



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90101707.8

[51]Int.Cl⁶

C08L 73/00

[45]授权公告日 1996年3月13日

[24]颁证日 95.12.9

[21]申请号 90101707.8

[22]申请日 90.3.28

[30]优先权

[32]89.5.2 [33]GB[31]8910011.9

[32]89.3.31 [33]US[31]332,250

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 约汉·利·马·西利亚

里查德·路·丹弗斯

C08K 3/22

达伦·加·史密斯

C08K 5/09 C08K 5/02

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C08K 5/04

标事务所

代理人 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻燃组合物

[57]摘要

阻燃聚合物的组合物，包括一个一氧化碳和至少一种烯键式不饱和化合物的线型交替共聚物和一个在分解时能产生阻燃气体化合物的阻燃剂量物质，其特征在于所述的物质是可从草酸盐或氢氧化物的一组金属化合物中选取的碱性或潜碱性反应的金属化合物，并具有至少高于所述聚合物晶体熔点 25℃ 的初始分解温度。

权 利 要 求 书

1. 阻燃聚合物的组合物, 包括一种一氧化碳和至少一种烯键式不饱和化合物的线型交替共聚物和至少一种分解时能产生阻燃气体化合物的阻燃剂量物质, 其特征在于所述的物质是可以从草酸盐或氢氧化物的 一组金属化合物中选取的碱性或潜碱性反应的金属化合物, 并具有至少高于所述聚合物晶体熔点 25°C 的初始分解温度。

2. 权利要求 1 中所述的阻燃组合物, 其中金属化合物是以周期表中 I、II A、II B 族中金属为基础的化合物。

3. 权利要求 2 中所述的阻燃组合物, 其中所述的金属是周期表中 II A 族的金属。

4. 权利要求 3 中所述的阻燃组合物, 其中所述的金属是镁。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项所述的阻燃组合物, 其中阻燃化合物的量为总组合物的 2 至 40% (m)。

6. 权利要求 5 中所述的阻燃组合物, 其中阻燃化合物的量为总组合物的 5 至 25% (m)。

7. 权利要求 1 至 4 中任何一项所述的阻燃组合物, 其中阻燃化合物的粒子在其分散于聚合物中前要经过预处理, 预处理是将所述的在水溶液介质中的粒子与一从无机酸、硅烷、硅油、脂肪酸和脂肪酸盐一类中选取的一个或多个化合物相接触。

8. 权利要求 7 中所述的阻燃组合物, 其中脂肪酸是硬脂酸钠

或油酸钠。

9. 权利要求 7 中所述的阻燃组合物,其中阻燃化合物的粒子是经硼酸处理的阻燃粒子。

10. 权利要求 7 中所述的阻燃组合物,其中阻燃化合物粒子是经硬脂酸处理的阻燃粒子。

阻 燃 组 合 物

本发明涉及阻燃聚合物的组合物，更具体的是涉及以一氧化碳和至少一种烯键式不饱和化合物的共聚物为基础的一类阻燃组合物。

一般类型的一氧化碳和一个或多个烯键式不饱和化合物的聚合物的出现已有多年历史了。根据美国专利第 2 4 9 5 2 8，在自由基催化剂如过氧化苯酰存在下制得了一氧化碳含量较低的这类聚合物。英国专利第 1 0 8 1 3 0 4 公开了在催化剂钨的烷基膦络合物存在下制得的一氧化碳含量较高的这一类聚合物。

近来，称之为聚酮的一类一氧化碳和烯键式不饱和化合物的线型交替聚合物引起人们较大的兴趣，这部分是由于制备方法的改进之故。这类方法已在欧洲专利申请第 1 8 1 0 1 4 和 1 2 1 9 6 5 中说明。在公开的方法中，其中之一是使用了如钨这样的 VIII 族金属、一种 pK_a 低于 2 的非氢卤酸的阴离子和一个磷的二齿配位体的化合物。所合成的高聚物一般是高分子量的热塑性聚合物，它们可用于一些制品的生产中，如食物和饮料的容器、以及汽车制造业用的零部件或建筑业用的建筑构件。

有关在公共场合使用的任何塑料材料，对于材料着火或燃烧的影响后果必须作出说明。已经知道某些聚合物较其它的聚合物更易燃烧。例如像聚氯乙烯这类聚合物在其燃烧时会产生具有阻燃效应的气体。但是考虑到这些气体化合物的某些毒性和/或腐蚀性，这类聚合物或其制品的应用会受到限制。对于那些在燃烧时不会产生阻燃气体化合物的聚合物，其阻燃作用可通过加入能提供阻燃作用的化合物而获得。例如当所述的化合物分解时产生阻燃性的气体化合物，如二氧化碳和

