

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 21/02 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510091204.1

[43] 公开日 2006年12月20日

[11] 公开号 CN 1880407A

[22] 申请日 2005.8.5

[21] 申请号 200510091204.1

[30] 优先权

[32] 2005.6.15 [33] CN [31] 200510046669.5

[71] 申请人 大连圣迈化学有限公司

地址 116011 辽宁省大连市中山路161号

[72] 发明人 高绪国 张涛 丛卫军 范正林
陶寅松 徐长安 李旋 王舫

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司
代理人 张志伟

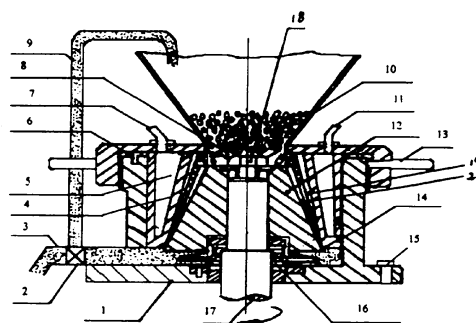
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

[54] 发明名称

一种聚合包覆改性无机阻燃剂及其加工工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种聚合包覆改性无机阻燃剂及其加工工艺。聚合包覆改性无机阻燃剂包括无机阻燃剂粉体、有机高分子材料、分散剂以及复合引发体系或引发剂；按重量份数计，无机阻燃剂100份；有机高分子材料1-5份；分散剂0.01-0.5份；复合引发体系或引发剂0.01-0.5份。加工工艺是以无机阻燃剂为基料，加入有机高分子材料及添加适当的引发剂、分散剂，经配比、搅拌、聚合反应、干燥而制成。本发明采用湿法改性工艺，无机粉体分散在有机溶剂溶液中，在引发剂的作用下，通过磨盘式分散反应器，进行液相聚合反应，分离干燥得产品。制成的聚合包覆改性无机阻燃剂具有高度的分散性及与有机高分子材料的相容性，可作为阻燃剂适用于橡胶、塑料、涂料、油墨等行业。



1、一种聚合包覆改性无机阻燃剂，其特征在于：包括无机阻燃剂粉体、有机高分子材料、分散剂以及复合引发体系或引发剂；按重量份数计，无机阻燃剂100份；有机高分子材料1-5份；分散剂0.01-0.5份；复合引发体系或引发剂0.01-0.5份。

2、按权利要求1所述的聚合包覆改性无机阻燃剂，其特征在于：所述无机阻燃剂粉体选用超细氢氧化镁、超细氢氧化铝、镁盐晶须、镁铝水滑石、硅灰石晶须、硅藻土之一或任意比例混配。

3、按权利要求2所述的聚合包覆改性无机阻燃剂，其特征在于：所述超细氢氧化镁中合成法氢氧化镁平均粒径 $\leq 500\text{nm}$ ，矿法氢氧化镁平均粒径 $\leq 7\mu\text{m}$ ；超细氢氧化铝、镁铝水滑石、硅藻土平均粒径 $\leq 5\mu\text{m}$ ；镁盐晶须为碱式硫酸镁盐晶须，为合成法生产，晶须直径为 $0.1-1\mu\text{m}$ ，晶须材料的长径比为20-130；硅灰石晶须为天然矿石加工而成，晶须直径为 $2-5\mu\text{m}$ ，长径比为10-30。

4、按权利要求1所述的聚合包覆改性无机阻燃剂，其特征在于：所述有机高分子材料采用丙烯酸-丙烯酸酯聚合物、脲醛树脂、苯乙烯聚合物、低分子量聚溴化苯乙烯之一或任意比例混配。

5、按权利要求1所述的聚合包覆改性无机阻燃剂，其特征在于：所述复合引发体系为富铈混合稀土和乙酰丙酮合锰按重量比为1:1均匀混制而成。

6、按权利要求1所述的聚合包覆改性无机阻燃剂的加工工艺，其特征在于：将有机高分子材料、分散剂以及复合引发体系或引发剂在聚合反应釜中加水搅拌混合均匀，水加入量为200-500重量份；再加入无机阻燃剂，反应釜内溶液经磨盘式分散反应器分散，温度为 $60\sim 120^\circ\text{C}$ ，其转速为1700~3500rpm，混合完全后，在反应釜内聚合反应，温度 $60-120^\circ\text{C}$ ，搅拌转速为100~200rpm，反应时间0.5-2.5h，离心分离后干燥，得产品。

