

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/00

C08L 23/00

D01F 1/07

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109030.2

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1084763C

[22] 申请日 1994. 8. 11

[21] 申请号 94109030.2

[30] 优先权

[32] 1993. 8. 11 [33] IT [31] MI93A001816

[73] 专利权人 蒙特尔北美公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 G·布拉卡 G·贝特利

L·施帕诺利

[56] 参考文献

GB1469137A 1977. 3. 30 C08K5/01

GB1469138A 1977. 3. 30 C08K5/01

US3437204 1969. 7. 22 C08F3104

US3914329 1975. 10. 21 C07C15/04

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 齐曾度

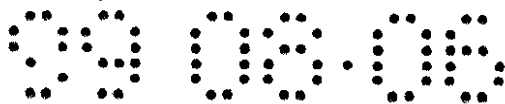
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种烯烃聚合物组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种含有下列组分(按重量计)的烯烃聚合物组合物:(a)0.3-3%通式为 $R \cdot (MeX_y)$ 的配合物,式中R是一种胺,Me是铋或铟;X是氯或溴;y是0.3-4.0的数;(b)0.1-1%的聚(1,4-二异丙基苯);(c)0.1-0.5%有机环氧化物;其余不足100%的部分为烯烃聚合物。

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



权 利 要 求 书

1. 一种烯烃聚合物组合物, 包括按重量计的下列组分:

(a) 0.3-3%通式为 $R \cdot (MeX_3)_y$ 的配合物, 其中 R 是一种胺, 可选自二氟基二胺、胍胺、2-胍基咪唑、嘧胺、异佛尔酮二胺和哌嗪, 这些胺类可任选地被烷基、芳基或酰基取代, 还可以是含有 2-9 个至少带有一个 -NH 基且彼此互相缩合或键合的三嗪环化合物; Me 是铋或锑; X 是氯和溴; Y 是 0.3-4.0 的数;

(b) 0.1-1%如下通式的聚(1, 4-二异丙基苯):



式中 n 是 3-7 的数;

(c) 0.1-0.5%有机环氧化物;

其余补足 100% 的部分为烯烃聚合物.

2. 权利要求 1 的组合物, 其中该烯烃聚合物选自:

1) 全同或基本上全同丙烯均聚物, 其全同指数为至少 90;

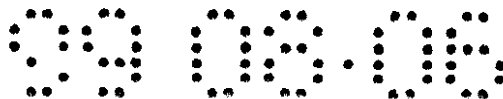
2) 丙烯与乙烯和/或 $C_4 - C_8$ α -烯烃的无规共聚物, 其全同指数为至少 35;

3) 多相聚合物, 包括下列组分, 这些组份的份及百分数均按重量计:

A) 10-60 份丙烯均聚物, 或丙烯与乙烯和/或 $C_4 - C_8$ α -烯烃的共聚物, 丙烯含量大于 80%, 全同指数高于 80;

B) 3-25 份乙烯的半结晶共聚物组分, 在环境温度下不溶于二甲苯; 和

C) 15-87 份乙烯与丙烯和/或 $C_4 - C_8$ α -烯烃, 及任选的少量

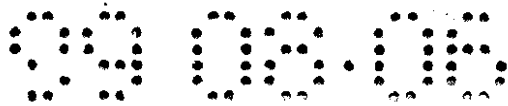


二烯的共聚物组分，所述共聚物组分在环境温度下溶于二甲苯，并含有 20 - 60% 乙烯或 $C_4 - C_8$ α - 烯烃或其组合；

4) 聚合物 1) 和/或 2) 和/或 3) 的掺混物。

3. 权利要求 1 的组合物，其中配合物(a)的通式中的 y 是 1。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述有机环氧化物是一种环氧化油。



