是四烷氧基硅烷例如四乙氧基硅烷 (TEOS) 和四甲氧基硅烷，烷基三烷氧基硅烷例如甲基-三甲氧基硅烷 (MTMS)，脂肪族二酯例如己二酸二甲酯和己二酸二乙酯，和二缩水甘油基芳族环氧化物例如得自双酚 A 与表氯醇的反应的二缩水甘油醚。

[0022] 偶联效率在嵌段共聚物合成中是非常重要的，该共聚物是通过连接技术来制备的。在一种典型的阴离子聚合物合成中，在偶联反应之前，未连接的臂仅仅具有一种硬链段（典型地是聚苯乙烯）。如果它有助于材料的强度机理，则在嵌段共聚物中需要两种硬链段。未偶联的臂稀释了嵌段共聚物形成网络的强度，这削弱了所述材料。在本发明中所实现的非常高的偶联效率对于制备高强度的偶联的嵌段共聚物是关键。

[0023] 氢化可以经由现有技术已知的任何的几种氢化或者选择性氢化方法来进行。例如

这样的氢化已经使用方法例如美国专利 3595942 ;3634549 ;3670054 ;3700633 ;和参考文献 27145 所教导的那些来完成,其公开内容在此引入作为参考。进行这些方法来氢化含有芳族或者烯属不饱和度的聚合物,并且是基于合适的催化剂的使用。这样的催化剂或者催化剂前体,优选包含 VIII 族金属例如镍或钴,其是与合适的还原剂组合的,该还原剂例如烷基铝或者选自元素周期表 I-A、II-A 和 III-B 族的金属(特别是锂,镁或铝)的氢化物。这种制备可以在合适的溶剂或稀释剂中,在约 20°C - 约 80°C 的温度完成。有用的其它催化剂包括基于钛的催化剂体系。

[0024] 氢化可以在这样的条件下进行,以使得至少约 80% 的共轭二烯双键已经还原,和 0-10% 的芳烃双键已经还原。优选的范围是至少约 95% 的共轭二烯双键被还原,和更优选约 98% 的共轭二烯双键被还原。备选地,能够氢化这样的聚合物,以使得芳族不饱和度也被还原超过上述的 10% 的水平。这样的彻底氢化通常是在较高温度实现的。在那种情况中,共轭二烯和芳烃二者的双键可以还原 90% 或者更多。

[0025] 一旦氢化完成,则优选的是通过用相对大量的含水酸(优选 20-30 重量%),以约 0.5 份含水酸比 1 份聚合物溶液的体积比与该聚合物溶液一起搅拌,来萃取催化剂。合适的酸包括磷酸、硫酸和有机酸。这种搅拌在约 50°C 持续约 30- 约 60 分钟,同时用氧气在氮气中的混合物喷射。在这个步骤中必须仔细进行,来避免形成氧和烃的爆炸性混合物。

[0026] 本领域公知的是改变共轭二烯嵌段的聚合,来控制乙烯基含量。宽泛地,这可以通过使用有机极性化合物来进行,例如醚,包括环醚、聚醚和硫醚,或者胺,包括仲胺和叔胺。可以使用非螯合的和螯合的极性化合物二者。

[0027] 根据本发明的一方面,可以加入的极性化合物是二甲基醚、二乙基醚、乙基甲基醚、乙基丙基醚、二噁烷、二苄基醚、二苯基醚、二甲基硫醚、二乙基硫醚、氧杂环戊烷(四氢呋喃)、三丙基胺、三丁基胺、三甲基胺、三乙基胺、吡啶和喹啉及其混合物。

[0028] 在本发明中,“螯合醚”表示具有大于一个氧的醚,示例为式  $R(OR')_m(OR'')$ , 其中每个 R 单个选自 1-8, 优选 2-3 个碳原子烷基; R' 和 R'' 单个选自 1-6, 优选 2-3 个碳原子亚烷基; 和 m 和 o 是独立地选择的整数 1-3, 优选 1-2。优选的醚的例子包括二乙氧基丙烷, 1, 2- 二氧乙烷(二氧)和 1, 2- 二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)。其它合适的材料包括  $--CH_3$ 、 $--OCH_2$ 、 $--CH_2$  和  $--OCH_3$ (二甘醇二甲醚)。“螯合胺”表示具有大于一个氮的胺, 例如 N, N, N', N' - 四甲基乙二胺。

[0029] 控制极性改性剂的量,来获得共轭二烯嵌段中期望的乙烯基含量。该极性改性剂的用量是至少 0.1mol/mol 锂化合物, 优选 1-50, 更优选 2-25mol 促进剂/mol 锂化合物。备选地,该浓度可以以份/百万份重量来表示,基于溶剂和单体的总重量。基于这个标准,使用 10 份/百万份 - 约 1 重量%, 优选 100 份/百万份 - 2000 份/百万份。但是这可以广泛变化,这是由于极少量的一些优选的改性剂是非常有效的。在其它极端情况中,特别是使用不太有效的改性剂时,该改性剂本身可以是溶剂。同样,这些技术是本领域公知的,公开在例如 Winkler 的美国专利 3686366 (1972 年 8 月 22 日), Winkler 的美国专利 3700748 (1972 年 10 月 24 日) 和 Koppes 等人的美国专利 5194535 (1993 年 3 月 16 日), 其公开内容在此引入作为参考。合适的氢化的 SBS 嵌段共聚物, 也称作苯乙烯 - 乙烯/丁烯 - 苯乙烯 (SEBS), 获自 Kraton 类型 G 嵌段共聚物例如 G-1643、G-1645、G-1651、G-1652、G-1654 等。在本发明的组合物中, 该 SEBS 是以约 5- 约 25wt% 的范围存在的, 包括其之间的全部范围。

