

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/08

C08K 3/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510059088.5

[43] 公开日 2005年9月7日

[11] 公开号 CN 1663997A

[22] 申请日 2000.5.16

[21] 申请号 200510059088.5

分案原申请号 00801435.3

[30] 优先权

[32] 1999.5.17 [33] JP [31] 135234/1999

[32] 1999.10.15 [33] JP [31] 293648/1999

[32] 1999.12.7 [33] JP [31] 347326/1999

[32] 2000.2.2 [33] JP [31] 24902/2000

[71] 申请人 杜邦-三井聚合化学品株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 青山正贵

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 阻燃树脂组合物

[57] 摘要

一种烯烃型阻燃树脂组合物，它表现出优异机械强度、耐磨和加工性，并且在阻燃性和燃烧时具有极佳成壳性能，尽管包含无机化合物。该组合物包含：100重量份基础树脂组合物，后者包含95~5wt%由乙烯与醋酸乙烯以及需要的话，其他含极性基团单体制备的共聚物(A)、5~95wt%由烯烃与不饱和羧酸酯以及需要的话，其他含极性基团单体制备的共聚物(B)，以及0~49wt%不同于上述共聚物的热塑性树脂(C)，以及25~250重量份阻燃无机化合物(D)。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种阻燃树脂组合物，它每 100 重量份基础树脂组合物包含 25 至 250 重量份(D)阻燃无机化合物，所述基础树脂组合物包含 5 75~10%的(A)乙烯与醋酸乙烯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物，其中共聚物(A)包含 20 至 98 重量%乙烯、2 至 80 重量%醋酸乙烯和 0 至 40 重量%其他含极性基团单体，以及所述共聚物(A)的熔体流动速率(MFR)在 190℃、2160 g 载荷下介于 0.1 至 100 g/10 min；以及 25~90 重量%的(B)烯烃与不饱和羧酸酯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物，其中共聚物(B)包含 20 至 98 重量%乙烯、2 至 80 重量%不饱和羧酸酯以及 0 至 60 重量%其他含极性基团单体，以及其中所述共聚物(B)的熔体流动速率(MFR)在 190℃、2160 载荷下介于 0.1 至 100 g/10 min。

2. 一种阻燃树脂组合物，它每 100 重量份基础树脂组合物包含 15 25 至 250 重量份(D)阻燃无机化合物，所述基础树脂组合物包含 95~5%的(A)乙烯与醋酸乙烯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物，其中共聚物(A)包含 20 至 98 重量%乙烯、2 至 80 重量%醋酸乙烯和 0 至 40 重量%其他含极性基团单体，以及其中所述共聚物(A)的熔体流动速率(MFR)在 190℃、2160 g 载荷下介于 0.1 至 100 g/10 min；以及 20 (B)5~95 重量%的烯烃与不饱和羧酸酯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物，其中共聚物(B)包含 20 至 98 重量%乙烯、2 至 80 重量%不饱和羧酸酯和 0 至 60 重量%其他含极性基团单体，以及所述共聚物(B)的熔体流动速率(MFR)在 190℃、2160 载荷下介于 0.1 至 100 g/10 min，以及其中所述阻燃树脂组合物按照 JIS K 7201 的氧指数高于 25 于 27.0。

3. 权利要求 2 中的阻燃树脂组合物，其中的阻燃树脂组合物的氧指数不低于 27.5。

4. 一种阻燃树脂组合物，它每 100 重量份基础树脂组合物包含 25 至 250 重量份(D)阻燃无机化合物，所述基础树脂组合物包含 95~5%的(A)乙烯与醋酸乙烯以及其他含极性基团单体的共聚物，其中共聚物 30 (A)包含 20 至小于 98 重量%乙烯、2 至小于 80 重量%醋酸乙烯和不大于 40 重量%其他含极性基团单体，以及其中所述共聚物(A)的熔体

流动速率(MFR)在 190℃、2160 g 载荷下介于 0.1 至 100 g/10 min; 以及 5~95 重量%的(B)烯烃与不饱和羧酸酯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物, 其中共聚物(B)包含 20 至 98 重量%乙烯、2 至 80 重量%不饱和羧酸酯和 0 至 60 重量%的其他含极性基团单体, 以及其中所述共聚物(B)的熔体流动速率(MFR)在 190℃、2160 载荷下介于 0.1 至 100 g/10 min; 以及 0~49 重量%的(C)一种除上述(A)和(B)共聚物之外的热塑性树脂。

5 5. 权利要求 4 中的阻燃树脂组合物, 其中的阻燃树脂组合物的氧指数高于 27.0。

10 6. 权利要求 5 中的阻燃树脂组合物, 其中的阻燃树脂组合物的氧指数高于 27.5。

7. 权利要求 1、2 或 4 的阻燃树脂组合物, 其中共聚物(A)中其他含极性基团单体是不饱和羧酸或其衍生物、一氧化碳或乙烯醇。

15 8. 权利要求 1、2 或 4 的阻燃树脂组合物, 其中共聚物(B)中其他含极性基团单体是不饱和羧酸、其酸酐、其缩水甘油基酯、(甲基)丙烯腈或一氧化碳。

9. 权利要求 2 或 4 的阻燃树脂组合物, 其中热塑性树脂(C)是不同于共聚物(A)和共聚物(B)的乙烯型聚合物。

20 10. 权利要求 9 的阻燃树脂组合物, 其中该乙烯型聚合物是以不饱和羧酸改性的乙烯型聚合物、直链乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙烯醇共聚物或者含芳基乙烯型共聚物。

25 11. 权利要求 1 至 10 中任何一项的阻燃树脂组合物, 其中阻燃无机化合物(D)是氢氧化镁、氢氧化铝、水滑石型复合氢氧化物、碱式碳酸镁或者至少 1 种通过用脂肪酸酰胺、脂肪酸盐、脂肪酸酯、钛偶合剂或硅烷偶合剂对其进行表面处理获得的产物。

30 12. 一种阻燃树脂组合物, 它每 100 重量份基础树脂组合物包含 25 至 250 重量份(D)阻燃无机化合物, 所述基础树脂组合物包含 95 至 5 重量%(A)乙烯与醋酸乙烯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物, 5 至 95 重量%(B)烯烃与不饱和羧酸酯以及任选的其他含极性基团单体的共聚物, 以及 0 至 49 重量%(C)不同于上述共聚物的热塑性树脂, 其中

共聚物(B)是可以通过将二烯、不饱和羧酸的烷基酯和其它含有极

性基团的单体共聚得到的共聚物。

13. 权利要求 12 的阻燃树脂组合物，其中共聚物(B)包含丁二烯、不饱和羧酸酯和(甲基)丙烯腈。

阻燃树脂组合物

5 本申请是申请日为2000年5月16日的发明创造名称为“阻燃树脂组合物”的中国专利申请(国家申请号为No. 00801435.3, 国际申请号为PCT/JP00/03140)的分案申请。

