



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101772542 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200880102155. 9

代理人 钟晶

(22) 申请日 2008. 07. 31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 23/08 (2006. 01)

60/954, 513 2007. 08. 07 US

审查员 赵同音

60/954, 516 2007. 08. 07 US

60/981, 005 2007. 10. 18 US

60/982, 028 2007. 10. 23 US

61/056, 303 2008. 05. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/071687 2008. 07. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02009/020822 EN 2009. 02. 12

(73) 专利权人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

(72) 发明人 维贾伊·M·科蒂安

戈文达拉朱卢·库马尔

蒂莫西·约翰·圣罗曼

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

阻燃制剂

(57) 摘要

本发明涉及粒状阻燃剂和阻燃剂组合物在形成阻燃制剂中的用途、所得到的阻燃制剂以及由这种阻燃制剂制造的模制品和 / 或挤压制品。

1. 粒或组合物在阻燃的可燃材料中的用途,所述粒或组合物包括按所述粒或组合物的总重量计大于80wt. %的至少一种阻燃剂和至少一种 α -烯烃共聚体,其中所述 α -烯烃共聚体由下述性能中的两种或更多种性能来表征:

- a) 密度,其范围在 0.85 到 0.91;
- b) 分子量分布 M_w/M_n ,其小于 3.5;
- c) 加工指数 (“PI”),其范围在 0.01 千泊到 50 千泊;
- d) 熔体指数,其范围在 0.01 克/10 分钟 (g/10 分钟) 到 1000g/10 分钟;
- e) I_{10}/I_2 比,其高达 50;以及
- f) CDBI,其大于 50%。

2. 根据权利要求 1 所述的用途,其中所述 α -烯烃共聚体是乙烯/ α -烯烃共聚体,且所述 α -烯烃选自 C_3 - C_{20} α -烯烃和/或 C_4 - C_{18} 二烯烃。

3. 一种阻燃制剂,其包括:

- a) 至少一种可燃材料;
- b) 至少一种阻燃剂;
- c) 至少一种 α -烯烃共聚体;以及

d) 任选地,至少一种另外的组分,其选自阻燃增效剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、颜料、冲击改性剂、填料、酸清除剂以及发泡剂,

其中

i) 由所述阻燃制剂制成的测试棒具有等于或大于由包含 a) 和 b) 的阻燃制剂制成的测试棒的阻燃性的阻燃等级,所述阻燃等级由 UL-94 确定;

或

ii) 由所述阻燃制剂制成的测试棒具有等于或大于由包含 a)、b) 和 c) 且不会先由 b) 和 c) 形成粒或组合物的阻燃制剂制成的测试棒的阻燃性的阻燃等级,所述阻燃等级由 UL-94 确定;

或

iii) i) 与 ii) 的组合;且

其中所述 α -烯烃共聚体具有大于 50% 的 CDBI 和小于 3.5 的分子量分布 M_w/M_n 。

4. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂,其中所述至少一种阻燃剂是卤化阻燃剂。

5. 根据权利要求 4 所述的阻燃制剂,其中所述卤化阻燃剂包含作为其卤素成分的溴、氯或其混合物。

6. 根据权利要求 4 所述的阻燃制剂,其中所述卤化阻燃剂是卤化二苯基烷烃。

7. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂,其中所述 α -烯烃共聚体是乙烯/ α -烯烃共聚体,且所述 α -烯烃选自 C_3 - C_{20} α -烯烃和/或 C_4 - C_{18} 二烯烃。

8. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂,其中所述 α -烯烃共聚体由以下来表征:

- a) 密度,其范围在 0.85 到 0.91;
- b) 分子量分布 M_w/M_n ,其小于 3.5;
- c) 加工指数 (“PI”),其范围在 0.01 千泊到 50 千泊;
- d) 熔体指数,其范围在 0.01 克/10 分钟 (g/10 分钟) 到 1000g/10 分钟;
- e) I_{10}/I_2 比,其高达 50;以及

f) CDBI, 其大于 50%。

9. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂, 其中所述可燃树脂是苯乙烯树脂、热塑性树脂、聚烯烃树脂或其组合。

10. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂, 其中所述阻燃制剂还包括 d)。

11. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂, 其中所述阻燃剂以基于所述阻燃制剂的总重量计高达 30wt. % 的量存在。

12. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂, 其中 b) 和 c) 形成粒或组合物并将所述粒或组合物与 a) 共混, 且 a) 为可燃树脂, 其中先由 b) 和 c) 形成的所述粒或组合物包含 i) 基于所述粒或组合物的总重量至少 80wt. % 的阻燃剂; ii) 基于所述粒或组合物的总重量大于 85wt. % 的所述阻燃剂; iii) 基于所述粒或组合物的总重量在 86wt. % 到 92wt. % 范围内的所述阻燃剂; 或 iv) 基于所述粒或组合物的总重量在 86wt. % 到 88wt. % 范围内的所述阻燃剂。

13. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂, 其中所述阻燃制剂进一步由以下来表征:

iv) 由所述阻燃制剂制成的测试棒具有等于或大于由包含 a) 和 b) 的阻燃制剂制成的测试棒的艾佐德冲击强度的艾佐德冲击强度, 所述艾佐德冲击强度是根据测试方法 ASTM D256 或 ISO 确定的;

或

v) 由所述阻燃制剂制成的测试棒具有等于或大于由包含 a)、b) 和 c) 且不会先由 b) 和 c) 形成粒或组合物的阻燃制剂制成的测试棒的艾佐德冲击强度的艾佐德冲击强度, 所述艾佐德冲击强度是根据测试方法 ASTM D256 或 ISO 确定的;

或

vi) iv) 与 v) 的组合。

14. 根据权利要求 3 所述的阻燃制剂, 其中所述可燃树脂是热塑性树脂或苯乙烯树脂, 且其中:

vii) 由所述阻燃制剂制成的测试棒具有等于或大于由包含 a) 和 b) 的阻燃制剂制成的测试棒的艾佐德冲击强度的艾佐德冲击强度, 所述艾佐德冲击强度是根据测试方法 ASTM D256 或 ISO 180 确定的; 所述阻燃制剂的熔体流动速率等于或大于包含 a) 和 b) 的阻燃制剂的熔体流动速率, 所述熔体流动速率是通过 ASTM D1238 或 ISO 1133 确定的; 且所述阻燃制剂的断裂伸长率等于或大于包含 a) 和 b) 的阻燃制剂的熔体流动速率, 所述断裂伸长率是通过 ASTM D638 或 ISO 527 确定的;

或

viii) 由所述阻燃制剂制成的测试棒具有等于或大于由包含 a)、b) 和 c) 且不会先由 b) 和 c) 形成粒或组合物的阻燃制剂制成的测试棒的艾佐德冲击强度的艾佐德冲击强度, 所述艾佐德冲击强度是根据测试方法 ASTM D256 或 ISO 180 确定的; 所述阻燃制剂的熔体流动速率等于或大于包含 a)、b) 和 c) 且不会先由 b) 和 c) 形成粒或组合物的阻燃制剂的熔体流动速率, 所述熔体流动速率是通过 ASTM D1238 或 ISO 1133 确定的; 且所述阻燃制剂的断裂伸长率等于或大于包含 a)、b) 和 c) 且不会先由 b) 和 c) 形成粒或组合物的阻燃制剂的熔体流动速率, 所述断裂伸长率是通过 ASTM D638 或 ISO 527 确定的;

