(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103304883 A
(43)申请公布日 2013.09.18

(21)申请号 201210067166.6
(22)申请日 2012.03.14
(71)申请人 中国科学院化学研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号
(72)发明人 阳明书 董会丛 张世民 丁艳芬 王峰 刘绍仁 董全霄
(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司 31002
代理人 李柏
(51)Int.Cl.
C08L 23/08(2006.01)
C08L 31/04(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08K 5/5357(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
H01B 7/295(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物的组合物

(57)摘要

本发明属于无卤阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物领域，特别涉及到一种金属氢氧化物与有机磷杂环化合物协同阻燃的乙烯-醋酸乙烯共聚物的组合物。该组合物包含：乙烯-醋酸乙烯共聚物30～50wt%，金属氢氧化物40～60wt%，有机磷杂环化合物0.1～10wt%。本发明的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物的组合物制备方便，有利于工业化生产；阻燃性能优异，兼顾了材料的力学性能和热稳定性，并且流变性能好，加工工艺简单，可用于电线电缆等领域。

CN 103304883 A

1. 一种含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是，该组合物包括以下组分：

乙烯－醋酸乙烯共聚物　　30 ～ 50wt％

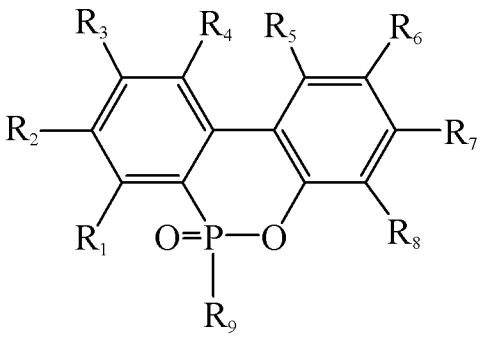
金属氢氧化物　　40 ～ 60wt％

有机磷杂环化合物　　0.1 ～ 10wt％。

2. 根据权利要求 1 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物中的所述的乙烯－醋酸乙烯共聚物的一部分被聚乙烯替代，所述的聚乙烯的用量为所述的乙烯－醋酸乙烯共聚物和所述的聚乙烯总重量的 1％～ 40wt％。

3. 根据权利要求 1 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：所述的金属氢氧化物为氢氧化镁、氢氧化铝或它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：所述的有机磷杂环化合物是 9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物及其衍生物，具有式 I 所示的结构：



式 I

式 I 中：

R_1-R_8 独立地选自氢原子、C_1-C_5 的烷基、硝基、C_1-C_5 的烷氧基、芳基、芳氧基中的一种；

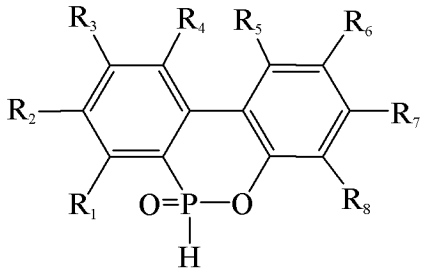
R_9 选自氢原子、C_1-C_{10} 的烷基、芳基、C_1-C_{10} 的烯基、酮基、酚基、吡啶基、腈基、硫基、羧酸基、酸酐基、酯基、含硅有机基团中的一种。

5. 根据权利要求 4 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：R_1-R_8 中的所述的 C_1-C_5 的烷基独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基中的一种；所述的 C_1-C_5 的烷氧基独立地选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基中的一种；所述的芳基独立地选自苯基、甲基苯基、二甲基苯基、苄基、苄乙基中的一种；所述的芳氧基是苯氧基。

6. 根据权利要求 4 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：R_9 中的所述的 C_1-C_{10} 的烷基选自甲基、乙基、丙基中的一种；所述的芳基选自苯基、甲苯基、乙苯基、苄基、甲氧基苯基、乙氧基苯基中的一种；所述的 C_1-C_{10} 的烯基选自烯丙基；所述的酮基选自环己酮基、β－丁酮基中的一种；所述的酚基选自苯酚基、对二苯酚基中的一种；所述的吡啶基是吡啶基乙基；所述的腈基选自丙腈基、乙腈基苯基中的一种；所述的硫基选自苄基硫基、环己基硫基中的一种；所述的羧酸基选自丙酸基、丁二酸基、甲基丁二酸基、β－甲基丙酸基中的一种；所述的酸酐基选自丁二酸酐基、甲基丁二酸酐基中的一种；所述的酯基选自丙酸甲酯基、丙酸乙酯基、丁二酸二甲酯基、丁二酸二乙酯

基、甲基丁二酸二甲酯基、甲基丁二酸二乙酯基、β－甲基丙酸甲酯基、β－甲基丙酸乙酯基中的一种。

7. 根据权利要求 4 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：具有式 I 所示结构的 9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物及其衍生物，是具有式 III 结构的 9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物衍生物与反应性有机硅化合物反应得到的 R9 为含硅有机基团的 9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物衍生物；



式 III

式中的 R_1-R_8 的定义同权利要求 4 所述。

8. 根据权利要求 7 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：式 III 中的 R_1-R_8 的定义同权利要求 5 所述。

9. 根据权利要求 7 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：所述的反应性有机硅化合物中至少含有一个可反应性基团，所述的可反应性基团选自乙烯基、乙炔基、异氰酸酯基、环氧基、卤原子中的一种。

10. 根据权利要求 7 或 9 所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，其特征是：所述的反应性有机硅化合物选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙炔基三甲基硅烷、3- 异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3- 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、γ－(2,3- 环氧丙氧）丙基三甲氧基硅烷、γ－(2,3- 环氧丙氧）丙基甲基二甲氧基硅烷、γ－氯丙基三乙氧基硅烷、γ－氯丙基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、六甲基二硅氮烷中的一种。

