



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101874062 B

(45) 授权公告日 2013.09.04

(21) 申请号 200880117517.1

(22) 申请日 2008.09.19

(30) 优先权数据

60/975,871 2007.09.28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.05.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/077063 2008.09.19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/045760 EN 2009.04.09

(73) 专利权人 联合碳化化学及塑料技术有限责
任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 保罗·D·惠利

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1285772 A1, 2003.02.26, 实施例 4 和权
利要求 5, 说明书第 41 段.

WO 01/83593 A2, 2001.11.08, 权利要求
1-38.

审查员 孙捷

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

用于增强阻燃性的双峰填料体系

(57) 摘要

使用双峰填料体系使得可加工具有较高填料水平的母料。当与可湿固化的树脂一起使用时,与使用单峰填料相比,使用具有双峰填料的母料使得可制备具有较高百分比可湿固化的树脂的组合物,并且还提供了增强的阻燃性质。

1. 制备阻燃组合物的方法,该方法包括将母料与至少一种聚合物树脂共挤出,其中所述母料包含以该母料的总重量计至少 85 重量%的填料,所述填料的特征为具有双峰的平均粒度分布曲线,其中一个峰代表较大颗粒,而另一个峰代表较小颗粒,且较大平均粒度与较小平均粒度的比例为 2.5 : 1 至 7 : 1,其中所述双峰填料的粒度分布具有两个不同的峰,各峰表示至少 10 重量%的该双峰填料。

2. 权利要求 1 的方法,其中各峰表示至少 20 重量%的双峰填料。

3. 权利要求 2 的方法,其中各峰表示至少 30 重量%的双峰填料。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述填料包含至少一种阻燃剂。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述阻燃剂为金属氢氧化物。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述双峰填料包含氢氧化铝和碳酸钙,其中所述氢氧化铝和所述碳酸钙各自具有不同的粒度。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述氢氧化铝占双峰填料的 30 ~ 90 重量%。

8. 权利要求 6 的方法,其中所述氢氧化铝占双峰填料的 50 重量%~ 80 重量%。

9. 权利要求 6 的方法,其中所述氢氧化铝占双峰填料的 60 重量%~重量 70%。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述双峰填料包含氢氧化镁和碳酸钙,其中所述氢氧化镁和所述碳酸钙各自具有不同的粒度。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述氢氧化镁占双峰填料的 30 ~ 90 重量%。

12. 权利要求 10 的方法,其中所述氢氧化镁占双峰填料的 50 重量%~ 80 重量%。

13. 权利要求 10 的方法,其中所述氢氧化镁占双峰填料的 60 重量%~重量 70%。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合物树脂为热塑性聚合物树脂、过氧化物可交联的聚合物树脂、可辐射固化的聚合物树脂、可湿固化的聚合物树脂中的至少一种。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述聚合物树脂为聚烯烃、聚酰胺、聚苯乙烯、丙烯酸类树脂、聚氯乙烯中的至少一种。

16. 权利要求 14 的方法,其中所述聚合物树脂为可湿固化的。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述可湿固化的树脂包含硅烷官能团。

18. 权利要求 1 的方法,其中所述母料与至少一种聚合物树脂共挤出,并且其比例足以得到包含至少 50 重量%双峰填料的阻燃组合物。

19. 一种组合物,其通过权利要求 1 的方法制备。

20. 一种制品,其由权利要求 19 的组合物制成。

21. 权利要求 20 的制品,其中所述制品为绝缘线材或电缆。

22. 一种组合物,其由权利要求 6 的方法制备。

23. 一种制品,其由权利要求 22 的组合物制成。

24. 权利要求 23 的制品,其中所述制品为线材或电缆。

25. 用于制备可湿固化的阻燃组合物的中间体,所述中间体包含母料组合物,所述母料组合物包含聚合物树脂和以该母料的总重量计至少 85 重量%的填料,所述填料的特征为具有双峰的平均粒度分布曲线,其中一个峰代表较大颗粒,而另一个峰代表较小颗粒,且较大平均粒度与较小平均粒度的比例为 2.5 : 1 至 7 : 1,其中所述双峰填料的粒度分布具有两个不同的峰,各峰表示至少 10 重量%的该双峰填料。

26. 权利要求 25 的中间体,其中所述填料包含至少一种阻燃剂。

27. 权利要求 26 的中间体,其中所述阻燃剂为至少一种金属氢氧化物。
28. 权利要求 25 的中间体,其中所述双峰填料为氢氧化铝和碳酸钙的混合物,其中所述氢氧化铝和碳酸钙具有不同的粒度。
29. 权利要求 28 的中间体,其中所述氢氧化铝占所述混合物的 30 ~ 90 重量%。
30. 权利要求 28 的中间体,其中所述氢氧化铝占所述混合物总重量的 50 ~ 80 重量%。
31. 权利要求 28 的中间体,其中所述氢氧化铝占基于所述混合物总重量的 60 ~ 70 重量%。