水。

与许多其它的聚合物不同，上文提到的一氧化碳和至少一种烯键式不饱和化合物的线型交替共聚物一般具有很高的熔点，熔点的具体值与所述的不饱和化合物的种类密切相关。这样的高熔点会给所述聚合物为基础的阻燃组合物的制备带来问题，因为这种制备一般要求远高于所述熔点的加工温度。可以想象在制备所要求的这样高的切变力和温度条件下，一些阻燃化合物会提前分解，这样不仅会减少其作为阻燃剂的作用，并且同时在加工时会引起严重的问题。根据美国专利第 4 7 6 1 4 4 9 建议在上述的共聚物中加入一种碱土金属的碳酸盐（或碳酸氢盐）如碳酸钙。在这些组合物显示其改良的阻燃作用的同时，它们一直有改进的余地。尤其是当碳酸钙含量高达 25%（重量）时，组合物的限氧指数值（LOI）仍仅为 27~27.5。对许多工业用途，应优选 LOI 值为 30 或更高些的组合物。此外，聚酮聚合物的机械性质应仅可能保持不变，这样获得商品化应用的组合物所需的阻燃剂量就能尽可能减小。因而可以认为有必要发展以一氧化碳的共聚物为基础的且不具有上文所述的缺点的阻燃组合物。

通过连续大量的研究和实验，现已发现，配制以所述的一氧化碳共聚物和加至共聚物中不会或难以分解的选定的化合物为基础的阻燃组合物是可能的，这种选定的化合物能促使阻燃气体化合物在燃烧时从聚合物组合物中产生。

因而本发明提供了由一种一氧化碳和至少一种烯键式不饱和化合物的线型交替共聚物和一种在分解时能生成阻燃气体化合物的一定阻燃剂量的物质所组成的阻燃组合物，其特征在于所述物质是可从草酸盐或氢氧化物中选取的碱性或潜碱性反应的金属化合物，它的初始分

解温度至少比所述聚合物的晶体熔点高 25 °C。

制备本发明组合物的聚合物是一氧化碳和至少一种烯键式不饱和化合物的线型交替聚合物。适合的烯键式不饱和化合物的碳原子数可高达 20，较理想的碳原子数是 10，这种不饱和化合物包括整个脂肪烃类，如乙烯和其它 α -烯炔如丙烯、丁烯-1、辛烯-1 和癸烯-1；脂肪族分子上有芳基取代基的，尤其是烯键式不饱和的一个碳原子上有芳基取代基的芳基脂肪族化合物，如苾乙烯、对-甲基苾乙烯、间-甲基苾乙烯和对-乙基苾乙烯；以及含有杂原子如 O、N、P 和卤素的不饱和化合物，作为化合物的例子如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、十一碳烯酸、6-氯代己烯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基膦酸二乙酯。较理想的聚合物是一氧化碳和乙烯的共聚物或一氧化碳、乙烯和 3 个或 3 个以上碳原子的第二种脂肪族 α -烯炔，尤其是丙烯的三元共聚物。

聚合物的物理性质部份是由其分子量决定的，还取决于聚合物是共聚物还是三元共聚物。一般的熔点是在 175 °C 至 300 °C 之间，典型的是约 210 °C 至 280 °C。

本发明的阻燃组合物中的优选的三元共聚物是一氧化碳、乙烯和丙烯的三元共聚物，其中乙烯对丙烯的摩尔比至少为 3 : 1。

所用的术语“碱性反应化合物”，指的是在游离状态下能与酸反应形成盐的一种化合物，或者所述的化合物本身是可水解的强碱弱酸盐。术语“潜在的碱性反应化合物”指的是在其分解时能生成一种碱性反应化合物。

在本发明的上下文中，术语“阻燃剂量”指的是上文所述的一种产生足以具有一定阻燃效应的阻燃气体物所需的化合物量。因为一些

化合物比另一些更容易产生这种气体化合物，因而所述的阻燃剂量将随化合物的性质而变化很大。无论所述的化合物有何种特性，但其在本发明中的用量一般只占最终组合物的很小的部份。该阻燃剂化合物的用量较理想的是组合物总量的 2 至 40 % (m)，最理想的是 5 至 25 % (m)。在本申请中“% m”指的是重量百分数。