[0030] 为了生产官能化的 SEBS, Gergen 的美国专利 4578429 公开了苯乙烯嵌段共聚物如何用单体酸或者它的衍生物例如酸酐来接枝, 其中合适的单体酸或者它们的衍生物包括马来酸、琥珀酸、衣康酸、富马酸和丙烯酸。这个参考文献在此引入作为参考。合适的马来酸酐官能化的 SEBS 是作为类型 FG-1901, FG-1924 而获自 Kraton 的。其它官能化的 SEBS 也是已知的和可接受的, 例如官能化的受控分布嵌段共聚物。在本发明的组合物中, 官能化的 SEBS 是以 0-5wt% 的范围存在的, 包括其之间的全部范围。

#### [0031] 聚合物 A

[0032] 聚合物 A 是一种受控分布聚合物 (S-EB/S-S), 其具有低的粘度和因此高的 MFR (熔体流动速率)。它用于所附的实施例所述的几个组合物中。用于新组合物中的 S-EB/S-S 包含单烯基芳烃端嵌段 A 和单烯基芳烃和共轭二烯独特的氢化的中嵌段 B, 其中该单烯基芳烃和共轭二烯是以受控分布排列的。具有受控分布嵌段 B 的嵌段共聚物是已知的, 并且描述在欧洲专利 1474458A 中。为了本文的目的, “受控分布” 定义为指的是具有下面属性的分子结构: (1) 与单烯基芳烃均聚物 (“A”) 嵌段相邻的端部区域, 其富含 (即, 具有大于平均量的) 共轭二烯单元; (2) 不与 A 嵌段相邻的一个或多个区域, 其富含 (即, 具有大于平均量的) 单烯基芳烃单元; 和 (3) 具有相对低的嵌段的整体结构。为了本文的目的, “富含” 定义为大于平均量, 优选比平均量大了 5%。

[0033] 苯乙烯嵌段指数只是嵌段苯乙烯 (或其它烯基芳烃) 与总苯乙烯单元的百分比: 嵌段% = 100 乘以 (嵌段苯乙烯单元 / 总苯乙烯单元)。对于用于本发明的可热熔组合物中的 hSBC 来说, 优选的是嵌段 B 的苯乙烯嵌段指数小于约 10。

[0034] 优选该受控分布共聚物嵌段具有三个能区分开的区域—在嵌段端部上的富含共轭二烯的区域和在嵌段中部或中心附近的富含单烯基芳烃的区域。典型地与 A 嵌段相邻的区域包含第一 15-25% 的嵌段和包含富含二烯的区域, 其余被认为是富含芳烃的。术语 “富含二烯” 表示与富含芳烃的区域相比, 该区域具有可测出的更高的二烯: 芳烃之比。所期望的是单烯基芳烃 / 共轭二烯受控分布共聚物嵌段, 其中单烯基芳烃单元的比例在接近于嵌段的中部或中心处逐渐增加到最大值 (当描述 ABA 结构时), 以及然后逐步降低, 直到聚合物嵌段完全聚合为止。这个结构是能区分开的并且不同于现有技术所讨论的锥形和 / 或无规结构。

[0035] 该选择性氢化的单烯基芳烃 - 共轭二烯嵌段共聚物 (hSBC) 可以具有线性构型例如 A-B-A。该嵌段共聚物也可以结构化来形成支化的 (支化的) 聚合物 (A-B)<sub>n</sub>X 或者 (A-B-A)<sub>n</sub>X, 或者该支化的和线性类型结构二者可以在混合物中组合。一些 A-B 二嵌段聚合物可以以高到 hSBC 的约 30 重量% 而存在, 但是优选至少约 70 重量% 的该嵌段共聚物是 A-B-A 或者支化的 (或者以其它方式支化来具有 2 个或更多个端树脂嵌段 / 分子), 来赋予强度。其它结构包括 (A-B)<sub>n</sub> 和 (A-B)<sub>n</sub>A。在上式中, n 是约 2- 约 30, 优选约 2- 约 15, 更优选约 2-6 的整数, 和 X 是偶联剂的残留物或残基。

[0036] 还重要的是控制不同嵌段的分子量。对于单烯基芳烃 A 嵌段, 期望的数均嵌段重量是约 5.0- 约 7.5kg/mol。对于三嵌段, 其可以是序列 ABA 或者偶联的 (AB)<sub>2</sub>X 嵌段共聚物, 总的表观数均分子量应当是约 70- 约 150kg/mol, 优选约 125- 约 150kg/mol, 和对于偶联共聚物是约 35- 约 75kg/mol/ 臂, 优选约 62.5- 约 75kg/mol/ 臂。作为整个说明书所用的表述 “表观”, 其表示聚合物的分子量, 其是用凝胶渗透色谱法 (GPC), 也称作体积排斥色谱