含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物

技术领域

[0001] 本发明属于无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物领域，特别涉及到一种金属氢氧化物与有机磷杂环化合物协同阻燃的乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物。

背景技术

[0002] 乙烯－醋酸乙烯共聚物（EVA）是由乙烯和醋酸乙烯酯按一定比例共聚而成的高分子材料，一般醋酸乙烯酯含量在5wt％～40wt％。与聚乙烯相比，由于乙烯－醋酸乙烯共聚物在分子链中引入了极性的醋酸乙烯酯单体，从而降低了高结晶度，提高了柔韧性、抗冲击性、填料相容性和热密封性能，被广泛应用于发泡鞋料、功能性棚膜、包装膜、热熔胶、电线电缆及玩具等领域。

[0003] 随着乙烯－醋酸乙烯共聚物中醋酸乙烯酯含量的增加，其阻燃性能有一定提高，但是依旧不能满足一些特殊使用要求。而且EVA燃烧时会产生大量带有毒性气体的黑烟，限制了其在家电、建筑、建材和电线电缆等方面的应用，因此乙烯－醋酸乙烯共聚物的阻燃越来越引起人们的重视。

[0004] 含有卤素的阻燃剂因其阻燃效率高、用量少、价格低而曾经倍受欢迎。但是含卤阻燃剂在燃烧时也会释放出有毒有害的气体，污染环境，危害人类健康。自2003年2月欧盟首先推出“废弃电子电器设备指令”及“电子电器设备中禁用有害物质指令”之后，很多国家和地区也开始了废弃含卤阻燃剂的行动，使得含卤阻燃剂的使用受到很大的冲击。而含磷阻燃剂作为含卤阻燃剂的一种有效替代物则成为人们研究和关注的热点。

[0005] 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO），是一种含磷菲杂环化合物，具有磷杂菲基团独有的含磷、非共平面性、与分子内或分子间基团的相互作用性、大体积结构、分子极性等特点（Vlad-Bubulac T，Hamciuc C.Polymer，2009，50：2220～2227；Qian LJ，Zhi JG，Tong B，Shi JB，Yang F，Dong YP.Polymer，2009，50：4813～4820）。DOPO分子中的P-H基团性质活泼，易于断裂形成H·、DOPO·自由基，可与其它不饱和化合物发生自由基加成反应（疏引，韦平，闵峰，王晨，刘青。高分子材料科学与工程，2009，25(5)：122～128；Wang CS，Hsuan LC.Polymer，1999，40：747～757），也可与醇发生脱水反应或与酯发生酯交换反应（Schartel B，Braun U，Balabanovich AI，Artner J，Ciesielski M，Döring M，Perez RM，Sandler JK W，Altstädt V.Eur.Polym.J，2008，44：704～715），或者通过自由基取代等其它化学反应，形成具有特殊性能的新型化合物。作为一类新型含磷阻燃剂，DOPO及其衍生物无卤、无烟、无毒，不迁移，阻燃性能持久，可用于线性聚酯、聚酰胺、环氧树脂、聚氨酯等多种聚合物的阻燃，广泛应用在合成纤维、电子设备、铜衬里压层、电路板、半导体封装、光敏和发光领域。

[0006] 氢氧化镁和氢氧化铝属于金属氢氧化物，是阻燃EVA的主要阻燃剂，它们同时具有填充和阻燃的作用，燃烧时不产生有毒或腐蚀性的气体，而且来源充足，价格低廉，是一类经济环保的阻燃剂。但是金属氢氧化物表面极性强，粒子团聚性倾向大，与EVA的相容性

差，而要想达到较高的阻燃级别，金属氢氧化物的添加量通常需达到60wt％左右，这使得材料的力学性能和加工性能都大大降低，难以达到工业要求。为解决这些问题，将金属氢氧化镁进行表面改性，提高其与乙烯－醋酸乙烯共聚物的相容性，是目前一种重要的方法。虞鑫海等人（中国专利201010272389.7：无卤无磷改性氢氧化镁阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物及其制备方法）和陈旭等人（氢氧化镁微胶囊的制备与应用，绝缘材料，2009，42(5)：14-16）分别公开了用含氨基的硅烷偶联剂和蜜胺树脂预聚体Q3对氢氧化镁进行表面处理，然后再与乙烯－醋酸乙烯共聚物共混得到氢氧化镁－乙烯－醋酸乙烯共聚物阻燃体系。实验表明：改性后的氢氧化镁在树脂中的分散性变好，提高了材料的阻燃性能。但二者都存在一个缺点：材料的断裂伸长率比较低，前者不超过60％，后者则仅达到18.9％。另外，将金属氢氧化物与其它物质（如含硅化合物）协同复配也是改善阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的一种重要方法。Fu等人（Mouzheng Fu，Baojun Qu.Polymer Degradation and Stability，2004，85：633～639）发现在阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物时，氢氧化镁与二氧化硅有良好的协同作用。当氢氧化镁的添加量为47wt％、二氧化硅添加量为8wt％时，可以达到与单独添加60wt％氢氧化镁时相同的阻燃效果。目前发现在阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物时，与金属氢氧化物有协同作用的有二氧化硅、碳纳米管、硅橡胶、硅氧烷等，关于金属氢氧化物与有机磷杂环化合物协同阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的文献则未见报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物，具体是一种金属氢氧化物与有机磷杂环化合物协同阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物。该乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物制备方便，有利于工业化生产；阻燃性能优异，兼顾了材料的力学性能和热稳定性，并且流变性能好，加工工艺简单，可用于电线电缆等领域。