用于增强阻燃性的双峰填料体系

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 9 月 28 日提交的美国临时申请 60/975,871 的权益,该申请在此通过引用完整地纳入本申请。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及阻燃聚合物,具体来说,本发明涉及含有高水平的无机填料的聚合物。

背景技术

[0004] 经常使用无机填料来使聚合物阻燃。但是,需要赋予聚合物阻燃性的无机填料水平导致难以加工。而且,许多这些填料是无机氢氧化物 (mineralhydrate)。这样的无机氢氧化物在存储期间可以与可湿固化的树脂反应,这限制了这些树脂的储存期限。

[0005] 已采用了将填料加入母料中,然后该母料与可湿固化的树脂共挤出的方法以提供能够用于符合汽车布线应用的可湿固化的组合物。该方法缓解了过早交联的可湿固化的树脂和水合矿物质填料组合物的储存稳定性问题。母料方法的一个问题是,实现足够的阻燃性同时仍具有足够的交联的能力。交联受到加入到组合物的可湿固化的树脂的量限制。但是,以较高量的可湿固化的树脂共挤出降低了最终组合物中阻燃剂的量。

[0006] 因此,仍然需要具有高填料含量和易加工性的可湿固化的树脂,对于需要阻燃聚合物如汽车线材和电缆来说尤其是这样。

发明内容

[0007] 本发明通过使用具有双峰粒度分布的填料体系改进了聚合物组合物的阻燃性。其它的优点包括改进的加工和改进的热物理性质。

[0008] 在一种实施方式中,本发明为制备阻燃组合物的方法,该方法包括将母料与至少一种聚合物树脂共挤出,其中所述母料包含以母料的总重量计至少约 70 重量%的双峰填料。

[0009] 在另一种实施方式中,本发明为用于制备可湿固化的阻燃组合物的中间体,该中间体包含母料组合物,所述母料组合物包含聚合物树脂和以该母料的总重量计至少约 70 重量%的双峰填料。

[0010] 本发明还包括由本发明的方法制备的组合物;由该组合物制成的制品,具体来说,该制品为绝缘线材或电缆。

具体实施方式

[0011] 本发明通过将双峰填料与一种或多种基础聚合物树脂结合而提供了具有足够量的无机填料的聚合物组合物。

[0012] 本文中使用的术语“双峰”是指,粒度分布 (PSD) 曲线显示出两个峰,其中一个峰

甚至可作为相对于另一峰的隆起 (hump)、肩部 (shoulder) 或尾部 (tail) 存在。双峰 PSD 曲线可去卷积成两个独立的 PSD 曲线。对双峰 PSD 曲线解卷积 (deconvoluting) 可以通过任何常规已知的算法完成,但其典型地通过合适的计算机软件程序完成。

[0013] 填料组合物的双峰性粒度分布是由于两种独立组分的 PSD 的差异导致的。换言之,该双峰填料为包含至少两种组分的组合物,所述至少两种组分具有彼此不同的平均粒度,从而使得在共混到一起时具有双峰 PSD。

[0014] 优选地,各组分的 PSD 各自为单峰,但平均粒度彼此不同,使得在混合时得到的组合物具有总体上的双峰分布。本文中使用的用于描述比较例的总体 PSD 或本发明填料组合物的组分的 PSD 的术语“单峰”是指,该 PSD 曲线基本上不会显示出多重组成 (即在 PSD 曲线中没有隆起、肩部或尾部存在或可明显辨认出)。

[0015] 本发明的填料具有双峰粒度分布曲线,其可以解卷积为各自表示至少约 10 重量百分比 (重量%)、优选至少约 20 重量%、更优选至少约 30 重量%的填料的至少两个独立的 PSD。在一些实施方式中,“双峰 PSD 曲线”可以以自由的方式解卷积以适应多于两个峰。在这样的多峰填料中,多峰 PSD 曲线将解卷积成具有落入上述范围内的至少两个独立的 PSD 曲线。