法 (SEC), 使用聚苯乙烯校正标准 (使用类似于 ASTM D5296-05 中所述方法的方法) 来测量的。在这里参照数均分子量。阴离子聚合的聚合物的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 是小的。因此, 作为本领域常见的, 作为数均分子量使用的是峰位置, 因为峰分子量 ( $M_p$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 之间的差异非常小。本发明的另一重要方面是控制受控分布共聚物嵌段中共轭二烯的微结构或者乙烯基含量。术语“乙烯基含量”指的是这样的事实, 即, 共轭二烯是经由 1, 2- 加成来聚合的 (在丁二烯的情况中 - 而在异戊二烯的情况中将是 3, 4- 加成)。因此, “乙烯基”绝不指的是 PVC。当指的是使用丁二烯作为共轭二烯时, 优选的是共聚物嵌段中至少约 40 重量%, 优选至少 60 重量%, 更优选约 60- 约 80 重量% 和最优选约 65- 约 75 重量% 的缩合的丁二烯单元具有 1, 2 乙烯基构型, 这是通过质子 NMR 分析来测定的。

[0037] 对于受控分布 B 嵌段, 每个 B 嵌段中单烯基芳烃的重量% 是约 10 重量% - 约 40 重量%, 优选约 15-30 重量%, 最优选约 20 重量% - 约 25 重量%。

[0038] 该嵌段共聚物是选择性氢化的。氢化可以经由现有技术已知的几种氢化或者选择性氢化方法的任何一种来进行。例如这样的氢化已经使用方法例如在美国专利 3670054 和美国专利 3700633 中所教导的那些来完成。氢化可以在这样的条件下进行, 即, 至少约 90% 的共轭二烯双键被还原, 和 0-10% 的芳烃双键被还原。优选的范围是至少约 95% 的共轭二烯双键被还原, 和更优选约 98% 的共轭二烯双键被还原。备选地, 能够氢化所述聚合物, 以使得芳族不饱和度也还原超过上述 10% 的水平。在那种情况中, 共轭二烯和芳烃二者的双键可以还原 90% 或更高。

[0039] 换言之, 受控分布 S-EB/S-S (i) 优选是选择性氢化的嵌段共聚物, 其具有通用构型 A-B-A,  $(A-B)_n$ ,  $(A-B-A)_n$ ,  $(A-B-A)_nX$ ,  $(A-B)_nX$  或者其混合物, 其中 n 是 2- 约 30, 优选 2- 约 15, 更优选 2-6 的整数, 和 X 是偶联剂残基, 并且其中:

[0040] a) 在氢化之前, 每个 A 嵌段是单烯基芳烃聚合物嵌段, 和每个 B 嵌段是至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳烃的受控分布共聚物嵌段;

[0041] b) 氢化后约 0-10%, 优选小于 5% 的芳烃双键已经还原, 和至少约 80%, 优选约 90% 或者更大百分比, 仍然更优选约 98% 或者更大百分比的共轭二烯双键已经被还原;

[0042] c) 对于线性 S-EB/S-S 来说, 总表观数均分子量 (通过 GPC 测定) 是约 70- 约 150kg/mol, 优选约 125- 约 150kg/mol, 和对于支化的 S-EB/S-S 的每个臂, 是约 35- 约 75kg/mol, 优选约 62.5- 约 75kg/mol, 其中每个 A 嵌段的数均分子量是约 5.0- 约 7.5kg/mol;

[0043] d) 每个 B 嵌段包含与 A 嵌段相邻的端区, 其富含共轭二烯单元, 和与 A 嵌段相邻的一个或多个区域, 其富含单烯基芳烃单元;

[0044] e) 单烯基芳烃在该氢化的嵌段共聚物中的总量是约 20- 约 45 重量%, 优选约 30- 约 40 重量%; 和

[0045] f) 单烯基芳烃在每个 B 嵌段中的重量百分比是约 10- 约 40 重量%, 优选约 15- 约 30 重量%, 最优选约 20- 约 25 重量%;

[0046] g) 每个 B 嵌段的苯乙烯嵌段指数小于 10%; 和

[0047] h) 乙烯基在每个 B 嵌段中的重量百分比至少是约 40 重量%。

[0048] 本发明所用的聚合物 A 的量取决于该阻燃剂组合物的加工性能。因为聚合物 A 具有高的 MFR 和因此低的粘度, 本领域技术人员将用聚合物 A 代替一些或全部的 SEBS 和 / 或官能化的 SEBS, 来实现可接受的加工性能。

**[0049] 烯烃嵌段聚合物组分**

**[0050]** 本发明的聚烯烃可以是均聚物例如聚丙烯或者聚乙烯,例如 HDPE、LDPE、LLDPE 等或者其混合物。它还可以是乙烯或丙烯或者任何 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>烯烃的聚烯烃共聚物,例如丁烯-辛烯共聚物,聚四氟乙烯或者其任意两种或更多种的混合物 (HDPE、LDPE 和 LLDPE 实际上是共聚物,但是经常作为均聚物来处理,这归因于少量的非乙烯共聚单体)。该烯烃共聚物经常是弹性体性质的。该聚烯烃也可以是官能化的聚烯烃 (高到 5wt% 的聚烯烃),其中单体酸或者其衍生物例如马来酸酐接枝于聚合物主链上。接枝于聚丙烯上的马来酸酐在市场中,是以商标名 **Priex®** 25093 或 25097 已知的,其接枝的马来酸酐的量是变化的。本发明还包括上述两种或更多种聚烯烃的混合物。在本发明的组合物中,聚烯烃的存在范围是约 6- 约 40wt%,包括其之间的全部范围。