[0008] 本发明的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物包括以下组分：

[0009] 乙烯－醋酸乙烯共聚物 30～50wt％

[0010] 金属氢氧化物 40～60wt％

[0011] 有机磷杂环化合物 0.1～10wt％。

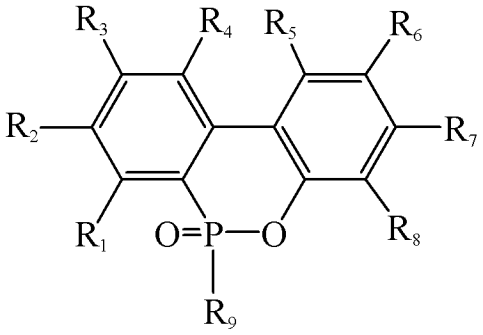
[0012] 在所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物中的所述的乙烯－醋酸乙烯共聚物(EVA)的一部分可以被聚乙烯(PE)替代，使所述的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物中还含有聚乙烯(PE)，所述的聚乙烯的含量是占用了所述的乙烯－醋酸乙烯共聚物的含量的一部分，所述的聚乙烯的用量为所述的乙烯－醋酸乙烯共聚物和所述的聚乙烯总重量的1％～40wt％。PE具有良好的化学稳定性，在室温下几乎不溶于任何溶剂，能耐酸、碱、盐等的腐蚀，脆性温度低，具有优良的低温韧性和高频电绝缘性，而且加工性能好，质轻价廉。用PE替代部分的EVA后，本发明中提供的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物的拉伸强度、低温冲击性和热稳定性等可以得到一定程度的改善。

[0013] 所述的金属氢氧化物为氢氧化镁($Mg(OH)_2$，缩写MDH)、氢氧化铝($Al(OH)_3$或作$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，缩写ATH)或它们的任意比例的混合物。

[0014] 所述的有机磷杂环化合物为磷杂菲类物质，具体是9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化

物及其衍生物（简称为“9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物衍生物”，其结构如式 I 所示：

[0015]



[0016] 式 I

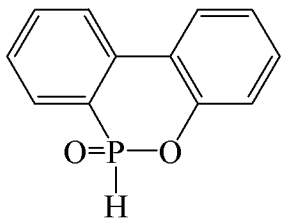
[0017] 式 I 中，R_1-R_8 独立地选自氢原子、C_1-C_5 的烷基、硝基、C_1-C_5 的烷氧基、芳基、芳氧基中的一种。R_9 选自氢原子、C_1-C_{10} 的烷基、芳基、C_1-C_{10} 的烯基、酮基、酚基、吡啶基、腈基、硫基、羧酸基、酸酐基、酯基、含硅有机基团中的一种。

[0018] 本发明式 I 中，R_1-R_8 中的所述的 C_1-C_5 的烷基可以独立地具体选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基中的一种；所述的 C_1-C_5 的烷氧基可以独立地具体选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基中的一种；所述的芳基可以独立地具体选自苯基、甲基苯基、二甲基苯基、苄基、苄乙基中的一种；所述的芳氧基可以是苯氧基。

[0019] 本发明式 I 中，R_9 中的所述的 C_1-C_{10} 的烷基可具体优选地选自甲基、乙基、丙基中的一种。所述的芳基可具体优选地选自苯基、甲苯基、乙苯基、苄基、甲氧基苯基、乙氧基苯基中的一种。所述的 C_1-C_{10} 的烯基可具体优选地选自烯丙基。所述的酮基可具体优选地选自环己酮基、β - 丁酮基中的一种。所述的酚基可具体优选地选自苯酚基、对二苯酚基中的一种。所述的吡啶基可以是吡啶基乙基。所述的腈基可具体优选地选自丙腈基、乙腈基苯基中的一种。所述的硫基可具体优选地选自苄基硫基、环己基硫基中的一种。所述的羧酸基可具体优选地选自丙酸基、丁二酸基、甲基丁二酸基、β - 甲基丙酸基中的一种。所述的酸酐基可具体优选地选自丁二酸酐基、甲基丁二酸酐基中的一种。所述的酯基可具体优选地选自丙酸甲酯基、丙酸乙酯基、丁二酸二甲酯基、丁二酸二乙酯基、甲基丁二酸二甲酯基、甲基丁二酸二乙酯基、β - 甲基丙酸甲酯基、β - 甲基丙酸乙酯基中的一种。

[0020] 根据以上描述，最简单的 9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物是 9，10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物（缩写为 DOPO），对应式 I 中的 R_1-R_9 基团全部为氢原子，其结构如式 II 所示：

[0021]

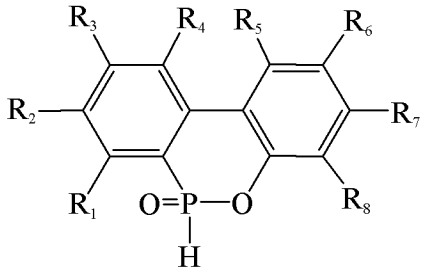


[0022] 式 II

[0023] 本发明中，式 I 磷杂菲类物质中的磷原子 (P) 上的基团 R_9 可以是含硅有机基团。如前所述，一些含硅化合物具有协同增效阻燃功能。为使含硅化合物在 EVA 基体中良好分

散，保持性能均一性，可以将含硅有机基团连接到磷杂菲类分子上，使其与 EVA 之类的有机聚合物具有较好的相容性。利用 P-H 键的活泼性，将 R_9 为氢原子 (H) 的 9，10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物衍生物（简称“DOPO 衍生物”，结构如式 III）与反应性有机硅化合物反应，可以得到 R_9 为含硅有机基团的 DOPO 衍生物。

[0024]

