(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 200940632 A1
(43)公開日： 中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098103215 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 02 月 02 日
(51)Int. Cl.： *C08L23/12 (2006.01)* *C08L23/08 (2006.01)*
C08L51/06 (2006.01) *C08K3/22 (2006.01)*
C08K5/14 (2006.01) *H01B7/295 (2006.01)*
(30)優先權：2008/01/30 美國 61/024,712
(71)申請人：陶氏全球科技股份有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國
(72)發明人：克里 史蒂芬H CREE, STEPHEN H. (GB)；葛洛特 艾札林克 吉瑞特 GROOT-ENZERINK, GERRIT (NL)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

熱塑性無鹵素之阻燃調配物

THERMOPLASTIC HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT FORMULATIONS

(57)摘要

本發明為一種高度填充無機物的無鹵素阻燃組成物，其從下列製得或包含下列：一聚丙烯熱塑性彈性體、一聚丙烯、一金屬氫氧化物充填劑及一極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑。本發明之系統在漸漸提高的測試溫度中具有改良的抗張強度、改良的斷裂伸張率及低永久性變形。本發明亦包括從該組成物所製備的電纜及擠製物件。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 200940632 A1
(43)公開日： 中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098103215 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 02 月 02 日
(51)Int. Cl.： *C08L23/12 (2006.01)* *C08L23/08 (2006.01)*
C08L51/06 (2006.01) *C08K3/22 (2006.01)*
C08K5/14 (2006.01) *H01B7/295 (2006.01)*
(30)優先權：2008/01/30 美國 61/024,712
(71)申請人：陶氏全球科技股份有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國
(72)發明人：克里 史蒂芬H CREE, STEPHEN H. (GB)；葛洛特 艾札林克 吉瑞特 GROOT-ENZERINK, GERRIT (NL)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

熱塑性無鹵素之阻燃調配物

THERMOPLASTIC HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT FORMULATIONS

(57)摘要

本發明為一種高度填充無機物的無鹵素阻燃組成物，其從下列製得或包含下列：一聚丙烯熱塑性彈性體、一聚丙烯、一金屬氫氧化物充填劑及一極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑。本發明之系統在漸漸提高的測試溫度中具有改良的抗張強度、改良的斷裂伸張率及低永久性變形。本發明亦包括從該組成物所製備的電纜及擠製物件。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於電纜應用之阻燃調配物。特別是，本發明係關於一種用於電纜絕緣或護套、擠製板或擠塑型材(extruded profile)的熱塑性無鹵素之阻燃調配物。

【先前技術】

值得注意的是，當電纜製造商在選擇作為絕緣或電纜護套材料用的產物時，其必需評估一定範圍的性質。該等性質包括電性能、機械性質(例如，張力及彎曲行為)及整體系統成本。

在選擇過程中的另一個關鍵參數為電纜之消防安全性，特別是絕緣體或護套材料的阻燃性。可以數種方法達成阻燃性。一種可能性為加入水合的充填劑，其可稀釋易燃物質的濃度且當曝露至熱時會在低於聚合物之燃燒溫度下分解、釋放出水及從火源移除熱。

但是，在聚烯烴電線及電纜調配物中使用水合的無機充填劑時將遭遇到一些缺點。多數缺點來自於為了滿足阻燃規格而併入非常高程度之需要的充填劑。為了獲得任何值得的消防性能程度，在聚烯烴中負載最高60-65重量的充填劑並非不常見。此充填劑程度會在聚合物性質上具有激烈的影響，而導致該化合物除了低機械性質(特別是斷裂伸張率)外尚具有高密度及有限的彈性。

再者，在“熱壓”或“熱刀”測試中，許多規格需要特別的性能。在熱刀測試或熱壓測試中，在特定重量、特定溫

度下將刮刀放置在樣品上一段特定時間。測試溫度通常為攝氏90度或甚至較高，且較低的永久貫穿程度較好。

再者，為了提高填充水合無機物之聚烯烴化合物的機械性質，在鹼性極性充填劑表面與惰性聚烯烴基質間亦需要某些相容形式。充填劑供應者已藉由提供一已塗佈經小心選擇的添加劑之充填劑來處理此問題；但是，另一個程序為使用小量的馬來酸酐接枝聚合物。