说明书

一种烯烃聚合物组合物

本发明涉及具有改善的耐火性和无腐蚀性的聚烯烃纤维组合物和从所述组合物制得的纤维及其生产工艺。

本文所用的“纤维”不仅指纤维丝，其中尤其是短纤维和连续长丝纤维，而且也指类似于纤维的产品，如原纤维、单丝及酒椰叶纤维。

在本技术中已经知道，为了使纤维具有上述特性，可以使用阻燃材料，如铵盐和有机含氮化合物盐类与耐酸物质，如碱金属或碱土金属的氧化物、硬脂酸盐或硅酸盐的某种组合。

在本申请人名下的欧洲专利 273458 中描述了用作阻燃添加剂的有机化合物的配合物，它是与单体自由基促进剂一起用来制备聚烯烃纤维和织物的。所述化合物是铋和/或锑的卤化物与胺类的配合物，其通式如下：



其中 R 是一种胺，可选自二氨基二胺、胍胺、2-胍基咪唑、嘧胺、异佛二酮二胺和哌嗪，这些胺类可任选地被烷基、芳基或酰基取代，还可以是含有 2-9 个至少带有一个 -NH 基且互相缩合或键合的三嗪环的化合物；Me 是铋或锑；X 是氯或溴；Y 是 0.3-4.0 的数。

但是，在制备纤维时由于使用所述化合物的掺混物，由掺混物中卤化阻燃化合物的存在所引起的腐蚀性问题仍无法解。所述的腐蚀性，显然是所不希望的，它会影响纤维生产中所用的纺丝机和其它设

备以及由所述纤维生产其制品时所用设备的铁制部件。

但是，由所述掺混物所制得的纤维具有相当低的耐火性数值，(即氧指数)，即使使用高含量阻燃剂时也是如此。这显然限制了含有上述添加剂的纤维在不要求高耐火性的场合的应用。

现已发现一种新型烯烃聚合物的组合物，它可以转变成一种具有良好耐火性和无腐蚀性的纤维。由于特别选择阻燃剂、自由基促进剂和耐酸化合物，使得聚烯烃纤维具有上述特性，所选择的这些添加剂的用量可以低得足以不会改变用于生产纤维的聚烯烃的物理/机械性能。

在生产纤维时因使用本发明组合物而得到的另一个优点是可以得到高旦数的纤维，因为在纺丝阶段，可以避免由于模孔堵塞而引起的纤维断裂。实际上所述堵塞是由于聚合物中所存在的阻燃剂化合物颗粒而引起的。由于本发明的组合物中所用的阻燃剂化合物的熔点低，在纺丝过程中处于熔融状态，所以本发明能得到上述这种有利的结果。

由于使用本发明的组合物而得到的再一个优点是也可以在高温(如高于 230°C 的温度)下加工所述组合物。在生产过程中升高温度可以提高所述过程的生产率。由于本发明组合物的热稳定性高，所以这种温度升高是可能的。高的热稳定性也导致显著减少形成只会带来麻烦的降解产物。

因此，本发明提供一种烯烃聚合物的组合物，它含有(按重量计)：

(a) 0.3 - 3% 通式为 $R \cdot (MeX_3)_y$ 的配合物，其中 R 是一种胺，可选自二氟基二胺、胍胺、2-胍基咪唑、嘧啶、异佛尔酮二胺和哌嗪，

这些胺类可任选地被烷基、芳基或酰基取代，还可以是含有 2-9 个至少带有一个 -NH 基且互相缩合或键合的三嗪环化合物；Me 是铋或铯；X 是氯或溴；y 是 0.3-4.0 的数，较好是 1。