或

ix)vii) 与 viii) 的组合。

15. 一种模制品或挤压制品,其由根据权利要求 3 所述的组合物制成。

16. 根据权利要求 13 所述的阻燃制剂,其中 b) 和 c) 形成粒或组合物并将所述粒或组合物与 a) 共混,且 a) 为可燃树脂,其中先由 b) 和 c) 形成的所述粒或组合物包含 i) 基于所述粒或组合物的总重量至少 80wt. % 的阻燃剂;ii) 基于所述粒或组合物的总重量大于 85wt. % 的所述阻燃剂;iii) 基于所述粒或组合物的总重量在 86wt. % 到 92wt. % 范围内的所述阻燃剂;或 iv) 基于所述粒或组合物的总重量在 86wt. % 到 88wt. % 范围内的所述阻燃剂。

17. 根据权利要求 14 所述的阻燃制剂,其中 b) 和 c) 形成粒或组合物并将所述粒或组合物与 a) 共混,且 a) 为可燃树脂,其中先由 b) 和 c) 形成的所述粒或组合物包含 i) 基于所述粒或组合物的总重量至少 80wt. % 的阻燃剂;ii) 基于所述粒或组合物的总重量大于 85wt. % 的所述阻燃剂;iii) 基于所述粒或组合物的总重量在 86wt. % 到 92wt. % 范围内的所述阻燃剂;或 iv) 基于所述粒或组合物的总重量在 86wt. % 到 88wt. % 范围内的所述阻燃剂。

阻燃制剂

[0001] 发明概述

[0002] 本发明涉及粒状阻燃剂和阻燃剂组合物在形成阻燃制剂中的用途、所得到的阻燃制剂和由这种阻燃制剂制造的模制品和 / 或挤压制品。

[0003] 发明背景

[0004] 目前,阻燃剂广泛地用于为多种合成树脂提供阻燃性。在运输和处理操作的过程中,这些阻燃剂能够产生不期望的气载尘埃。因而,本领域目前需要具有减少的生尘问题的阻燃剂制品,同时其可用于多种合成树脂中而不会对最终用户带来加工问题。

[0005] 而且,与大多数制品一样,期望在阻燃制剂中采用较少的阻燃剂并获得与包括常规量的阻燃剂的阻燃制剂类似的阻燃性和机械性能。

[0006] 发明

[0007] 本发明的发明人意想不到地发现,通过使用本文描述的组合物和粒 (pellet),使用者能够以等同加载量的阻燃剂获得类似的或更优的阻燃性和机械性能。例如,本发明的发明人意想不到地发现,在阻燃制剂中以等同的加载量,可以使用本文描述的粒或组合物或者常规量的相同的阻燃剂获得相同的或类似水平的阻燃性。换句话说,如果要制造包含按阻燃制剂的总重量计约 15wt. % 的阻燃剂或包含按阻燃制剂的总重量计约 15wt. % 的本文描述的粒或组合物的阻燃制剂的话,那么由本文描述的粒 / 组合物制造的阻燃制剂将会获得相同的或更优的阻燃性。然而,由粒 / 组合物制造的阻燃制剂将会具有较低水平的阻燃剂,即,对包含按粒或组合物的总重量计约 87wt. % 的阻燃剂的粒或组合物来说,按阻燃制剂的总重量计 15wt. % 的加载量水平将会等同于按阻燃制剂的总重量计约 13.1wt. % 的阻燃剂加载量水平 (87% 的 15%)。而且,以这些较低的加载量水平可以获得类似的或等同水平的阻燃性,如 V-0、V-2 等,同时提供了等同或更优的机械性能,诸如冲击强度或断裂伸长率。因而,能够以较低加载量的阻燃剂获得等同或更优的阻燃性能和机械性能,同时该阻燃制剂比使用常规加载量的阻燃剂的阻燃制剂包括更多的可燃性物质。

[0008] 粒和组合物

[0009] 本发明的粒和组合物包括阻燃剂和 α -烯烃共聚物。本文使用的 α -烯烃共聚物是线性或基本上线性的 α -烯烃共聚体 (alpha-olefin interpolymer)。本文使用的术语“共聚体”表示共聚物或三元聚物,或类似物。也就是说,用优选乙烯的 α -烯烃单体聚合至少一种 α -烯烃共聚单体以生成共聚体。有用地与优选乙烯的 α -烯烃单体共聚的其他不饱和单体包括,如烯键式不饱和单体,共轭二烯 (如,戊间二烯) 或非共轭二烯 (如,亚乙基降冰片二烯)、聚烯烃等。优选的共聚单体包括 C_3 - C_{20} α -烯烃,尤其是丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。其他优选的共聚单体 (与乙烯) 包括苯乙烯、卤素或烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯环丁烯、1,4-己二烯和环烯 (如,环戊烯、环己烯和环辛烯)。因而,优选用于实施本发明的线性和基本上线性的 α -烯烃共聚体是乙烯与至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃和 / 或 C_4 - C_{18} 二烯烃的 α -烯烃共聚物,优选 C_5 - C_{20} α -烯烃共聚物,最优选 C_7 - C_{20} α -烯烃。特别优选乙烯与 1-辛烯的共聚物。

[0010] 正如本文使用的,短语“线性 α -烯烃共聚体”意指不具有长链支化的烯烃聚合

物。也就是说,线性 α -烯烃共聚体不存在长链支化,如使用均匀支化,即被均匀支化的分布聚合工艺制造的线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物,该工艺参见,如美国专利第 US3,645,992 号,该专利在此以引用方式并入,以及是共聚单体在给定的共聚体分子内随机分布且其中基本上所有的共聚体分子在其内具有相同的单体/共聚单体比的那些 α -烯烃共聚体。因而,短语“线性 α -烯烃共聚体”并不指代本领域的技术人员已知的具有许多长支链的高压支链聚乙烯。

[0011] 应该注意,当短语“基本上线性的”在本文中“ α -烯烃共聚体”一起使用时,其意指聚合物主链具有长链支化且其被约 0.01 长支链/1000 碳到约 3 长支链/1000 碳、更优选约 0.01 长支链/1000 碳到约 1 长支链/1000 碳、且特别是约 0.05 长支链/1000 碳到约 1 长支链/1000 碳取代。

[0012] 正如本文使用的,“长链支化”意指至少 6 个碳的链长,超过 6 个碳的链就不能使用 ^{13}C 核磁共振光谱分析进行区分。长支链可以像与聚合物主链的长度大约相同的长度那样长。然而,长支链比短支链长是因为引入了共聚单体。例如,乙烯/1-辛烯长链支化的共聚物将具有 6 个碳的短支链长度和至少 7 个碳的长支链长度。乙烯均聚物和某些共聚物的长链支化可以通过使用 ^{13}C 核磁共振光谱分析来确定且使用 Randall 方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 第 285-297 页) 来量化,该文献的公开内容在此以引用方式并入。

[0013] 使用在本发明中的线性和基本上线性的 α -烯烃共聚体也可以被描述为均匀的,均匀度通常由短支链分布指数 (“SCBDI”) 或组成分布支化指数 (“CDBI”) 描述,且被界定为具有总摩尔共聚单体含量的 50% 内的共聚单体含量的聚合物分子的重量百分比。聚合物的 CDBI 易于由从本领域已知的技术获得的数据来进行计算,诸如,如升温淋洗分级 (temperature rising elution fractionation) (“TREF”),如,在如 Wild 等人, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed. 第 20 卷,第 441 页 (1982) 中,美国专利第 5,008,204 号;第 5,246,783 号;第 5,322,728 号;第 4,798,081 号;和/或第 5,089,321 号中所描述的,它们都在此以引用方式并入。本发明中使用的线性和基本上线性的 α -烯烃共聚体的 SCBDI 或 CDBI 大于约 50%,优选大于约 60%,更优选大于约 70% 且尤其大于约 90%。均匀支化的线性或基本上线性的乙烯/ α -烯烃共聚体与均匀支化的聚乙烯的共混物 (“现场反应器”共混物或分离的聚合物共混物) 也是合适的,只要共混物满足本文定义的 CDBI 和分子量分布限值。

