

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/521
C08L 23/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01128575.3

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159373C

[22] 申请日 2001.8.28 [21] 申请号 01128575.3
[71] 专利权人 中国石化集团巴陵石油化工有限公司
地址 湖南省岳阳市
[72] 发明人 彭治汉 毛顺利 何思列 彭小平
李曙红 邢志军 赫 炜 熊炳仕
审查员 寿建宏

权利要求书 2 页 说明书 5 页

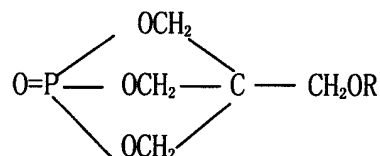
[54] 发明名称 聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物
[57] 摘要

本发明公开了一种聚烯烃用膨胀型无卤阻燃剂组合物，其组成为：(1)18% (wt) ~ 54% (wt) 的季戊四醇磷酸酯；(2)40% (wt) ~ 80% (wt) 的三聚氰胺聚磷酸盐；(3)0.1% (wt) ~ 5% (wt) 的硬脂酸或硬脂酸锌；(4)0.1% (wt) ~ 5% (wt) 的偶联剂；(5)0.1% (wt) ~ 5% (wt) 的填料。该组合物用于阻燃聚丙烯粉料或粒料，添加量 28% (wt) 时，阻燃等级达到 UL94V - 0，且能满足阻燃聚丙烯加工要求；用于阻燃聚乙烯，添加量为 30% (wt) 时，阻燃等级达到 UL94V - 0，且能满足阻燃聚乙烯加工要求。

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

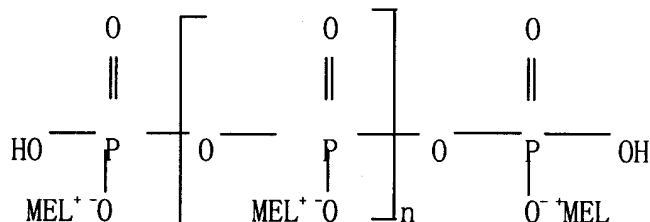
1、聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物，由季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料复配而成，其中：

(1) 季戊四醇磷酸酯为季戊四醇与三氯氧磷、五氧化磷、磷酸三者之一的反应产物，产物具有如下结构：



其中 R=H；组合物中季戊四醇磷酸酯的用量为 18 wt %~54wt%；

(2) 三聚氰胺聚磷酸盐具有下式结构：



式中：MEL 为三聚氰胺，n=0~9；组合物中三聚氰胺聚磷酸盐的用量为 40 wt % ~ 80 wt %；

(3) 润滑剂采用硬脂酸或硬脂酸锌或硬脂酸钙；组合物中润滑剂的用量一般为 0.1 wt %~5 wt %；

(4) 偶联剂采用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或 γ -氨丙基三乙氧基硅烷；组合物中偶联剂的用量为 0.1 wt %~5 wt %；

(5) 填料采用二氧化钛或二氧化硅；组合物中填料的用量为 0.1 wt %~5 wt %；

并采用如下方法制备而成：

首先将季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺多聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料进行烘干，使水含量 ≤ 0.2 wt %，然后进行粉碎，使其粒径 $\leq 35 \mu\text{m}$ ；

其次，按比例将季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺多聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料投入到高速混料机内混合 10~20 分钟，即可得到聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物。

2、根据权利要求1所述的聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物，其特征在于季戊四醇磷酸酯的用量为 28 wt %~48 wt %；三聚氰胺聚磷酸盐的用量为 50 wt %~70 wt %；润滑剂的用量为 0.5 wt %~3 wt %；偶联剂的用量为 0.5 wt %~3 wt %；填料的用量为 0.5 wt %~3 wt %。

3、根据权利要求1或2所述的聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物，其特征在于三聚氰胺聚磷酸盐选用 $n=2\sim 9$ 的三聚氰胺多聚磷酸盐。

聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物

（一）技术领域

本发明涉及一种聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物。

（二）背景技术

卤系(重点是溴系)阻燃剂是目前世界上产量最大的聚烯烃用有机阻燃剂,以其添加量少、阻燃效果显著而在阻燃领域中占有主导地位。卤系阻燃体系主要是通过降解产生卤化氢气体或金属卤化物而发挥阻燃作用,这些化合物同时也增加了火灾中有毒、遮蔽性气体的生成量。另外,有资料表明,一些溴代芳烃阻燃剂(如十溴二苯醚)燃烧时产生高毒性的溴代二苯并噁烷和溴代二苯并呋喃。因此,人们对卤系阻燃剂的使用日益采取审慎态度,有些国家甚至制定了相关法规来限制其使用。