**[0051]** 存在着不同类型的阻燃剂技术和方案。FR 的类型和组成是基于它在所关注的聚合物基质中的效率来选择的。在聚烯烃或者苯乙烯嵌段共聚物的情况中,除了多种提供特定特性的添加剂之外,还可以使用膨胀和吸热的阻燃剂。

**[0052]** 膨胀阻燃剂是不同组分的混合物,其在着火条件下一起来作用来形成保护性或者绝缘隔板层 (例如碳泡沫),其将可燃材料与火或热源隔开。优选使用 P-N 类型的膨胀 FR,并且 P 含量 >25%,其由单个组合物或者混合组合物组成。吸热阻燃剂是在气相和冷凝相中,通过释放不燃性气体 (其稀释了燃料和冷却了所述聚合物) 来作用的。优选在这里使用无机类型的吸热阻燃剂。其它常用的添加剂是防滴添加剂 (anti-drip additives) (有机粘土 / 纳米粘土、硼酸锌、聚四氟乙烯)、焦化促进剂 (char promoters)、烟雾抑制剂 (硼硅酸钙、硼酸锌、羟基锡酸锌、锡酸锌)、玻璃构建添加剂 (glass-building additives)。

**[0053]** 该无机阻燃剂选自合成或天然氢氧化铝、水菱镁矿和 / 或碳酸钙镁石。或者合成或天然氢氧化镁。或者它们的混合物。虽然没有涂料处于本发明的范围中,但是优选一些或全部的无机阻燃剂是用硅烷、硬脂酸酯、非极性非官能化聚合物涂料或者硅氧烷化合物或者这些涂料的两种或更多种的混合物来包覆的。当存在于该阻燃剂组合物中时,该涂料包含高到约 10wt%,和优选约 0.2- 约 5wt% 的无机阻燃剂。此外,天然形式的 Al(OH)<sub>3</sub> 被称作水铝矿、三羟铝石、诺三水铝石和三斜三水铝石。这些天然形式也可以如上所述包覆来用于合成产品。天然形式的 Mg(OH)<sub>2</sub> 被称作氢氧镁石,并且类似合成氢氧化镁,氢氧镁石也可以用硅烷、硬脂酸酯、非极性非官能化聚合物涂料或者硅氧烷化合物或者这些涂料的两种或更多种的混合物来包覆。另外本发明的无机阻燃剂可以是上面所列的任何的两种或更多种的混合物。在本发明的组合物中,该无机阻燃剂的存在范围是约 50- 约 80wt%,包括其之间的全部范围。另外该涂料可以如下来施涂到无机阻燃剂上:由无机阻燃剂供应商进行,或者通过用涂料化合物原位干混该阻燃剂,或者通过在熔融工艺中将涂料和其它组分一起加入。

**[0054]** 本发明所用的抗氧化剂可以是一种或多种类型,这取决于与其它组分的相容性。合适的抗氧化剂是受阻酚抗氧化剂例如四 [亚甲基 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢肉桂酸酯)] 甲烷,其是以商标名 Irganox 1010、Hostanox 0 10 和 Songnox 1010 市售的;仲亚磷酸酯稳定剂例如三 (2,4- 二叔丁基苯基) 亚磷酸酯,其是以商标名 Irgafos 168, Songnox 1680 和 Hostanox PAR 24 市售的;硫代助稳定剂例如以商标名 Irganox PS 800 市售的硫代二丙酸二月桂基酯;金属钝化剂例如 2',3'- 双 [[3-[3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基] 丙酰] 丙酰肼,

其是以商标名 Irganox MD 1024、Lowinox MD 1024 和 Songnox 1024 市售的。在本发明的组合物中,抗氧化剂的存在范围是约 0.05- 约 1wt%,包括其之间的全部范围。

[0055] 本发明的阻燃剂组合物可以与其它聚合物、油、填料、增强剂、着色剂、稳定剂、润滑剂、其它阻燃剂和用于阻燃剂的涂料和其它橡胶和塑料配混成分进行配混,而不脱离本发明的范围,条件是这些成分不明显影响阻燃剂的性能。例如农业来源的耐热液体可以以约 0- 约 7wt% 存在,包括其之间的全部范围。这样的耐热液体是得自农业源的不含卤素的高分子量醚。用于该阻燃剂的涂料也可以以约 0.2- 约 7wt% 存在,包括其之间的全部范围,基于 100wt% 的组合物。

[0056] 本发明的组合物表现出出人意料的和令人惊讶的机械性能、阻燃性、成本和在某些情况中低粘度的改进的平衡。本发明的组合物可以用于许多大量的应用中。下面的不同的终端应用和 / 或方法意思是说明性的,并非限制本发明:

[0057] • 挤出的制品,例如电绝缘和包套、家具镶边、垫圈、密封条、伸缩接头、吸能垫和接头、建筑构造接头和垫圈等需要阻燃性。另外,电导线绝缘部分和包套包括在绝缘材料顶上的多层构造的包套材料。该包套和绝缘部分可以或者可以不是相同的组合物,但是至少一层应当是这里所述的本发明的组合物。