技术领域

10 本发明涉及烯炔型阻燃树脂组合物。更具体地说, 本发明涉及一种阻燃树脂组合物, 它表现出优异的机械强度、耐磨性和加工性, 尽管其中掺混了无机化合物, 仍在燃烧时表现出优异的成壳性能。

背景技术

15 烯炔型聚合物由于具有优异的电性能、机械性能以及加工性, 故被广泛用作电气绝缘材料。特别是, 目前需要某种表现出在强度、低温性能、耐磨以及硬度之间良好平衡的材料, 来制作电线和电缆; 迄今一直使用具有此类性能的乙烯/不饱和酯无规共聚物。

然而, 该乙烯型共聚物容易燃烧, 因此当用作电气绝缘材料时必须进行阻燃处理。乙烯型共聚物与无机化合物掺混以达到阻燃的技术是已知的。为获得足够程度的阻燃作用, 必须混入大量无机化合物, 然而这将损害乙烯型共聚物所固有的加工性和机械性能。

20 为克服此种问题, 曾尝试对用来与乙烯型共聚物掺混的无机化合物进行表面处理, 以及加入以不饱和羧酸, 例如马来酸进行接枝的改性树脂。当无机化合物表面经过处理时, 虽机械强度有所改善但耐磨却没有得到改善。当混入酸改性树脂时, 机械强度和耐磨均得到改善, 但却导致加工性大大恶化。

25 掺混氧化铈和卤化物的方法也是已知的。然而, 当着火时, 该组合物容易产生有毒气体, 因此不是希望的。

日本已审的专利公开(Kokoku)号103273/1995描述一种自熄共聚物组合物, 包含0.02~25重量份乙烯与至少1种选自不饱和羧酸及其衍生物以及乙烯基酯的单体的共聚物(不含环氧基团), 以及30 0.001~3重量份乙烯共聚物, 后者包含0.5~50 wt%烯键不饱和环氧化化合物和烯键不饱和环氧化合物, 每100重量份——由70~20 wt%烯炔聚合物树脂和/或弹性体与30~80 wt%铝和/或镁的氢氧化物或者它们与不超过30 wt%碳酸镁的共混物组成——的总量。然而, 上述组合物是以抑制变白和改善防冻性能同时又不损害耐磨为目标的, 根本没有建议一种如本发明所构想的, 具有优异机械强度、耐磨、35

加工性以及燃烧时成壳性能的阻燃树脂组合物。

发明内容

因此,本发明的目的是提供一种烯烃型阻燃树脂组合物,它具有优异机械强度、耐磨性和加工性,尽管其中掺混了无机化合物,另外
5 还在燃烧时表现出优异的阻燃性和成壳性能。

本发明所指的“燃烧时的成壳性能”代表能形成外壳的性能,或者所形成的外壳本身在以肉眼观察其燃烧状态时是硬的。而那些熔融并滴落、不形成硬壳的组合物则不能算具有优异成壳性能。

本发明提供一种阻燃树脂组合物,它每100重量份基础树脂组合物包含25~250重量份(D)阻燃无机化合物,所述基础树脂组合物包含95~5 wt%(A)乙烯与醋酸乙烯以及任选还可以有的其他含极性基团单体的共聚物、(B)5~95 wt%烯烃与不饱和羧酸酯以及任选还可以有的其他含极性基团单体的共聚物,以及0~49 wt%(C)不同于上述共聚物的(其他)热塑性树脂。
10

15 在本发明阻燃树脂组合物中,希望的是:

1. 共聚物(A)包含20~98 wt%乙烯、2~80 wt%醋酸乙烯,以及0~40 wt%其他含极性基团单体;

2. 共聚物(A)中其他含极性基团单体是不饱和羧酸或其衍生物、一氧化碳或乙烯醇;

20 3. 共聚物(A)的熔体流动速率(MFR),在190℃、2160 g载荷下,介于0.1~100 g/10 min;

4. 共聚物(B)包含20~98 wt%乙烯、2~80 wt%不饱和羧酸酯以及0~60 wt%其他含极性基团单体;

25 5. 共聚物(B)中其他含极性基团单体是不饱和羧酸、其酐、其缩水甘油基酯、(甲基)丙烯腈或一氧化碳;

6. 共聚物(B)包含0.1~10 wt%丁二烯、5~50 wt%不饱和羧酸酯以及40~95 wt%(甲基)丙烯腈;

7. 共聚物(B)的熔体流动速率(MFR),在190℃、2160 g载荷下,介于0.1~100 g/10 min;

30 8. 热塑性树脂(C)是除共聚物(A)和共聚物(B)以外的乙烯型聚合物;

9. 该乙烯型聚合物是以不饱和羧酸改性的乙烯型聚合物、直链乙

烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙烯醇共聚物或者含芳基乙烯型共聚物；以及

10. 阻燃无机化合物(D)是氢氧化镁、氢氧化铝、水滑石型复合氢氧化物、碱式碳酸镁或者至少1种通过用脂肪酸酰胺、脂肪酸盐、脂肪酸酯、钛偶合剂或硅烷偶合剂对其进行表面处理获得的产物。

本发明还提供一种阻燃树脂组合物，它包含，作为主要成分，乙烯共聚物，选自：

(1)A重量份乙烯/醋酸乙烯共聚物，包含a mol%醋酸乙烯，

(2)B重量份乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物，包含b mol%不饱和羧酸烷基酯和c mol%其他极性单体(这里，c可以是0)，以及

(3)C重量份乙烯/醋酸乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物，包含d mol%醋酸乙烯、e mol%不饱和羧酸烷基酯以及f mol%其他极性单体(这里，f可以是0)；

以及任选还可以包含：

(4)D重量份乙烯/极性单体共聚物，包含g mol%其他极性单体以及h mol%醋酸乙烯(这里，h可以是0)，和/或

(5)E重量份含芳基共聚物，包含i mol%含芳基单体，

以下的比例：

$$(bB+eC)/(bB+eC+aA+dC+hD)$$

介于0.01~0.99的范围，且所述阻燃树脂组合物每100重量份共聚物(1)~(5)的总量包含25~250重量份阻燃无机化合物。

在该实施方案的阻燃树脂组合物中，较好的是：

1. 以下的比例，

$$(cB+fC+gD+iE)/100$$

落在不大于49的范围内；以及

2. b大于a；A的含量介于60~95重量份，和B的含量介于40~5重量份(二者之和等于100重量份)。

本发明还提供一种阻燃树脂组合物，它包含：

(1)B重量份烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物，包含b mol%不饱和羧酸烷基酯和c mol%其他极性单体，以及