(b) 0.1-1% 通式如下的聚(1,4-二异丙基苯)；



式中 n 是 3-7 的数；

(c) 0.1-0.5% 有机环氧化物，较好选自环氧化的有机油类；

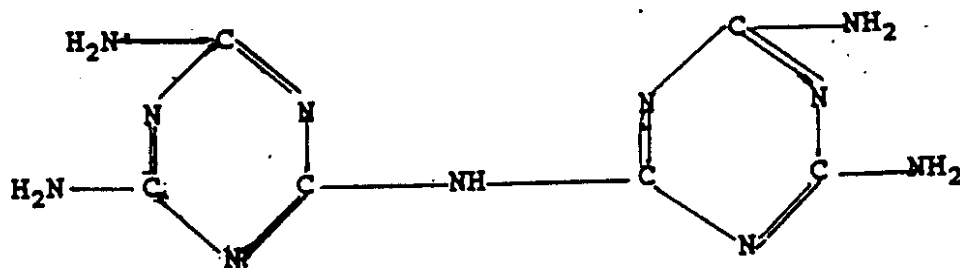
其余不足 100% 的部分为烯烃聚合物。

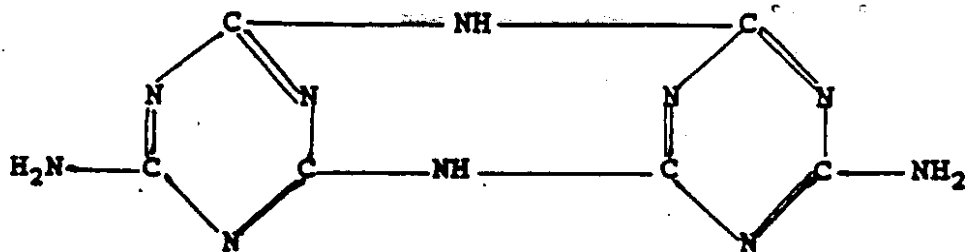
此外，本发明也提供由上述组合物所制得的纤维。

在上述烯烃组合物中化合物 (a)、(b) 和 (c) 的含量较好是分别为 0.8-1.6%、0.2-0.6% 及 0.15-0.30%。

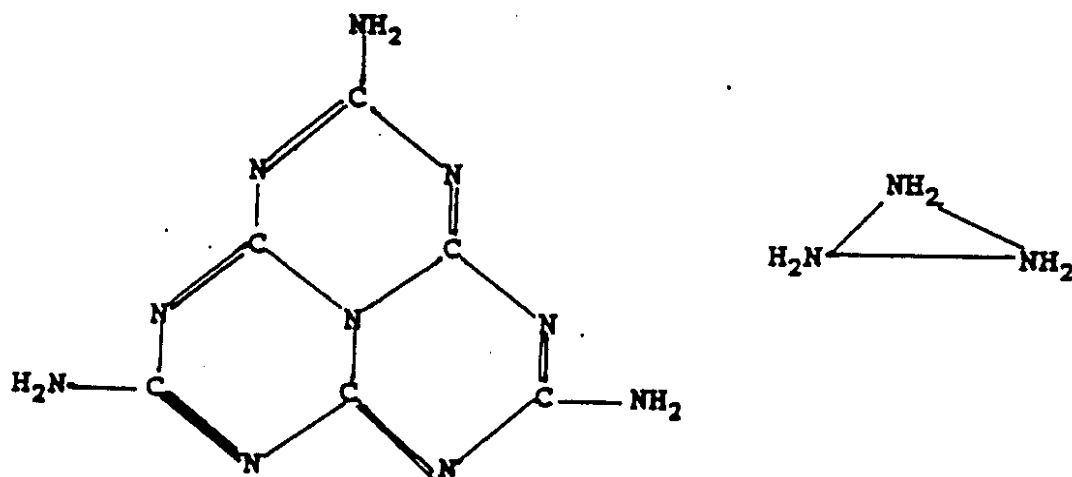
在配合物 (a) 中 R 代表的化合物较好是：二氨基二胺、胍胺、密胺和含有 2-9 个至少带有一个 -NH 基且互相缩合或键合的三嗪环化合物。后面这些化合物称为“密白胺 (Melam)”、“密勒胺 (Melem)”和“氰尿酸胺 (Melon)”，其结构式一般认为如下(参阅“Proceedings of the Second European Symposium on Thermal Analysis”，英国，Aberdeen 大学，1981 年 9 月 1-4，编者：David Dollimore)：