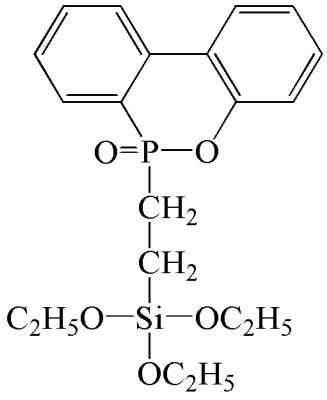


[0025] 式 III

[0026] 式中的 R_1-R_8 的定义同权利要求 5 所述。

[0027] 所述的反应性有机硅化合物中至少含有一个可反应性基团，所述的可反应性基团选自乙烯基、乙炔基、异氰酸酯基、环氧基、卤原子中的一种。具有这些基团的反应性有机硅化合物包括乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙炔基三甲基硅烷、3- 异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3- 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、γ -(2，3- 环氧丙氧）丙基三甲氧基硅烷、γ -(2，3- 环氧丙氧）丙基甲基二甲氧基硅烷、γ - 氯丙基三乙氧基硅烷、γ - 氯丙基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、六甲基二硅氮烷，等等。这些反应性有机硅化合物可以与 DOPO 衍生物上的 P-H 键发生反应得到 R9 含有硅元素的 DOPO 衍生物，具体方法可参照前述“背景技术”中提到的参考文献。例如，式 IV 所示的是由 9，10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物的 P-H 键与乙烯基三乙氧基硅烷的 C ＝ C 双键进行加成反应（制备方法可参见中国专利申请 201010128439.4）生成的含有有机硅基团的三乙氧基硅乙基 DOPO 衍生物，对应式 I，R_1-R_8 全为氢原子，R_9 为三乙氧基硅乙基。

[0028]



[0029] 式 IV

[0030] 本发明的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯 - 醋酸乙烯共聚物的组合物，可以采用聚合物复合材料的常规复合配混方法进行制备，即在 EVA 熔融状态下（一般温度为 90 ～ 220℃）使用双螺杆挤出机、三螺杆挤出机共混挤出造粒，或者使用开炼机、密炼机混炼并造粒。加料共混时，可以预先将所有组分预混合均匀，然后一并加入到共混设备中混炼均

匀；也可以先将乙烯－醋酸乙烯共聚物或乙烯－醋酸乙烯共聚物与聚乙烯的混合料先加入到共混设备中，待其熔融共混一定时间后，再加入金属氢氧化物和有机磷杂环化合物等组分继续混炼均匀。共混完成即可得到含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物。

[0031] 本发明的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，在其实际生产过程中，可以包含适量的抗氧剂和／或着色剂。抗氧剂是一类聚合物功能助剂，例如抗氧剂 1010、抗氧剂 168、抗氧剂 264 和抗氧剂 1076 等，可以单独或复配使用，其作用是抑制聚合物或其组合物在加工和使用过程中因高温或其它因素造成的氧化降解，从而维持材料性能，延长产品寿命，用量一般为所述的组合物总重量的 0.1％～ 0.6％。着色剂包括颜料和／或染料，作用是改变聚合物或其组合物材料的颜色，以满足该材料在应用中的要求。抗氧剂和／或着色剂在聚合物材料领域的使用是众所周知的，针对本发明的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物，只需选择适合 EVA 的相应商品并根据其应用说明和用户需求使用即可。需要指出的是，抗氧剂和／或着色剂的使用，并不限制本发明的保护范围。

[0032] 本发明的含磷杂环化合物的无卤阻燃乙烯－醋酸乙烯共聚物的组合物制备方便，有利于工业化生产；阻燃性能优异，兼顾了材料的力学性能和热稳定性，并且流变性能好，加工工艺简单，可用于电线电缆等领域。

附图说明：

[0033] 图 1. 结构式 IV 所示的化合物的红外谱图。

[0034] 图 2. 结构式 IV 所示的化合物的核磁氢谱谱图。

[0035] 图 3. 磷杂菲环化合物对氢氧化镁的粒径及分散性的影响对比图。其中：

[0036] A：本发明对比例 2 的乙烯－醋酸乙烯共聚物／氢氧化镁的组合物（乙烯－醋酸乙烯共聚物与氢氧化镁的质量比为 1 ： 1，即 EVA 50％、MDH 50％）的扫描电镜照片，放大倍数为 10000 倍。

[0037] B：本发明实施例 3 的乙烯－醋酸乙烯共聚物／氢氧化镁／磷杂菲环化合物的组合物的扫描电镜照片，放大倍数为 10000 倍。

[0038] 图 4. 三个不同样品在空气气氛中的热失重曲线。其中：

[0039] A：乙烯－醋酸乙烯共聚物原料；

[0040] B：本发明对比例 2 的乙烯－醋酸乙烯共聚物／氢氧化镁的组合物（乙烯－醋酸乙烯共聚物与氢氧化镁的质量比为 1 ： 1，即 EVA 50％、MDH 50％）；

[0041] C：本发明实施例 3 的乙烯－醋酸乙烯共聚物／氢氧化镁／磷杂菲环化合物的组合物。

具体实施方式

[0042] 下面结合实施例进一步阐述本发明。应理解，以下实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的保护范围。另外，应理解，在阅读了本发明公开的内容之后，本领域的技术人员可以对本发明做各种改动或修改，这些等价形式同样落于本发明所述权利要求书所限定的范围。

[0043] 本发明对比例及实施例中涉及的组合物的平衡扭矩是指所述组合物各组分在密炼机中混炼时，其扭矩值在混炼时间内趋于平衡时的数值。所用密炼仪器为赛默飞世尔科技有限公司的哈克转矩流变仪 Rheomix OS。

[0044] 本发明对比例及实施例中涉及的测试组合物的极限氧指数所选用的仪器为南京市江宁区分析仪器厂的 JF-3 极限氧指数仪。其测试条件依据 GB/T2406-93 标准执行。