(2)A重量份乙烯/醋酸乙烯共聚物，包含a mol%醋酸乙烯和c' mol%其他极性单体；

并且还每 100 重量份共聚物组分包含 25 ~ 250 重量份阻燃无机化合物, 所述共聚物组分满足下列各式,

$$(A)/(B)=5/95 \sim 95/5,$$

$$bB/(bB+aA)=0.01 \sim 0.99, \text{ 以及}$$

$$5 \quad (cB+c'A)/100=0.01 \sim 49$$

(这里, c 或 c' 可以是 0)。

(发明详述)

本发明的特征在于采用按规定比例组合的(A)乙烯与醋酸乙烯以及任选地其他含极性基团单体的共聚物以及(B)烯烃与不饱和羧酸酯
10 以及任选还可有的其他含极性基团单体的共聚物, 并且还包含(D)阻燃无机化合物。这样, 与通过上述聚合物之一与阻燃无机化合物掺混制取的树脂组合物相比, 可改善模塑制品的机械强度和耐磨而且还提高阻燃性能。

掺混大量阻燃无机化合物的树脂模塑制品通常表现出阻燃性能的改善, 但是伴随而来的则是耐磨的降低。
15

耐磨程度可利用锥形磨耗(taper wear)来评估。就是说, 通过(2种)共聚物之一与阻燃无机化合物的掺混制取的树脂组合物(参见下文对比例 1 和 2)的锥形磨耗超过 200 mg/1000 次, 而本发明树脂组合物却将锥形磨耗限制在不超过 140 mg/1000 次, 正如下文中实例所
20 展示的。

再有, 该树脂组合物的阻燃性能通常利用氧指数进行评估。氧指数越高, 树脂组合物阻燃性越强。通过共聚物之一与阻燃无机化合物掺混制取的树脂组合物表现出不超过 25 的氧指数, 而本发明树脂组合物却由于简单地利用这些树脂的组合而显示出 2 分(或百分点)以
25 上的氧指数改善。

在电线包覆领域, 要求在树脂组合物包覆层因火灾而燃烧后形成防火硬壳。该硬壳起到防止外露导电体彼此接触时发生短路的作用。乙烯/醋酸乙烯共聚物与阻燃无机化合物掺混获得的树脂组合物, 其耐热性很差, 在燃烧时具有滴落倾向, 因此根本不能形成硬壳, 而本
30 发明树脂组合物则显示出优异耐热以及优异成壳性能。

[乙烯/醋酸乙烯共聚物]

本发明树脂组合物包含, 作为一种树脂组分, 乙烯与醋酸乙烯以

及任选还可有的其他含极性基团单体的共聚物(A)。在乙烯/醋酸乙烯共聚物(A)中, 乙烯含量介于 20~98 wt%, 优选 50~95 wt%, 醋酸乙烯组分的含量介于 2~80 wt%, 优选 5~50 wt%。

共聚物(A)可与除醋酸乙烯以外的极性单体组分进行共聚。其他极性单体组分可以是除醋酸乙烯以外并具有含如 O、N、S 或 P 之类元素的极性基团的单体。

含极性基团单体的优选例子包括不饱和酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸以及除烷基酯以外的衍生物, 例如酸酐、酯、酰胺、金属盐, 特别是马来酐、柠康酸酐、衣康酸酐、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯以及二羧酸的半酯, 例如马来酸单甲酯和马来酸单乙酯。

作为金属盐的例子, 可举出碱金属, 例如钠、钾和锂; 碱土金属, 例如镁和钙; 二价金属, 例如锌、铜、钴和镍; 以及三价金属, 例如铝。羧酸可被这些金属中和, 使得中和度为不小于 0 至 100 mol%。

另一些例子是一氧化碳、乙烯醇、丙烯腈和二氧化硫。

较好的是, 其他极性单体的含量不超过 40 wt%, 尤其不超过 30 wt%。

乙烯/醋酸乙烯共聚物(A)的熔体流动速率, 在 190℃、2160 g 载荷下, 介于 0.1~100 g/10 min, 优选 0.2~50 g/min。

乙烯/醋酸乙烯共聚物(A)可通过乙烯与醋酸乙烯以及任选还可有其他极性单体在高温和加压下的自由基共聚来制取。在极性单体组分当中, 乙烯醇单元可通过醋酸乙烯单元的皂化生成。另外, 极性单体组分甚至可通过除了无规聚合之外再进行接枝共聚, 而引入到共聚物中。

[烯烃/不饱和羧酸酯共聚物]

本发明树脂组合物包含, 作为另一种树脂组分, 乙烯与不饱和羧酸酯以及任选还可有的其他含极性基团单体的共聚物(B)。

作为共聚物(B)中的烯烃, 例如可举出脂族单烯, 例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和 4-甲基-1-戊烯; 脂族二烯, 例如丁二烯和异戊二烯; 以及芳族烯烃, 例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

作为构成共聚物(B)的不饱和羧酸烷基酯, 较好使用 1~12 个碳原子的不饱和羧酸, 例如(甲基)丙烯酸、富马酸或马来酸, 特别是约

1-约8个碳原子烷基的酯。这里，(甲基)丙烯酸代表丙烯酸或甲基丙烯酸。更具体地说，可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、马来酸二甲酯以及马来酸二乙酯。

- 5 共聚物(B)可与除不饱和羧酸烷基酯和醋酸乙烯以外的极性单体组分进行共聚。该极性单体组分是除不饱和羧酸烷基酯和醋酸乙烯以外并具有含诸如氧、氮、硫或磷之类元素的极性基团的单体。

含极性基团单体的优选例子包括不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸，以及除烷基酯以外的衍生物，例如酸酐、酯、酰胺、金属盐，特别是马来酐、柠康酸酐、衣康酸酐、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯以及二羧酸的半酯，例如马来酸单甲酯和马来酸单乙酯。

10 作为金属盐，例如可举出碱金属，例如钠、钾和锂；碱土金属，例如镁和钙；二价金属，例如锌、铜、钴和镍；以及三价金属，例如铝。羧酸可被中和到，使中和度为不小于0，但不大于100 mol%。

15 作为含极性基团单体组分，可举出的另一些例子是一氧化碳、乙烯醇、(甲基)丙烯腈和二氧化硫。

较好的是，其他极性单体的含量不超过40 wt%，尤其不超过30 wt%。

- 20 优选的共聚物(B)是，所含烯烃是乙烯的那些。较好的是，共聚物(B)包含20~98 wt%，优选25~95 wt%乙烯，包含2~80 wt%，优选5~75 wt%不饱和羧酸烷基酯，还包含0~60 wt%，优选0~30 wt%其他含极性基团单体。

25 另一种优选的共聚物(B)是通过二烯、不饱和羧酸烷基酯以及其他极性单体如丙烯腈的共聚制取的那些。在该共聚物中，较好的是，不饱和羧酸烷基酯的含量介于1~80 mol%，尤其是2~60 mol%，其他极性单体的含量介于1~95 mol%，尤其是10~90 mol%。最优选的是，共聚物包含0.1~10 wt%丁二烯，包含5~50 wt%不饱和羧酸烷基酯，还包含40~95 wt%(甲基)丙烯腈。

- 30 作为另一种例子可举出这样制备的接枝共聚物，即，其他极性单体，例如丙烯腈和芳族烯烃如苯乙烯，在乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物和乙烯/不饱和羧酸烷基酯/马来酸共聚物存在下进行共聚。

共聚物(B)的熔体流动速率,在190℃、2160 g 载荷下,介于0.1~100 g/10 min, 优选0.2~50 g/10 min.