7、按权利要求6所述的聚合包覆改性无机阻燃剂的加工工艺，其特征在于：所述磨盘式分散反应器采用动磨盘与静磨盘配合的双磨盘，由转轴带动的圆台形动磨盘(12)的外侧设置与动磨盘(12)相对应的圆台形环状静磨盘(4)，使用时磨盘间隙控制在 $\leq 2\mu\text{m}$ ，双磨盘相对应表面设有齿形斜面。

8、按权利要求 7 所述的聚合包覆改性无机阻燃剂的加工工艺，其特征在于：所述动磨盘（12）外表面与静磨盘（4）内表面夹角为 20-30°。

9、按权利要求 7 所述的聚合包覆改性无机阻燃剂的加工工艺，其特征在于：在物料进入磨盘间隙入口处设有旋叶刀片（8），旋叶刀片（8）安装于转轴（17）顶部的螺母（18）上。

一种聚合包覆改性无机阻燃剂及其加工工艺

技术领域

本发明涉及无机粉体应用领域内的一项技术发明，具体为一种聚合包覆改性无机阻燃剂及其加工工艺，作为阻燃剂应用于塑料、橡胶、涂料、油墨等合成材料中，具有高分散性和高相容性，同时具有阻燃、抑烟、无卤、无毒等功能特点。广泛应用家用电器、电子、电线电缆、建筑等领域，是一种新型环保型功能材料。

技术背景

高分子材料在我们的日常生活中随处可见，如电线电缆、电器开关、遥控器、电视机、洗衣机外壳等都采用此类材料。塑料都易燃烧，燃烧时产生大量的有害气体和烟，由此带来的火灾隐患已成为全球关注的问题。美国是最早限制高分子材料燃烧时产生的烟雾和有毒气体的国家，但由于种种原因并未付诸实施。进入八十年代后期，在世界范围内由于大量使用高分子材料而导致的火灾隐患成为日益严重的社会问题，引起了各国政府的高度重视。目前我国工业上所用阻燃剂近80%为含卤阻燃剂，特别是以多溴二苯醚和多溴联苯类物质为代表的含溴阻燃剂效率高、用量少，对材料的性能影响小，且价格适中，其效能/价格比非其他阻燃剂所能匹敌，因此我国供出口电子电气类产品中70%~80%都用此类阻燃剂。但据报道，用多溴二苯醚阻燃的塑料，在燃烧时会产生多溴代苯并呋喃(PBDF)，此物质具有强致癌作用，这就是西方国家所称的"Dioxin Issue (二噁英问题)"，因此使用受到限制。同时用其(溴-锑系统)阻燃的高分子材料在热裂解及燃烧时会生成大量的烟尘及腐蚀性气体，目前国外已大量使用无卤阻燃剂对其替代。我国必须大力发展无卤阻燃剂才能适应国际市场的发展趋势，特别是欧盟这一禁令的出台，势必加快无卤阻燃剂在我国的应用进程。如果到2006年7月1日，我国的电视、冰箱、洗衣机外壳等部件所用高分子材料中仍使用多溴二苯醚和多溴联苯类阻燃剂，那么来自中国的家电产品将被欧盟市场拒之门外。

无卤低烟型阻燃材料在燃烧时不产生腐蚀性的有害气体，发烟量也极小，在火灾事故中可以将由材料燃烧而造成的灾害和损失降到最低限度，即解决了材料

燃烧时造成的所谓“二次灾害”。正是由于无卤低烟型系列材料具有上述优越性，在工业发达国家一些重要场所用的阻燃和耐火电缆正逐步趋向于无卤低烟型发展，如：舰船、石油钻井平台、地铁、地下街、机场、大型医院、高层建筑和核（火）电站等。我国的秦山核电厂、大亚湾核电厂、上海地铁一号线、北京新东安商场和工商总行大厦等工程也都采用了无卤低烟型电缆。

使用无机阻燃剂要达到阻燃抑烟效果，往往需高添加量（50%以上），对材料的机械性能影响较大，因技术方面原因，我国在使用无机阻燃剂方面远远落后于国外，现重要场合使用的无卤低烟材料主要靠进口，也限制了无卤低烟阻燃材料的发展。