无卤阻燃剂中以氮-磷为主要阻燃元素的膨胀型阻燃剂(IFR)是最重要的。它以阻燃效果好、低烟、无毒、添加量相对较少正逐渐受到人们的关注,尤其在解决聚烯烃阻燃化的熔滴难题上具有与其它阻燃剂不可比拟的优势,是卤系阻燃剂理想代用品之一。

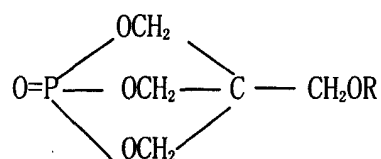
在现有技术中,《阻燃材料与技术》1992(4):11介绍了一种选用焦磷酸、季戊四醇、三聚氰胺为主要组分组成的无卤膨胀体系阻燃聚丙烯;《阻燃材料与技术》1992(4):15介绍了一种采用磷-多元醇-甲酚甲醛树脂处理聚乙烯得到良好的阻燃效果;《阻燃材料与技术》1998(4):1介绍了使用磷酸季戊四醇酯密胺盐用于阻燃聚丙烯,以及使用大分子三嗪衍生物和聚磷酸铵(APP)结合用于阻燃聚丙烯;《阻燃材料与技术》1999(1):7介绍了以季戊四醇与三氯氧磷反应后,再与密胺作用形成双磷酸季戊四醇密胺盐用于阻燃聚烯烃,可以达到UL94V-0级,且不发生熔滴现象;US3936416介绍了选用聚磷酸铵(APP)与二季戊四醇、或三聚氰胺焦磷酸盐(MP)与二季戊四醇,或磷酸、二季戊四醇、脲、三聚氰胺的反应产物,或磷酸、五氧化磷和季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇之一与三聚氰胺的反应产物组成膨胀型无卤阻燃剂阻燃聚丙烯;US4966931介绍了选用聚磷酸铵或用三聚氰胺改性的聚磷酸铵、1,3,5-三嗪衍生物组成膨胀型无卤阻燃剂阻燃聚丙烯或聚乙烯。

(三) 发明内容

本发明的目的在于，发明一种以氮-磷为主要阻燃元素的无卤膨胀型阻燃剂，用于聚烯烃（主要是聚丙烯和聚乙烯）阻燃，阻燃等级达到 UL94V—0；其次在于阻燃等级达到 UL94V—0 时，阻燃剂用量小于 30wt%。

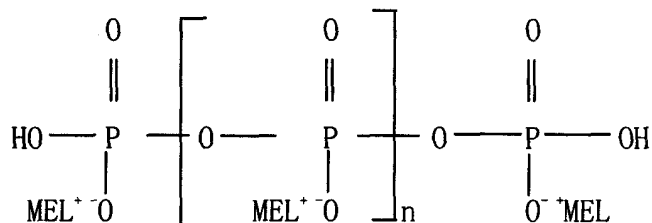
聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物，由季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料复配而成。其中：

(1) 所用季戊四醇磷酸酯为季戊四醇与三氯氧磷、五氧化磷、磷酸三者之一的反应产物，产物具有如下结构：



其中 R=H，化学名称为 1-氧代-4-羟甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环[2, 2, 2]辛烷（简称 PEPA）。组合物中季戊四醇磷酸酯的用量为 18 wt %~54 wt %，最佳用量为 28 wt %~48 wt %；

(2) 组合物中所用三聚氰胺聚磷酸盐具有下式结构：



式中：MEL 为三聚氰胺；当 n=0 时，化合物为三聚氰胺焦磷酸盐，简称 MYP；当 n=1~9 时，化合物为三聚氰胺多聚磷酸盐，都简称 MPP。MYP、MPP 或两者混合物均可用于本发明组合物中，优先使用 MPP。组合物中三聚氰胺多聚磷酸盐的用量一般为 40 wt %~80 wt %，最佳用量为 50 wt %~70 wt %；

(3) 润滑剂采用硬脂酸或硬脂酸锌或硬脂酸钙。组合物中润滑剂的用量为 0.1 wt %~5 wt %，最佳用量为 0.5 wt %~3 wt %；

(4) 偶联剂采用 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或 γ-氨丙基三乙氧基硅烷。组合物中偶联剂的用量为 0.1 wt %~5 wt %，最佳用量为 0.5 wt %~3 wt %；

(5) 填料采用二氧化钛或二氧化硅。组合物中填料的用量为 0.1 wt %~5 wt %，最佳用量为 0.5 wt %~3 wt %。

并采用如下方法制备而成：

首先将季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺多聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料进行烘干，使水含量≤0.2 wt %，然后进行粉碎，使其粒径≤35 μ m；

其次，按比例将季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺多聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料投入到高速混料机内混合 10~20 分钟，即可得到聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物。