5 烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物(B),也可通过烯烃与不饱和羧酸烷基酯以及任选还可有的其他极性单体在高温和加压下的自由基共聚来制取。另外,极性单体组分甚至可通过除了无规聚合之外进行接枝共聚,从而引入到共聚物中。

[其他热塑性树脂]

本发明树脂组合物除了包含上面提到的共聚物(A)和(B)之外还可混入其他热塑性树脂(C)。

10 作为热塑性树脂(C),宜于采用不同于共聚物(A)和(B)的乙烯型聚合物。

该乙烯型聚合物的适当例子包括高-、中-和低-密度聚乙烯以及乙烯/ α -烯烃共聚物。聚乙烯可以是高压法、中压法或者低压法生产的,或者可以是采用任何催化剂体系生产的。然而,尤其优选的是,采用金属茂催化剂聚合的直链乙烯/ α -烯烃共聚物(金属茂LLDPE)。

15 另一些乙烯型聚合物的优选例子包括乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物以及包含上述极性单体的乙烯型共聚物,例如乙烯/不饱和羧酸共聚物、乙烯/乙烯醇共聚物和酸改性的乙烯型聚合物。较好的是,乙烯型聚合物包含不小于30 mol%乙烯,并包含0.1~20 70 mol%极性单体。

另一些乙烯型聚合物的例子包括,含乙烯单元的含芳基共聚物。较好的例子包括苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),可通过乙烯/苯乙烯共聚物的或者苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物的氢化制取;苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEPS),可通过苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的氢化制取;以及苯乙烯/乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS),可通过苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯共聚物的氢化制取。较好的是,这些共聚物包含2~55 mol%苯乙烯单元。

上面提到的含芳基共聚物显示出与乙烯/醋酸乙烯共聚物(A)和与烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物(B)的极佳相容性。

较好的是,热塑性树脂(C)的MFR,在230℃、2160 g 载荷下,通常介于0.1~100 g/10 min.

[基础树脂组合物]

本发明使用的基础树脂组合物包含，以树脂为基准，95~5 wt%，尤其是75~10 wt%(A) 乙烯/醋酸乙烯共聚物、5~95 wt%，尤其是25~90 wt%(B) 烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物以及0~49 wt%，尤其是0~40 wt%(C) 不同于上述共聚物的热塑性树脂。

当乙烯/醋酸乙烯共聚物的混合比例小于上述范围时，掺混无机化合物后树脂组合物的耐磨将逊于混合比例落在上述范围内时的。当烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物(B)的混合比例小于上述范围时，进而，阻燃性能和成壳性能也往往比混合比例落在上述范围内时低。因此，二者中任何一种情况都是不可取的。

当热塑性树脂(C)的混合比例超过上述范围时，利用共聚物(A)与(B)的组合所获得的上述优点将趋于被抵消，这是不可取的。

本发明优选的树脂组合物包含：

- (1) A 重量份乙烯/醋酸乙烯共聚物，包含 a mol% 醋酸乙烯，
- 15 (2) B 重量份乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物，包含 b mol% 不饱和羧酸烷基酯和 c mol% 其他极性单体(这里，c 可以是 0)，以及
- (3) C 重量份乙烯/醋酸乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物，包含 d mol% 醋酸乙烯、e mol% 不饱和羧酸烷基酯以及 f mol% 其他极性单体(这里，f 可以是 0)；

20 以及任选还可以包含：

- (4) D 重量份乙烯/极性单体共聚物，包含 g mol% 其他极性单体以及 h mol% 醋酸乙烯(这里，h 可以是 0)，和/或

以及任何还可以包含：

- (5) E 重量份含芳基共聚物，包含 i mol% 含芳基单体，
- 25 以下公式规定的数值(X-值)：

$$X = (bB + eC) / (bB + eC + aA + dC + hD)$$

应介于 0.01~0.99，优选 0.05~0.95，更优选 0.1~0.7。

在公式 X 中，分母是整个树脂中不饱和羧酸烷基酯与整个树脂中醋酸乙烯的总量(wt%)，而分子则代表整个树脂中不饱和羧酸烷基酯的数量(wt%)。

30 就是说，当该数值过小时，阻燃性能将变差，燃烧时也得不到良好成壳性能。另一方面，当该数值过大时，树脂强度将下降，阻燃性

能也变差。当该数值落在上述范围内时，可获得优异阻燃性能、成壳性能、树脂强度以及耐磨性的组合。

还优选，所制备的组合物对应的由下式规定的 Y-值

$$Y=(cB+fC+gD+iE)/100$$

5 不大于 49，特别是不大于 25。

式 Y 用来规定整个树脂中其他极性单体和芳族单体的总量 (wt%)。就是说，除醋酸乙烯和不饱和羧酸烷基酯以外的极性单体组分起到进一步改善成壳性能和挠性的作用，并允许减少不饱和羧酸烷基酯的用量。然而，当使用过多时，极性单体组分将损害韧性和可模
10 塑性。因此，较好的是，极性单体组分的用量不超过上面规定的上限。

为尽可能充分利用乙烯/醋酸乙烯共聚物的优异性能，自然应当组合地使用 (A) 乙烯/醋酸乙烯共聚物和 (B) 烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物。这里，希望的是这些共聚物的用量能满足： $b>a$ ，优选 $b>a+1$ ，更优选， $b>a+2$ 。

15 当 A+B 是 100 重量份时，希望以这样的量共混这些共聚物以使：A 占 60~95 重量份；B 占 40~5 重量份。

本发明另一种优选树脂组合物包含：

(1) B 重量份烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物，包含 b mol% 不饱和羧酸烷基酯和 c mol% 其他极性单体，以及

