

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2010 年 10 月 21 日 (21.10.2010)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2010/118622 A1

(51) 国际专利分类号:

C08K 3/22 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2010/000049

(22) 国际申请日: 2010 年 1 月 12 日 (12.01.2010)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

200910082444.3 2009 年 4 月 17 日 (17.04.2009) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 张法智 (ZHANG, Fazhi) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 张利霞 (ZHANG, Lixia)

[CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 雷晓东 (LEI, Xiaodong) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 郑秀婷 (ZHENG, Xiuting) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 李如事 (LI, Rushi) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 徐赛龙 (XU, Sailong) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 段雪 (DUAN, Xue) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京太兆天元知识产权代理有限公司 (TREAGLE INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国北京市海淀区知春路 6 号锦秋国际大厦 A 座 701, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[见续页]

(54) Title: CATALYTIC CHAR-FORMING TYPE FLAME-RETARDANT COMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种催化成炭型阻燃复合材料及其制备方法

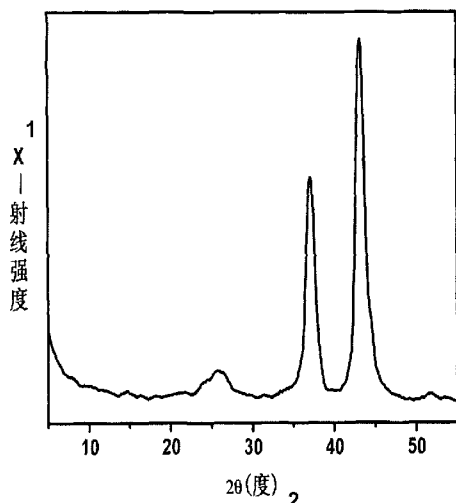


Fig. 2

1 X-RAY INTENSITY
2 2θ (DEGREE)

(57) Abstract: A catalytic char-forming type flame-retardant composite, which belongs to the technical field of preparing flame-retardant composite, together with its preparation method is disclosed. The method comprises preparing a nano-sized or submicron sized Ni-containing hydrotalcite first, and then reacting it with polymer through melt blending to form catalytic char-forming type non-halogen flame-retardant composite. Ni-containing hydrotalcite in the composite can better accelerate the conversion of polymer to char with graphite structure in the combustion process, so that the content of combustible gas released from cracking of polymer in the combustion process is reduced, and the burning rate of the material is slowed down, enduing the material with a self-protection function. Furthermore, Ni-containing hydrotalcite absorbs a large amount of heat when it is decomposed by heat, and the water and carbon dioxide gas released can dilute and insulate the combustible gas; the decomposition product is alkali porous mass with large specific surface and can adsorb harmful gases, especially acid gases, therefore it has both flame-retardant and smoke inhibition effect. The process is simple and the method is suitable for industry production.

[见续页]

WO 2010/118622 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) **摘要:**

本发明公开了属于阻燃复合材料制备技术领域的一种催化成炭型阻燃复合材料及其制备方法。其技术方案为首先制备出粒径为纳米级或亚微米级的含镍水滑石, 将其与聚合物通过熔融共混反应后制得催化成炭型无卤阻燃复合材料。该复合材料利用含镍水滑石在燃烧过程中能更好地促进聚合物本身转化为石墨结构炭, 从而减少燃烧过程中聚合物裂解释放出的可燃气体含量, 降低材料的燃烧速度, 使材料具有自我保护作用。而且含镍水滑石受热分解时吸收大量热, 分解释放出的水和二氧化碳气体能稀释、阻隔可燃性气体; 分解后的产物为碱性多孔性物质, 比表面大, 能吸附有害气体特别是酸性气体, 因而具有阻燃抑烟双重功能。该方法工艺简单, 适宜工业化生产。

一种催化成炭型阻燃复合材料及其制备方法

技术领域

本发明属于阻燃复合材料制备技术领域，特别涉及一种催化成炭型阻燃复合材料及其制备方法。

背景技术

近几十年来，塑料、橡胶、合成纤维等聚合物材料及其制品得到蓬勃发展，它们正迅速代替传统的钢材、金属、水泥及木材、棉等天然聚合物，广泛应用于工业、农业、军事等国民经济的各个部门。2000年仅塑料的生产量即达1.7亿吨，其体积大大超过同年生产的钢材体积。但是大多数高聚物属于易燃、可燃材料，在燃烧时释放速率大，热值高，火焰传播速度快，不易熄灭，有时还产生浓烟和有毒气体，造成对环境的危害，对人们生命安全形成巨大的威胁。因此，如何提高合成高聚物及天然高聚物材料的阻燃性已成为一个急需解决的问题。

