



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108203527 A

(43)申请公布日 2018.06.26

(21)申请号 201611187097.7 *C08K 5/357*(2006.01)

(22)申请日 2016.12.20 *C08K 3/32*(2006.01)

(71)申请人 上海杰事杰新材料(集团)股份有限 *C08K 5/134*(2006.01)

公司 *C08K 5/526*(2006.01)

地址 201109 上海市闵行区北桥镇北松路 *C08K 3/38*(2006.01)

800号

(72)发明人 杨桂生 田文伟 李兰杰

(74)专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限
公司 31236

代理人 胡晶

(51)Int.Cl.

C08L 23/12(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 5/3492(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,包括以下重量份的原料:100份均聚PP、5-10份MCA(三聚氰胺氰尿酸盐)、5-10份MPP(三聚氰胺聚磷酸盐)、5-12份三嗪类成炭剂、0.2-1.0份偶联剂、3-6份阻燃协效剂和0.1-0.5份抗氧剂。本发明还公开了上述材料的制备方法。本发明通过选择了特定基体均聚PP,然后向其加入经偶联剂表面处理的由酸源、炭源、气源和阻燃协效剂复配的阻燃剂,改善了阻燃剂与PP基体之间的相容性,解决阻燃PP材料表面起霜、析出等问题,且在阻燃剂添加量较少的情况下,有较高的极限氧指数,具有制备方法简单、加工性能好、无滴落和环保的优点,适合大规模工业化生产。

1. 一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,由包括以下重量份的原料制成:

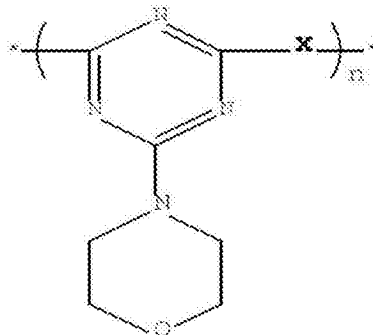
均聚 PP	100 份
MCA	5-10 份
MPP	5-10 份
三嗪类成炭剂	5-12 份
偶联剂	0.2-1.0 份
阻燃协效剂	3-6 份
抗氧化剂	0.1-0.5 份。

2. 根据权利要求1所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的MCA的重量份为6-8份;或所述的MPP的重量份为6-8份;或所述的三嗪类成炭剂的重量份为8-10份;或所述的阻燃协效剂的重量份为4-5份。

3. 根据权利要求1所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的偶联剂的重量份为0.5-0.8份;或所述的抗氧化剂的重量份为0.2-0.4份。

4. 根据权利要求1所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的偶联剂为KH-550、KH-560或KH-570中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的三嗪类成炭剂的结构式为:



其中,X为无卤的任意链段。

6. 根据权利要求1所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的阻燃协效剂为硼酸锌、次磷酸铝、次磷酸镁或次磷酸锌中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的复配体系。

8. 根据权利要求7所述的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,其特征在于,所述的抗氧化剂为抗氧化剂1010与抗氧化剂168的复配体系,所述的抗氧化剂1010和所述的抗氧化剂168的质量比为2:1。

9. 一种如权利要求1~8任一项所述的高极限氧指数无卤阻燃PP材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 以重量份计,分别称取5-10量份MCA、5-10份MPP、5-12份三嗪类成炭剂、3-6份阻燃

协效剂和0.2-1.0份偶联剂；先在偶联剂中加入相对于偶联剂两倍量的无水乙醇稀释，然后再加入上述的MCA、MPP、三嗪类成炭剂和阻燃协效剂于高混机内混匀，混匀后经双辊混炼和烘箱烘干，得到混合物；

(2) 向所述的混合物中，加入100份均聚PP和0.1-0.5份抗氧剂，并在高混机内混合；

(3) 用双螺杆挤出机挤出造粒，得到高极限氧指数无卤阻燃PP材料。

10. 根据权利要求9所述的高极限氧指数无卤阻燃PP材料的制备方法，其特征在于，所述的步骤(1)经双辊混炼的温度为50-80℃，烘箱烘干的温度为60-80℃；所述的步骤(2)在高混机内的混合时间为5-10min。

一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无卤阻燃PP材料领域,特别涉及一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯(PP)是塑料加工工业的一种重要原料,然而聚丙烯属于易燃的高分子材料,据报道由聚丙烯制品引发的火灾很多。因此对聚丙烯进行阻燃改性具有非常重要的现实意义。