[0045] 本发明对比例及实施例中涉及的测试组合物的拉伸强度和断裂伸长率所选用的仪器为英斯特朗 (Instron) 公司的 3365 拉伸试验机。其测试条件依据 ISO 527-1 标准执行。

[0046] 对比例 1

[0047] 组合物的组成和重量百分比为：

[0048] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 48wt％

[0049] 氢氧化镁 52wt％

[0050] 称取 28.8g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物和 31.2g 的氢氧化镁，将上述组分预先混合均匀后，于 135℃下，在密炼机中混炼 10 分钟，得到乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 / 氢氧化镁组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 12.6Nm，极限氧指数 26％，拉伸强度 14.9MPa，断裂伸长率 125％。

[0051] 对比例 2

[0052] 组合物的组成和重量百分比为：

[0053] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 50wt％

[0054] 氢氧化镁 50wt％

[0055] 称取 30.0g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物和 30.0g 的氢氧化镁，将上述组分预先混合均匀后，于 135℃下，在密炼机中混炼 10 分钟，得到乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 / 氢氧化镁组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 12.0Nm，极限氧指数 24％，拉伸强度 14.6MPa，断裂伸长率 135％。

[0056] 对比例 3

[0057] 组合物的组成和重量百分比为：

[0058] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 52wt％

[0059] 氢氧化镁 48wt％

[0060] 称取 31.2g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物和 28.8g 的氢氧化镁，将上述组分预先混合均匀后，于 135℃下，在密炼机中混炼 10 分钟，得到乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 / 氢氧化镁组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 11.6Nm，极限氧指数 23％，拉伸强度 14.0MPa，断裂伸长率 138％。

[0061] 实施例 1

[0062] 组合物的组成和重量百分比为：

[0063] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 44wt％

[0064] 氢氧化镁 48wt％

[0065] DOPO 8wt％

[0066] 称取 26.4g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、28.8g 的氢氧化镁和 4.8g 的 9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物 (缩写为 DOPO)，将上述组分预先混合均匀后，于 135℃

下，在密炼机中混炼 10 分钟，得到 EVA/MDH/DOPO 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 9.0Nm，极限氧指数 37％，拉伸强度 11.7MPa，断裂伸长率 158％。

[0067] 实施例 2

[0068] 组合物的组成和重量百分比为：

[0069] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 42wt％

[0070] 氢氧化铝 53wt％

[0071] DOPO 5wt％

[0072] 称取 25.2g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、31.8g 的氢氧化铝和 3.0g 的 DOPO，将上述组分预先混合均匀后，于 150℃下，在密炼机中混炼 13 分钟，得到无卤阻燃的 EVA/ATH/DOPO 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 9.6Nm，极限氧指数 41％，拉伸强度 12.5MPa，断裂伸长率 122％。

[0073] 实施例 3

[0074] 组合物的组成和重量百分比为：

[0075] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 45wt％

[0076] 氢氧化镁 50wt％

[0077] 结构式 IV 所示的化合物 5wt％

[0078] 先称取 27.0g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物加入到密炼机中，待其熔融后，加入 30.0g 的氢氧化镁和 3.0g 的结构式 IV 所示的化合物，于 135℃下，在密炼机中混炼 10 分钟，所得组合物混炼平衡扭矩为 8.8Nm，极限氧指数 39％，拉伸强度 11.6MPa，断裂伸长率 167％。

[0079] 实施例 4

[0080] 组合物的组成和重量百分比为：

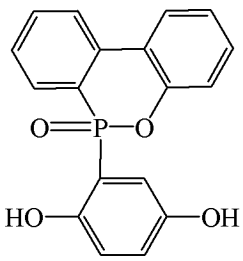
[0081] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 50wt％

[0082] 氢氧化镁 47wt％

[0083] DOPO-BQ 3wt％

[0084] 称取 30.0g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、28.2g 的氢氧化镁和 1.8g 的 10-(2,5- 二羟基苯基)-10- 氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物（结构式 V 所示的化合物，缩写为 DOPO-BQ)，将上述组分预先混合均匀后，于 140℃下，在密炼机中混炼 12 分钟，得到无卤阻燃的 EVA/MDH/DOPO-BQ 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 9.1Nm，极限氧指数达 36％，拉伸强度 12.7MPa，断裂伸长率 137％。

[0085]



[0086] 式 V

[0087] 实施例 5

[0088] 组合物的组成和重量百分比为：

[0089] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 48wt％

[0090] 氢氧化镁 50wt%

[0091] DOPO-BQ 2wt%

[0092] 称取 288g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、300g 的氢氧化镁和 12g 的 DOPO-BQ，在高混机中预先混合均匀，在 110℃～ 170℃的温度范围内，于 Φ30 双螺杆挤出机中共混挤出造粒，得到无卤阻燃的 EVA/MDH/DOPO-BQ 组合物。该组合物极限氧指数达 40%，拉伸强度 12.9MPa，断裂伸长率 134%。

[0093] 实施例 6

[0094] 组合物的组成和重量百分比为：

[0095] 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 46wt%

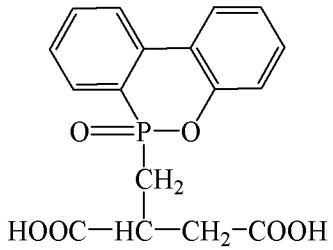
[0096] 氢氧化铝 50wt%

[0097] DOPO-BDA 4wt%

[0098] 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物，相对于以上组分总量的 0.3wt%

[0099] 先称取 27.6g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物和 0.180g 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168（抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的重量比为 1 ： 2）的混合物加入密炼机中，待其熔融后，加入 30.0g 的氢氧化铝和 2.4g 的结构式 VI 所示的化合物（缩写为 DOPO-BDA），于 135℃下，在密炼机中混炼 8 分钟，得到 EVA/ATH/DOPO-BDA 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 9.1Nm，极限氧指数达 40%，拉伸强度 13.5MPa，断裂伸长率 126%。