近年来火灾频繁，特大火灾伤人事故常有发生，特别是公共场所几次火灾造成重大人员伤亡和财产损失，社会影响很大。我国1997年火灾达14万起，2000年升至18万起。欧美工业发达国家年火灾损失有时能达到国民生产总值的0.2%。预防火灾成为人们心中迫切的愿望。而对高聚物进行阻燃处理是减少火灾的重要措施之一。

据报道，世界上因火灾事故而死亡的人中，90%以上是因为高分子材料燃烧中散发出的烟雾和毒性气体使人窒息而死，并非明火烧身。正因如此，高分子材料燃烧中的抑烟问题越来越得到人们的重视，并成为阻燃研究中不可回避的问题。

很早以来人们就发现聚合物炭化的阻燃特性。20世纪70年代中期，P. W. Van Krevelen 明确指出，高聚物燃烧时如生成炭层，可明显改善材料的阻燃性，提高高聚物燃烧时的成炭量，可达到阻燃目的。高聚物炭化已成为目前阻燃技术研究的一个热点。

水滑石类化合物包括水滑石（Hydrotalcite）和类水滑石（Hydrotalcite-like compound），其主体一般由两种金属的氢氧化物构成，

因此又称为层状双羟基复合金属氧化物 (Layered Double Hydroxide, 简称为 LDH)。水滑石、类水滑石和插层水滑石统称为水滑石类插层材料 (LDHs)。该类材料是一种具有独特结构特性的无机材料: 如元素组成在较宽范围内的可调变性、晶粒尺寸及分布的可调控性以及层间插层阴离子种类的可设计性等奠定了这类材料有可能成为具有潜在应用前景的阻燃剂或阻燃剂前驱体的基础。由于特殊的结构和组成, LDHs 受热分解时吸收大量热, 分解释放出的水和二氧化碳气体能稀释、阻隔可燃性气体; 分解后的产物为碱性多孔性物质, 比表面大, 能吸附有害气体特别是酸性气体。因而具有阻燃抑烟双重功能, 可以作为阻燃剂应用于高分子材料领域。

发明内容

本发明的目的是提供一种催化成炭型阻燃复合材料及其制备方法, 该产品具有很好的阻燃抑烟性能。

本发明的技术方案是: 首先制备出粒径为纳米级或亚微米级的含镍水滑石, 将其与聚合物通过熔融共混反应后制得无卤阻燃复合材料。

本发明的具体制备步骤如下:

方法一: 将粒径为纳米级或亚微米级的水滑石和聚合物在 130-250℃ 用混练机或挤出机熔融共混反应 10-180 min, 即得催化成炭型阻燃复合材料, 水滑石与聚合物的质量比范围为 1:100-2:1; 把制得的复合材料压片制样, 用氧指数测试仪和烟密度测试仪测试其氧指数和烟密度。

方法二: 将粒径为纳米级或亚微米级的含镍水滑石和聚合物在 130-250℃ 用混练机或挤出机熔融共混反应 10-180 min, 即得催化成炭型阻燃复合材料, 含镍水滑石与聚合物的质量比为 1:100-2:1。

所述的水滑石的化学式是: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中, M^{2+} 是 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pd^{2+} 或 Pt^{2+} 中的一种、两种或三种, M^{3+} 是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 或 In^{3+} 中的任意一种或两种, $0.2 \leq x \leq 0.33$, m 为结晶水数量, 取值范围为 0.5-9。

所述的含镍水滑石的化学式是: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中, M^{2+} 是 Ni^{2+} 或 Ni^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 中的一种或两种, M^{3+} 是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 或 In^{3+} 中的任意一种或两

种, $0.2 \leq x \leq 0.33$, m 为结晶水数量, 取值范围为 0.5-9。

所述的水滑石或含镍水滑石采用共沉淀法、成核晶化/隔离法、非平衡晶化法或水热合成法制备。

本发明步骤 B 所述的聚合物为聚乙烯, 聚丙烯, 聚异丁烯, 聚-甲基戊烯, 聚氯乙烯, 聚乙烯-醋酸乙烯或聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。