术语“初始分解温度”是化合物开始分解时的温度，它是以每分钟 1 °C 的加热速率用热解重量分析法测定，该法可参见 *Thermochim Acta* (1981) P P 207 - 218。可用在本发明的阻燃组合物中的金属化合物是属于一较大类的化合物，下文中称之为阻燃化合物，例如在燃烧的条件下，这些化合物会分解并产生具有阻燃性质的气体化合物。这类化合物用在阻燃聚合物组合物中是有益的。

一个意想不到的发现是，当上文所述的一氧化碳共聚物与上述的一类阻燃化合物的碱性或潜在碱性反应样品混合时，可得到意想不到的有效的阻燃组合物。并没有想与任何理论挂钩，可以认为在碱性化合物存在下在聚合物中可引起反应，其中之一是水的生成，这能很好地与美国专利 3 9 7 9 3 7 3 和英国专利说明书 6 1 3 1 8 0 所说明的内容相联系起来。这种现象在炔类聚合物中不会发生。有助于这类反应的那些条件对于这类聚合物或其制品在正常使用时并不适用。

在本文中可以认为，从许多金属氧化物具有潜在碱性的本质考虑，它们可配合上文提及的一氧化碳共聚物作为阻燃化合物使用。但是，可以想象与相应的草酸盐和氢氧化物相比，这类化合物的作用是小的，这是因为它们不会分解产生阻燃气体化合物，并且还要求在水的存在下才能变成活性的碱性化合物。

较理想的阻燃金属化合物是周期表中 I、II A 和 II B 族的金属化

合物。包括草酸钙、氢氧化镁和氢氧化钙。最理想是 II A 族金属化合物，换言之是碱土金属的草酸盐和氢氧化物，特别是它们的氢氧化物。镁是最理想的金属。

用在本发明的组合物中的阻燃化合物一般呈细粉状，其中粒子平均大小约在 0.05μ 至 100μ 的范围内，当然也不排除有大于或小于平均粒度的粒子存在。

阻燃化合物虽然可以按两个或多个上述的阻燃化合物的混合物方式使用，还可以一个或多个的上述阻燃化合物与其他的阻燃化合物的混合物方式使用，这也被认为是构成本发明的一个部份。

对于上述的某些阻燃化合物，尤其是强碱性反应阻燃化合物如金属氢氧化物，经验表明含这些化合物的组合物有时会显示出不容许的变色程度，特别是当所述的化合物浓度较高时更是如此。但发现如果将这些化合物粒子进行预处理，即在粒子分散于聚合物中前对粒子进行预处理，这种变色现象可明显地减少，但未全部克服。这类预处理的例子如将在水溶液介质中的粒子与无机酸、硅烷、硅油、脂肪酸和脂肪酸盐的一组化合物中的一种或多种相接触，硼酸是优先选用的无机处理剂，硬脂酸是一个优先选用的脂肪酸，硬脂酸钠和油酸钠是优先选用的脂肪酸盐。脂肪酸是广为熟知的酸，定义为具有通式 $C_n H_{2n+1} COOH$ 的脂肪单羧酸，式中 n 为 6 至 24。其用量较低，例如为阻燃剂量的 0.01 至 5%（重量）。这类方法是人们熟知可用来预处理如金属氢氧化物或水合金属氧化物的阻燃粒子，以改进它们在一定的聚合材料中的分散性，但已发现阻燃粉末也可用这种方法来改善之。因此，当本发明的阻燃组合物是以强碱性反应阻燃化合物为基础时，首选的是使用预处理粒子形式的这类化合物。首选的预处理过的阻燃粒子是硬脂酸或硼酸处理过的粒子。

以商标 Zergon 35 出售的硬脂酸，改良的氢氧化镁是十分合适的。它具有温度稳定性，也就是具有超过 330 °C 的分解温度。

阻燃组合物可通过阻燃化合物与聚酮聚合物完全混合而制备。制备组合物的方法并不苛刻，只要此方法能使所述的阻燃化合物至少遍及聚酮聚合物的外层形成一均匀混合物。在制备组合物中，所制得的有用的组合物结构是需要在其最外层部分带有这种阻燃化合物。但是在大多数应用中，制得的阻燃组合物，随后需进一步加工，在这一类应用中较理想的是制备一个基本均匀的聚酮聚合物和阻燃化合物的混合物。在一种改进的方法中，组合物的制备是先将各组分干混合成细粒形然后通过热和压力的作用使其转化成基本上均匀的组合物。另一种制备组合物方法是将聚酮聚合物加热直至熔化并通过高剪刀的混合机或挤出机将阻燃化合物与聚合物完全混合。