[0014] 使用在本发明中的均匀的 α -烯烃共聚体基本上缺乏可测量的“高密度”部分,该部分由 TREF 技术测量,即,均匀的 α -烯烃共聚体并不包含具有小于或等于 2 甲基/1000 碳的支化度的聚合物部分。均匀的乙烯/ α -烯烃共聚体也并不包含任何高度短链支化的部分,即,均匀的 α -烯烃共聚体并不包含具有等于或大于 30 甲基/1000 碳的支化度的聚合物部分。

[0015] 适于使用在本发明中的基本上线性的 α -烯烃共聚体是详细描述在美国专利第 5,272,236 号、第 5,278,272 号和第 6,472,042 号中的那些 α -烯烃共聚体,这些专利在此以引用方式并入。本发明中有用的基本上线性的 α -烯烃共聚体是其中共聚单体在给定的共聚体分子内随机分布且其中基本上所有的共聚体分子在其内具有相同的乙烯/共聚单体比的那些 α -烯烃共聚体。均匀支化的线性和基本上线性的 α -烯烃共聚体和 α -烯烃共聚体都具有单一熔融峰,这与均匀支化的线性乙烯聚合物不同,后者具有两个或更多

个熔融峰。

[0016] 适于使用在本发明中的线性或基本上线性的 α -烯烃共聚体的密度（根据 ASTM D-792 进行测量）通常是约 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 到约 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选约 $0.86\text{g}/\text{cm}^3$ 到约 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ ，更优选约 $0.865\text{g}/\text{cm}^3$ 到约 $0.89\text{g}/\text{cm}^3$ 以及尤其是约 $0.865\text{g}/\text{cm}^3$ 到约 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0017] 适于使用在本发明中的线性或基本上线性的 α -烯烃共聚体的分子量通常是使用根据 ASTM D-1238 的熔体指数测量来表示，其在 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 的条件下进行测量（以前称为“条件 (E)”且也称为 I_2 ）。熔体指数与聚合物的分子量成反比。因而，分子量越高，则熔体指数越低，尽管此关系不是线性的。本文中使用的线性或基本上线性的乙烯/ α -烯烃聚合物的熔体指数通常是约 $0.01\text{g}/10$ 分钟 ($\text{g}/10$ 分钟) 到约 $1000\text{g}/10$ 分钟，优选约 $1\text{g}/10$ 分钟到约 $100\text{g}/10$ 分钟，且尤其是约 $5\text{g}/10$ 分钟到约 $100\text{g}/10$ 分钟。

[0018] 用于表征适于使用在本文中的线性或基本上线性的 α -烯烃共聚体的分子量的另一种测量通常使用根据 ASTM D-1238 的熔体指数来表示，其是在 $190^\circ\text{C}/10\text{kg}$ 的条件下进行测量的（以前称为“条件 (N)”且也称为 I_{10} ）。 I_{10} 熔体指数项与 I_2 熔体指数项的比是熔体流量比 (melt flow ratio) 且被指定为 I_{10}/I_2 。对使用在本发明的组合物中的基本上线性的乙烯/ α -烯烃聚合物来说， I_{10}/I_2 比表示长链支化度，即， I_{10}/I_2 比越高，聚合物中的长支链越多。基本上线性的乙烯/ α -烯烃聚合物的 I_{10}/I_2 比优选高达约 50，更优选高达约 15。在示例性的实施方案中，适于使用在本文中的线性均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚体的 I_{10}/I_2 比是约 6。

[0019] “加工指数 (processing index)”或“流变加工指数”(“PI”)是通过气体挤压流变计 (“GER”) 测量的聚合物的表观粘度（以千泊 (kpoise) 表示）。气体挤压流变计描述在 M. Shida, R. N. Shroff 和 L. V. Cancio 的 Polymer Engineering Science, 第 17 卷, 第 11 期, 第 770 页 (1997) 和 John Dealy 的 “Rheometers for Molten Plastics (用于熔融塑料的流变计)”, 由 Van Nostrand Reinhold 公司出版 (1982), 第 97-99 页中, 这两篇文献在此以引用方式全文并入。所有的 GER 试验都是在 190°C 的温度下、在 5250psig 到 500psig 的氮气压力下、使用直径为 0.0296 英寸、具有 180° 的入射角的 20 : 1 L/D 的模具进行的。对使用在本文中的基本上线性的 α -烯烃共聚体来说，PI 是通过 GER 以 2.15×10^6 达因/ cm^2 的表观剪切应力测量的材料的表观粘度（以千泊表示）。使用在本文中的基本上线性的 α -烯烃共聚体优选具有约 0.01 千泊到约 50 千泊范围内、优选约 15 千泊或更低的 PI。使用在本文中的基本上线性的 α -烯烃共聚体具有小于或等于比较的线性乙烯/ α -烯烃共聚物的 PI 的约 70% 的 PI，线性乙烯/ α -烯烃共聚物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度中的每一个都在基本上线性的 α -烯烃共聚体的 I_2 、 M_w/M_n 和密度的 10% 内。

[0020] 适于使用在本发明中的基本上线性的 α -烯烃共聚体还可以由它们的表面熔体破裂和 / 或总熔体破裂来描述。表面熔体破裂发生在表观稳定流动条件下，且具体范围为从镜面光泽的损失到更严重形式的“鲨鱼皮”。在此公开内容中，基本上线性的乙烯/ α -烯烃共聚体的表面熔体破裂开始 (“OSMF”) 的特征是挤压物光泽度开始损失，此时，挤压物的表面粗糙度只能够通过放大 40x 来检测。适于使用在本发明中的基本上线性的 α -烯烃共聚体在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比线性乙烯/ α -烯烃聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大至少 50%，线性乙烯/ α -烯烃聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度中的每一个都在基本上线性的 α -烯烃共聚体的 I_2 、 M_w/M_n 和密度的 10% 内。

[0021] 总熔体破裂发生在不稳定流动条件下,且具体范围为从规律的(交替的粗糙和光滑、螺旋形等)至随机的变形。就商业上的可接受性而言,(如,在吹膜制品中),表面缺陷即使并非不存在,也应该是最少的。表面熔体破裂开始(“OSMF”)和总熔体破裂开始(“OGMF”)的临界剪切速率将会基于表面粗糙度和由 GER 挤压的挤压物的构型的变化来使用在本文中。

[0022] 适于使用在本文中的线性和基本上线性的 α -烯烃共聚体还可以由分子量分布 M_w/M_n 来描述,分子量分布可以根据美国专利第 6,472,042 号概括的方法来进行计算。合适的线性和基本上线性的 α -烯烃共聚体的分子量分布具有小于约 3.5、优选约 1.5 到约 2.5 范围内的分子量分布。

[0023] 在一些实施方案中,适于使用在本文中的基本上线性的 α -烯烃共聚体被表征为具有:a) 熔体流量比 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$, b) 由等式 $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 界定的分子量分布 M_w/M_n , 以及 c) 比线性烯烃聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大至少 50% 的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率,线性烯烃聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度中的每一个都在基本上线性的乙烯/ α -烯烃共聚体的 I_2 、 M_w/M_n 和密度的 10% 内。正如本文使用的,“熔体指数”或“ I_2 ”是根据 ASTM D-1238 (190/2.16) 测量的且“ I_{10} ”是根据 ASTM D-1238 (190/10) 测量的。