【發明內容】

因此，已對一在漸漸提高的測試溫度下具有改良的抗張強度、改良的斷裂伸張率及低永久性變形之改良的無鹵素阻燃劑("HFFR")系統有所需求。

為此目的，本發明提供一種高度填充無機物的HFFR組成物。其包含一聚丙烯、一熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體、一極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑、及一金屬氫氧化物充填劑。特別是，本發明當在攝氏90度下接受熱壓力測試時，其可達成抗張強度大於10百萬帕、斷裂伸張率大於100%及少於2%的殘留形變。額外的是，本發明產生想要的彈性及硬度(約60蕭而(Shore)D)。

本發明之組成物在需要於高於攝氏90度下具有抗變形性之改良的彈性阻燃性聚烯烴組成物之全部應用中皆有用。合適的實施例包括電線及電纜絕緣體及/或護套和擠製板及型材。

"聚丙烯"意謂著丙烯同聚物、丙烯無規共聚物、丙烯共聚物或丙烯衝擊性聚合組成物。該聚丙烯為丙烯同聚物

較佳。但是，該聚丙烯可為一包含丙烯/脒-烯烴共聚物的丙烯共聚物，其典型由來自量為該共聚物的至少60重量百分比之丙烯單元組成。對丙烯/乙烯共聚物來說，該來自丙烯的單元包含該共聚物之至少約80重量百分比較佳及至少約85重量百分比更佳。

該聚丙烯的存在範圍應該為約10-20重量百分比。更佳的存在量應該為約15重量百分比。

熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體由多數丙烯與少量乙烯組成。其具有乙烯含量大於約10百分比較佳。

這些聚合物組成物包括一線性、單一、均勻的大分子共聚物結構。這些聚合物由於毗連的整規丙烯單元而具有有限的結晶性。它們在立體規正性及共單體組成物中通常缺乏任何實質上的分子間異質性，且其實質上無二烯。它們在分子內組成物分佈上亦缺乏任何實質上的異質性。這些熱塑性聚合物具彈性。

熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體的存在範圍應該為約15-35重量百分比。應該的存在量為約20重量百分比更佳。

合適於使用在本發明中之熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體的實施例包括弗西飛(Versify)™彈性體家族，其為可從道化學公司(Dow Chemical Company)購得之產物。

藉由將一或多個官能基接枝到聚烯烴上來合適地製備該極性單體接枝的聚烯烴彈性體。合適的極性單體包括矽烷及馬來酸酐。所使用的極性單體量可依聚烯烴之本質及想要的應用而變化。合適的馬來酸酐接枝聚烯烴彈性體相

容劑之實施例包括可從道化學公司購得的安普勒飛(AMPLIFY)™GR功能性聚合物，及可從E.I.杜邦狄尼帽斯及公司(E. I. du Pont de Nemours and Company)購得之弗沙邦德(Fusabond)™改質聚合物。

如於本文中所使用，相容劑為一種加入至具有差的機械性質之二或更多種不能相混合的聚合物之摻合物(因為在聚合物間之交互作用太低)的組分。有效率的相容劑對每種聚合物具有相同親和力且准許該摻合物形成一穩定的摻合物，因此改良機械性質。

極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑之存在範圍應該為約2.5-7.5重量百分比。其存在量應該為約5重量百分比更佳。該極性單體為馬來酸酐較佳。除了較佳的馬來酸酐接枝聚烯烴或如為向那裏之代替物外，可使用其它相容劑。那些相容劑包括烷氧基矽烷耦合劑及馬來酸酐耦合劑。

再者，該極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑可就地產生，且可為接枝的聚丙烯熱塑性彈性體。再者，此系統可包括疊氮化物添加劑，以控制該自由基接枝方法。咸信選擇一具有基礎聚合物與聚丙烯熱塑性彈性體相同的聚合物之接枝聚丙烯熱塑性彈性體將產生一更理想相容的組成物。