除聚合物和阻燃化合物以外，聚合物组合物可加入不会损害其阻燃特性的其它常用的添加剂。如增塑剂、释模剂和抗氧剂，它们可以混合的方法或者用其它常用的方法与阻燃剂一起或分别加入。在可采用的具体实施方案中一种碱土金属的碳酸盐也可加入至组合物中以部份取代氢氧化物或草酸盐。考虑加入碳酸盐的原因之一是成本。其中碳酸钙是较理想的。较理想的组合物组成是 60 - 85 % 聚酮聚合物、5 - 30 % 氢氧化物或草酸盐和 5 - 20 % 碱土金属的碳酸盐，最理想的是 60 - 85 % 聚酮聚合物、20 - 30 % 氢氧化物或草酸盐和 5 - 10 % 碱土金属碳酸盐，但氢氧化物 / 草酸盐对碳酸盐的相对量至少是 1，最好至少是 2。这些百分数是以组合物总重量为基准的，并且总加和值应为 100 %。

阻燃组合物可用注射塑模、压力成型或其它方法进行加工。它们

除阻燃作用外还具有柔顺性和强度等特征。它们可有各种用途，尤其是遇到高温作用的场合中应用。

通过下列实例可对本发明作进一步的说明。在所有实验中，阻燃性能根据ASTM D 2863-77测定限氧指数的方法测定之。该试验是测定在一试验条上起燃和维持火焰180秒所需的氧-氮空气中氧气的最小浓度值。

实 施 例 I

氢氧化镁的制备

制备氢氧化镁的方法是将氯化镁盐水 ($[MgCl_2] = 1.8M$) 和氢氧化钠 ($[NaOH] = 2.5M$) 放在一个50升的连续沉淀设备中，并在 $40^\circ C$ $pH = 9.5$ 下连续搅拌。平均停留时间为60分钟。沉淀出的氢氧化镁用无离子水洗涤直至除去所有可溶解的盐类，然后洗涤过的沉淀真空过滤进一步脱水并在 $140^\circ C$ 下喷雾干燥。

实 施 例 II

硼酸处理过的氢氧化镁的制备

将200克氢氧化镁分散在1000毫升的无离子水中，并将分散液升温至 $40^\circ C$ 。接着将450毫升硼酸水溶液 (60克/每升水) 在不断搅拌下10分钟内加至分散液中，其结果使溶液的 pH 值从起始的10.5降至8.5。在瓷漏斗上滤出沉淀的氢氧化镁并在 $140^\circ C$ 下干燥。化学分析表明最终产物中含有0.65% (m)的硼。

实 施 例 III

硬脂酸锌-硅油处理过的氢氧化镁的制备

取 300 克氢氧化镁和 300 毫升的无离子水充分混和。接着将 21 毫升每升中含有 195 克硬脂酸锌、225 克 35% (m) 的硅油乳液和 20 克壬基酚氧乙烯化合物的水分散液加至氢氧化镁水溶液中。所得的膏状物在 140 °C 下干燥。

实 施 例 IV - VII

制备阻燃组合物按下法进行。将粉状共聚物(一氧化碳-乙烯-丙烯三元共聚物, 其特性粘数(LVN)为 1.90 dl/g, 熔点为 219 °C)和一些类型的阻燃化合物按表 1 指定的比例干混合, 接着在 250 °C 经 3 分钟压缩成型以得到 3 mm 厚的阻燃组合物片, 从上述片中切割得到测试阻燃作用的试样, 样品阻燃性质通过测定限氧指数而得到。所得的数据列于表 I。

实 施 例 VIII - IX

重复实施例 VII 的程序, 不同的是用硼酸处理的氢氧化镁和涂有硅油和硬脂酸钠混合物的氢氧化镁代替氢氧化镁。阻燃作用测定结果也列于表 I 中。

表 1

实施例	阻燃化合物	含量% (m) (以组合物 为基准)	组合物色泽	L. O. I. * % v
参照例	无	—	带白色的	19
IV	氯化钙	20	黑色	—
V	氢氧化钙	0.9	淡黄色	25
VI	草酸钙	20	白色	29
VII	氢氧化镁	20	棕色	32
VIII	硼酸处理的氢氧化 镁	20	淡黄色	30
IX	硅油和硬脂酸钠 处理的氢氧化镁	20	黄色	33