[0024] 在一些实施方案中,使用在本文中的基本上线性的 α -烯烃共聚物选自被表征为具有下述特征的基本上线性的乙烯/ α -烯烃共聚体:a) 熔体流量比 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$, b) 由等式 $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 界定的分子量分布 M_w/M_n , 以及 c) 小于或等于线性烯烃聚合物的加工指数(“PI”)的约 70% 的 PI, 线性烯烃聚合物的 I_2 、 M_w/M_n 和密度中的每一个都在基本上线性的乙烯/ α -烯烃共聚体的 I_2 、 M_w/M_n 和密度的 10% 内。

[0025] 适于使用在本发明的粒和组合物中的阻燃剂包括任何卤化阻燃剂。在一些实施方案中,阻燃剂是包含作为卤素成分的溴、氯或其混合物、优选溴的卤化阻燃剂。在一些实施方案中,卤化阻燃剂是卤化二苯基烷烃(halogenated diphenyl alkane),其中烷基包含约 1 个到约 4 个、优选 1 个到 3 个碳原子。在一些示例性的实施方案中,二苯基烷烃是二苯基乙烷。在特别优选的实施方案中,阻燃剂是十溴二苯基烷烃,优选十溴二苯基乙烷。

[0026] 用于实施本发明的粒和组合物包括基于粒或组合物的总重量大于 80wt. % 的阻燃剂。在一些实施方案中,用在本发明中的粒和组合物具有基于粒或组合物的总重量大于约 85wt. % 的阻燃剂浓度的阻燃剂。在一些实施方案中,用于实施本发明的粒和组合物包括基于所述粒或组合物的总重量大于 86wt. % 的阻燃剂,有时包括在基于所述粒或组合物的总重量约 86wt. % 到约 92wt. % 范围内的阻燃剂,以及其他实施方案中包括基于所述粒或组合物的总重量在约 86wt. % 到约 88wt. % 范围内的阻燃剂。

[0027] 本发明的组合物可以通过有效地共混阻燃剂和合成树脂的任何已知方法使阻燃剂与 α -烯烃共聚物相结合来形成。在一些实施方案中,组合物是通过在一批次内如在班伯里密炼机或轧制机中、或连续式复合机如双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、布氏双向捏合机(Buss Ko-kneader) 或 Farrel 连续混合机中使阻燃剂和 α -烯烃共聚物混合来形成的。在一些实施方案中,本发明的组合物被进一步处理以形成粒,且粒可以通过已知的任何造粒工艺形成。例如,离开批次或连续式复合机的组合物可以被覆盖到双辊塑炼机并被切成粒形式,或以线股的形式前行通过挤出机,然后使用热模面造粒机或使用水下造粒机进行造

粒。

[0028] 在阻燃制剂中的用途

[0029] 本文描述的粒和组合物可以用在多种可燃树脂中,这取决于粒或组合物的阻燃剂组分。应该注意,本发明的粒/组合物与多种可燃树脂是相容的。

[0030] 因而,在一些实施方案中,本发明涉及包括可燃树脂或可燃聚合物和阻燃量的由本发明的粒/组合物得到的阻燃剂的阻燃制剂。就阻燃量而言,通常意指基于阻燃制剂的总重量在粒/组合物中高达约 30wt. % 的阻燃剂,在一些实施方案中,意指基于阻燃制剂的总重量在粒/组合物中约 1wt. % 到约 30wt. % 的阻燃剂。因而,如果以等同的加载量水平使用本发明的粒/组合物的话,那么 30wt. % 的阻燃剂的加载量水平将会等同于基于相同的基础的约 26.1wt. % 的阻燃剂的加载量水平。还应该注意,因为使用在本发明的阻燃制剂中的阻燃剂是由本发明的粒/组合物得到的,所以阻燃制剂还将包含粒/组合物的合成树脂。应该注意,所需的阻燃剂的量将会取决于所使用的可燃树脂、阻燃制剂的最终应用和所要求的期望的阻燃性水平,如 V-0 等级、V-2 等级等。

[0031] 虽然阻燃制剂可以包含高达约 30wt. % 的由本发明的粒或组合物得到的阻燃剂,但是通常包含在阻燃制剂中的阻燃剂的量小于通常用于获得期望的阻燃性能的量。例如,如果本文中使用的阻燃剂是十溴二苯基乙烷的话,那么在一些 HIPS 应用中其通常以基于阻燃制剂的总重量的约 12wt. % 的加载量水平被使用,且此制剂通常获得了期望的阻燃性能和机械性能,这取决于所使用的 HIPS 树脂。然而,在实施本发明时,12wt. % 的粒或组合物用于获得等同的或更优的阻燃性能和机械性能。因而,在此应用中,假设粒或组合物包含 87wt. % 的十溴二苯基乙烷,那么阻燃制剂将会包含约 10.44wt. % 的十溴二苯基乙烷,且此阻燃制剂将会获得期望的阻燃性能和机械性能。

[0032] 如上所述,本发明的粒和组合物可以与多种树脂组合使用,这取决于粒或组合物中使用的阻燃剂。例如,粒和组合物可以与热塑性树脂组合使用,热塑性树脂诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸环亚己基二亚甲酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、这些物质中的两种或更多种的共混物或混合物以及类似的共聚热塑性聚酯,尤其是当填充有增强填料或用增强填料增强时,增强填料诸如玻璃纤维;聚酰胺热塑性塑料,诸如聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 12 等,再次优选当填充有玻璃时。

[0033] 本发明的粒/组合物还可以有效地用于阻燃苯乙烯聚合物,如果粒或组合物的阻燃性组分适于使用在这种聚合物中,诸如高冲击聚苯乙烯(“HIPS”)、晶体聚苯乙烯、聚烯烃、ABS、MABS、SAN、芳族聚碳酸酯、聚苯醚和聚合物共混物,诸如芳族聚碳酸酯-ABS 共混物、聚苯醚-聚苯乙烯共混物以及类似的物质。可以通过使用本文描述的粒/组合物而被有效阻燃的一组热塑性聚合物是(1)热塑性苯乙烯聚合物,(2)热塑性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物,(3)热塑性聚酯,(4)热塑性聚酰胺或(5)热塑性聚烯烃。

[0034] 可以通过包括本发明的粒/组合物而被有效阻燃的另一组热塑性聚合物是聚烯烃,如果粒或组合物的阻燃组分适于使用在这样的聚合物中。聚烯烃的非限制性的示例包括乙烯、丙烯和丁烯的均聚物;一种或多种这样的亚烷基单体与任何其他可共聚单体的共聚物,如乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物和乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。合适的聚烯烃的其他非限制性的示例包括聚乙烯;聚丙烯;聚-(1-丁烯);乙烯与一种或多种高级乙烯基烯烃(higher vinylolefin)的共聚物,高级乙烯基烯烃诸如丙烯、1-丁烯、1-戊

烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯；丙烯与一种或多种高级乙烯基烯烃的共聚物；乙烯、丙烯与一种或多种二烯系单体的共聚物；前述物质中的任一种的共混物或混合物。用于制备这种聚合物的方法在文献中是已知的且是有记载的。参见，如 Encyclopedia of Polymer Science and Technology (聚合物科学技术百科全书)，Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York 的分册 (division)，尤其是题目为乙烯聚合物；丙烯聚合物；丁烯聚合物；以及烯烃聚合物的部分以及其内引用的参考文献；Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer 化工技术百科全书)，John Wiley & Sons, Inc.；美国专利第 4,288,579 号；第 4,619,981 号；第 4,752,597 号；第 4,980,431 号；第 5,324,800 号；第 5,644,008 号；第 5,684,097 号；第 5,714,555 号；第 5,618,886 号；第 5,804,679 号；第 6,034,188 号；第 6,121,182 号；第 6,121,402 号；第 6,204,345 号；第 6,437,063 号；第 6,458,900 号；第 6,486,275 号；第 6,555,494 号以及这些专利中引用的文献。前述文献中涉及制备聚烯烃聚合物或树脂的公开内容在此以引用方式并入。如果可燃树脂是聚烯烃的话，那么其优选是聚乙烯或聚丙烯的均聚物或共聚物。