要使无机粉体在有机体系中充分发挥作用，必须让无机粉体在有机介质中充分分散。为了达到这个目的，往往需要对无机粉体的表面进行改性，粉体的表面经过改性后，其表面的亲水性可以转变为疏水性，此时它的吸附、润湿、分散等一系列性质都会发生显著改变，因此在复合材料中，无机物和有机物的结合界面微观结构获得改善，从而使其结合力、结合强度以及复合材料的力学性质和物理功能都将得到显著的增强。目前市场上，凡是具有优良性能、具有竞争力的粉体产品都预先经过表面改性。无机粉体的表面改性不仅具有学术意义，更有重要的实用价值。

常用的表面改性工艺有两类：一是将干燥的粉体与改性剂蒸汽接触，并进行气相反应（干法）；另一类是将粉体与溶于有机溶剂的改性剂溶液充分混合后加热回流，使改性剂与粉体表面在液相中反应（湿法）。

目前，国内使用无机粉体的厂家较为普遍采用的方法为使用高速混合设备干法处理，其优点是处理量大，过程简单，一般采用硅烷类偶联剂等，但改性剂用量大，成本高，同时粉体的改性率低，一般只有70%。在采用合成法生产无机粉体的厂家一般采用湿法改性，使用的改性剂一般采用硬脂酸类、钛酸酯类等，成本低，质量稳定，但产品干燥后，对其性能影响较大，在一些应用领域的使用仍受限制。

本发明技术采用湿法改性技术，使用了有机高分子材料在无机粉体表面聚合接枝包覆，不同于现有的偶联剂改性，能针对不同应用体系进行改性处理，适用领域广，为无卤低烟阻燃材料的发展开辟了一条新途径。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用有机高分子材料改性无机粉体阻燃剂及其加工工艺,无机粉体包括氢氧化镁,氢氧化铝,镁铝水滑石、镁盐晶须、硅灰石晶须、硅藻土等。无机粉体阻燃剂由于是一种极性很强的无机化合物,与高聚物母体有机物相容性差,导致聚合物机械性能遭到严重破坏,特别是拉伸性能,冲击性能,弯曲性能。经过对无机粉体的表面处理,提高无机粉体的表面活性,确定适宜的改性工艺和方法。

本发明的技术方案是:

一种聚合包覆改性无机阻燃剂,包括无机阻燃剂粉体、有机高分子材料、分散剂以及复合引发体系或引发剂;按重量份数计,无机阻燃剂 100 份;有机高分子材料 1-5 份;分散剂 0.01-0.5 份;复合引发体系或引发剂 0.01-0.5 份。

所述无机阻燃剂粉体选用超细氢氧化镁、超细氢氧化铝、镁盐晶须、镁铝水滑石、硅灰石晶须、硅藻土等之一或任意比例混配。

所述超细氢氧化镁为市购产品,其中有合成法氢氧化镁平均粒径 $\leq 500\text{nm}$,矿法氢氧化镁平均粒径 $\leq 7\mu\text{m}$;超细氢氧化铝、镁铝水滑石、硅藻土为市购产品,平均粒径 $\leq 5\mu\text{m}$;镁盐晶须为碱式硫酸镁盐晶须,为合成法生产,晶须直径为 $0.1-1\mu\text{m}$,晶须材料的长径比为 20-130;硅灰石晶须为天然矿石加工而成,晶须直径为 $2-5\mu\text{m}$,长径比为 10-30。

所述有机高分子材料采用丙烯酸-丙烯酸酯聚合物、脲醛树脂、苯乙烯聚合物、低分子量聚溴化苯乙烯等之一或任意比例混配。

所述复合引发体系为富铈混合稀土和乙酰丙酮合锰(VI-六价)按重量比为 1:1 均匀混制而成;引发剂采用聚合反应常用的引发剂,如过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵、偶氮二异丁腈、过氧化丁酸等市购产品。

所述分散剂为用于将有机高分子材料分散于水中的常用分散剂,如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚等。

所述的聚合包覆改性无机阻燃剂的加工工艺,将无机阻燃剂加水及有机高分子材料、分散剂以及复合引发体系或引发剂等,在磨盘式分散反应器内混合,温度为 $60-120^{\circ}\text{C}$,其转速为 $1700-3500\text{rpm}$,水加入量为 200-500 重量份;混合完全后,在反应釜内聚合反应,温度 $60-120^{\circ}\text{C}$,搅拌转速为 $100-200\text{rpm}$,反应时间

0.5-1.5h, 离心分离后干燥, 得产品。

所述磨盘式分散反应器采用动磨盘与静磨盘配合的双磨盘, 由转轴带动的圆台形动磨盘的外侧设置与动磨盘相对应的圆台形环状静磨盘, 使用时磨盘间隙控制在 $\leq 2\mu\text{m}$, 双磨盘相对应表面设有齿形斜面。