[0058] • 注塑制品例如电插头包模 (overmold)、垫圈、通用注塑制品或者包模,用于需要阻燃性的工业、消费或者运输应用。

[0059] • 工业、消费或者运输制品,其可以通过挤塑、注塑或者压延来制造。

## 实施例

### [0060] 实施例 1

[0061] 聚合物 A 是由美国专利公开 2012/0070665A1 改变的一种专有受控分布聚合物 (S-EB/S-S),并且具有 7.2kg/mol 摩尔量的聚苯乙烯端嵌段和 127kg/mol 的总表观摩尔量,并且在 230°C 和 2.16kg/重量下 MFR 是约 43g/10min。与具有类似抗拉强度的传统的 SEBS 嵌段共聚物相比,聚合物 A 的特征在于它的低粘度和因此它的高熔体流动速率。

[0062] 测量了全部成分,并且引入到挤出机中,均匀混合和挤出成 1.6mm 厚度的细条。熔体流动速率是在 200°C,2.16kg 重量测量的,并且以 g/10min 来报告。每个含有 5.6wt% 的聚合物 A 的组合物还具有在 1.6mm 的样品厚度下 V-0 等级的 UL-94 阻燃剂。同样对于许多阻燃剂应用,特别是电线和电缆应用来说,高 MFR、UL-94V0 可燃性等级和 >80% 的断裂伸长率的组合通常是令人期望的。

[0063] 使用传统的 SEBS 产品 (没有受控分布中嵌段) 通常产生了整个组合物的 MFR 是约 1-3g/10min@200°C 并且重量为 2.16kg/ASTM D-1238。当使用与其它成分共混的聚合物 A 时,它将增加该组合物的熔体流动速率,如下表 1 所示。

[0064] 在表 1-A 中,该聚烯烃是均聚丙烯和聚烯烃弹性体的组合。此外,该无机阻燃剂是三种组分的混合物,即, Ultracarb (其是一种碳酸钙镁石和水菱镁矿的天然产品 (在 UltraCarb LH3 的情况中大于 50wt% 的水菱镁矿)), 和 Jemini™ 100 (一种农业来源的耐热液体产品), 和硅烷包覆的氢氧化镁或者不饱和脂肪酸包覆的氢氧化镁。PTFE 是聚四氟乙烯,也称作 **Teflon®**. A0, 其表示抗氧化剂。表 1-B 报告了表 1-A 中所述的配方的测试结果。

[0065] 表 1-A

[0066]

产品	组分类型	生产商	浓度 wt (%)			
			#1	#2	#3	#4
聚合物 A	S-EB/S-S	Kraton Polymers	7.1	5.6	7.1	5.6
Moplen HP400R	PP-h	Lyondell Basell	4.7	3.7	4.7	3.7
Engage 8137	聚烯烃弹性体	Dow Chemical	21.2	16.8	21.2	16.8
UltraCarb LH3 (=EXFR0077)	Mg <sub>3</sub> Ca (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Minelco	60.1	60.0	60.1	60.0
Kisuma 5P(硅 烷处理)	Mg(OH) <sub>2</sub>	Kyowa Chemical Industry Co	4.0	10.1	0.0	0
Kisuma 5B(不 饱和脂肪酸处 理)	Mg(OH) <sub>2</sub>	Kyowa Chemical Industry Co	0	0	4.0	10.1
Jemini 100	农业来源液体 (不含卤素的高分 子醚)	JJI Technologies	2.12	2.99	2.12	2.99
PTFE6C	PTFE	DuPont	0.14	0.11	0.14	0.11
Irganox 1010	主 A0	BASF	0.12	0.12	0.12	0.12
PS802FD	次 A0(硫酯)	BASF	0.24	0.24	0.24	0.24
Irganox MD 1024	金属钝化剂	BASF	0.24	0.24	0.24	0.24

[0067] 表 1-B

[0068]

性能	#1	#2	#3	#4
抗拉强度 [MD/PMD] (MPa) ASTM D412	3.3/3.1	3.0/2.6	3.0/2.5	2.9/2.6
断裂伸长率 [MD/PMD] (%) ASTM D412	418/619	87/123	181/276	68/89
邵氏 A 硬度(30s) ASTM D2240	79.3	78.6	79.0	79.0

[0069]

MFR@200℃/2.16kg (g/10min) ASTM D1238	21.5	22.8	8.3	14.2
UL-94 @1.6mm	-	V0	-	V0

[0070] “-”表示没有测量等级，完全燃烧

[0071] MD = 加工方向 ; PMD = 垂直于加工方向

[0072] 实施例 2

[0073] 在这个实施例中，如表 2 所示，使用了 SEBS 和官能化的 SEBS 二者。烯烃是均聚丙烯、硅氧烷和均聚丙烯的母料，和聚（丙烯-乙烯）弹性体的组合。最后，无机阻燃剂是在合成氢氧化镁上两种不同涂料的混合物。测量了全部成分，并且引入到挤出机中，均匀混合和挤出成 1.6mm 厚度的细条。用于电线和电缆和许多其它应用的可接受的事先抗拉强度是 8MPa 和初始伸长率是 150%。配方 5 的组合物的初始抗拉强度 >10MPa 和初始伸长率 >600%，这使得它适于宽范围的弹性挠性阻燃剂应用，特别是电线和电缆应用。某些测试结果报告在表 3 中。

[0074] 表 2

[0075] 配方 5

[0076]