* 限氧指数。

实 施 例 X

在由乙酸钡、三氟乙酸的阴离子和1,3-双(二苯基膦)丙烷形成的催化剂组合物存在下制得一个一氧化碳、乙烯和丙烯的线型交替三元共聚物。产物的熔点为 218°C ，特性粘数(LVN)为 1.14 dl/g 。4种填充剂(滑石、云母、表面处理的云母和碳酸钙)和2种阻燃剂(市售氢氧化镁和可从商标为 Zerogen 35 产品得到的表面处理的氢氧化镁)与含量为20至40%(以最终混合物重量为基准)的三元共聚物放在 15 mm 的双螺杆挤压机中干混。由于挤压设备无脱去挥发组分的能力,会形成一些泡沫。然后将挤出物制片并在 50°C 下干燥16小时,并压制成 $12.5 \times 12.5 \times 0.32\text{ cm}$ 的试验片。测定限氧指数值,其结果列于表II。

表 2

实验号	填充料/阻燃剂	含量 (%m)	LOI (%v)
1	滑石	20	22.5
2	滑石	40	26.5
3	云母	20	24.5
4	云母	40	23.5
5	表面处理的云母	20	21.5
6	"	40	29.5
7	碳酸钙	20	22.5
8	"	40	29.5
9	氢氧化镁	20	32.5
10	"	40	41.0
11	改性的氢氧化镁	20	30.5
12	"	40	39.5
13	无	0	18.5

只有实验 9 - 1 2 中组合物是根据本发明所述的含有氢氧化镁的组合物，并从表 II 可见，它们都得到最好的结果。

实 施 例 XI

将两个特定的一氧化碳、乙烯和 7% (m) 丙烯的线型交替三元共聚物（一种的熔点为 220℃，特性粘数为 1.79 dl/g，其量为 33% (重量)，另一种的熔点为 223℃，特性粘数为 1.62 dl/g，其量为 67% (重量)）的压片干混得到一混合物。然后用一个缓慢混合的单螺旋进料机使其进一步混合，这样做可避免加入选定的阻燃剂时引起的温度上升和相继而来的泡沫的产生。制得了含有三元共聚物混合物（“聚酮”）和脂肪酸改性的氢氧化镁和/或碳酸钙的组合物，它们的比例列于表 III。将混合物成片，在 71℃ 下干燥 16 小时并注射塑膜成试验样品。进行了室温 V 型缺口悬臂梁试验、弯曲模量试验，限氧指数 (LOI) 测定以及 UL 94 试验。

UL 94 试验是垂直燃烧试验。将试验样品垂直地挂在测试室中，与火焰接触 10 秒钟，然后移走。记录下样品停止燃烧时所需的时间。用未处理过的试样重复四次。将这些时间加和，如果总和值小于 50 秒，则给样品以 V-0 等级，若大于 50 而小于 250 秒（无燃滴）为 V-1 级，若大于 50 而小于 250 秒（有燃滴）为 V-2 级。若样品燃烧长于 250 秒，则被认为是失败的。

所有试验结果列于表 III。

表 3

实验号	聚 酮 (%)	改性的氢氧化镁 (%)	CaCO ₃ (%)	V型缺口悬臂梁 试验 (m, kg/m)	挠曲 模量 (MPa)	UL94	LOI (%)
1	100	0	0	16.31	1790	-	17.5
2	80	10	10	8.05	2310	V-1	29.5
3	70	20	10	8.75	2690	V-0	30.5
4	60	30	10	6.36	2960	V-0	34.5
5	75	20	5	8.48	2340	V-0	30.5
6	80	20	0	9.51	2340	V-0	30.5
7	70	30	0	9.95	2140	V-0	31.5
8	60	40	0	9.02	2790	V-0	35.5

仅有实验 2 - 8 中的组合物是符合本发明中所述的组合物。从表 III 可以断定对于高熔点的聚酮聚合物，阻燃剂的选择是一个关键问题。改性的氢氧化镁表现出优良的阻燃作用而对机械性质仅有中等的损失。对于一些低要求的用途，用低成本的碳酸钙来部份代替较贵的改性氢氧化镁是十分合理的。

实 施 例 XII

重复实施例 XI，但用的是一种 40% (m) 的聚丙烯均聚物和 60% (m) 的改性氢氧化镁的组合物。只有在这样高的浓度下才可以达到 UL 94 试验中的 V-0 级。悬臂梁式冲击强度为 $8.15 \text{ m} \cdot \text{kg} / \text{m}$ ，挠曲模量为 2880 MPa ，但其它物理性质明显地变差，例如对聚丙烯的断裂伸长从未填充的聚丙烯的 300% 减少至有填充料的 12%。这表明使用这样高含量的改性氢氧化镁时，对聚合物的机械性质是不利的，但是，意外的是这种高含量在一氧化碳和一个或多个烯族的不饱和化合物的线型交替共聚物中是不必要的。