該金屬氫氧化物充填劑的存在量應該多於約45重量百分比。其存在範圍應該為約50-70重量百分比較佳。甚至更佳的是，該無機充填劑之存在量應該為約60重量百分比。該無機充填劑應該為氫氧化鎂最佳。

該組成物可進一步包含一極性共聚物，諸如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸酯共聚物。咸信該極性共聚物將在火焰測試期間促進改良的液滴性能。

聚丙烯及熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體易受鏈斷裂(其可能降低物理性質)影響。為了克服鏈斷裂及其相關的性質降低，可在組成物中合適地併入位阻胺衍生出的安定有機自由基，包括2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基(TEMPO)及其衍生物。更佳的是，該位阻胺衍生出的安定有機自由基為雙-TEMPOs、側氧-TEMPO、4-羥基-TEMPO、4-羥基-TEMPO之酯、聚合物鍵結的TEMPO、普羅梭(Proxyl)、多梭(Doxyl)、雙三級丁基N氧基、二甲基二苯基吡咯啶-1-氧基、4-膦氧基TEMPO或含有TEMPO之金屬錯合物。甚至更佳的是，該位阻胺衍生出之安定有機自由基為雙-TEMPO或4-羥基-TEMPO。雙-TEMPO之實施例為癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯。

【實施方式】

實施例

下列非為限制的實施例闡明本發明。

加入聚合物相容劑

在哈克(Haake)混合器中，在攝氏190度及50至75 rpm下摻合該等組分。當該無機充填劑將開始分解時，將溫度保持低於攝氏210度。首先加入聚合物，然後為相容劑。最後，小量地加入該水合的無機充填劑及在75 rpm下混合最後化合物，直到扭力呈一定程度及獲得一好的摻合物，但是將

溫度保持低於約攝氏200度。

壓縮成型板：條件：在10巴及攝氏160度下預熱4分鐘，然後在100巴及攝氏180度下3分鐘。使用ISO程式以固定的冷速率冷卻。

測試

測量：

(1)蕭而D

(2)在攝氏190度下的熔化指數21.6

(3)抗張強度

(4)斷裂伸張率

(5)在攝氏90度；1小時；220克下之熱變形

(6)彎曲模量

使用下列組分來製備測試樣品：

(1)英蓋舉(ENGAGE)™ 8100乙烯/辛烷聚烯烴彈性體，其具有密度0.870克/公分及熔化指數1分克/公尺(在攝氏190度及2.16公斤下測量)，其可從道化學公司購得；

(2)英蓋舉™ 7256乙烯/丁烯聚烯烴彈性體，其具有密度0.885克/公分及熔化指數2分克/公尺(在攝氏190度及2.16公斤下測量)，其可從道化學公司購得；

(3)弗西飛™ 3300聚丙烯彈性體，其具有密度0.866克/公分及熔融流動率8克/10分鐘(在攝氏230度及2.16公斤下測量)，其可從道化學公司購得；

(4)弗沙邦德™ 494D馬來酸酐接枝的相容劑，其可從E.I.杜邦狄尼帽斯及公司購得；

(5)弗沙邦德™ 226D馬來酸酐接枝之以乙烯為基礎的相容劑，其具有熔融流動率1.5克/10分鐘(在攝氏190度及2.16公斤下測量)，其可從E.I.杜邦狄尼帽斯及公司購得；

(6)美格尼芬(Magnifin)™ H5氫氧化鎂，其具有水分含量少於0.3重量百分比、比表面積(BET)4.0至6.0平方公尺/克及密度2.4克/公分，其可從阿貝馬雷股份(有限)公司(Albemarle Corporation)購得；及

(7)阿普羅(Apryl)™ 40CD氫氧化鋁，其具有水分含量約0.2重量百分比、比表面積(BET)3.5平方公尺/克及密度2.4克/立方公分，其可從奈波泰克(Nabaltec)AG購得。