密白胺

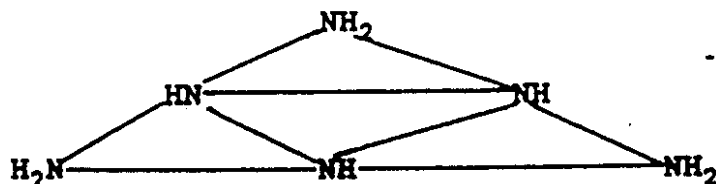




密勒胺



氰尿酸



所述化合物可通过在 100 - 300°C 或更高的温度范围加热二氨基二胺或三嗪得到；用此方法可以使二氨基二胺环化成三嗪环和/或使三嗪缩聚成所需程度。

配合物 (a) 的例子有： $C_2H_4N \cdot BiBr_3$ (二氨基二胺与三溴化铋)、 $C_3H_6N_6 \cdot BiBr_3$ (嘧啶胺与三溴化铋) $C_4H_7N_5 \cdot SbBr_3$ (乙酰基胍胺与三溴化铋)、 $2(C_3H_6N_6) \cdot BiBr_3$ (二嘧啶胺与三溴化铋)。

配合物 (a) 的制备例如可按上述欧洲专利 273458 所述方法进行。

行, 即将所述的胺类 R 与金属卤化物的掺混物加热到 50 - 150°C 的温度范围, 其比例为每摩尔胺或每摩尔伯胺基 (如化合物中存在伯胺基的话) 用至少 0.3 摩尔金属卤化物。

在化合物 (b) 中较好是 $n = 6 - 7$ 。其中 n 为上述优选值内的化合物 (b) 的例子是由 Peroxide Chemie GmbH 公司以商品名 Interlox VP 156 销售的。

较好的环氧化有机油类的例子是植物性环氧化有机油类, 如亚麻子油和豆油。环氧化亚麻子油例如由 Henche 公司以 EDENOL B 316 商品名销售。

本发明的组合物和纤维中所包含的烯烃聚合物通常选自:

- 1) 全同或基本上全同丙烯均聚物, 较好全同指数为至少 90;
- 2) 丙烯与乙烯和/或 $C_4 - C_8 \alpha$ -烯烃, 的无规共聚物, 较好全同指数为至少 35;
- 3) 含有下列组分的多相聚合物 (份及百分数均按重量计):
 - A) 10 - 60 份丙烯均聚物, 或丙烯与乙烯和/或 $C_4 - C_8 \alpha$ -烯烃的共聚物, 丙烯含量大于 80%, 全同指数高于 80 (组分 A);
 - B) 3 - 25 份乙烯的半结晶共聚物组分, 在环境温度下不溶于二甲苯 (组分 B); 和
 - C) 15 - 87 份乙烯与丙烯和/或 $C_4 - C_8 \alpha$ -烯烃, 及任选地少量二烯的共聚物组分, 所述共聚物组分在环境温度下溶于二甲苯, 并含有 20 - 60% 乙烯或 $C_4 - C_8 \alpha$ -烯烃或其组合 (组分 C);
- 4) 聚合物 1) 和/或 2) 和/或 3) 的掺混物。

可存在于无规共聚物 2) 和多相聚合物 3) 中的 $C_4 - C_8 \alpha$ -烯烃是线型或支化的链烯, 较好选自下列化合物: 1-丁烯、1-戊烯、1-

乙烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯。特别好的是1-丁烯。

无规共聚物2)一般含有0.05-20% (重量)的共聚单体。

多相聚合物中组分A的含量较好为10-50重量份。此外,所述组分A含有全同指数较好高于90,更好是95-98的丙烯均聚物,或上面所定义的含85%以上,较好90-99%丙烯的共聚物。

多相聚合物中组分B的含量较好为7-15重量分。一般地说,所述组分的结晶度(由DSC(差示扫描量热法)法测定)为约20-60%范围。所述组分中所含的共聚物较好选自如下类型的共聚物: 乙烯/丙烯,含55%以上乙烯; 乙烯/丙烯/ C_4-C_8 α -烯烃,含1-10% α -烯烃,且乙烯加 α -烯烃含量为55-98%,较好80-95%; 乙烯/ C_4-C_8 α -烯烃,含55-98%,较好80-95% α -烯烃。