[0035] 本发明的阻燃制剂还可以包括任一种或多种常规的添加剂，诸如一种或多种阻燃增效剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、颜料、冲击改性剂、填料、酸清除剂、发泡剂以及类似物，下面详细描述其中的一些。

[0036] 本发明的粒或组合物和任选的组分被共混、结合、用于形成、引入或添加到可燃树脂中的方法以及由其形成任何模制品或挤压制品的方法对本发明并不是关键的，且可以是本领域中任何已知的方法，只要所选择的方法涉及均匀地混合和 / 或模制。例如，粒或组合物可以通过熔融共混、在挤压设备中使它们结合或类似技术来与可燃树脂相结合。而且，可以使用布氏双向捏合机、密闭式混合机、Farrel 连续混合机或双螺杆挤出机或在一些情形中还使用单螺杆挤出机或双辊塑炼机来混合上述组分中的每一种和任选的组分（如果使用的话），且然后在随后的处理步骤中模制阻燃聚合物制剂。而且，在制备之后，阻燃聚合物制剂的模制品可以用于诸如拉伸处理、压纹处理、涂覆、打印、电镀、穿孔或切割的应用。捏合的混合物还可以被膨胀模制 (inflation-molded)、注模、挤压模制、吹膜、压模、旋转模制或压光模制。

[0037] 在挤压制品的情形中，可以采用对使用在阻燃聚合物制剂中的可燃树脂有效的已知的任何挤压技术。

[0038] 填料和增强纤维

[0039] 适于使用在本文中的填料或增强纤维的非限制性的示例包括低碱性 E 玻璃、碳纤维、钛酸钾纤维、玻璃球或微球、晶须、滑石、硅灰石、高岭土、白垩、煅烧高岭土以及类似物。任选的填料或增强纤维的量对本发明并不是关键的，且可以是通常用于本领域的任何量，且可以被改变以满足任何给定的情形的需要。当被使用时，填料或增强纤维的量的范围通常在基于阻燃树脂制剂的约 0wt. % 到约 50wt. %。优选地，填料或增强纤维的量的范围在基于阻燃树脂制剂的约 10wt. % 到约 50wt. %，且更优选在基于阻燃树脂制剂的约 20wt. % 到约 40wt. % 的范围内。

[0040] 增效剂

[0041] 适于使用在本文中的增效剂的非限制性的示例包括 (i) 铈化合物，诸如氧化铈、

三氧化铟、四氧化二铟、五氧化二铟和偏铟酸钠；(ii) 锡化合物，诸如氧化锡和氢氧化亚锡；(iii) 钼化合物，诸如氧化钼和钼铵；(iv) 锆化合物，诸如氧化锆和氢氧化锆；(v) 硼化合物，诸如硼酸锌和偏硼酸钡；(vi) 合成的和 / 或天然的沸石；以及 (vii) 铁的氧化物。可以用作增效剂的其他组分包括水滑石、受阻酚性抗氧化剂和光稳定剂。任选的增效剂的量对本发明并不是关键的，且可以是通常用于本领域的任何量，且可以被改变以满足任何给定的情形的需要。通常而言，如果期望根据测试 UL-94 的 V-0 等级的话，那么任选的增效剂的量的范围通常在基于阻燃制剂的总重量的约 0wt. % 到约 12wt. %。优选地，如果期望根据测试 UL-94 的 V-0 等级的话，那么任选的增效剂的量的范围在基于阻燃制剂的总重量的约 2wt. % 到约 8wt. %，且最优选在基于阻燃制剂的总重量的约 3wt. % 到约 6wt. % 的范围内。在当所使用的阻燃剂是如上所述的卤化二苯基烷烃时尤其当阻燃剂是十溴二苯基烷烃时的实施方案中，阻燃制剂还包括氧化铟。如果阻燃制剂包含氧化铟的话，如果期望根据测试 UL-94 的 V-0 等级的话，那么优选所使用的氧化铟的量是在约 1 份氧化铟对约 1 份阻燃剂（1 : 1 氧化铟对阻燃剂）到约 4 份氧化铟对约 1 份阻燃剂（4 : 1 氧化铟对阻燃剂）的范围内的比。优选地，如果期望根据测试 UL-94 的 V-0 等级的话，那么所使用的氧化铟的量是在约 2 份氧化铟对约 1 份阻燃剂（2 : 1 氧化铟对阻燃剂）到约 4 份氧化铟对约 1 份阻燃剂（4 : 1 氧化铟对阻燃剂）的范围内。更优选地，如果期望根据测试 UL-94 的 V-0 等级的话，那么所使用的氧化铟的量是在约 3 份氧化铟对约 1 份阻燃剂。

[0042] 抗滴落剂

[0043] 抗滴落剂通常且优选是聚合化合物。虽然多种材料可用于此用途，但是优选的抗滴落剂包括含氟聚合物和乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物。此类型的材料的非限制性的示例包括含氟聚合物，诸如聚四氟乙烯或以 TEFLON[®] 系材料从 DuPont 购得的有关材料，诸如 TEFLON[®] T807N 和 TEFLON[®] 6C-N。乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物的非限制性的示例是以 SURLYN[®] 系材料从 DuPont 购得的那些，诸如 SURLYN[®] 8920。任选的制剂化合物和抗滴落剂的量对本发明并不是关键的，且可以是通常用于本领域的任何量，且可以被改变以满足任何给定的情形的需要。

[0044] 上面的描述涉及本发明的若干实施方案。本领域的技术人员将认识到，可以设想同样有效的其他实施方案来实施本发明的主旨。还应该注意，本发明的优选实施方案设想此处讨论的所有范围包括从任何较低量到任何较高量的范围。

[0045] 下面的实施例将阐释本发明，但并不意味着以任何方式进行限制。

实施例

[0046] 为了证明本发明的有效性，由根据本发明的粒或组合物制造了若干阻燃制剂。使用在测试中的阻燃剂是 Saytex[®] 8010 阻燃剂，其可从 Albemarle[®] Corporation 购得，且有时候在本文中被称作 Saytex[®] 8010 粉末，这是因为该阻燃剂呈此形式时通常是固体。

[0047] 在下面的实施例中，通过在转鼓式混合器 (tumble blender) 中使基础树脂 (base resin) (HIPS、ABS、PA6 或 PBT)、Saytex[®] 8010 粉末或粒状阻燃剂（在此实施例中表示为 XP-7670）、氧化铟和其他成分（如果需要的话）混合约 10 分钟，从而形成在实施例中被称为“混合的化合物”的物质。所使用的实际组分和它们的量列在下面的表中。

[0048] 如上所述，XP-7670 是适于使用在本发明中的粒状阻燃剂且包含作为其阻燃性成

分的 Saytex ® 8010 阻燃剂。使用在下面的实施例中的 XP-7670 粒是通过在来自 Farrel Corporation 的 Farrel 连续混合机 (“FCM”) 挤出机中将可从 The Dow Chemical Company 购得的 Engage ® 8407 树脂与 Saytex ® 8010 阻燃剂相结合来制造的。经由定量供给装置将 Saytex ® 8010 和 Engage ® 8407 树脂分别输送入来自 Farrel Corporation 的 6 英寸的 FCM 挤出机的进料斗中。通过 10 英寸的单螺杆挤出机将呈连续的绳形式的混合的化合物拉紧。将绳的熔融温度维持在 170°C -200°C。将挤出机的曲线温度设定在 190°C -200°C。使用 Gala 水下造粒机对来自模具的绞合的材料造粒。存在于每一个实施例中使用的粒中的 Saytex ® 阻燃剂的量标示在下面的实施例中。