本发明的有益效果为: 制备出的催化成炭型阻燃复合材料, 利用含镍水滑石在燃烧过程中能更好地促进聚合物本身转化为石墨结构炭, 从而减少燃烧过程中聚合物裂解释放出的可燃气体含量, 降低材料的燃烧速度, 使材料具有自我保护作用; 含镍水滑石受热分解时吸收大量热, 分解释放出的水和二氧化碳气体能稀释、阻隔可燃性气体; 分解后的产物为碱性多孔性物质, 比表面大, 能吸附有害气体特别是酸性气体, 因而具有阻燃抑烟双重功能。该方法工艺简单, 产品性能良好, 适宜工业化生产。

附图说明

图 1 是实施例 1 所获得的 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 的 XRD 谱图;

图 2 是实施例 1 制得的复合材料燃烧后残炭的 XRD 谱图;

图 3 是实施例 1 制得的复合材料燃烧后残炭的数码照片;

图 4 是实施例 1 制得的复合材料燃烧后残炭的 SEM 图。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步的描述:

实施例 1

A: 采用成核晶化/隔离法制备水滑石, 具体方法为称取 174.48g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 112.54g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合盐溶液, 称取 64.8g NaOH 和 95.39g Na_2CO_3 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合碱溶液, 将两种混合溶液同时加入全返混液膜反应器, 调节反应器转子与定子之间的狭缝宽度为 2 mm, 工作电压为 140 V, 转子转速为 5000 rpm, 将得到的混合浆液转移到三口烧瓶中加热搅拌, 氮气保护, 70℃回流晶化 6 小时后用去离子水充分洗涤至 pH 值为 7, 于 70℃干燥 12 小时, 得到 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$;

B: 称取 60g 步骤 A 所得的含镍水滑石 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$, 再称取 100g 聚

丙烯, 170℃于双轮混练机上熔融共混反应 30min, 即得催化成炭型阻燃复合材料;

C: 把步骤 B 所得的复合材料压片制样, 用氧指数测试仪和烟密度测试仪测试其氧指数和烟密度。

采用 Shimadzu XRD-6000 型粉末 X 射线衍射仪对制备的复合材料进行定性分析, 结果如下:

图1为所获得的 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 的XRD谱图, 从图可以看出, 水滑石的3个衍射强度较大的特征峰003、006和009分别出现在 11.54° 、 23.34° 和 34.44° 处, 反映层间距的003衍射峰对应的层间距 d_{003} 值为0.76 nm, 衍射图基线低平并且各衍射峰峰形尖耸, 说明合成的 $\text{NiAl}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$ 具有完整的层状结构。图2为制得的复合材料燃烧后残炭的XRD谱图, 从图中可以看出在 2θ 为 25.76° 处出现了石墨碳的特征衍射峰, 37.16° 和 43.22° 处为金属氧化物的特征峰。

图3为制得的复合材料燃烧后残炭的数码照片, 从图中可以看出, 残炭形成均匀、致密的结构, 炭层的孔隙结构清晰可见。

采用 Hitachi-S3500N 型扫描电子显微镜进行样品形貌分析, 图4为残炭的电子扫描照片, 从图中可以看出一层致密的炭层, 平滑、均匀。

实施例 2

A: 称取 174.48 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 75.96 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合盐溶液; 然后再称取 51.36g NaOH 和 63.59g Na_2CO_3 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合碱溶液; 将上述两种混合溶液同时加入全返混液膜反应器, 调节反应器转子与定子之间的狭缝宽度为 2 mm, 工作电压为 140 V, 转子转速为 5000rpm, 将得到的混合浆液加入三口烧瓶中加热搅拌, 氮气保护, 保持瓶混合浆液的温度为 70°C 回流晶化 6 小时, 得到 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$;

B: 同实例 1;

C: 同实例 1。

实施例 3

A: 称取 43.62g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、115.38g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 112.53g

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合盐溶液;然后再称取 57.60g NaOH 和 95.39g Na_2CO_3 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合碱溶液;将上述两种混合溶液同时加入全返混液膜反应器,调节反应器转子与定子之间的狭缝宽度为 2 mm,工作电压为 140 V,转子转速为 5000rpm,将得到的混合浆液加入三口烧瓶中加热搅拌,氮气保护,保持瓶混合浆液的温度为 70 °C 回流晶化 6 小时,得到镍镁铝水滑石;

B: 同实例 1;