20 (2) A 重量份乙烯/醋酸乙烯共聚物，包含 a mol% 醋酸乙烯和 c' mol% 其他极性单体，

该树脂组合物满足下式，

$$(A)/(B)=5/95 \sim 95/5,$$

下式规定的 P-值，

25
$$P=bB/(bB+aA)$$

介于 0.01~0.99，优选 0.05~0.95，而且下式规定的 Q-值，

$$Q=(cB+c'A)/100$$

介于 0.01~49，优选 0.1~25 的范围。

这里，c 或 c' 可以是 0，正如上面所指出的。

30 P-值的含义与 X-值相同；Q-值的含义与 Y-值相同。当这些值过小时，阻燃性能将变差，燃烧时也不能获得良好成壳性能。另一方面，当这些值过大时，树脂强度将下降且阻燃性能变差。因此较好的是，

这两个值均落在上述范围内。

[阻燃无机化合物]

5 作为与树脂组合使用的阻燃无机化合物，可举出赋予树脂阻燃性能的无机化合物例子例如是，氢氧化物型或氧化物型无机阻燃剂、硼酸盐型阻燃剂、锡酸盐型阻燃剂以及铋型阻燃剂，它们可单独使用或者以2或更多种的组合形式使用。

作为氢氧化物型或氧化物型阻燃剂，可举出的例子包括氢氧化铝、氢氧化镁、碱式碳酸镁和水滑石型复合金属氢氧化物或其干燥的或煅烧的产物。

10 作为硼酸盐型阻燃剂，可使用硼酸锌和偏硼酸钡。

作为锡酸盐型阻燃剂，可使用锡酸锌、碱式锡酸锌。

作为铋型阻燃剂，可使用三氧化铋、五氧化铋和铋酸钠。

作为阻燃无机化合物，可采用氢氧化物型阻燃剂，尤其是氧化镁，来达到本发明的目的。

15 从阻燃无机化合物的掺混以及由阻燃树脂组合物制取的模塑制品外观等角度考虑较好的是，无机化合物的平均颗粒直径介于约0.05~约20 μm ，尤其是约0.1~约5 μm 。进而，基于同样原因，较好使用表面经过脂肪酸、脂肪酸酰胺、脂肪酸盐、脂肪酸酯、脂族醇、硅烷偶合剂、钛偶合剂、硅油或磷酸酯处理的无机化合物。

20 在本发明中，上述无机阻燃剂，根据要求可与有机阻燃剂组合使用，例如与卤素型阻燃剂、红磷、多磷酸铵、磷酸酯型阻燃剂或卤代磷酸酯共用。

25 再有，阻燃无机化合物还可与有助于阻燃性能的填料组合使用，例如与二氧化硅、氧化铝、碳酸钙、滑石粉、粘土、沸石、炭黑或玻璃纤维组合使用。

炭黑和红磷并非必须的组分。当这些组分不包括在内时，于是该组合物可合适地着色。

[阻燃树脂组合物]

30 阻燃无机化合物按25~250重量份，优选50~200重量份，更优选70~150重量份的用量掺混到每100重量份聚合物组分总量当中，聚合物组分例如是(A)乙烯/醋酸乙烯共聚物、(B)乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物以及(C)其他热塑性树脂。

当阻燃无机化合物的掺混量过小时，难以提供足够程度的阻燃性能。另一方面，当掺混料过大时，将难以获得加工性良好的组合物。

5 本发明阻燃树脂组合物可与其他聚合物掺混，其掺混量以不妨碍本发明目的为准。进而，根据需要还可加入各种添加剂。添加剂的例子包括抗氧剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、阻燃助剂、颜料、染料、润滑剂、抗粘连剂、发泡剂、发泡助剂、交联剂、交联助剂等。

10 本发明阻燃树脂组合物可通过上述组分在本身已知的捏合机，例如班布里混炼机(密炼机)、加压捏合机、单螺杆挤塑机、双螺杆挤塑机或辊炼机中进行捏合而获得，然后根据需要进行切粒，继而，通过符合目的的模塑/加工手段，例如挤出模塑、注塑、压塑、中空模塑或发泡模塑等，模塑成阻燃模塑树脂制品。阻燃树脂模塑制品可用电子束辐照而进一步交联。

具体实施方式

实施例

15 下面，将通过实施例说明本发明，它们仅用于说明本发明优选实施方案，但从任何意义上均不构成对本发明的限制。

20 下面的描述是关于实例和对比例中使用的起始树脂、无机化合物、添加剂，以及所获聚合物组合物的性能试验方法。末尾带有符号W的单体组成均以重量为基准，末尾带有符号M的单体组成均以摩尔为基准。表1中组合物的掺混比例，以重量为基准。

1. 起始材料

(1) 乙烯/醋酸乙烯共聚物

代号	共聚物组成	MFR
EVA-1	乙烯/醋酸乙烯=81/19W	2.5
EVA-2	乙烯/醋酸乙烯=75/25W	2
EVA-3	乙烯/醋酸乙烯=88/12W	0.4
EVA-4	乙烯/醋酸乙烯=83/17W	0.8
EVA-5	乙烯/醋酸乙烯=81/19W	150
EVA-6	乙烯/醋酸乙烯=93.7/6.3M	0.8
EVA-7	乙烯/醋酸乙烯/一氧化碳 =78.8/9.3/11.9M	30
EVA-8	乙烯/醋酸乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯 =95/3/2M	3.0

EVA-9	乙烯/醋酸乙烯共聚物部分皂化产物的酸改性产物 (Demulan C1591, Takeda Yakuhin 公司制造)	8
EVA-10	乙烯/醋酸乙烯/乙烯醇=77/1.1/21.9M	15
EVA-11	乙烯/醋酸乙烯=86.2/13.8M	1.0

(2) 烯烃/不饱和羧酸酯共聚物

代号	共聚物组成	MFR
EEA-1	乙烯/丙烯酸乙酯=85/15W	0.5
EEA-2	乙烯/丙烯酸乙酯=91/9W	0.5
EEA-3	乙烯/丙烯酸乙酯=91/9W	5
EEA-4	乙烯/丙烯酸丁酯/一氧化碳 =80.3/7.8/11.9M	8
EEA-5	乙烯/丙烯酸甲酯=61.3/38.7M	2
EEA-6	乙烯/丙烯酸甲酯/马来酸单甲基酯 =64.5/34/1.5M	11
EEA-7	乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯 =90.3/8.3/1.4M	12
EEA-8	乙烯/丙烯酸乙酯/马来酐=85.4/14.3/0.3M	8
EEA-9	乙烯/丙烯酸乙酯=95.3/4.7M	0.5
EEA-10	丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯/丁二烯=85/19/5M	0.4
EEA-11	乙烯/丙烯酸异丁酯/甲基丙烯酸=80/10/10W	10
EEA-12	乙烯/丙烯酸乙酯以 1 wt%马来酐改性的产物 =66/34W	0.8

(3) 其他热塑性树脂

代号	共聚物组成	MFR
TP-1	乙烯/甲基丙烯酸(88/12W)共聚物	7
TP-2	乙烯/辛烯共聚物以 1 wt%马来酐改性产物	0.8
TP-3	由金属茂催化剂生长出的线型低密度聚乙烯, 密度=916 kg/m ³	1.5
TP-4	乙烯/乙烯醇(=68/32M)共聚物	1.3
TP-5	SEBS EB/苯乙烯(=82/18M)共聚物	1*