多相聚合物中组分C的含量较好为30-75重量份,且较好选自: 乙烯/丙烯共聚物,含15-70%,较好20-60%乙烯; 乙烯/丙烯/ C_4-C_8 α -烯烃共聚物,含1-10%,较好1-5% α -烯烃,其中乙烯加 α -烯烃的总量为至少20%至小于40%; 乙烯/ C_4-C_8 α -烯烃共聚物,含20%-小于40%,较好20-38%,更好25-38% α -烯烃。共聚物中所述组分中任选的二烯含量一般为等于或少于10%,且较好选自: 1,3-丁二烯,1,4-己二烯,1,5-己二烯和2-亚乙基-5-降冰片烯。

多相丙烯聚合物的制备既可通过在熔融状态下将组分A)、B)和C)进行机械掺合,也可通过使用高效齐格勒-纳塔催化剂以两个或两个以上阶段进行的连续聚合工艺来进行。

所述多相丙烯聚合物的例子以及制备这些聚合物通常所用的催

化剂和聚合工艺可参见公开的欧洲专利申请 400, 333 和 472, 946。

用於制备本发明的组合物和纤维的聚合物最好也包含某些稳定剂, 如(按重量%):

I) 0.05 - 0.15% 有机亚磷酸酯和/或亚膦酸酯 (phosphonite) 和/或

II) 0.5 - 0.15% 一种或多种酚类抗氧剂, 和/或

III) 0.5 - 0.15% 一种或多种光稳定剂。

可用作本发明的烯烃组合物的添加剂的亚磷酸酯的例子有下列一些化合物:

由 Ciba Geigy 公司以 Irgafos 168 商标销售的三 (2, 4 - 二叔丁基苯基) 亚磷酸酯; 由 Borg - Warner 化学公司以 Weston 618 商标销售的二硬脂酰季戊四醇二亚磷酸酯; 由 Adeka Argus 化学公司以 Mark P 商标销售的 4, 4' - 亚丁基双 (3 - 甲基 - 6 - 叔丁基苯基 - 二 - 十三烷基) 亚磷酸酯; 三 (一壬基苯基) 亚磷酸酯; 由 Borg - Warner 化学公司以 Ultrinox 626 商标销售的双 (2, 4 - 二叔丁基) 季戊四醇二亚磷酸酯。

可用作本发明的聚烯烃组合物的添加剂的有机亚膦酸酯较好是: 四 (2, 4 - 二叔丁基苯基) 4, 4' - 联亚苯基二亚膦酸酯, 由 Sandoz 公司以 Sandostab P - EPQ 商标销售。

用作本发明的聚烯烃组合物的添加剂的酚类抗氧剂的例子较好的有:

由 American Cyanamid 公司以 Cyanox 1790 商标销售的三 (4 - 叔丁基 - 3 - 羟基 - 2, 6 - 二甲基苄基) - S - 三嗪 - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - 三酮, 由 Ciba Geigy 公司分别以 Irganox 1425, Irganox

3114、Irganox 1330 和 Irganox 1010 商标销售的二[单乙基(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)膦酸酯]钙、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)苯、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)丙酸]季戊四醇酯,2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基枞酸酯。

光稳定剂的例子有:属于苯并三唑、苯并酚类和 HALS (受阻胺光稳定剂) 等族的化合物。

可用于本发明中的聚烯烃组合物的 HALS 的例子是以下列商标购得的化合物: 由 Ciba Geigy 公司销售的 Chimassorb 944、Chimassorb 905、Tinuvin 770、Tinuvin 992、Tinuvin622、Tinuvin 144、Spinuvex A36, 和由美国 Cyanamid 公司销售的 Cyasorb UV3344。

除了上述稳定剂以外, 本发明的聚烯烃组合物也可含有常用的聚合物添加剂, 如染料、遮光剂和填料。

本发明中所用的聚合物的熔体流动指数一般为 0.5 - 1000 克/10 分钟 (按 ASTM D - 1238 标准方法, 条件 L (MFR - L)), 以 \bar{M}_w/\bar{M}_n 表示的分子量分布 (MWD) 值为 3 - 6, 较好为 3.5 - 4.5。重均分子是 \bar{M}_w 和数均分子量 \bar{M}_n 均用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。