[0016] 典型地,所述双峰填料包含具有不同粒度的两种独立的组分。这些组分可以为在热塑性体系、过氧化物体系、湿固化体系、和辐射固化体系中用于阻燃性的任何无机填料。在一些实施方式中,两种独立的组分可为具有不同平均粒度的两个级别的相同材料。典型的无机阻燃剂填料包括含有铝、镁、锆、锡、钼和铋的金属氧化物和 / 或氢氧化物。其它阻燃剂填料包括滑石、碳酸钙、有机粘土、玻璃纤维、大理石灰、水泥灰、长石、二氧化硅或玻璃、热解法二氧化硅、硅酸盐、氧化铝、各种含磷化合物、溴化铵、三氧化铋、三氧化铋、氧化锌、硼酸锌、硫酸钡、有机硅、硅酸铝、硅酸钙、氧化钛、玻璃微球、白垩、云母、粘土、硅灰石、八钼酸铵、膨胀化合物 (intumescent compound)、可膨胀石墨、和它们的混合物。所述填料可含有各种表面涂层或处理,如硅烷、脂肪酸等。

[0017] 在一种实施方式中,各自具有不同的平均粒度和基本上为单峰的粒度分布的两种组分可以共混以获得对于应用来说最优比例的双峰填料。较大平均粒度的与较小平均粒度的比例可典型的落入约 2.5 : 1 ~ 约 7 : 1 或更高的范围。通常,较高的比例预期提供非常好的结果,但实际的考虑可能需要使用较低的比例。例如,许多填料具有约 1 微米的平均粒度,这可能要求第二组分具有约 0.15 微米的平均粒度。很少的市售材料在 0.15 粒度范围,但在约 0.2 ~ 约 0.4 微米范围的市售填料就多得多。或者,可通过使用具有较高平均粒度例如 1.5 微米的填料作为大粒度组分来实现高比例。

[0018] 在一种更具体的实施方式中,所述双峰填料为氢氧化铝 (ATH) 和碳酸钙的混合物。在 ATH 和碳酸钙的混合物中,ATH 占基于混合物总重量的约 30 ~ 约 90 重量%、优选约 50 ~ 约 80 重量%、更优选约 60 ~ 约 70 重量%。合适级别的 ATH 包括例如标称粒度为 1.8 微米且表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 的 MARTINAL[®] OL-104/LE,或标称粒度为 1.1 微米且表面积为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 Almatis HYDRAL[®] PGA。

[0019] 在另一种具体的实施方式中,上述实施方式中的 ATH 可用其它金属氢氧化物如氢氧化镁代替。

[0020] 双峰填料与至少一种聚合物树脂混合以形成高度填充的母料。该母料可以通过任

何方便的熔融配混方法形成。该母料最终将与至少一种基础聚合物树脂结合。因此,该母料树脂应与该基础树脂相容,或者应使用增容剂。该母料树脂还应具有足够高的熔体指数从而允许高度填充的母料能通过挤出机或熔融混合机进行熔融加工。可用于这种工艺的熔融混合机包括内部混合机(例如来自 Banbury 的混合机)或共捏合混合机(例如 Buss 混合机)。优选地,母料中使用的树脂提供与共挤出的树脂流变性类似的母料流变性以制造最终的产品。用于与聚烯烃基础树脂一起使用的一种合适的母料树脂为熔体指数为约 30 的 LLDPE 树脂。该母料应包含基于该母料的总重量计至少约 70 重量%、更优选至少约 85 重量%的填料。

[0021] 高度填充的母料与基础聚合物树脂进行共挤出或熔融混合以形成高度填充的阻燃组合物。这样的共挤出和熔融混合方法在本领域中是早已熟知的。

[0022] 基础聚合物树脂可为任何热塑性的聚合物、过氧化物可交联的聚合物、可辐射固化的聚合物、可湿固化的聚合物。这些聚合物的非限制性实例包括聚烯烃(包括列于 WO2006026256 中的那些)、聚酰胺、聚苯乙烯、丙烯酸类树脂、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯,或进一步包含在水的存在下进行反应以交联该聚合物树脂的硅烷官能团、环氧基官能团、或其它官能团的聚合物。本发明对于含有可湿固化的官能团的聚合物来说是特别有利的。

[0023] 具有硅烷官能团的可湿固化的聚合物在本领域中使熟知的。这种聚合物可以通过与乙烯基硅烷单体共聚合来制备或通过用于将含有硅烷的分子接枝到聚合物链的骨架的许多方法之一制备。这样的技术的实例在美国专利 3,646,155、6,420,485、6,331,597、3,225,018、或 4,574,133 中披露,所有这些专利在此通过引用纳入本申请。具有硅烷官能团的聚合物也有市售的,例如,可从 Dow Chemical Co 获得的 Si-Link™ 乙烯-乙烯基三甲氧基硅烷共聚物。