[0049] 实施例 1

[0050] 为了证明本发明的有效性,以 A-H 标示的若干阻燃制剂是由 Dow 801 和 Dow F220 HIPS 树脂制造的。BrightSun HB 是可从 China Antimony Chemicals Co., Ltd 购得的氧化锑。

[0051] 为了提供适于测试的阻燃制剂,在挤压之前,使用转鼓式混合器,将除了下面表 1 和表 2 所标示的其他化合物之外还有 HIPS 树脂和阻燃剂在塑料袋中混合约 10 分钟。接着,在 Werner & Pfleiderer ZSK30 双螺杆挤出机上以 175rpm 和 8kg/ 小时的进料速率混合该混合物。混料机的温度曲线是 175°C -175°C -190°C -215°C -215°C。如果存在任何挥发物的话,捕集器 (trap) 用于捕集任何挥发物。通过使挤压的线股通过冰水浴来首先使其冷却,且然后在线造粒。使用 Battenfeld BA350 CD 注模机对所有阻燃制剂进行注模。注模机的温度曲线是 195°C -195°C -205°C。

[0052] 根据表中给出的各方法,每一种组分的准确量、UL-94 测试的结果以及机械测试和物理测试的结果都包含在下面的表 1 和表 2 中。关于特定组分给出的所有量是以基于阻燃制剂的总重量的 wt. % 表示。在实施例中, A、B、D、F 和 G 是比较实施例,而 C、E 和 H 是本发明的实施例。还应该注意,使用在此实施例中的 XP-7670 阻燃剂包含基于粒的总重量的 87wt. % 的 Saytex ® 8010。

[0053] 根据下面的 ASTM 测试标准对试样进行了测试:拉伸强度 (D638) 样品类型 1;挠曲强度 (D790) 方法 1;264psi 下的负荷变形温度 (D648) 1/8" ;缺口艾佐德冲击强度 (D256) 方法 A ;以及熔体流动速率 (D1238) 过程 A, 200°C /5kg。以 1/8" 棒试样来进行 UL-94 可燃性测试。

[0054]

表 1

成分			A	B	C	D	E
Dow F801			84.0	84.0	84.0	-	-
Dow F220						84.0	84.0
Bright Sun HB ATO			4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Saytex 8010 粉末			12.0	11.0	-	12.0	-
XP-7670 (87/13)			-	-	12.0	-	12.0
性能	测试方法	单位	A	B	C	D	E
可燃性							
UL-94	UL 94 1/8"	通过/失败	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0
		秒	9	24	19	8	9
热性能							
熔体流动指数	ASTM D 1238	g/10 分钟	8.2	8.3	8.3	6.1	6.5
HDT	ASTM D 648, 120°C/小时	°C	73.2	73.2	73.3	73.7	73.1
机械性能							
拉伸强度	ASTM D 638	psi X 10 ³	2.9	2.9	2.9	3.1	3.1
拉伸模量	ASTM D 638	psi X 10 ⁵	3.2	3.3	3.0	3.3	3.1
屈服伸长率	ASTM D 638	%	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2
断裂伸长率	ASTM D 638	%	26.8	30.8	49.6	23.4	40.5
挠曲强度	ASTM D 790	psi X 10 ³	5.9	5.8	5.7	6.0	5.8
挠曲模量	ASTM D 790	psi X 10 ⁵	3.2	3.1	3.0	3.2	3
艾佐德冲击	ASTM D 256	英尺-磅/英寸	1.1	1.2	1.3	0.9	1.1

[0055]

表 2

成分			F	G	H
Dow 801			84.0	84.0	84.0
Bright Sun HB ATO			4.0	4.0	4
Saytex 8010 粉末			12.0	10.4	-
Engage 8407				1.6	-
XP-7670 (87/13)			-	-	12
性能	测试方法	单位			
可燃性					
UL-94	UL 94 1/8"	通过/失败	V-0	V-2	V-0
		秒	8	51	11
热性能					
熔体流动指数	ASTM D 1238	g/10 分钟	8.6	8.7	8.8
HDT	ASTM D 648, 120°C/小时	°C	72.5	72.0	72.2
机械性能					
拉伸强度	ASTM D 638	psi X 10 ³	2.9	2.8	2.8
拉伸模量	ASTM D 638	psi X 10 ⁵	3.2	3.1	3.2
屈服伸长率	ASTM D 638	%	1.2	1.2	1.1
断裂伸长率	ASTM D 638	%	28.7	32.0	50
挠曲强度	ASTM D 790	psi X 10 ³	5.8	5.7	5.7
挠曲模量	ASTM D 790	psi X 10 ⁵	3.2	3.0	3.1
艾佐德冲击	ASTM D 256	英尺-磅/英寸	1.1	1.2	1.1
加德纳冲击	ASTM D 3209	英寸磅/英寸	36	48	59

[0056] 正如从表 1 中看到的, 比较实施例 A 和 B, Saytex ® 8010 粉末在 Dow F801HIPS 树

脂中分别提供了 V-0 和 V-2。然而,以 12wt. % 的加载量的 XP-7670,实施例 C 提供了 V-0 等级。在实施例 C 中,由于 XP-7670 包含 87wt. % 的 Saytex ® 8010,所以 8010 阻燃剂的实际加载量是 10.44wt. %。因而,虽然 11wt. % 的 Saytex ® 8010 粉末的加载量水平并不能提供 V-0,但是当 Saytex ® 8010 是由根据本发明的粒 / 组合物得到时,10.44wt. % 的 Saytex ® 8010 的阻燃剂加载量水平提供了确实提供 V-0 的阻燃制剂。类似地,当比较实施例 D 和 E 时,使用 Dow F220 HIPS 树脂制得的阻燃制剂,根据本发明的阻燃制剂 E 提供了类似于包含 Saytex ® 8010 粉末的阻燃制剂 D 的阻燃性能的阻燃性能,同时仍提供了类似的机械性能和热性能。然而,应该注意,因为 XP-7670 包含 87wt. % 的 Saytex ® 8010,所以阻燃制剂 E 只包含 10.44wt. % 的 Saytex ® 8010 阻燃剂。

[0057] 比较实施例 F 再次证明了以 12wt. % 的加载量的 Saytex ® 8010 粉末和 4wt. % 的氧化锑,只包含这些组分的阻燃制剂可以提供 V-0。实施例 H 也显示了在 Dow 801 树脂中,包含 12wt. % 的 XP-7670 即 10.44wt. % 的 Saytex ® 8010 粉末的制剂也提供了 V-0 和等同 / 更优的机械性能和热性能。然而,为了证明本发明获得的优势都可归于使用本文描述的粒 / 组合物,将构成 XP-7670 的单个组分与 Dow 801 树脂和氧化锑共混,而不会先使 Saytex ® 8010 粉末和 Engage ® 树脂预共混或粒化。正如可以在比较实施例 G 中看到的,以此方式制造的制剂并未提供 V-0 阻燃等级。然而,由使用包含与 G 中使用的量完全相同量的 Engage ® 树脂和 Saytex ® 8010 粉末的粒制造的实施例 H 提供了 V-0。

[0058] 实施例 2

[0059] 为了证明本发明在 ABS 树脂中的有效性,以 I 和 J 标示的若干阻燃制剂是由 Dow 342EZ ABS 树脂制造的。AT-181 是可以商品名 ALBlend ® 从 Albemarle Corporation 得到的商业抗氧化剂。