C: 同实例 1。

实施例 4

A: 称取 35.65g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、91.69g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 72.43g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合盐溶液;然后再称取 72.00g NaOH 溶解在去离子水中配成 750 mL 碱溶液;将上述两种混合溶液同时加入全返混液膜反应器,调节反应器转子与定子之间的狭缝宽度为 2 mm,工作电压为 140 V,转子转速为 5000rpm,将得到的混合浆液加入三口烧瓶中加热搅拌,氮气保护,保持瓶混合浆液的温度为 70 °C 回流晶化 6 小时,得到镍镁铝水滑石;

B: 称取 10g 步骤 A 所得的镍镁铝水滑石,再称取 100g 聚乙烯,180°C 于双轮混练机上熔融共混反应 30min,即得催化成炭型阻燃复合材料;

C: 同实例 1。

实施例 5

A: 同实例 1;

B: 称取 100g 步骤 A 所得的含镍水滑石 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$,再称取 100g 聚丁烯,170°C 于双轮混练机上熔融共混反应 30min,即得催化成炭型阻燃复合材料;

C: 同实例 1。

实施例 6

A: 同实例 2;

B: 称取 150g 步骤 A 所得的含镍水滑石,再称取 100g 聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,160°C 于双轮混练机上熔融共混反应 90min,即得催化成炭型阻燃复合材料;

C: 同实例 1。

实施例 7

A: 同实例 3;

B: 称取 180g 步骤 A 所得的镍镁铝水滑石, 再称取 100g 聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 180℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 60min, 即得催化成炭型阻燃复合材料;

C: 同实例 1。

实施例 8

A: 同实例 4;

B: 称取 180g 步骤 A 所得的镍镁铝水滑石, 再称取 100g 聚乙烯, 160℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 120min, 即得催化成炭型阻燃复合材料;

C: 同实例 1。

实施例 9

A: 同实施例 3;

B: 称取 1g 步骤 A 所得的镍镁铝水滑石, 再称取 100g 聚-甲基戊烯, 240℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 20min, 即得催化成炭型阻燃复合材料。

实施例 10

A: 同实施例 4;

B: 称取 4g 步骤 A 所得的镍镁铝水滑石, 再称取 100g 聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 140℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 180min, 即得催化成炭型阻燃复合材料。

实施例 11

称取 2g 粒径为纳米级的含镍水滑石, 再称取 100g 聚异丁烯, 210℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 35min, 即得催化成炭型阻燃复合材料。

实施例 12

称取 120g 粒径为亚微米级的含镍水滑石, 再称取 100g 聚氯乙烯, 175℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 165min, 即得催化成炭型阻燃复合材料。

实施例 13

A: 采用共沉淀法制备水滑石, 具体方法为称取 174.48g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 112.54g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合盐溶液, 称取

64.8g NaOH 和 95.39g Na_2CO_3 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合碱溶液, 氮气保护下, 将混合碱溶液缓慢滴入混合盐溶液中, 终点 pH 值为 6.5, 将得到的混合浆液 70℃ 回流晶化 6 小时后用去离子水充分洗涤至 pH 值为 7, 于 70℃ 干燥 12 小时, 得到 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$;

B: 称取 60g 步骤 A 所得的含镍水滑石 $\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs}$, 再称取 100g 聚丙烯, 170℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 30min, 即得催化成炭型阻燃复合材料。

实施例 14

A: 采用共沉淀法制备水滑石, 具体方法为称取 35.65g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、91.69g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 72.43g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中配成 750 mL 混合盐溶液; 然后再称取 72.00g NaOH 溶解在去离子水中配成 750 mL 碱溶液; 氮气保护下, 将碱溶液缓慢滴入混合盐溶液中, 终点 pH 值为 7.5, 将得到的混合浆液 70℃ 回流晶化 6 小时, 得到镍镁铝水滑石;

B: 称取 10g 步骤 A 所得的镍镁铝水滑石, 再称取 100g 聚乙烯, 180℃ 于双轮混练机上熔融共混反应 30min, 即得催化成炭型阻燃复合材料。

将实施例1和实施例2制得的复合材料压片制样, 用氧指数测试仪和烟密度测试仪测试其氧指数和烟密度。采用 JF-3 型氧指数测定仪根据国家标准 GB/T2406 进行氧指数测试, 采用 JCY-1 型烟密度测试仪根据国家标准 GB/T8627-1999 进行烟密度测试, 表1为实例1、2所测得的氧指数值; 表2是实例1、2所测得的烟密度值; 并将所测数据与相同条件下对比样品——镁铝水滑石或锌镁铝水滑石与聚丙烯复合材料的测试数据进行比较。由于镍具有较好催化成炭性能, 因此从测试结果可以看出含镍水滑石与聚丙烯复合得到的阻燃复合材料的烟密度比不含镍的阻燃复合材料有很大的降低, 同时氧指数也有所提高。