所述动磨盘外表面与静磨盘内表面夹角为 $20-30^\circ$; 在物料进入磨盘间隙入口处设有旋叶刀片, 旋叶刀片安装于转轴顶部的螺母上。

本发明主要采用聚合化学反应法, 首先将有机物单体在含有待包覆粒子的溶液中发生聚合形成高分子, 加入引发剂, 同时在粒子的表面沉积, 形成包覆。通过磨盘式分散反应器, 提高粒子的分散性及粒子的包覆率, 经充分反应后, 分离干燥得产品。

本发明的有益效果如下:

1、本发明以无机阻燃剂粉体, 加入有机高分子材料, 并添加适当的引发剂, 经磨盘式分散反应器处理和聚合反应, 分离干燥而制成。其技术特点是: 采用湿法改性工艺, 无机粉体分散在有机溶剂溶液中, 在引发剂的作用下, 通过磨盘式分散反应器, 进行液相聚合反应, 分离干燥得产品。湿法改性无机粉体, 成本低, 质量稳定, 包覆率高。制成的聚合包覆改性无机阻燃剂具有高度的分散性和与有机高分子材料的高相容性。能针对不同材料, 制备不同体系的改性品种, 适用面广, 作为阻燃剂适用于橡胶、塑料、涂料、油墨等行业。

2、本发明关键技术为聚合包覆改性剂的选择和复合引发体系的研制以及加工工艺方法。

(1) 聚合改性技术

该技术采用丙烯酸-丙烯酸酯聚合物, 脲醛树脂, 苯乙烯聚合物, 低分子量聚溴化苯乙烯等国产有机高分子材料, 选用自行研制的复合引发体系由富铈混合稀土和乙酰丙酮合锰(VI-六价)组成, 在一定条件下聚合反应, 无机粉体表面接枝改性完全, 提高了与合成材料配伍性能。到目前此技术未见文献报道。

(2) 加工技术

通过使用自行研制的磨盘式分散反应器, 无机粉体和有机高分子材料在液相中充分分散, 从而达到无机粉体的粒子表面高包覆率, 干燥后粒度分布均匀, 不团聚。

3、本发明合理选用有机高分子材料和引发剂，对无机阻燃剂进行表面有机化处理，并采用磨盘式分散反应器，聚合包覆改性的无机阻燃剂具有高分散性，提高了与合成材料的配伍性，用于合成材料中提高材料的机械性能和物理性能。

附图说明

图1为本发明工艺流程示意图。

图2为本发明磨盘式分散反应器结构示意图。图中，1、壳体；2、阀门；3、出口；4、静磨盘；5、冷却水管道；6、定位螺钉；7、冷却循环管；8、旋叶刀片；9、物料循环管；10、加料斗；11、冷却循环管；12、动磨盘；13、手柄；14、O型密封圈；15、固定螺栓；16、机械密封组件；17、转轴；18、螺母；19、静磨盘齿形斜面；20、动磨盘齿形斜面。

具体实施方式

如图1所示，本发明工艺流程为：

选用的聚合包覆的改性材料高分子化合物与引发剂、分散剂等加入水中，在聚合反应釜中搅拌混合均匀，加入所要改性的无机阻燃剂粉体混合，经磨盘式分散反应器循环分散后，在反应釜中聚合反应0.5-2.5小时，经分离干燥得聚合包覆改性阻燃剂产品。

如图2所示，本发明磨盘式分散反应器其主要构造包括壳体1、阀门2、出口3、静磨盘4、冷却水管道5、定位螺钉6、冷却循环管7、旋叶刀片8、物料循环管9、加料斗10、冷却循环管11、动磨盘12、手柄13、O型密封圈14、固定螺栓15、机械密封组件16、转轴17、螺母18、静磨盘齿形斜面19、动磨盘齿形斜面20。壳体1上方与加料斗10相连，壳体1内由里到外设置有动磨盘12、静磨盘4，动磨盘12、静磨盘4材质选用不锈钢，具有良好的耐腐蚀性和耐磨性。由转轴带动的圆台形动磨盘12的外侧设置与动磨盘12相对应的圆台形环状静磨盘4，动磨盘12外表面与静磨盘4内表面夹角为20-30°，使用时磨盘间隙控制在 $\leq 2\mu\text{m}$ ；双磨盘相对应表面设有齿形斜面，动磨盘12外表面、静磨盘4内表面分别排布有静磨盘齿形斜面19、动磨盘齿形斜面20，依靠磨盘齿形斜面的相对运动，其中一个高速旋转，另一个静止使通过齿形斜面之间的物料受到巨大的剪切力和磨擦力，同时又在高频震动和高速旋涡等复杂力的作用下使物料的研磨、乳化、粉