[0100]



[0101] 式 VI

[0102] 实施例 7

[0103] 组合物的组成和重量百分比为：

[0104]

乙烯-醋酸乙烯共聚物	46 wt%
氢氧化铝	15 wt%
氢氧化镁	35 wt%
DOPO-BDA	4 wt%

[0105] 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物，用量相对于以上组分总量的 0.3wt%

[0106] 先称取 27.6g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物和 0.180g 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物（抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的重量比为 1 ： 2）加入密炼机中，待其熔融后，加入 9.0g 的氢氧化铝、21.0g 的氢氧化镁和 2.4g 的 DOPO-BDA，于 145℃下，在密炼机中混炼 11 分钟，得到 EVA/ATH/MDH/DOPO-BDA 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 9.0Nm，极限氧指数达 43%，拉伸强度 13.8MPa，断裂伸长率 123%。

[0107] 实施例 8

[0108] 组合物的组成和重量百分比为：

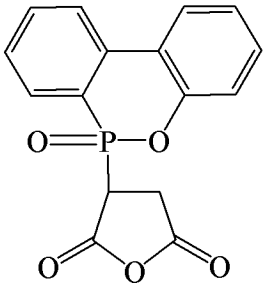
[0109] 乙烯－醋酸乙烯共聚物 50wt％

[0110] 氢氧化镁 48wt％

[0111] 结构式 VII 所示的化合物 2wt％

[0112] 称取 30.0g 的乙烯－醋酸乙烯共聚物、28.8g 的氢氧化镁和 1.2g 的 (9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物)- 丁二酸酐（其结构为式 VII 所示的化合物，参照美国专利 US 4127590，用 9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物与丁二酸酐（摩尔比 1 ： 1) 在加热搅拌条件下制得），将上述组分预先混合均匀后，于 135℃下，在密炼机中混炼 10 分钟，得到聚乙烯 / 乙烯－醋酸乙烯共聚物 / 氢氧化镁 /(9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物)- 丁二酸酐组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 8.9Nm，极限氧指数达 38％，拉伸强度 13.1MPa，断裂伸长率 121％。

[0113]



[0114] 式 VII

[0115] 实施例 9

[0116] 组合物的组成和重量百分比为：

[0117] 乙烯－醋酸乙烯共聚物 50wt％

[0118] 氢氧化镁 40wt％

[0119] 结构式 VII 所示的化合物 10wt％

[0120] 称取 30.0g 的乙烯－醋酸乙烯共聚物、24.0g 的氢氧化镁和 6.0g 的 (9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物)- 丁二酸酐（结构式 VII 所示的化合物），将上述组分预先混合均匀后，于 135℃下，在密炼机中混炼 10 分钟，得到聚乙烯 / 乙烯－醋酸乙烯共聚物 / 氢氧化镁 /(9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物)- 丁二酸酐组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 8.5Nm，极限氧指数达 35％，拉伸强度 12.2MPa，断裂伸长率 137％。

[0121] 实施例 10

[0122] 组合物的组成和重量百分比为：

[0123]

乙烯-醋酸乙烯共聚物	36 wt%
聚乙烯	10 wt%
氢氧化镁	50 wt%
DOPO	4 wt%

[0124] 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物，用量相对于以上组分总量的 0.3wt％

[0125] 称取 60g 的聚乙烯、216g 的乙烯－醋酸乙烯共聚物、300g 的氢氧化镁、24g 的 DOPO 和 1.8g 的抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物（抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的重量比为

1 ： 2)，在高混机中预先混合均匀后，于 110℃～ 170℃下，在 Φ30 双螺杆挤出机中共混挤出造粒，得到无卤阻燃的 EVA/PE/MDH/DOPO 组合物。该组合物极限氧指数达 39％，拉伸强度 14.9MPa，断裂伸长率 107％。

[0126] 实施例 11

[0127] 组合物的组成和重量百分比为：

[0128] 乙烯－醋酸乙烯共聚物 30wt％

[0129] 氢氧化镁 60wt％

[0130] DOPO 10wt％

[0131] 称取 18.0g 的乙烯－醋酸乙烯共聚物、36.0g 的氢氧化镁、6.0g 的 DOPO，将上述组分预先混合均匀后，于 150℃下，在密炼机中混炼 15 分钟，得到 EVA/MDH/DOPO 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 11.3Nm，极限氧指数达 52％，拉伸强度 15.6MPa，断裂伸长率 101％。

[0132] 实施例 12

[0133] 组合物的组成和重量百分比为：

[0134] 乙烯－醋酸乙烯共聚物 50wt％

[0135] 氢氧化镁 49.9wt％

[0136] DOPO 0.1wt％

[0137] 称取 30.0g 的乙烯－醋酸乙烯共聚物、29.94g 的氢氧化镁、0.06g 的 DOPO，将上述组分预先混合均匀后，于 140℃下，在密炼机中混炼 12 分钟，得到 EVA/MDH/DOPO 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 10.8Nm，极限氧指数达 31％，拉伸强度 14.2MPa，断裂伸长率 123％。

[0138] 实施例 13

[0139] 组合物的组成和重量百分比为：

[0140]