表 1: 氧指数测试数据

样品		水滑石添加量/100 份 PP	氧指数 (%)
聚合物	PP	0	17.7
对比样品 1	$\text{MgAl}-\text{CO}_3\text{-LDHs/PP}$	60	21.8
对比样品 2	$\text{ZnMgAl}-\text{CO}_3\text{-LDHs/PP}$	60	22.0
实施例 1	$\text{Ni}_2\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs/PP}$	60	26.6
实施例 2	$\text{Ni}_3\text{Al}-\text{CO}_3\text{-LDHs/PP}$	60	25.8

表 2: 烟密度测试数据

样品		水滑石添加量/100 份 PP	烟密度
聚合物	PP	0	40
对比样品 1	MgAl-CO ₃ -LDHs/PP	60	30.93
对比样品 2	ZnMgAl-CO ₃ -LDHs/PP	60	22.70
实施例 1	Ni ₂ Al-CO ₃ -LDHs/PP	60	9.30
实施例 2	Ni ₃ Al-CO ₃ -LDHs/PP	60	0.79

说明: PP 即聚丙烯, LDHs 为水滑石。

权利要求

1、一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：其具体制备步骤为：将粒径为纳米级或亚微米级的水滑石和聚合物在 130-250℃ 用混练机或挤出机熔融共混反应 10-180 min，即得催化成炭型阻燃复合材料，水滑石与聚合物的质量比范围为 1:100-2:1；把制得的复合材料压片制样，用氧指数测试仪和烟密度测试仪测试其氧指数和烟密度。

2、一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：其具体制备步骤为：将粒径为纳米级或亚微米级的含镍水滑石和聚合物在 130-250℃ 用混练机或挤出机熔融共混反应 10-180 min，即得催化成炭型阻燃复合材料，含镍水滑石与聚合物的质量比为 1:100-2:1。

3、根据权利要求 1 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的水滑石的化学式是： $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ ，其中， M^{2+} 是 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pd^{2+} 或 Pt^{2+} 中的一种、两种或三种， M^{3+} 是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 或 In^{3+} 中的任意一种或两种， $0.2 \leq x \leq 0.33$ ， m 为结晶水数量，取值范围为 0.5-9。

4、根据权利要求 2 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的含镍水滑石的化学式是： $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ ，其中， M^{2+} 是 Ni^{2+} 或 Ni^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 中的一种或两种， M^{3+} 是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 或 In^{3+} 中的任意一种或两种， $0.2 \leq x \leq 0.33$ ， m 为结晶水数量，取值范围为 0.5-9。

5、根据权利要求 1 或 3 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的水滑石采用共沉淀法、成核晶化/隔离法、非平衡晶化法或水热合成法制备。

6、根据权利要求 2 或 4 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的含镍水滑石采用共沉淀法、成核晶化/隔离法、非平衡晶化法或水热合成法制备。

7、根据权利要求 1、2、3 或 4 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的聚合物为聚乙烯，聚丙烯，聚异丁烯，聚-

甲基戊烯，聚氯乙烯，聚乙烯-醋酸乙烯或聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。

8、 根据权利要求 5 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的聚合物为聚乙烯，聚丙烯，聚异丁烯，聚-甲基戊烯，聚氯乙烯，聚乙烯-醋酸乙烯或聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。

9、 根据权利要求 6 所述的一种催化成炭型阻燃复合材料的制备方法，其特征在于：所述的聚合物为聚乙烯，聚丙烯，聚异丁烯，聚-甲基戊烯，聚氯乙烯，聚乙烯-醋酸乙烯或聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯。