碎、均质，混合，从而得到精细超微的分散效果。电机根据型号不同需要作特殊设计，在电机凸缘端加装挡水盘，以防渗漏。静磨盘 4 外侧设有与冷却循环管 7 相通的冷却水管道 5；动磨盘 12 侧面设有 O 型密封圈 14，转轴 17 上装有机密封组件 16，壳体 1 内底部的管道连至出口 3，该管道通过阀门 2 与物料循环管 9 一端连接，物料循环管 9 另一端连至加料斗 10；旋叶刀片的位置在物料进入磨盘间隙入口处，安装于转轴 17 顶部的螺母 18 上防止物料聚集堵塞。

实施例 1

将丙烯酸丁酯 0.8 千克，丙烯酸 0.05 千克，分散剂（十二烷基苯磺酸钠）0.025 千克和 120 千克水放入 300 升的搪瓷反应釜中，搅拌，加热，控温 65℃，然后加入 0.01 千克引发剂，升温至 75℃，保温 1 小时。引发剂为富铈混合稀土和乙酰丙酮合锰（VI）复合引发体系，二者按重量比为 1：1 均匀混合，本发明中的富铈混合稀土为市售产品，其生产厂家为包头华美稀土高科有限公司，富铈混合稀土中 50%左右的是铈，其它主要成分是镧和钆。再慢慢分批加入氢氧化镁粉体（本实施例平均粒径为 3 μm）40 千克，经磨盘式分散反应器循环分散，其转速为 2000rpm，温度 90℃；混合完全后，在反应釜内聚合反应，温度 120℃，搅拌转速为 200rpm，反应时间 0.5h，再喷雾干燥得到改性的氢氧化镁粉体。

实施例 2

将丙烯酸丁酯 0.8 千克，丙烯酸 0.26 千克，分散剂（十二烷基苯磺酸钠）0.02 千克和 120 千克水放入 300 升的搪瓷反应釜中，搅拌，加热，控温 65℃，然后加入 0.02 千克引发剂（富铈混合稀土和乙酰丙酮合锰（VI）复合引发体系，二者按重量比为 1：1 均匀混合；或者采用过硫酸钾），升温 75℃，保温 1 小时。再慢慢分批加入氢氧化铝粉体（本实施例平均粒径为 3 μm）40 千克，经磨盘式分散反应器循环分散，其转速为 3000rpm，温度 60℃；混合完全后，在反应釜内聚合反应，温度 80℃，搅拌转速为 110rpm，反应时间 1h，再喷雾干燥得到改性的氢氧化铝粉体。

实施例 3

步骤一：甲醛-尿素预聚体制备

称取 30%甲醛溶液 237.9 克加入 1000 毫升带回流冷凝管的三口瓶中，称取 120 克尿素，分成四份，将其中一份加入反应瓶中，并加入 50 毫升水，再加入适

量三乙醇胺溶液，调节 pH=8，在高速搅拌下升温到 60℃反应 15 分钟，然后再加入尿素的 1/4，然后每 15 分钟加入一份尿素，当尿素全部加完后，使溶液保温反应 20 分钟，得透明甲醛-尿素预聚体，作为高分子包覆接枝单体。

步骤二：包覆

取预聚体水溶液 100 毫升加入 500 毫升三口瓶中，并加入 100 毫升水。称取 37.5 克镁盐晶须（直径为 1 μm，长径比为 100）加入，并加入 0.1 克壬基酚聚氧乙烯醚分散剂，再加入 0.03 千克引发剂（富铈混合稀土和乙酰丙酮合锰（VI）复合引发体系，二者按重量比为 1：1 均匀混合；或者采用过硫酸钾），经磨盘式分散反应器循环分散，温度 80℃，其转速为 3500rpm；混合完全后，调节 pH=11，在反应釜内聚合反应，温度 80℃，搅拌转速为 100rpm，反应时间 1h，取出喷雾干燥，得改性镁盐晶须。