乙烯-醋酸乙烯共聚物	44.55 wt%
聚乙烯	0.45 wt%
氢氧化镁	52 wt%
DOPO	3 wt%

[0141] 称取 26.73g 的乙烯－醋酸乙烯共聚物、0.27g 的聚乙烯、31.20g 的氢氧化镁、1.80g 的 DOPO。将上述组分预先混合均匀后，于 150℃下，在密炼机中混炼 11 分钟，得到 EVA/PE/MDH/DOPO 组合物。该组合物混炼平衡扭矩为 11.3Nm，极限氧指数达 41％，拉伸强度 14.3MPa，断裂伸长率 120％。

[0142] 实施例 14

[0143] 组合物的组成和重量百分比为：

[0144]

乙烯-醋酸乙烯共聚物	30 wt%
聚乙烯	20 wt%
氢氧化镁	49 wt%
DOPO	1 wt%

[0145] 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物，用量相对于以上组分总量的 0.3wt％

[0146] 称取 180g 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、120g 的聚乙烯、294g 的氢氧化镁、6g 的 DOPO 和 1.8g 的抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的混合物（抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的重量比为 1 ： 2），在高混机中预先混合均匀后，于 120℃～ 175℃下，在 Φ30 双螺杆挤出机中共混挤出造粒，得到无卤阻燃的 EVA/PE/MDH/DOPO 组合物。该组合物极限氧指数达 35％，拉伸强度 15.8MPa，断裂伸长率 102％。

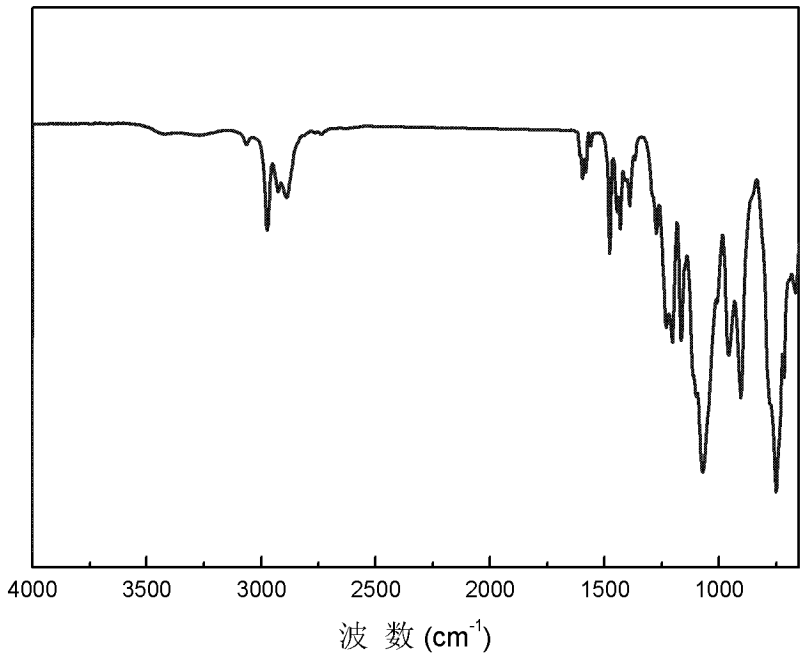

4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
波 数 (cm-1)

图 1

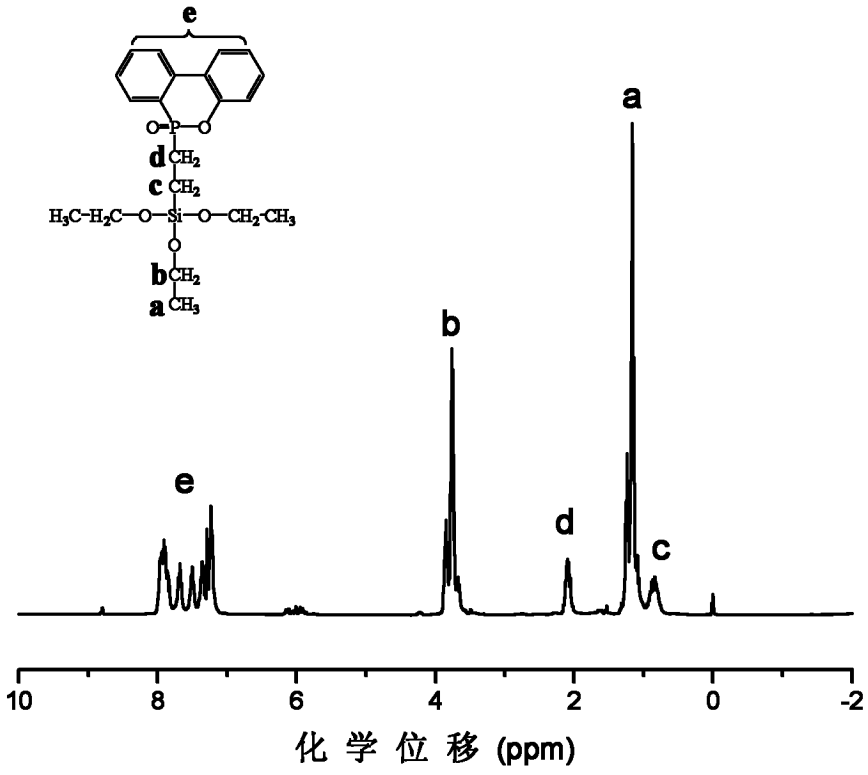

e
d CH2
c CH2
H3C-H2C-O-Si-O-CH2-CH3
b CH2
a CH3
a
b
e
d
c
10
8
6
4
2
0
-2
化 学 位 移 (ppm)