[0060] 为了提供适于测试的阻燃制剂,先在 80°C 下干燥 ABS 树脂 4 小时。在挤压之前,使用转鼓式混合器,将干燥的 ABS 和如表 3 所标示的其他组分在塑料袋中混合约 10 分钟。接着,在 Werner & Pfleiderer ZSK30 双螺杆挤出机上以 175rpm 和 8kg/ 小时的进料速率混合各组分。挤出机的温度曲线是 190°C -210°C -210°C -220°C -220°C。如果存在任何挥发物的话,捕集器用于捕集任何挥发物。通过使挤压的线股通过冰水浴来首先使其冷却,且然后在线造粒。在 80°C 下干燥粒状阻燃制剂 4 小时,并在 Battenfeld BA350 CD 注模机上将其用来注模。注射模型成形机的温度曲线是 204°C -216°C -221°C。模具温度 (moldtemperature) 是 40°C。

[0061] 根据表 3 中给出的各方法,每一种组分的准确量、UL-94 测试的结果以及机械测试和物理测试的结果给出在表 3 中。关于特定组分给出的所有量是以基于阻燃制剂的总重量的 wt. % 表示。在实施例 2 中,I 是比较实施例,而 J 是本发明的实施例。还应该注意,使用在此实施例中的 XP-7670 阻燃剂包含基于粒的总重量的 85wt. % 的 Saytex ® 8010。

[0062] 根据下面的 ASTM 测试标准对试样进行了测试:拉伸强度 (D638) 样品类型 1;挠曲强度 (D790) 方法 1;264psi 下的负荷变形温度 (D648) 1/8" ;缺口艾佐德冲击强度 (D256) 方法 A;以及熔体流动速率 (D1238) 过程 A,230°C /3.8kg。以 1/8" 棒试样来进行 UL-94 可燃性测试。

[0063] 正如可以在下面的表 3 中看到的,比较实施例 I 以 14.6wt. % 的 Saytex ® 8010 的加载量水平提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂。类似地,实施例 J 以 14.6wt. % 的 XP-7670

的加载量水平也提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂,且当与比较的阻燃制剂 I 相比时,J 提供了具有等同的 / 更优的机械性能和热性能的阻燃制剂。然而,应该注意,因为 XP-7670 包含 85wt. % 的 Saytex ® 8010,所以阻燃制剂 J 只包含 12.4wt. % 的 Saytex ® 8010 阻燃剂。

表 3

成分			I	J
Dow 342EZ			80.8	80.8
Bright Sun HB ATO			4.5	4.5
ALBlend® AT-181			0.1	0.1
Saytex 8010 粉末			14.6	-
XP-7670			-	14.6
性能	测试方法	单位		
可燃性				
UL-94	UL 94 1/8"	通过/失败	V-0	V-0
		秒	7	11
热性能				
熔体流动指数, 230°C/3.8 Kg	ASTM D 1238	g/10 分钟	7.1	7.2
HDT, 264 psi	ASTM D 648, 120°C/小时	°C	74.9	75.2
机械性能				
拉伸强度	ASTM D 638	psi X 10 ³	4.7	4.5
拉伸模量	ASTM D 638	psi X 10 ⁴	32.8	31.7
屈服伸长率	ASTM D 638	%	2.1	2.2
断裂伸长率	ASTM D 638	%	36.1	46.2
挠曲强度	ASTM D 790	psi X 10 ³	8.3	8.1
挠曲模量	ASTM D 790	psi X 10 ⁴	32.2	3.7
艾佐德冲击	ASTM D 256	英尺-磅/英寸	1.6	1.8

[0064]

[0065] 实施例 3

[0066] 为了证明本发明在 PBT 树脂中的有效性,以 K 和 L 标示的若干阻燃制剂是由可从 DuPont 购得的 Crastin® 6134 (一种 PBT 树脂) 制造的。制剂还包含可从 Campine Company 购得的 White Star N 氧化铈、可从 DuPont 得到的 T807NTEFLON® 和可从 Saint-Gobain Vetrotex International 得到的 Vetrotex 952 玻璃纤维。

[0067] 根据表 4 中给出的各方法,每一种组分的准确量、UL-94 测试的结果以及机械测试和物理测试的结果描述在下面的表 4 中。关于特定组分给出的所有量是以基于阻燃制剂的总重量的 wt. % 表示。在实施例 3 中, K 是比较实施例,而 L 是本发明的实施例。还应该注意,使用在此实施例中的 XP-7670 阻燃剂包含基于粒的总重量的 85wt. % 的 Saytex® 8010。

[0068] 为了提供适于测试的阻燃制剂,先在 105°C 下干燥 PBT 树脂 12 小时。在挤压之前,使用转鼓式混合器,将干燥的 PBT、阻燃剂和如表 4 所标示的另外的组分在塑料袋中混合约 10 分钟。使用单独的定量供给装置,在下游添加 Vetrotex 952 玻璃纤维。接着,在 Werner & Pfleiderer ZSK25 双螺杆挤出机上以 250rpm 和 16kg/ 小时的进料速率混合已混合的各组分。挤出机的温度曲线是 205°C -225°C -240°C -235°C -240°C -240°C -240°C -240°C。通过使挤压的线股通过冰水浴来首先使其冷却,且然后在线造粒。在 80°C 下干燥粒状阻燃制剂 12 小时,并在 Demag 注模机上将其用来注模。注模机的温度曲线是 250°C -260°C -260°C -260°C。模具温度是 70°C。

[0069] 根据表中标示的测试过程对试样进行了测试。

[0070] 正如可以在下面的表 4 中看到的,比较实施例 K 以 10.5wt. %的 Saytex ® 8010 的加载量水平提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂。类似地,实施例 L 以 10.5wt. %的 XP-7670 的加载量水平也提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂,且当与比较的阻燃制剂 K 相比时,L 提供了具有等同的 / 更优的机械性能和热性能的阻燃制剂。然而,应该注意,因为 XP-7670 包含 85wt. %的 Saytex ® 8010,所以阻燃制剂 L 只包含 8.9wt. %的 Saytex ® 8010 阻燃剂。

[0071] 表 4

[0072]

成分			K	L
Crastin 6134			54.1	54.1
White star N (Sb ₂ O ₃)			5.0	5.0
Teflon T807N			0.4	0.4
Saytex 8010 粉末			10.5	-
XP-7670			-	10.5
Vetrotex 952 (玻璃纤维)			30.0	30.0
性能	测试方法	单位		
可燃性				
UL-94	UL 94, 0.8 mm	通过/失败	V-0	V-0
		秒	0/0	0/0
热性能				
熔体流动指数, 250°C/2.16 kg	ISO 1133	g /10 分钟	7.1	7.8
灼热丝燃烧测试, 960°C, 0.8m	IEC 60695-2-12		通过	通过
灼热丝点燃温度, 0.8 mm	IEC 60695-2-13	°C	725	725
机械性能				
拉伸强度	ISO 527	Mpa	153.7	144.3
拉伸模量	ISO 527	Gpa	11.3	10.7
断裂伸长率	ISO 527	%	2.7	3.0
缺口艾佐德, 4 mm/23°C	ISO 180	kJ/m ²	9.6	10.1
无缺口艾佐德, 4 mm/23°C	ISO 180	kJ/m ²	53.5	54.3

[0073] 实施例 4

[0074] 为了证明本发明在聚酰胺树脂中的有效性,以 M 和 N 标示的若干阻燃制剂是由可从 Lanxess Deutschland GmbH 购得的 Durethan B29 制造的。该制剂还包含 White Star N 氧化锑、T807 TEFLON ® 和 Vetrotex 952 玻璃纤维。