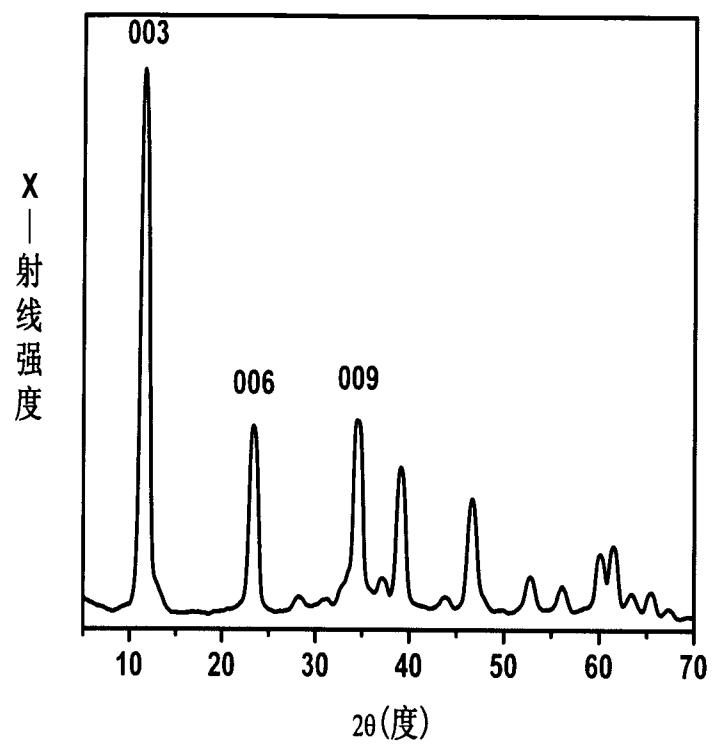


Fig. 1

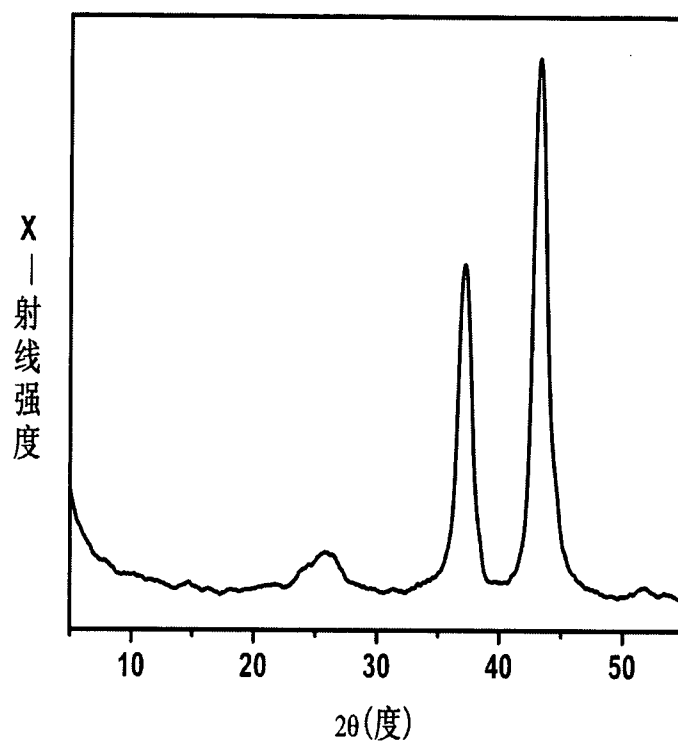


Fig. 2

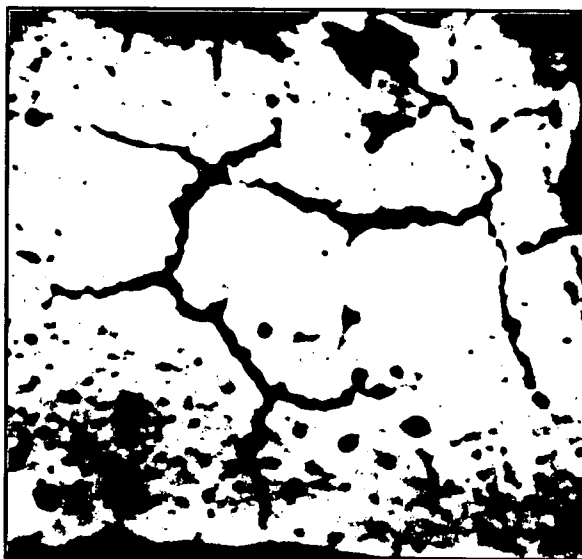


Fig. 3

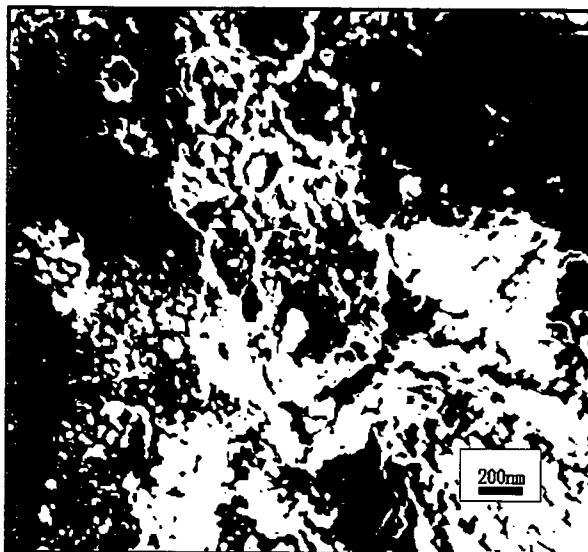


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/000049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08K3/-; C08L23/-; C08L27/-; C08L55/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CA; CNKI; CNPAT: HYDROTALCITE?, LDH?, REEVESITE, NI, NICKEL+, FIRE+, FLAME+, SMOKE?, ANTI
FIRE, ANTIFLAME, FIRERETARDANT?, FLAMERETARDANT?, ANTIFLAMING**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QU Hongqiang et al. "Effect on the flame retardancy and thermal behavior of flexible poly(vinyl chloride) treated with hydrotalcite", Journal of Functional Materials, ISSN 1001-9731, supplement, 2007, vol.38, pages 2807-2809, 2.3-2.5, 3.3	1-9
PX	CN101538411A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 Sep.2009(23.09.2009) claims 1-4, examples 1-8	1-9
X	CN101280072A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 08 Oct.2008(08.10.2008) claim 2	1,3,5,7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 Apr. 2010(10.04.2010)	Date of mailing of the international search report 22 Apr. 2010 (22.04.2010)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer XIANG Xin Telephone No. (86-10)62084426

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/000049

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHARLES Manzi-Nshuti et al. "Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate)", J. Mater. Chem., 19 May 2008(19.05.2008) page 3092, Experimental, page 3097, Fire properties of PMMA—LDH systems	1-6