[0024] 本发明的甲硅烷基化共聚物可优选在缩合催化剂的存在下通过与水(湿气)接触或暴露于水(湿气)而固化。合适的催化剂包括金属羧酸盐,如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、乙酸亚锡、萘酸铅和辛酸锌;有机金属化合物,如钛酯和螯合物如钛酸四丁酯;有机碱,如乙胺、己胺和哌啶;以及酸,如无机酸和脂肪酸。优选的催化剂为有机锡化合物如二月桂酸二丁基锡、二丁基二甲氧基锡、双(2,4-戊二酸)二丁基锡和辛酸亚锡。足以固化甲硅烷基化共聚物的催化剂的量通常取决于所选择的具体类型,但优选范围在每 100 重量份接枝共聚物约 0.1 ~ 10 重量份。

[0025] 与母料的共挤出对于与可湿固化的基础聚合物树脂的结合来说是特别有用的。含有阻燃填料的母料经常与可湿固化的树脂一起使用,因为许多填料,特别是金属氢氧化物,将与该可湿固化的树脂反应以过早地使树脂交联并减少树脂的储存期限。但是,在最终组合物中实现可接受的耐火性的总加载要求给母料方法中需要的填料总量带来了显著的负担。使用双峰填料混合物允许在母料中较高的填料加载量,这允许与较高含量的可湿固化树脂的共挤出。最终组合物不需要非常多的较高加载的母料,这由于存在更多的能固化树脂而提供了较高的交联密度。较高的交联密度提供了在热物理性质如 150°C 的热形变上的改进。

[0026] 双峰填料概念还可用于非可湿固化的体系,例如热塑性体系、过氧化物体系和辐照固化的体系。对于这些体系,仍可使用高度填充的母料,但可能不是必需的。相反,双峰填料可直接熔融配混到基础聚合物树脂中以产生包含双峰混合物的最终组合物。不论是否

使用母料方法,得到的最终组合物仍具有改进的阻燃性的优点。

[0027] 母料和 / 或基础聚合物树脂都可以含有其它添加剂,如抗氧化剂、表面处理剂、交联催化剂、或其它阻燃剂。所述添加剂可以包括,例如,抗氧化剂(例如受阻酚,例如, IRGANOX™ 1010, CibaSpecialty Chemicals 的注册商标)、亚磷酸盐(例如 IRGAFOS™ 168, CibaSpecialty Chemicals 的注册商标)、UV 吸收剂、粘结添加剂、光稳定剂(如受阻胺)、增塑剂(如邻苯二甲酸二辛酯或环氧化大豆油)、热稳定剂、脱模剂、增粘剂(如烃增粘剂)、蜡(如聚乙烯蜡)、加工助剂(如油、有机酸如硬脂酸、有机酸的金属盐)、交联剂(如过氧化物、自由基引发剂、或硅烷)、湿气固化催化剂(如二月桂酸二丁基锡或二锡氧烷(distannoxanes))、着色剂或颜料,上述添加剂以它们不影响本发明组合物的期望的物理或力学性质的程度包含,以及其它阻燃添加剂,如卤化有机化合物。卤化有机化合物包括卤化烃如氯化石蜡,卤化芳族化合物如五溴苯酚、十溴联苯、十溴二苯基乙烷、乙烯-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)、DECHLORANE PLUS™、和其它含卤素的阻燃剂。本领域的技术人员将根据期望的组合物性能而找到并选择适当的卤素试剂。上述添加剂以本领域技术人员已知的功能上等同的量使用,通常以基于组合物总重量的最高达约 65 重量%的量使用。

[0028] 本发明的组合物可以通过本领域已知的任何合适的方法加工成制品。例如,所述组合物可以通过已知方法如压延、吹塑、流延、或(共)挤出方法加工成膜或片材,或多层结构的一个或多个层。注塑部件、压塑部件、挤出部件或吹塑部件也可以由本发明的组合物制备。或者,所述组合物可以加工成泡沫体或纤维。尤其是,所述组合物可用于制备电缆或线材的护套。

[0029] 实施例

[0030] 三种母料 A、B、和 C 以表 1 中所示的配方制备。母料 A 包含 70 重量%的 Alcoa PGA SD,其为氢氧化铝,现可从 Almatix 获得且标称粒度为 1.1 微米,表面积为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 。母料 B 包含 70 重量%的 MARTINAL OL-104/LE,其为氢氧化铝,标称粒度为 1.8 微米且表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 。母料 C 包含 85 重量%的双峰填料。该双峰填料为大约 2 : 1 重量比的 MARTINAL OL-104/LE ATH 和 MULTIFEX-MM,其为 Specialty Minerals 销售的粒度为 0.07 微米且表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀碳酸钙。所有的母料都包含抗氧化剂硫联二丙酸二硬脂酯(DSTDP)和 IRGANOX™ 1010FF,并且在可从 Dow Chemical Company 获得的熔体指数为 30g/10min、标称密度为 $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 的聚乙烯中配混。配混温度和扭矩也示于表 1。