- TP-6 乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯(97/3M)共聚物 3.0
- TP-7 乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物 2.1
- *在 230℃测定
- (4)阻燃无机化合物
- 无机化合物 1: 氢氧化镁(合成产物), 平均粒度 0.8 μm
- 无机化合物 2: 氢氧化镁(合成产物), 平均粒度 2.2 μm
- 无机化合物 3: 氢氧化镁(天然产物), 平均粒度 3.5 μm
- 无机化合物 4: 氢氧化镁/氢氧化镍(合成产物), 平均粒度 0.7 μm
- (5)其他添加剂
- 抗氧化剂[商品名:Irganox 1010](汽巴嘉基特种化学品公司制造)
- 5 2. 聚合物组合物性能试验方法
- (1)氧指数:按照 JIS K7201
- 氧指数是作为阻燃性能的指标测定的。
- (2)成壳:以肉眼观察样品在测定氧指数时的燃烧状态, 然后根据以下标准评定。
- 10 ○:成壳或硬壳结实。
- △:成壳不良, 尽管不滴落。
- ×:熔融并下流(滴落)。
- (3)锥形磨耗:按照 JIS K7204
- 锥形磨耗是作为耐磨指标测定的。
- 15 (4)耐热:片材样品放在维持规定温度的烘箱中保持 48 h 后, 以肉眼观察外观变化并根据下列标准评定。
- :外观无改变(烘箱温度等于 100℃)。
- :外观无改变(烘箱温度等于 90℃)。
- ×:外观改变(烘箱温度等于 90℃)。
- 20 (5)熔体流动速率(MFR):根据 JIS K 6760
- 树脂温度:190℃; 载荷:2160 g
- (6)可模塑性:可模塑性是在 MFR 测定时以肉眼观察线料状态, 然后根据以下标准进行评定的。
- :线料皮层光滑。
- 25 △:线料皮层一定程度地粗糙。

× :线料皮层显著粗糙。

(7)脆化温度:按照 JIS K7216

脆化温度是作为低温性能指标测定的。

(8)UL94:

- 5 根据 UL94 规定的试验方法进行评估, 作为阻燃性能指标。
样品厚度(1 mm)。

$$(9) X\text{-值} = (bB + eC) / (bB + eC + aA + dC + hD)$$

$$Y\text{-值} = (cB + fC + gD + iE) / 100$$

A: 乙烯/醋酸乙烯共聚物的含量(重量份)。

10 a: 该共聚物中醋酸乙烯的含量(mol%)。

B: 乙烯/不饱和羧酸烷基酯共聚物的含量(重量份)。

b: 上述共聚物中不饱和羧酸烷基酯的含量(mol%)。

c: 上述共聚物中极性单体的含量(mol%)。

D: 乙烯/极性单体共聚物的含量(重量份)。

15 g: 上述共聚物中极性单体的含量(mol%)。

h: 上述共聚物中醋酸乙烯的含量(mol%)。

E: 含芳基共聚物的含量(重量份)。

i: 上述共聚物中含芳基单体的含量(mol%)。

$$(10) P\text{-值} = bB / (bB + aA)$$

$$20 \quad Q\text{-值} = (cB + c'A) / 100$$

B: 烯烃/不饱和羧酸烷基酯共聚物的含量(重量份)。

b: 上述共聚物中不饱和羧酸烷基酯的含量(mol%)。

c: 上述共聚物中其他极性单体的含量(mol%)。

A: 乙烯/醋酸乙烯共聚物的含量(重量份)。

25 a: 上述共聚物中醋酸乙烯的含量(mol%)。

c': 上述共聚物中其他极性单体的含量(mol%)。

[实例 1 和 2]

起始物料(EVA-1 和 EEA-1 在实例 1 中; EVA-4 和 EEA-1 在实例 2 中), 在小型增压捏合机中以表 1 所示掺混比例彼此掺混, 加热并捏
30 合, 投入到 6 英寸辊炼机中并进行辊筒捏合从而制成聚合物组合物。

组合物经过检验加工性(MFR 和测定 MFR 期间线料外观)之后, 压塑为厚度 1~3 mm 片材, 以便进行氧指数和成壳性能测定从而评估其

阻燃性能。组合物又接受锥形磨耗测定以评估其耐磨。结果载于表 1 中。

5 从表 1 的结果清楚地看出，上述实例中获得的本发明聚合物组合物显示出高氧指数和刚挺的硬壳，这与传统阻燃树脂组合物形成鲜明对照，尽管加入了等量的阻燃剂。本发明聚合物组合物还显示出优异耐磨和可模塑性。

表1

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	对比例 1	对比例 2
EVA-1	40		36	36	36		100	
EVA-2						25		
EVA-3						10		
EVA-4		60						
EEA-1	60	40	54	54	54	40		100
TP-1				10				
EEA-11					10			
EVA-9			10					
TP-3						25		
无机 化合物 1	100	100	100	100	100	100	100	100
Irganox 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氧指数	27.5	29.5	30	29	29	27	23	25
成壳性	○	○	○	○	○	○	×	△
锥形耐磨性 (mg/1000 次)	130	90	130	120	140	120	>200	>200
耐热性	○	○	○	○	○	◎	×	○
MFR (g/10 min)	0.5	0.3	0.5	0.2	0.2	0.6	1.2	0.2
可模塑性	○	○	○	○	○	○	○	○

[实例 3~5]

在实例 1 中, 进一步混入具有酸基团的共聚物 (EVA-9, 混入实例 3 中; TP-1 在实例 4 中; EEA-12 在实例 5 中), 然后按照与实例 1 相同的方式制备并评估样品。

- 5 从表 1 的结果可以看出, 掺混了具有酸基团的共聚物后, 组合物显示出在阻燃性能上的进一步改善。

[实例 6]

样品按实例 1 那样制备, 但用 EVA-2 和 EVA-3 代替实例 1 中的 EVA-1, 并进一步混入热塑性聚合物 TP-3。

- 10 结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 掺混了热塑性聚合物的组合物不但表现出优异阻燃性能和耐磨性, 而且表现出优异耐热性。还可以看出, 通过采用 EVA 和 EEA 的组合, 以及采用 2 或更多种具有不同 VA 或 EA 含量的共聚物, 均可提高效率。

- 15 [实例 7~15]