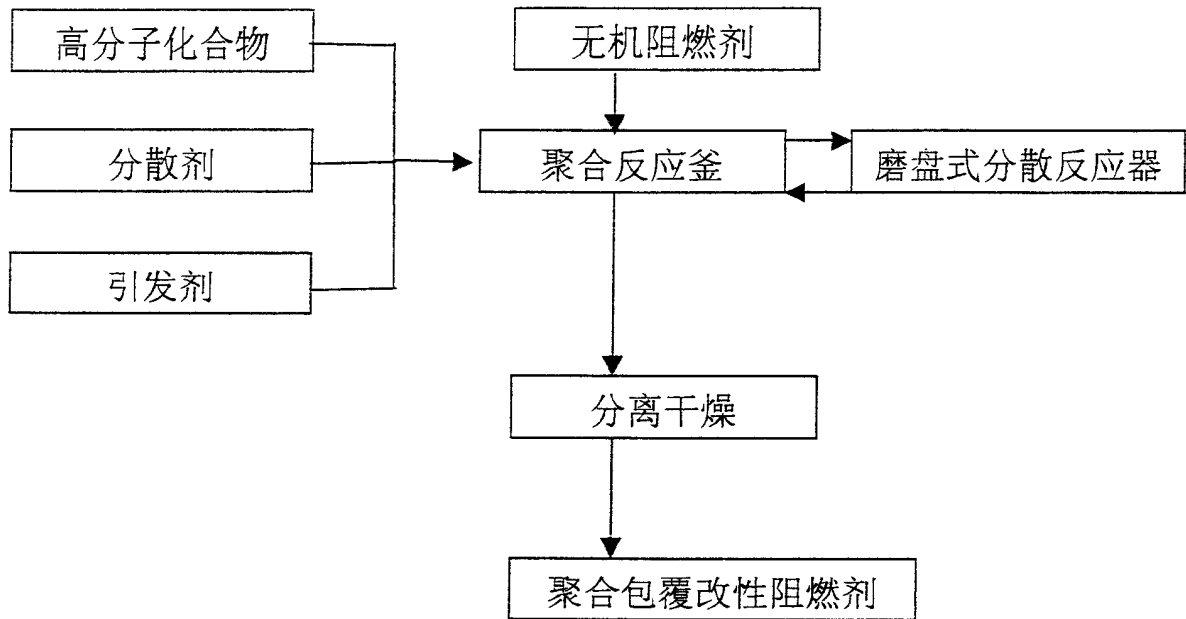


图1

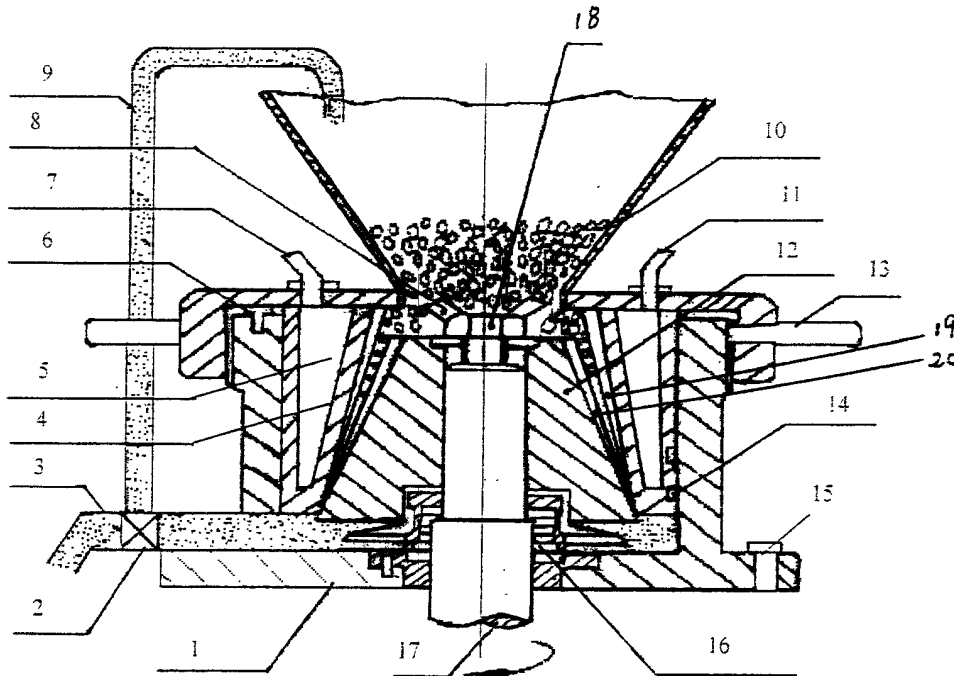


图2