[0031] 70 重量%填料的 ATH 的母料和 85 重量%填料的母料由 ATH 和 CaCO_3 的双峰填料混合物制成,其中 ATH : CaCO_3 的比例大约为 2 : 1。虽然具有 15 重量%的其它填料,母料 C(85 重量%填料)的扭矩值类似于母料 A(70 重量%填料)。

[0032] 这些母料与由 Dow Chemical Company 以 SI-LINK™ 销售的熔体指数为 1.5g/10min 的含有 1.5 重量% VTMS 的乙烯-共聚乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)共聚物、和催化剂母料共挤出以获得具有 50 重量%填料的组合物。填料较高的母料允许掺入 39.2%的 VTMS 共聚物(实施例 1),而仅 26.8%的 VTMS 共聚物可以与填料较低的母料(比较例 1 和比较例 2)挤出。参见表 2。制造绝缘线材(根据 18AWG 为 78 毫米总直径)。该线材使用配备有 PE 计量螺杆的 %英寸 Brabender 挤出机制造。使用桶区上的 $130^\circ\text{C}/150^\circ\text{C}/170^\circ\text{C}$ 温度分布,其中模头温度的设定为 170°C 。使用内径为 0.053 英寸且外径为 0.076 英寸的模具在 18AWG 标准铜线上制备 16 毫米的厚套管。该绝缘线材在 90°C 在水浴中固化 4 小时。该绝

缘线材由含有双峰填料的填料母料（实施例 1）制备，产生了较低的萘烷可萃取物和 150℃ 的 UL-44 变形。预料到了这样的结果，因为该体系（实施例 1）含有更多的能交联的树脂。未预料到的是，虽然存在这一事实，与 100% ATH 的其它填料体系（比较例 1 和比较例 2）相比，33% 的填料体系是惰性阻燃剂（passive flame retardent）（碳酸钙），但是对于具有双峰粒度分布的配方（实施例 1）来说，通过 J-1128 和 MS-8288 测得的燃烧性能是最好的。

[0033] 表 1

[0034] 双峰填料母料配方

[0035]

	组分	备注	密度	A	B	C	
1	聚乙烯	30g/10 min.	0.902 g/cm ³	27.0	27.0	11.0	
2	Alcoa PGA SD White	ATH	2.4	70.0	0.0	0.0	
3	MARTINAL OL-104/LE	ATH	2.4	0.0	70.0	56.0	
4	MULTIFEX-MM	CaCO ₃	2.77	0.0	0.0	29.0	
5	Industrene 5016	硬脂酸	1.03	0.0	0.0	1.00	
6	硫代二丙酸二硬脂酯 (DSTDP)	抗氧化剂	1.05	2.0	2.0	2.0	
7	IRGANOX 1010FF	抗氧化剂	1.15	1.0	1.0	1.0	
				100.0	100.0	100.0	
			密度	calc.	1.62	1.62	2.01
			温度	(°C)	175	155	175
			扭矩	mg	15000	9000	19000

[0036] 表 2

[0037] 在汽车用可湿固化的阻燃剂体系中高填料母料的线材挤出

[0038]

评论	比较例 1	比较例 2	实施例 1
母料 A(70%填料)	71.5	0.0	0.0
母料 B(70%填料)	0.0	71.5	0.0
母料 C(85%填料)	0.0	0.0	59.0
SI-LINK™	26.8	26.8	39.2

催化剂母料	1.8	1.8	1.8
总量	100.0	100.0	100.0
熔体温度, °C	169	169	169
头压力	5270	5060	7230
RPM	58	58	60
AMPS	4.5	5	5
萘烷可萃取物, 重量%	30.5	30.2	18.7
150°C的 UL-44 变形	37.5	36.4	25
火焰-MS-8288, 秒	15	13	7
火焰-J-1128, 秒	> 180	111	10

[0039] 根据规定, 本发明已对结构和方法特征以具体程度不同的语言进行了描述。但是, 应理解的是, 本发明不限于所显示和描述的具体特征, 因为本文所披露的方式包含将本发明付诸实施的优选形式。因此, 要求对本发明以在根据等同原则适当解释的后附权利要求的适当范围内的其任何形式或改进来进行保护。