所要求的聚合物的 MFR - L 和 MWD 值既可在聚合反应中直接得到, 也可通过受控自由基降解达到。

受控自由基降解工艺可通过在造粒阶段或直接在生产纤维的挤出阶段使用例如有机过氧化物, 如 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化环己烷来实现。

本发明组合物中所用的聚合物可以是切片形式, 或非挤塑颗粒,

如薄片，或直径为0.5-4.5毫米的球状颗粒。所述非挤塑颗粒可用上述稳定剂（或通常称为添加剂）和/或过氧化物至少在表面上进行涂布或浸渍。

本发明的组合物一般可通过将烯烃聚合物与化合物a)、b)和c)进行机械掺合来制备。所述掺合可用已知技术进行，较好是将各组分在固体状态进行预混合（例如可使用Banbury、Henshel或Loedige混合器），然后将这样制得的干掺混物进行挤塑。挤塑温度较好是180-260°C。

作为一种替代方法，也可以将干掺混物直接进料到喷丝头中。

按照本发明的聚烯烃纤维适合于各种用途，例如生产织造布、簇绒地毯、居室装饰织物和布料以及非织造布，其方法可采用已知技术，如梳理/轧光、纺粘及熔喷等技术。例如，由本发明的纤维，特别是短纤维或长丝制得的非织造布可用作地毯的背衬。

为了从上述聚合物的组合物制得本发明的聚烯烃纤维，可以使用本技术中熟知的适用于由熔体挤出，例如连续长丝和连续膨体纱，长短纺丝，纺粘及熔喷的任何纺丝工艺和设备。例如，可以采用下面的纺丝条件：

实验纺丝条件：

地毯纤维（短纤维或连续长丝纤维）；

挤压机和纺丝头（喷丝孔）的温度为180-260°C，较好180-230°C。

喷丝孔直径为0.6-1.0毫米，长/径比为5。喷丝孔流量1-5克/分钟，纱线支数是20-120分特。

牵伸一般可在蒸汽中进行（为得到短纤维），或在辊子之间在

115 - 130°C进行(为得到连续长丝), 牵伸比为 2.0 - 4.0。

纺粘纤维:

挤压温度为 180 - 260°C, 较好为 220 - 230°C; 喷丝孔直径为 0.3 - 0.8 毫米; 喷丝孔流量为 0.02 - 1.0 克/分钟。

也可在纺丝过程中加入添加剂, 如遮光剂、填料及颜料。

本发明的纤维的纱线支数可在 0.5 - 10 分特之间变化。

除了纤维之外, 本发明的组合物也适用于制造薄片制品, 如薄膜。

下面的例子用于说明本发明, 而不是用来限制本发明。

为评价纤维的性能, 对本发明的纤维进行了测试, 所用的测试方法叙述如下:

限氧指数(“极限耗氧指数”L. O. I):

本测试按 ASTM D2863 - 87 标准进行, 用由 25 根 650 特纺出的纤维的长粗纱制成的样品, 将该粗纱两端固定库捻机的夹子上, 在粗纱加 80 捻之后从夹子上取下, 并确保它不解捻。用两个手指抓住粗纱两端使之联在一起, 由此粗纱的两半就会自动地缠绕而形成一根细绳。切去多余部分, 用剩下的细绳测定 L. O. I

腐蚀性

在 200 - 260°C 用铁板模塑聚合物并观察暴露于 23°C 湿度饱和的环境中的铁板上氧化物(锈)可能的外观, 由此测定其腐蚀性。

耐光性: 按 ASTM G27.70 方法测定。

丝含量: 按 ASTM D1577 - 79 方法测定。

实例 1、2 及 3

制备三个丙烯聚合物组合物, 其 MFR - L = 12 克/10 分钟, \bar{M}_n /

$\bar{M}_n = 6$, 方法如下: 将聚丙烯与其量分别为 0.5%、1.0% 和 1.5% 的二氟基二胺与三溴化铋的摩尔比为 1:1 的配合物、以及下列添加剂 (重量%) 进行机械掺合:

0.4% Interlox VP156, 聚(1,4-二异丙基苯);

0.2% 环氧化亚麻子油;

0.05% Irganox 1010, 四 [3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)] 丙酸季戊四醇酯; 和

0.1 Irgafos 168, 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯。

将由此制得的聚合物组合物在一实验室挤压机 (最大容量为 5 千克/小时) 中于 220°C 进行纺丝, 喷丝孔直径为 1.0 毫米, 喷丝孔流量为 3 克/分钟。

由此制得的纤维在牵伸比为 3 的条件下进行牵伸, 制成短纤维。

测定由此得到的纤维的 L.O.L 值, 结果分别为 26.5、30.0 及 33.0。

实例 4

制备 MFR-L = 12 克/10 分钟, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6$ 的丙烯聚合物组合物, 其方法是将聚丙烯与下列组分 (重量%) 进行机械掺合:

1.0% 二氟基二胺与三溴化铋的摩尔比为 1:1 的配合物;

0.40% Interlox VP156, 聚(1,4-二异丙基苯);

0.20% 环氧化亚麻子油;

0.15% Irganox B 215 (1 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯和 2 份四[(3,5-二叔丁基-4-羟基-肉桂酸)亚甲基酯]甲烷;

0.50% 二苯甲酮;

0.5% 苯并三唑;

0.15% TiO₂。

由此得到的聚合物组合物在下列操作条件下进行纺丝：

纺丝速度：650 米/分钟；

纺丝温度：220°C；

喷丝孔直径：1 毫米；

喷丝孔流量：2.84 克/分钟；

牵伸比：1:3.35。

将纤维卷曲、切断并进行测试以评估限氧指数和耐光性：

L. O. I 值为 28.0，耐光性为 320 小时（320 小时后强度减半）。

然后将该纤维加工成以氧化铝三水合物为防火背材的簇绒地毯。所述地毯耐受下列防火试验：

起毛起球试验：按 ASTM D 2859 - 70 T 方法进行；

热金属螺母试验：按 BS 4780/BS 5287 方法进行；

CSE RF 2/75（意大利部门关于地毯材料的内部规定）；

CSE RF 3/77（意大利部门关于地毯材料的内部规定）；

锥形量热计，按 ISO DIS 5660 方法进行。

实例 5

制备 MFR - 6 = 35 克/10 分钟， $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.5$ 的丙烯聚合物组合物，其方法是将聚丙烯与下列组分（重量%）进行机械掺合；

1.0% 二氨基二胺与三溴化铋的配合物；

0.4% Interlox VP156，聚（1,4-二异丙基苯）；

0.20% 环氧化亚麻子油；

0.15% Irganox B 215（1 份亚磷酸三（2,4-二叔丁基苯）酯和 2 份四〔（3,5-二叔丁基-4-羟基-肉桂酸）亚甲基酯〕甲烷。

由此得到的聚合物组合物在下列操作条件下进行纺丝:

纺丝速度: 1800 米/分钟;

纺丝温度: 220°C;

喷丝孔直径: 0.6 毫米;

喷丝孔流量: 0.6 克/分钟。

所得纤维的 L. O. I = 28.0

实例 1-5 的纤维当经受腐蚀性试验时没有促进铁锈的形成。

对比实例 1

按实例 1 的方法制备聚合物组合物并进行纺丝, 所不同的是该组合物含有 0.2% 硬脂酸钙而不含环氧化亚麻子油。对所制得的纤维进行腐蚀性试验表明当使用这种纤维时形成大量铁锈。限氧试验表明 L. O. I 值为 26。

对比实例 2

按实例 1 的方法制备聚合物组合物并进行纺丝, 所不同的是该组合物含有 0.4% 1,4-二异丙基苯单体, 而不含相应的齐聚物。

对所制得的纤维进行限氧指数试验表明 L. O. I 值比实例 1 的纤维低约 20%。此外, 在纺丝过程中会产生某些禽类的气味。