阻燃树脂组合物按照与实例 1 相同的方式制备并测定其性能, 但共聚物 (A) 和 (B) 的种类和组合变为如表 2 所示。

结果载于表 2 中。

- 20 表 2 的结果显示, 树脂组合物有利地形成硬壳并表现出优异阻燃性, 尽管该组合物富含 EVA (实例 7~9); 树脂组合物成壳并表现出非常好的阻燃性能, 尽管 EA 含量低 (实例 10); 树脂组合物成壳并表现出非常好的阻燃性能, 尽管 MFR 高 (实例 11); 树脂组合物形成片材并表现出高阻燃性能, 尽管阻燃剂掺混量很少 (实例 12 和 13); 用酸改性产物代替一部分 EVA 或 EEA, 在成壳性、赋予阻燃性能以及可模
25 塑性等方面很有效 (实例 15)。

表2

	实例7	实例8	实例9	实例10	实例11	实例12	实例13	实例14	实例15	对比例3	对比例4
EVA-2	70	90	95	60	60	60	60	40	90		90
EVA-4										90	
EVA-5											
EEA-1	30	10	5		40	40	40	60		10	
EEA-2											
EEA-3					40						
EEA-11									10		
TP-2											10
无机化合物 1	100	100	100	100	100	50	75	100	100	100	100
Irganox 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氧指数	27	26.5	27	29.5	29	26	27	28	29	26	28
成壳性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
锥形耐磨性 (mg/1000 次)	87	92	90	98	120	56	84	99	78	110	96
耐热性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
MFR (g/10 min)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.6	0.4	0.4	0.3	44	0.2
可模塑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[对比例 1~4]

起始物料按表 1 和 2 所载掺混比例、与实例 1 相同方式进行掺混，以制备传统阻燃树脂组合物，并测定其性能。

结果载于表 1 和 2 中。

- 5 表 1 的结果说明，当使用乙烯/醋酸乙烯共聚物或者乙烯/不饱和羧酸酯共聚物时(对比例 1 和 2)，与实例 1~6 相比，氧指数低且耐磨不足。

对比例 1 的树脂组合物未能成壳，并出现严重滴落现象。

- 10 表 2 的结果显示，对比例 3 的 EVA，其 MFR 超出本发明规定范围，因此只能轻微地成壳，并且耐热方面存在问题。

对比例 4 的树脂组合物不能成壳，尽管 EVA 或 EEA 与酸改性产物进行了掺混，但后者不是基础树脂。

[实例 16~20]

- 15 90 重量份乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA-6)和 10 重量份乙烯/不饱和羧酸酯共聚物(EEA-4，在实例 16 中；EEA5，实例 17 中；EEA-6，实例 18 中；EEA-7，实例 19；EEA-8，实例 20)，如表 3 所载，与 100 重量份氢氧化镁和 0.2 重量份抗氧化剂(商品名:Irganox 1010，汽巴嘉基特种化学品公司制造)进行掺混。然后，混合物在小型增压捏合机中加热并捏合，投入到 6 英寸辊炼机中并辊筒捏合，从而制成树脂组合物。辊筒捏合之后，制备成掺混料片材，进一步压塑成厚度 1~
20 3 mm 的片材，以便进行抗张性能、阻燃性能(氧指数、成壳性)以及可模塑性的评估。结果载于表 3 中。

表 3

	实例										对比例							
	16	17	18	19	20	21	22	23	5	6	7	8						
EVA-6	90	90	90	90	90	40	40	40	100	90								
EEA-4	10											100						
EVA-7										10								
EEA-5	10																	
EEA-6		10																
EEA-7				10														
EEA-8					10													
EEA-9						40	40	40			100							
EVA-10						20												
TP-4						20	20											
TP-5							20											
无机 化合物 1																		
Irganox 1010	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100						
X-值	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2						
Y-值	0.13	0.41	0.37	0.13	0.2	0.43	0.43	0.43	0	0	1	1						
氧指数	1.2	0	0.2	0.1	0.03	4.4	11.5	3.6	0	1.2	0	12						
成壳性	32.5	30	28	30.5	29	29	27.5	26.5	23.5	24	25	27.5						
断裂强度 (Mpa)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	○						
伸长率 (%)	11.2	11	7.3	7.2	12.1	8.4	8.8	13.5	13.7	10.9	10.5	3.1						
MFR (g/10 min)	620	640	490	490	570	430	200	670	700	600	630	680						
可模塑性	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	1.7						
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○						

[实例 21~23]

片材按实例 16 那样的方式制备并试验,但实例 16~20 中使用的共聚物组合物改变为如表 3 中所示。结果载于表 3 中。

5 从表 3 的结果清楚地看出,实例中获得的本发明树脂组合物表现出高阻燃性能和成壳性能,同时维持着可模塑性、韧性和延展性之间良好平衡,这乃是传统聚烯烃树脂无法达到的。

[对比例 5]

10 样品按实例 16 那样的方式制备并做性能评估,但采用乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA-6)作为唯一的树脂组分。如表 3 所示,该样品表现出低阻燃性能和非常差的成壳性能。

[对比例 6]

样品按实例 16 那样的方式制备并做性能评估,但采用 EVA-7 代替 EEA-4。如表 3 所示,成壳很差,阻燃性低,尽管加入了例如不饱和羧酸烷基酯的不带官能团的 EVA-7,作为共聚物。

15 [对比例 7]

样品按实例 16 那样的方式制备并做性能评估,但采用乙烯/丙烯酸乙酯共聚物 EEA-13 作为唯一的树脂组分。当仅采用,如表 3 所示,乙烯/丙烯酸乙酯共聚物时,样品虽然成壳但仍表现出低阻燃性。

[对比例 8]

20 样品按实例 16 那样的方式制备并做性能评估,但采用共聚物 EEA-4 作为唯一的树脂组分。当,如表 3 所示,仅采用 EEA-4 时,样品表现出良好成壳和阻燃性。但是,其阻燃性大大低于同时还采用 EVA 的实例 16。另外,树脂强度也非常低,因此不具有实用性。

[实例 24~28]

25 100 重量份如表 4 所示共混物的起始树脂与 100 重量份氢氧化镁(实例 25 中仅用 50 重量份)和 0.2 重量份抗氧剂(商品名:Irganox 1010,汽巴嘉基特种化学品公司制造)进行掺混。然后,混合物在小型增压捏合机中加热并捏合,投入到 6 英寸辊炼机中并辊筒捏合,从而制成树脂组合物。辊筒捏合之后,制备成掺混料片材,进一步压塑
30 成厚度 1~3 mm 的片材,以便进行抗张性能、阻燃性能(氧指数、成壳性)以及可模塑性的评估。结果载于表 4 中。