产品名称	组分类型	生产商	浓度 wt (%)
G1645	SEBS	Kraton Polymers	12.0
FG1924	MA-g-SEBS	Kraton Polymers	3.0
Moplen HP500N	PP-h	Lyondell Basell	10.0
MB50-001	硅氧烷 PP-h 母料 (表面润滑添加剂)	Dow Corning	3.1
Vistamaxx 6102	丙烯-乙烯弹性体	Exxon Mobil	10.6
Magnifin H 5iV (氨基硅烷处理的)	Mg(OH)2	Albemarle (Mart inswerk)	42.5
Magnifin H5MV (私有处理)	Mg(OH)2	Albemarle (Martinswerk)	17.5
炭黑 2005	炭黑	Cabot	1.00
Irganox 1010	主 A0	BASF	0.10

[0077]

Irganox PS 800	次 AO (硫酯)	BASF	0.10
Irganox MD 1024	金属钝化剂	BASF	0.10

[0078] 表 3

[0079]

性能 (初始, 老化前)	配方 5
抗拉强度 (MPa)	10.7 ± 0.99
断裂伸长率 (%)	685 ± 27
ISO 6722 耐火焰传播性	通过

[0080] 实施例 3

[0081] 在实施例 3 中, 使用表 4 所述的成分, 比较了三种不同的组合物。该 SEBS 是 SEBS 和官能化 SEBS 的组合。烯烃是聚烯烃弹性体、无规丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯以及母料中硅氧烷和均聚丙烯的共混物的组合。该无机阻燃剂是包覆的合成氢氧化镁。将硅烷包覆的氢氧化镁与不饱和脂肪酸包覆的氢氧化镁, 以及与硅烷处理乙烯基官能化, 偶联包覆的氢氧化镁进行了比较。测量了全部成分, 并且引入到挤出机中, 均匀混合和挤出成 1.6mm 厚度的细条。含有硅烷包覆的合成氢氧化镁作为阻燃剂的组合物, 通过了阻燃剂测试 UL-94, 具有 V0 等级。

[0082] 表 4

[0083]

产品名称	组分类型	生产商	浓度 wt (%)		
G 1643	SEBS	Kraton Polymers	6.8	6.8	6.8
FG 1924	MA-g-SEBS	Kraton Polymers	3.4	3.4	3.4
Engage 8137	聚烯烃弹性体	Dow Chemical	10.7	10.7	10.7
PM 940M	无规共聚物 PP	SunAllomer	3.4	3.4	3.4
NOVATEC LF405M	LDPE	Japan Polyethylene Corporation	3.4	3.4	3.4
BY 27-001	硅氧烷 PP-H 母料 (表面润滑添加剂)	Dow Corning Toray Co.	2.3	2.3	2.3
Kisuma 5B (不饱和脂肪酸处理)	Mg(OH) <sub>2</sub>	Kyowa Chemical Industry Co	70	0	0

[0084]

Kisuma 5P (硅烷处理)	Mg(OH) <sub>2</sub>	Kyowa Chemical Industry Co	0	70	0
Zerogen 100SV (硅烷处理, 乙烯基 官能化, 偶联)	Mg(OH) <sub>2</sub>	Huber Engineered Material	0	0	70
UL-94 等级 (1.6mm)			-	V0	-

[0085] “-”表示没有分级, 完全燃烧

[0086] 实施例 4

[0087] 在这个实施例中, 比较了天然阻燃剂, 或者天然和合成阻燃剂的共混物。对于挤出包覆的织物, 低熔体流动速率是可接受的。此外, UL-94V1 等级是可接受的, 特别是对于包覆的织物来说更是如此, 但是在一些情况中, 对于挤出包覆的电线应用也是如此。MFR 表明对于最佳的加工结果来说, 应当使用至少一些合成阻燃剂, 如表 5 所述。测量了全部成分, 并且引入到挤出机中, 均匀混合和挤出成 1.6mm 厚度的细条。当在条样品上测量时, 这些组合物表现出 UL-94V1 可燃性等级, 并且断裂伸长率 >150%, 如表 6 所报告的。

[0088] 表 5

[0089]

产品	组分类型	生产商	浓度 wt (%)		
			E-0681 #1	E-0681 #2	E-0681 #3
Kraton G1645	SEBS	Kraton Polymers	8.5	8.5	8.5
Kraton FG1924	MA-g-SEBS	Kraton Polymers	5.0	5.0	5.0
Moplen HP500N	PP-h	Lyondell Basell	10.2	10.2	10.2
Vistamaxx 6202	丙烯-乙烯弹性 体	Exxon Mobil	5.0	5.0	5.0
Ecopiren 3C	天然 Mg(OH) <sub>2</sub> , 硬脂酸酯处理 的	Russian Mining Chemical Company	65.0	55.0	60.0
Magnifin H 5iV	Mg(OH) <sub>2</sub> , 氨基硅 烷处理的	Albemarle (Martinswerk)	0	5.0	5.0
Magnifin H 5MV	Mg(OH) <sub>2</sub> , 专有处 理	Albemarle (Martinswerk)	0	5.0	0

[0090]

Jemini 100	农业来源液体 (不含卤素的高 分子醚)	JJI Technologies	5.0	5.0	5.0
炭黑 2005	黑色母料	Cabot	1.0	1.0	1.0
Irganox 1010	主 A0	BASF	0.05	0.1	0.1
Irgafos168	次 A0	BASF	0.05	0.1	0.1
Irganox PS800	次 A0(硫酯)	BASF	0.05	0.1	0.1
Irganox MD1024	金属钝化剂	BASF	0.1	0.1	0.1
			MFI @230°C /5kg (g/10min)		
			0.2	1.0	1.0