[0003] 在PP的阻燃技术中,无卤膨胀型阻燃剂(IFR)阻燃效率高,受热燃烧时少烟、低毒、无有害气体和无熔滴产生而受到广泛的重视,是目前塑料阻燃研究开发的一个热点。但是,无卤膨胀型阻燃剂存在以下缺点:一、具有很大的吸湿能力,使聚合物材料的耐水性变差,阻燃效果也因此降低;二、无卤膨胀阻燃剂与基体材料相容性差,导致聚合物材料力学性能大幅下降;三、无卤膨胀阻燃剂分散性差,其一般相对分子质量较小易迁移到材料的表面,造成外观差、机械性能差的后果;四、添加量大,造成成本增加,同时也影响着原材料的使用性能。

[0004] 在CN104693485A“一种无卤膨胀性复配阻燃剂及其在高密度聚乙烯中的应用”公开了由酸源、碳源、气源和协效剂组成的复配阻燃剂,同时也公开了该复配阻燃剂与高密度聚乙烯制得的复合材料,该复合材料具有阻燃效率高、成本低,与基体相容性好和制备工艺简单的优点,但是该复合材料需要加入较多量的复配阻燃剂,且还需要加入额外的填料。

发明内容

[0005] 本发明提供一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,通过选择一特定基体均聚聚丙烯(PP),并向基体中加入经偶联剂表面改性的MCA(三聚氰胺氰尿酸盐)、MPP、三嗪类成炭剂和阻燃协效剂,以解决现有技术的上述缺陷,使得阻燃剂与PP的相容性得到很大的改善,且在添加较低量阻燃剂的情况下,也具有较高的极限氧指数。

[0006] 本发明还提供一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料的制备方法,通过选择一特定基体均聚聚丙烯(PP),并向基体中加入经偶联剂表面改性的MCA(三聚氰胺氰尿酸盐)、MPP、三嗪类成炭剂和阻燃协效剂,以解决现有技术的上述缺陷,使得阻燃剂与PP的相容性得到很大的改善,且在添加较低量阻燃剂的情况下,也具有较高的极限氧指数。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,由包括以下重量份的原料制成:

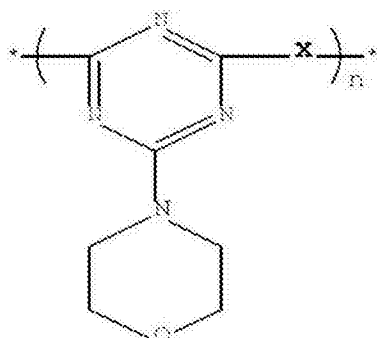
	均聚 PP	100 份
	MCA	5-10 份
	MPP	5-10 份
[0009]	三嗪类成炭剂	5-12 份
	偶联剂	0.2-1.0 份
	阻燃协效剂	3-6 份
	抗氧剂	0.1-0.5 份。

[0010] 优选为,所述的MCA的重量份为6-8份;或所述的MPP的重量份为6-8份;或所述的三嗪类成炭剂的重量份为8-10份;或所述的阻燃协效剂的重量份为4-5份。

[0011] 优选为,所述的偶联剂的重量份为0.5-0.8份;或所述的抗氧剂的重量份为0.2-0.4份。

[0012] 优选为,所述的偶联剂为KH-550、KH-560或KH-570中的一种,更为优选KH-550。

[0013] 优选为,所述的三嗪类成炭剂的结构式为:



[0014]

[0015] 其中,X为无卤的任意链段。

[0016] 优选为,所述的阻燃协效剂为硼酸锌、次磷酸铝、次磷酸镁或次磷酸锌其中的一种或几种,更优选为次磷酸铝。

[0017] 优选为,所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧剂的复配体系。

[0018] 优选为,所述的抗氧剂为抗氧剂1010与抗氧剂168的复配体系,所述的抗氧剂1010和所述的抗氧剂168的质量比为2:1。

[0019] 本发明还公开了上述的高极限氧指数无卤阻燃PP材料的制备方法,包括以下步骤:

[0020] (1) 以重量份计,分别称取5-10量份MCA、5-10份MPP、5-12份三嗪类成炭剂、3-6份阻燃协效剂和0.2-1.0份偶联剂;先在偶联剂中加入相对于偶联剂两倍量的无水乙醇稀释,然后再加入上述的MCA、MPP、三嗪类成炭剂和阻燃协效剂于高混机内混匀,混匀后用经双辊混炼和烘箱烘干,得到混合物;

[0021] (2) 再向所述的混合物中,加入100份均聚PP和0.1-0.5份抗氧剂,并在高混机内混合;