[0075] 根据表 5 中给出的各方法,每一种组分的准确量、UL-94 测试的结果以及机械测试和物理测试的结果描述在下面的表 5 中。关于特定组分给出的所有量是以基于阻燃制剂的总重量的 wt. % 表示。在实施例 4 中, M 是比较实施例,而 N 是本发明的实施例。还应该注意,使用在此实施例中的 XP-7670 阻燃剂包含基于粒的总重量的 85wt. %的 Saytex ® 8010。

[0076] 为了提供适于测试的阻燃制剂,先在 80°C 下干燥 PA6 树脂 12 小时。在挤压之前,使用转鼓式混合器,将干燥的 PA6、阻燃剂和其他组分在塑料袋中混合约 10 分钟。使用单独的定量供给装置,在下游添加 Vetrotex 952 玻璃纤维。接着,使用 Werner & Pfleiderer ZSK25 双螺杆挤出机以 250rpm 和 16kg/ 小时的进料速率混合该混合物。挤出机的温度曲线是 210°C -230°C -240°C -245°C -240°C -245°C -245°C -245°C -245°C。通过使挤压的线股通过冰水浴来首先使其冷却,且然后在线造粒。先在 80°C 下干燥粒状阻

燃制剂 12 小时,并将干燥的阻燃制剂在 Demag 注模机上用于注模。注模机的温度曲线是 250℃ -255℃ -260℃ -260℃。模具温度是 120℃。

[0077] 根据表中标示的测试过程对试样进行了测试。

[0078] 正如可以在下面的表 5 中看到的,比较实施例 M 以 15.0wt. %的 Saytex ® 8010 的加载量水平提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂。类似地,实施例 N 以 15.0wt. %的 XP-7670 的加载量水平也提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂,且当与比较的阻燃制剂 K 相比时,N 提供了具有等同的 / 更优的机械性能和热性能的阻燃制剂。然而,应该注意,因为 XP-7670 包含 85wt. %的 Saytex ® 8010,所以阻燃制剂 N 只包含 12.75wt. %的 Saytex ® 8010 阻燃剂。

[0079] 表 5

[0080]

成分			M	N
Durethan B29			49.6	49.6
White star N (Sb ₂ O ₃)			5.0	5.0
Teflon T807N			0.4	0.4
Saytex 8010 粉末			15.0	-
XP-7670			-	15.0
Vetrotex 952 (玻璃纤维)			30.0	30.0
性能	测试方法	单位		
可燃性				
UL-94	UL 94, 0.8 mm	通过/失败	V-0	V-0
		秒	1/1	1/1
热性能				
熔体流动指数, 250℃/2.16 kg	ISO 1133	g/10 分钟	7.1	7.8
灼热丝燃烧测试, 960℃, 0.8m	IEC 60695-2-12		通过	通过
灼热丝点燃温度, 0.8 mm	IEC 60695-2-13	℃	800	825
机械性能				
拉伸强度	ISO 527	Mpa	175.2	169.0
拉伸模量	ISO 527	Gpa	11.4	11.0
断裂伸长率	ISO 527	%	3.3	3.3
缺口艾佐德, 4 mm/23℃	ISO 180	kJ/m ²	11.7	13.2
无缺口艾佐德, 4 mm/23℃	ISO 180	kJ/m ²	69.6	71.5

[0081] 实施例 5

[0082] 为了证明本发明在聚烯烃树脂中的有效性,以 O、P、Q 和 R 标示的若干阻燃制剂是由分别可从 LyondellBasell Industries 购得的聚丙烯均聚物和共聚物 Profax 6523 和 Profax 7523 制造的。该制剂还包含 Bright Sun HB 氧化铈;可从 Cyprus Industries Minerals 购得的超微细滑石粉 (Mistron Vapor Talc);表 6 中标示的 Ethanox ® 310 和 Ethanox ® 338,两种抗氧化剂都可从 Albemarle ® Corporation 购得。

[0083] 为了提供适于测试的阻燃制剂,在挤压之前,使用转鼓式混合器,将下面的表 6 中标示的聚烯烃树脂和另外的组分在塑料袋中混合约 10 分钟。接着,使用 Werner & Pfleiderer ZSK30 双螺杆挤出机 (L/D 比为 27) 以 175rpm 和 8kg/ 小时的进料速率混合该混合物。双螺杆挤出机的温度曲线是 175℃ -175℃ -190℃ -215℃ -215℃。通过使挤压的线股通过冰水浴来首先使其冷却,且然后在线造粒。使用 Battenfeld BA350 CD 注模机注射模制所有的制剂。对大部分试样来说,注模机的温度曲线是 195℃ -195℃ -205℃。模具

温度是 40℃。

[0084] 根据表 6 中给出的各方法,每一种组分的准确量、UL-94 测试的结果以及机械测试和物理测试的结果描述在下面的表 6 中。关于特定组分给出的所有量是以基于阻燃制剂的总重量的 wt. % 表示。在实施例 4 中, M 是比较实施例, 而 N 是本发明的实施例。还应该注意, 使用在此实施例中的 XP-7670 阻燃剂包含基于粒的总重量的 86wt. % 的 Saytex® 8010。

[0085] 正如在下面的表 6 中看到的, 比较实施例 O 和本发明的实施例 P 分别以 22.0wt. % 的 Saytex® 8010 的加载量水平和以 22.0wt. % 的 XP-7670 的加载量水平提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂。然而, 应该注意, 因为 XP-7670 包含 86wt. % 的 Saytex® 8010, 所以阻燃制剂 P 只包含 18.92wt. % 的 Saytex® 8010 阻燃剂, 且当与比较的阻燃制剂 O 相比时, P 提供了具有等同的 / 更优的机械性能和热性能的阻燃制剂。

[0086] 类似地, 比较实施例 Q 和本发明的实施例 R 分别以 22.0wt. % 的 Saytex® 8010 的加载量水平和以 22.0wt. % 的 XP-7670 的加载量水平提供了满足 V-0 要求的阻燃制剂。然而, 应该注意, 因为 XP-7670 包含 86wt. % 的 Saytex® 8010, 所以阻燃制剂 R 只包含 18.92wt. % 的 Saytex® 8010 阻燃剂, 且当与比较的阻燃制剂 Q 相比时, R 提供了具有等同的 / 更优的机械性能和热性能的阻燃制剂。

[0087]

表 6						
成分			O	P	Q	R
Profax 6523			56.8	56.8	-	-
Profax 7523 (Co PP)					56.8	56.8
Bright Sun HB ATO			7.0	7.0	7.0	7.0
Saytex® 8010 粉末			22.0	-	22.0	-
XP-7670 (86/14)			-	22.0	-	22.0
超微细滑石粉			14.0	14.0	14.0	14.0
Ethanox® 310			0.1	0.1	0.1	0.1
Ethanox® 368			0.1	0.1	0.1	0.1
性能	测试方法	单位	A	B	C	D
可燃性						
UL-94	UL 94 1/8"	通过/失败	V-0	V-0	V-0	V-0
		秒	9	11	10	23
热性能						
熔体流动指数	ASTM D 1238	g /10 分钟	3.3	3.2	3.2	3.5
HDT	ASTM D 648, 120℃/小时	℃	121.0	112.6	124.9	116.8
机械性能						
拉伸强度	ASTM D 638	psi X 10 ³	3.5	3.4	4.2	4.0
拉伸模量	ASTM D 638	psi X 10 ⁵	4.2	3.7	4.8	4.0
屈服伸长率	ASTM D 638	%	3.4	4.7	4.2	5.2
断裂伸长率	ASTM D 638	%	67.5	59.1	52.4	41.3
挠曲强度	ASTM D 790	psi X 10 ³	6.1	5.6	7.2	6.8
挠曲模量	ASTM D 790	psi X 10 ⁵	3.1	2.5	3.5	3.0
艾佐德冲击	ASTM D 256	英尺-磅/英寸	0.67	0.88	0.36	0.53