[0091]

表 6			
性能	E-0681 #1	E-0681 #2	E-0681 #3
断裂伸长率 (%) 电线	220±22.6	227	205
断裂伸长率 (%) 注塑样品 [MD/PMD]	71/114	70/174	65/127
断裂伸长率 (%) 来自配混挤出机的条 (Coperion ZSK26 Mc)	285	227	87
UL-94 (1.6mm) 样品厚度	V1	V1	V1

[0092] MD = 加工方向 ;PMD = 垂直于加工方向

[0093] 实施例 5

[0094] 在这个实施例中,将绝缘电线用含有合成阻燃剂的复合物挤出包覆,并且与合成阻燃剂的共混物进行比较。测量了全部成分,并且引入到挤出机中,均匀混合和挤出成 1.6mm 厚度的细条。虽然实施例 4 显示了对于最佳的 MFR(加工容易性),应当使用一些合成阻燃剂,但是表 7 中的组合物令人惊奇地没有表明存在着任何物理性能的差异,虽然使用天然  $Mg(OH)_2$  导致了明显较低的成本。使用了较少的 SEBS,但是使用了较多的聚烯烃。同样在表 7 的组合物中没有使用农业来源的耐热液体。

[0095]



产品	组分类型	生产商	浓度 wt (%)	
			E-0651 #6	E-0651 #5
G1645	SEBS	Kraton	12.0	12.0
FG1924	MA-g-SEBS	Kraton	3.0	3.0
Moplen HP500N	PP-h	Lyondell Basell	10.2	10.2
MB50-001	硅氧烷 PP-H 母料 (表面润滑添加剂)	Dow Corning	3.0	3.0
Vistamaxx 6102	丙烯-乙烯弹性体	Exxon Mobil	10.5	10.5
UltraCarb LH3	$Mg_3Ca(CO_3)_4$ + $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Minelco	0.0	60.0
Magnifin H5IV(氨基硅烷处理的)	$Mg(OH)_2$	Albemarle (Martinswerk)	43.0	0.0
Magnifin H5MV(专有处理)	$Mg(OH)_2$	Albemarle (Martinswerk)	17.0	0.0
炭黑 2005	炭黑	Cabot	1.0	1.0
Irganox 1010	主 AO	BASF	0.1	0.1
Irgafos 168	次 AO	BASF	0.1	0.1
PS 800	次 AO(硫酯)	BASF	0.1	0.1
Irganox MD1024	金属钝化剂	BASF	0.1	0.1
			MFR@200 °C /5 kg(g/10min)	
			1.8	1.8

## [0096] 实施例 6

[0097] 在这个实施例中,电子电缆是根据 EN 50525-3-11300/300V 来构造的。该电缆的绝缘部分由表 2 中的配方 5 所代表的配方组成,由此使用了 SEBS 和官能化的 SEBS 二者。该烯烃是均聚丙烯、硅氧烷和均聚丙烯的母料、和聚(丙烯-乙烯)弹性体的组合。该无机阻燃剂是合成氢氧化镁上的两种不同的涂料的混合物。包套由下面的配方 6 所示组分组成:

## [0098] 配方 6

[0099]

组分	浓度 (%)
SEBS (Kraton G 1645)	22.5
PP 弹性体 (Vistamaxx 6102)	13
马来酸酐接枝的 PP (Orevac CA-100)	1.50
PP 均聚物 (Moplen HP 500N)	16
膨胀阻燃剂混合物 (Adeka FP 220s)	40.10
硅氧烷表面润滑添加剂 (MV 50-001)	4
加工助剂和抗氧化剂 (EVA, 硬脂酸钙, Irganox, 金属钝化剂, DLTDP, Irgafos)	3

[0100] 其通过了 EN60332-1-2 可燃性测试, EN61034-2 烟雾密度测试 (大于 60% 透过率) 和 EN50395-3-11 电压和绝缘电阻测试 (在 70°C - 1.9MΩ xkm)。用于包套的抗拉强度和伸长率列于表 8 中。用于绝缘部分的抗拉强度和伸长率列于表 9 中。

[0101] 表 8

[0102]

电线名称	55			
电线类型	EU 包套			
初始物理性能				
抗拉强度	MPa	中值	>7.5MPa	9.9
Std	MPa	Std. s		0.2
断裂伸长率	%	中值	>150MPa	692
Std	%	Std. s		8.7
相容性老化 (1 天/80°C)				
抗拉强度	MPa	中值		9.1
Std	MPa	Std. s		0.3
断裂伸长率	%	中值		660
Std	%	Std. s		11.0
剩余 TS	%	变化	80-120MPa	91.7
剩余 EaB	%	变化	80-120MPa	95.4
相容性老化 (2 天/80°C)				
抗拉强度	MPa	中值		9.1
Std	MPa	Std. s		0.2
断裂伸长率	%	中值		660
Std.	%	Std. s		14.6
剩余 TS	%	变化	80-120MPa	91.6
剩余 EaB	%	变化	80-120MPa	95.4
相容性老化 (3 天/80°C)				
抗拉强度	MPa	中值		9.3
Std	MPa	Std. s		0.1

[0103]