表4

	实例					对比例				
	24	25	26	27	28	9	10	11	12	
EEA-9	90	60	90			100				
EEA-5				90						
EEA-10					10				100	
EEA-4										
EVA-7	10	40		10						
EVA-8			10							
EVA-6					90		100	90		
TP-6								10		
无机 化合物 1	100	50	100	100	100	100	1000	100	100	
Irganox 1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
P-值	0.82	0.43	0.93	0.97	0.15	1	0	0	1	
Q-值	1.2	4.8	0.2	1.2	8.5	0	0	0.3	12	
氧指数	27	24.5	28.5	29	32	25.5	23.5	25.5	27.5	
成壳性	○	○	○	○	○	△	×	×	○	
断裂强度 (Mpa)	10.1	8.9	9.4	*	11.9	10.5	13.5	11.4	3.1	
伸长率 (%)	620	600	430	1500 或 更高	600	630	670	530	680	
MFR (g/10 min)	0.3	0.6	0.2	1.6	0.4	0.2	0.4	0.3	1.7	
可模塑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

从表 4 的结果清楚地看出, 实例中获得的本发明阻燃树脂组合物显示出优良阻燃性能(氧指数、成壳性能)、机械性能(强度、伸长率)以及可模塑性(MFR、线料外观), 这是传统聚烯烃树脂无法达到的。

[对比例 9]

- 5 样品按实例 28 那样的方式制备并做性能评估, 但采用乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA-9)作为唯一的树脂组分。如表 3 所示, 样品表现出低氧指数。

[对比例 10]

- 10 样品按实例 24 那样的方式制备并做性能评估, 但采用 EVA-6 作为唯一的树脂组分。如表 3 所示, 没有获得足够程度的阻燃性能(氧指数、成壳性)。

[对比例 11]

- 15 样品按实例 28 那样的方式制备并做性能评估, 但采用不含不饱和和羧酸烷基酯的共聚物 TP-6 代替 EEA-10, 以便与实例 28 进行比较。如表 4 所示, 具有 TP-6 的掺混物不能提供像实例 5 那样的阻燃性能(氧指数、成壳性)方面的优异结果。

[对比例 12]

- 20 样品按实例 24 那样的方式制备并做性能评估, 但采用 EVA-4 作为唯一的树脂组分。如表 4 所示, 虽获得较高阻燃性但树脂强度非常低, 因此不具有实用性。

[实例 29]

- 25 与实例 16 相同的共聚物, 进一步与热塑性树脂 TP-7 掺混, 并进行评估。掺混组成及评估结果载于表 5 中。获得一种高度阻燃聚合物组合物, 表现出优异耐热性、防冻性、加工性和机械强度。其 X-值等于 0.13; Y-值等于 1.0。

图 5

	<u>实例 29</u>
EVA-6	69
EEA-4	8
TP-7	23
无机化合物 1	100
Irganox 1010	0.2

氧指数	29
成壳性	○
耐热性	○
断裂强度(MPa)	13.5
伸长率(%)	560
MFR(g/10 min)	0.6
可模塑性	○
脆化温度(℃)	-50

[实例 30 和对比例 13]

表 6 所示阻燃组合物按与实例 16 相同的方式制备并进行评估。评估结果载于表 6 中。

实例 30 与对比例 13 的比较表明，超阻燃组合物无法在单使用 EVA 的情况下获得，即便大量掺混阻燃无机化合物。实例 30 中，X-值等于 0.12；Y-值等于 2.4。

表 6

	<u>实例 30</u>	<u>对比例 13</u>
EVA-11	80	100
EEA-4	20	
无机化合物 2	200	200
Irganox 1010	0.2	0.2
氧指数	> 40	> 40
成壳性	○	○
UL94 (1 mm)	对应于 V-0	V-2 以外
MFR (g/10 min)	0.2	0.1
可模塑性	○	○

[实例 31]

10 按照与实例 16 相同的方式操作，但实例 16 中使用的一部分阻燃无机化合物用多磷酸铵代替。掺混组成及评估结果载于表 7 中。获得一种阻燃性能类似于实例 16 的组合物。该组合物为白色，并容易着色。

15

表 7

	实例 31
EVA-6	90
EEA-4	10
无机化合物 1	95
多磷酸铵	5
Irganox 1010	0.2
氧指数	35
成壳性	○
断裂强度 (Mpa)	13.5
伸长率 (%)	560
MFR (g/10 min.)	0.1
可模塑性	○

[实例 32]

按照与实例 2 相同的方式操作, 但采用价格低廉的市售合成氢氧化镁, 颗粒直径相当于实例 2 中使用的氢氧化镁的 2 倍以上。掺混组成及评估结果载于表 8 中。

获得一种具有优良阻燃性、机械强度和可模塑性的组合物, 尽管所用氢氧化镁的颗粒直径较大。价格低廉市售氢氧化镁的采用提供了一种制取低成本阻燃树脂组合物的可能。

10 [实例 33]

操作和评估按照与实例 32 相同的方式进行, 采用一种价格低廉市售天然氢氧化镁作为阻燃无机化合物。掺混组成和评估结果载于表 8 中。

一种具有优良阻燃性、机械强度和可模塑性的阻燃树脂组合物, 以非常低的成本制备成功, 即便采用成本与氢氧化铝不相上下的市售天然氢氧化镁。

[实例 34]

操作和评估按照与实例 33 相同的方式进行, 采用一种含氢氧化镁和氢氧化镍的阻燃无机化合物。掺混组成和评估结果载于表 8 中。

20 一种具有优良阻燃性、机械强度和可模塑性的阻燃树脂组合物, 以非常低的成本制备成功, 即便采用诸如氢氧化镍之类的阻燃无机化

合物。

表 8

	实例 32	实例 33	实例 34
EVA-4	60	60	60
EEA-1	40	40	40
无机化合物 2	100		
无机化合物 3		100	
无机化合物 4			100
Irganox 1010	0.2	0.2	0.2
氧指数	27	25	27
成壳性	○	○	○
断裂强度 (MP)	12.6	11.5	14.6
伸长率 (%)	560	550	660
MFR (g/10 min)	0.3	0.3	0.3
可模塑性	○	○	○

工业应用

- 5 本发明提供一种烯烃型阻燃树脂组合物，它表现出优异耐磨性和加工性，同时保持基础聚合物固有的机械强度，尽管其中掺混了无机化合物，另外还在燃烧时表现出成壳性能。

另外，低廉市售无机化合物的采用提供了低成本制备阻燃树脂组合物的可能。

- 10 本发明提供的烯烃型阻燃树脂组合物表现出优异电性能，可有利地用于诸如电线部件之类的领域。再有，该阻燃树脂组合物还可通过上述各种模塑方法模塑为各种各样要求具有阻燃性能的制品。

- 15 这些模塑制品可用于土木工程，例如人造草坪、毡垫、防水片材、隧道片材、屋面材料；管材领域，例如软管等；家用电器领域，例如包装、减震片材等；汽车领域，例如地毯背衬、车门防水片材、挡泥板、模具等；建材领域，例如壁纸、家具、地面、发泡片材等；电缆领域，例如通讯电缆、动力电缆、设备内部接线、插头、收缩管等。