International application No.
PCT/CN2010/000049

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/000049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

C08K3/22 (2006.01)i

C08L23/06 (2006.01)i

C08L23/12 (2006.01)i

C08L23/22 (2006.01)i

C08L27/06 (2006.01)i

C08L23/08 (2006.01)i

C08L55/02 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2010/000049

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08K3/-; C08L23/-; C08L 27/-; C08L 55/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CA: HYDROTALCITE?, LDH?, REEVESITE, NI, NICKEL+, FIRE+, FLAME+, SMOKE?, ANTI FIRE, ANTI FLAME, FIRERETARDANT?, FLAMERETARDANT?, ANTI FLAMING

CNKI; CNPAT: 水滑石, 类水滑石, 镍, 阻燃, 耐火, 抑烟, 纳米, 亚微米, 成碳(炭)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	屈红强等, “水滑石对软 PVC 阻燃性和热性能的影响”, 功能材料, ISSN 1001-9731, 增刊, 2007 年, 38 卷, 第 2807-2809 页, 2.3-2.5, 3.3	1-9
PX	CN101538411A (北京化工大学) 23.9 月 2009 (23.09.2009) 权利要求 1-4, 实施例 1-8	1-9
X	CN101280072A (北京化工大学) 08.10 月 2008 (08.10.2008) 权利要求 2	1, 3, 5, 7, 8
X	CHARLES Manzi-Nshuti 等, “Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate)”, J. Mater. Chem., 19.5 月 2008 (19.05.2008) 第 3092 页, Experimental, 第 3097 页, Fire properties of PMMA-LDH systems	1-6



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

10.4 月 2010 (10.04.2010)

国际检索报告邮寄日期

22.4 月 2010 (22.04.2010)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

相欣

电话号码: (86-10) **62084426**

关于同族专利的信息

PCT/CN2010/000049

A. 主题的分类:

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C08K3/22 (2006.01) i

C08L23/06 (2006.01) i

C08L23/12 (2006.01) i

C08L23/22 (2006.01) i

C08L27/06 (2006.01) i

C08L23/08 (2006.01) i

C08L55/02 (2006.01) i