表1顯示出本發明之四個比較例(比較例1-4)及本發明的實施例(實施例5)。每個量皆以重量百分比表示。

比較例1顯示出高度結晶的聚烯烴無能力滿足斷裂伸張率、硬度及彈性目標。比較例2顯示出較軟、可撓的化合物在熱壓測試中於阻擋變形上困難。

比較例3顯示出有限的機械性質(低斷裂伸張率)及明顯的永久性變形。比較例4產生具有硬度及太高的彎曲模量，且斷裂伸張率<100%。

組分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	實施例5
25 MFR聚丙烯	35		14	14	14
英蓋舉™ 8100			21		
英蓋舉™ 7256		30			
弗西飛™ DE3300				21	21
弗沙邦德™ 494D	5	5	5		5
弗沙邦德™ 226D				5	
美格尼芬™ H5	60		60	60	60
阿普若(Apryal)™ 40CD		65			
性質					
熔融流動	64	8 (160C)	14	30	33
蕭而D	78	47	58	67	60
抗張強度	20.5	97	10.5	12.5	12.2
斷裂伸張率	15	240	80	90	120
熱變形	0	100	15	1	2
彎曲模量	740	90	225	480	270

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

200940632

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：94102215

※申請日：94.2.2

※IPC 分類：C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/14 (2006.01)
H01B 7/295 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

熱塑性無鹵素之阻燃調配物

THERMOPLASTIC HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT FORMULATIONS

二、中文發明摘要：

本發明為一種高度填充無機物的無鹵素阻燃組成物，其從下列製得或包含下列：一聚丙烯熱塑性彈性體、一聚丙烯、一金屬氫氧化物充填劑及一極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑。本發明之系統在漸漸提高的測試溫度中具有改良的抗張強度、改良的斷裂伸張率及低永久性變形。本發明亦包括從該組成物所製備的電纜及擠製物件。

三、英文發明摘要：

The present invention is a highly mineral-filled halogen-free, flame-retardant composition made from or containing a polypropylene thermoplastic elastomer, a polypropylene, a metal hydroxide filler, and a polar-monomer-grafted polyolefin elastomer compatibilizer. The invented system has improved tensile strength, improved elongation at break, and low permanent deformation at increasingly high test temperatures. The invention also includes cables and extruded articles prepared from the composition.

七、申請專利範圍：

1. 一種無鹵素之阻燃組成物，其包含：

(a) 一種丙烯聚合物；

(b) 一種熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體；

(c) 一種極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑；及

(d) 一種金屬氫氧化物充填劑。

2. 如申請專利範圍第1項之無鹵素之阻燃組成物，其中：

(a) 該丙烯聚合物的存在量在約10至約20重量百分比間；

(b) 該熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體的存在量在約15至約35重量百分比間；

(c) 該極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑之存在量在約2.5至約7.5重量百分比間；及

(d) 該金屬氫氧化物充填劑的存在量大於約45重量百分比。

3. 如申請專利範圍第1或2項之無鹵素之阻燃組成物，其中該極性單體接枝的聚烯烴彈性體相容劑為一種馬來酸酐接枝的聚烯烴彈性體。

4. 如申請專利範圍第1或2項之無鹵素之阻燃組成物，其中該金屬氫氧化物充填劑為氫氧化鎂。

5. 一種無鹵素之阻燃組成物，其包含：

(a) 一種丙烯聚合物；

(b) 一種熱塑性丙烯/乙烯共聚物彈性體；

(c) 一種有機過氧化物；

(d)一種極性可接枝的單體；及

(e)一種金屬氫氧化物充填劑。

6. 一種電纜，其包含一或多個電導體或一或多個電導體之核心，其中每個導體或核心被一包含如申請專利範圍第1至5項中任一項的無鹵素之阻燃組成物之無鹵素阻燃層包圍。

7. 一種擠製物件，其包含如申請專利範圍第1至5項中任一項的無鹵素之阻燃組成物。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)