本发明产品在聚烯烃中的应用效果如下：

将聚丙烯或聚乙烯与本发明产品投入到高速混料机内，同时加入 0.3wt%的白油及 0.5wt%的硬脂酸或硬脂酸锌，充分混合 10~20 分钟。然后在双螺杆压机中造粒，挤出过程最好设有真空排气，然后用注塑机制成模制品。

本发明产品用于阻燃聚丙烯粉料或粒料时，添加量 28wt%，阻燃等级达到 UL94V-0（1.6mm, 下同），且能满足阻燃聚丙烯加工要求。与溴系相比无卤阻燃聚丙烯烟密度低、发烟量少、质量损失速率小、残存质量大。

本发明产品用于阻燃聚乙烯时，添加量为 30wt%，阻燃等级达到 UL94V-0，且能满足阻燃聚乙烯加工要求。

(四) 具体实施方式：

将季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺多聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料进行烘干，使水含量≤0.2 wt %，然后进行粉碎，使其粒径≤35 μ m；

其次，按下表组成配比将季戊四醇磷酸酯、三聚氰胺多聚磷酸盐、润滑剂、偶联剂、填料投入到高速混料机内混合 10~20 分钟，即可得到聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物。

聚烯烃用无卤膨胀型阻燃剂组合物的组成配比如下表：

实施例	季戊四醇 磷酸酯	三聚氰胺多 聚磷酸盐	润滑剂		偶联剂		填料
	PEPA wt%	MPP wt%	C ₁₈ wt%	C ₁₈ Zn wt%	KH-550 wt%	KH-560 wt%	TiO ₂ wt%
1	20	79.7	0.1		0.1		0.1
2	20	79.7		0.1	0.1		0.1

实施例	季戊四醇 磷酸酯	三聚氰胺多 聚磷酸盐	润滑剂		偶联剂		填料
	PEPA wt%	MPP wt%	C ₁₈ wt%	C ₁₈ Zn wt%	KH-550 wt%	KH-560 wt%	TiO ₂ wt%
4	20	79.7		0.1		0.1	0.1
5	20	77	1		1		1
6	20	77		1	1		1
7	20	77	1			1	1
8	20	77		1		1	1
9	20	65	5		5		5
10	20	65		5	5		5
11	20	65	5			5	5
12	20	65		5		5	5
13	35	58.9	0.1		1		5
14	35	58.9		0.1	1		5
15	35	58.9	0.1			1	5
16	35	58.9		0.1		1	5
17	35	58.9	1		5		0.1
18	35	58.9		1	5		0.1
19	35	58.9	1			5	0.1
20	35	58.9		1		5	0.1
21	35	58.9	5		0.1		1
22	35	58.9		5	0.1		1
23	35	58.9	5			0.1	1
24	35	58.9		5		0.1	1
25	53.9	40	0.1		5		1
26	53.9	40		0.1	5		1
27	53.9	40	0.1			5	1
28	53.9	40		0.1		5	1
29	53.9	40	1		0.1		5
30	53.9	40		1	0.1		5
31	53.9	40	1			0.1	5
32	53.9	40		1		0.1	5
33	53.9	40	5		1		0.1

实施例	季戊四醇 磷酸酯	三聚氰胺多 聚磷酸盐	润滑剂		偶联剂		填料
	PEPA wt%	MPP wt%	C ₁₈ wt%	C ₁₈ Zn wt%	KH-550 wt%	KH-560 wt%	TiO ₂ wt%
34	53.9	40		5	1		0.1
35	53.9	40	5			1	0.1
36	53.9	40		5		1	0.1

表中 PEPA 为 1-氧代-4-羟甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环[2, 2, 2]辛烷; MPP 为三聚氰胺多聚磷酸盐; C₁₈ 为硬脂酸; C₁₈Zn 为硬脂酸锌; KH-550 为 γ-氨丙基三乙氧基硅烷的一种产品牌号; KH-560 为 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的一种产品牌号; TiO₂ 为二氧化钛。

将聚丙烯或聚乙烯分别与按照实施例 1~实施例 36 的配比复配而成的无卤阻燃剂投入到高速混料机内, 同时加入 0.3wt% 的白油及 0.5wt% 的硬脂酸或硬脂酸锌, 充分混合 10~20 分钟。然后在双螺杆压出机中造粒, 挤出过程设有真空排气, 然后用注塑机制成模制品。

本发明产品用于阻燃聚丙烯粉料或粒料时, 添加量 28wt%, 阻燃等级达到 UL94V-0 (1.6mm, 下同), 且能满足阻燃聚丙烯加工要求。与溴系相比无卤阻燃聚丙烯烟密度低、发烟量少、质量损失速率小、残存质量大。

本发明产品用于阻燃聚乙烯时, 添加量为 30wt%, 阻燃等级达到 UL94V-0, 且能满足阻燃聚乙烯加工要求。