断裂伸长率	%	中值		652
Std.	%	Std. s		8.7
剩余 TS	%	变化	80-120MPa	93.7
剩余 EaB	%	变化	80-120MPa	94.2
相容性老化 (3 天/80℃)				
抗拉强度	MPa	中值		9.8
Std	MPa	Std. s		0.3
断裂伸长率	%	中值		640
Std.	%	Std. s		19.1
剩余 TS	%	变化	80-120MPa	98.5
剩余 EaB	%	变化	80-120MPa	92.5
其它信息				
重量	g			
长度	cm			
面积	mm			10.180
初始标记距离	cm			2.5

[0104] 表 9

[0105]

电线名称				EU 实验-Y&G-70	
电线类型				EU 绝缘	
初始物理性能					
抗拉强度	MPa	中值	>7.5	9.1	
Std	MPa	Std. s		0.4	
				力	TS
样品 1				24.9	9.1
样品 2				26.7	9.8
样品 3				25.0	9.2
样品 4				25.8	9.5
样品 5				24.8	9.1
样品 6				23.9	8.7
断裂伸长率	%	中值	>150	433	
Std	%	Std. s		17.1	
				最终距离	EaB
样品 1				18	414
样品 2				18.8	437
样品 3				18.5	429
样品 4				19.5	457
样品 5				19.5	457
样品 6				18.5	429
老化物理性能 (7 天/80℃)					
抗拉强度	MPa	中值		8.6	
Std	MPa	Std. s		0.2	

[0106]

				力	TS
样品 1				24.4	8.9
样品 2				24.7	9.1
样品 3				23.2	8.5
样品 4				23.5	8.6
样品 5				23.6	8.6
样品 6					0.0
断裂伸长率	%	中值		380	
Std	%	Std. s		17.9	
				最终距离	EaB
样品 1				16.8	380
样品 2				17.3	394
样品 3				15.8	351
样品 4				16.5	371
样品 5				17.3	394
样品 6					
剩余 TS	%	平均	80-120		
剩余 EaB	%	平均	80-120		
其它信息					
内径	mm			1.15	
外径	mm			2.19	
面积	mm <sup>2</sup>			2.727	
初始标记距离	cm			3.5	

[0107] 实施例 7

[0108] 在实施例 7 中,使用 SEBS 和官能化的 SEBS 二者。该烯烃是均聚丙烯和聚(丙烯-乙烯)弹性体的组合。使用天然阻燃剂和有机改性的硅氧烷阻燃剂的组合。测量了根据配方 7 的全部成分,并且引入到挤出机中,均匀混合和挤出成 1.6mm 厚度的细条。基于配方 7 的组合物样品通过了阻燃剂测试 UL-94,具有 V0 等级。

[0109] 配方 7

[0110]

产品	组分类型	浓度 wt (%)
Kraton G1645	SEBS	8.5
Kraton FG1924	MA-g-SEBS	5
Moplen HP500N	PP-h	10.2
Vistamaxx6202	丙烯-乙烯弹性体	5

[0111]

Ecopiren3, 5C	天然 Mg(OH) <sub>2</sub> , 硬脂酸酯处理的	65
Jemini 100	农业液体	2.7
Tegomer FR100	有机改性的硅氧烷[固体粒料]	2
炭黑 2005	黑色母料	1
Irganox1010/Songnox 1010	主 A0	0.12
Irgafos168/Songnox 1680	次 A0	0.12
Irganox PS800/Songnox DLTDP	次 A0(硫酯)	0.12
Irganox MD 1024/Songnox 1024	金属钝化剂	0.24
性能		
抗拉强度(MPa)		
来自配混挤出机的条(Coperion)		8
注塑样品[MD/PMD]		9/7
断裂伸长率(%)		
来自配混挤出机的条(Coperion)		74
注塑样品[MD/PMD]		60/86
MFI@230℃/5kg(g/10min)		1
邵氏 A 硬度(30s)		95
UL-94(1.6mm)		V0

## [0112] 实施例 8

[0113] 这个实施例与实施例 2 相同,其中该组合物由根据配方 5 的组分组成。在这个实施例中,加入 Halox FR 1120,用于进一步的烟雾抑制性能(将 10%的 Mg(OH)<sub>2</sub>替代为 Halox FR1120)。根据 ISO 5659-2,在 25kW/m<sup>2</sup>条件下,在引燃火焰和名义上 0.5mm 厚的板存在下,测试了所述组合物的烟雾抑制性。这个组合物通过了 ISO 5659-2,如下所述。

## [0114]

配方	具体光学密度	Ds(最大)	D(透明束)	到 Ds 最大的时间(s)	测试持续期(s)	所产生的烟雾颜色
配方 5	53	53	7	208	600	黑深
配方 5+烟雾抑制剂	31	31	5	666	1000	淡亮

[0115] 因此很显然根据本发明,提供了几种阻燃剂组合物,其具有抗拉强度、伸长率、阻燃性和加工性能的良好平衡,这使得它们适于应用例如织物、室内装潢、地毯、隔板、汽车、建筑构造、通讯和消费电子。这些应用使用了本发明独特的和新型的组合物,其完全满足上

述目标、目的和优点。虽然已经结合其具体实施方案描述了本发明,但是很显然通过前述说明书,许多选项、改变和变化将对本领域技术人员来说是显而易见的。因此它的目的是包含落入附加权利要求的主旨和范围内的全部这样的选项、改变和变化。