图 2

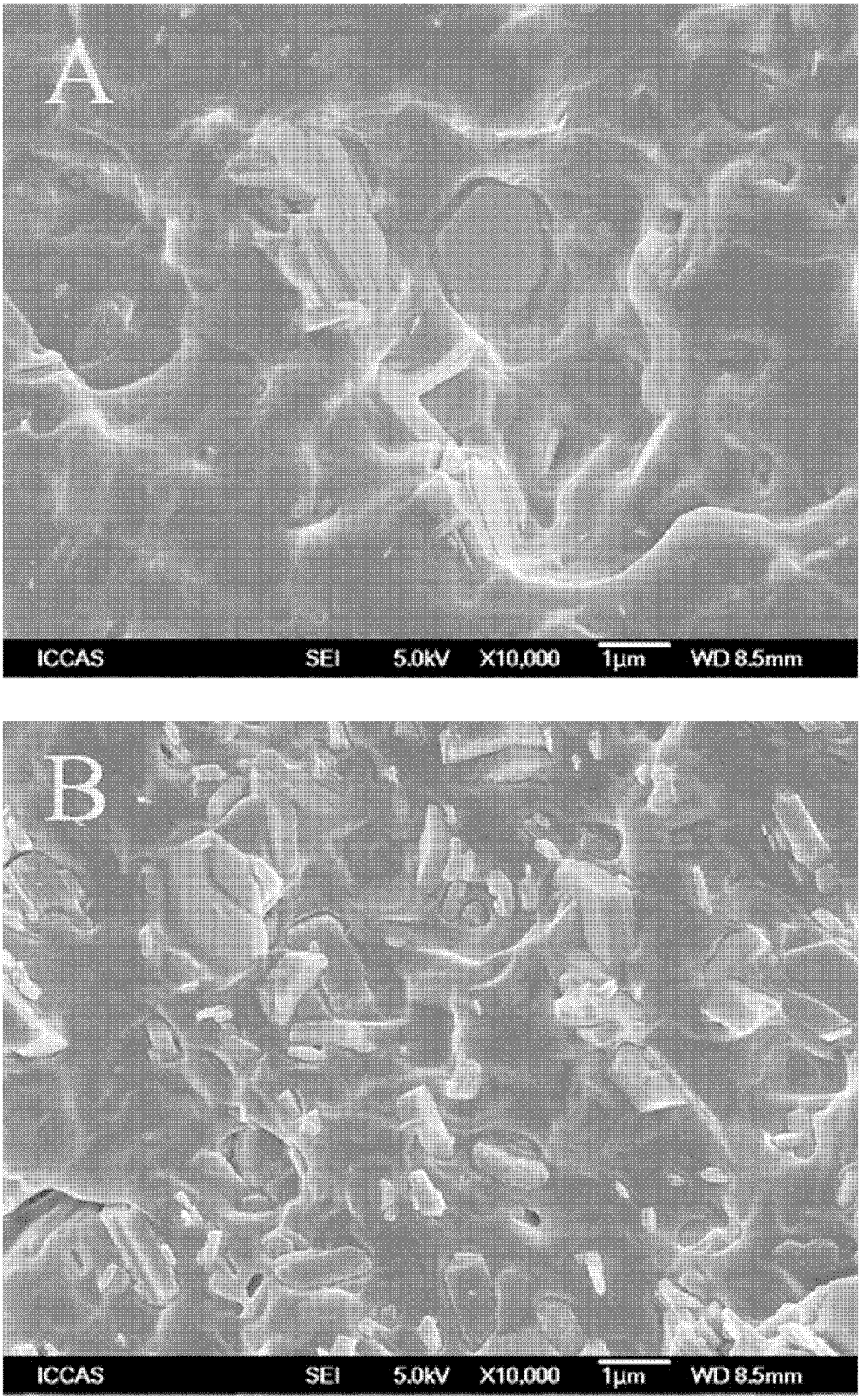

A
ICCAS SEI 5.0kV X10,000 1μm WD 8.5mm
B
ICCAS SEI 5.0kV X10,000 1μm WD 8.5mm

图 3

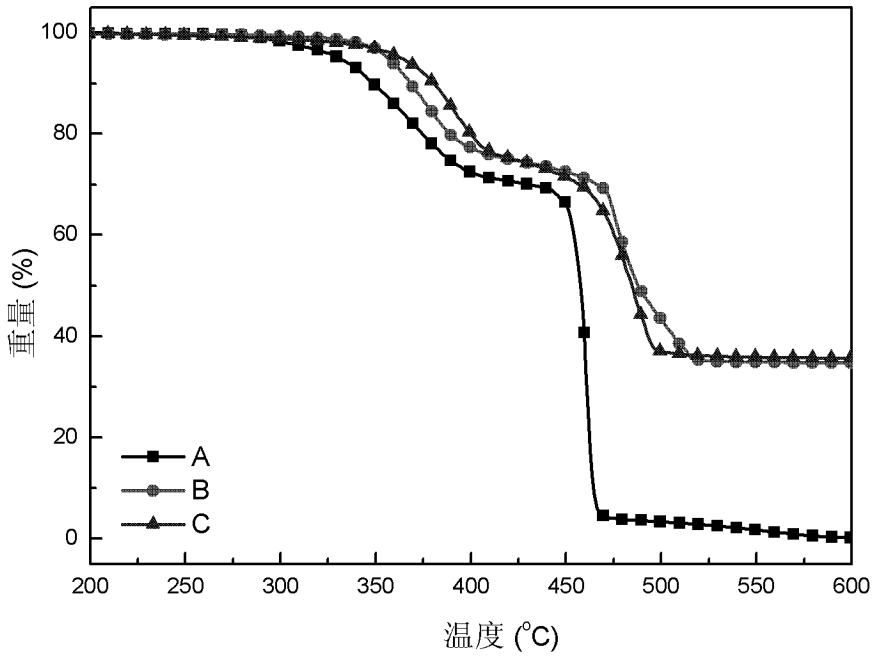


图 4