[0022] (3) 用双螺杆挤出机挤出造粒,得到高极限氧指数无卤阻燃PP材料。

[0023] 优选为,所述的步骤(1)经双辊混炼的温度为50-80℃,烘箱烘干的温度为60-80℃;所述的步骤(2)在高混机内的混合时间为5-10min。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0025] 本发明的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,通过选择一特定均聚PP基体,并向基体中加入向基体中加入经偶联剂表面改性的MCA(三聚氰胺氰尿酸盐)、MPP、三嗪类成炭剂和阻燃协效剂,解决了现有无卤阻燃材料易起霜,阻燃剂析出的缺点,改善了阻燃剂与PP基体的相容性,且在添加较低量阻燃剂的情况下,也同样有较高的极限氧指数,具有制备方法简单、加工性能好、无滴落和环保的优点。

[0026] 此外,与CN104693485A相比,本发明所加入的酸源为高分子聚合物,耐热性好,不易析出,在燃烧时与碳源、气源匹配比较好,能形成强度比较高的膨胀型碳层,阻碍材料进一步燃烧,达到阻燃效果,且加工工艺简单,适合工业化生产。

[0027] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

具体实施方式

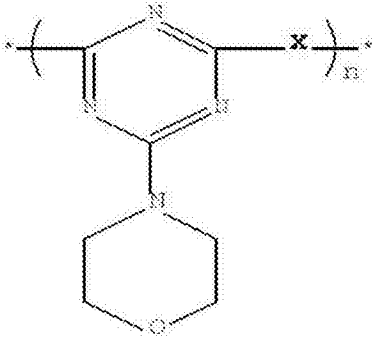
[0028] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应该理解,这些实施例仅用于说明本发明,而不用于限定本发明的保护范围。在实际应用中本领域技术人员根据本发明做出的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0029] 本发明的一种高极限氧指数无卤阻燃PP材料,由包括以下重量份的原料制成:

均聚 PP	100 份
MCA	6-8 份
MPP	6-8 份
[0030] 三嗪类成炭剂	8-10 份
偶联剂	0.5-0.8 份
阻燃协效剂	4-5 份
抗氧剂	0.2-0.4 份。

[0031] 所述的偶联剂为KH-550、KH-560或KH-570中的一种。

[0032] 所述的三嗪类成炭剂的分子结构式为:



[0033]

[0034] 其中,X为无卤的任意链段。

[0035] 所述的阻燃协效剂为硼酸锌、次磷酸铝、次磷酸镁或次磷酸锌其中的一种或几种。

[0036] 所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧剂的复配体系;所述的抗氧剂为抗氧剂1010与抗氧剂168的复配体系,所述的抗氧剂1010和所述的抗氧剂168的质量比为2:1。

[0037] 本发明还公开了上述的高极限氧指数无卤阻燃PP材料的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1)以重量份计,分别称取5-10量份MCA、5-10份MPP、5-12份三嗪类成炭剂、3-6份阻燃协效剂和0.2-1.0份偶联剂;先在偶联剂中加入相对于偶联剂两倍量的无水乙醇稀释,然后再加入上述的MCA、MPP、三嗪类成炭剂和阻燃协效剂于高混机内混匀,混匀后用经双辊混炼温度为50℃,和烘箱烘干温度为80℃,得到混合物;

[0039] (2)再向所述的混合物中,加入100份均聚PP和0.1-0.5份抗氧剂,并在高混机内混合5min;

[0040] (3)用双螺杆挤出机挤出造粒,得到高极限氧指数无卤阻燃PP材料。

[0041] 在具体实施本发明的过程中,本发明还对基体做了特定的选择,当选用共聚PP为基材时,需要加入更多的上述阻燃剂,且当阻燃剂加入的量越多,基体与阻燃剂的相容性、复合材料的力学性能和加工性都会受到很大的影响,当选用均聚PP为基材时,本发明在加入较少量的上述阻燃剂情况下,就可得到基体与阻燃剂相容性、力学性能和加工性能均较好的复合材料,且具有较高的极限氧指数。

[0042] 为了能更加详细的阐述本发明的发明理念,以下通过若干个实施例进行说明。

[0043] 以下实施例均按照下表的挤出机工艺进行操作:

[0044]

区域	1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区	9区	10区	11区	12区	机头
温度/℃	80	110	140	150	160	170	180	190	190	200	200	190	180

[0045] 螺杆转速:260r/min。

[0046] 对比例1

[0047] (1) 称取100份均聚PP、6份MCA、6份MPP、8份三嗪类成炭剂、4份次磷酸铝、0.2份抗氧剂与高混机内混合5分钟；

[0048] (2) 将步骤(1)的混合物加入到双螺杆挤出机内进行挤出造粒。

[0049] 实施例1

[0050] (1) 称取100份均聚PP、6份MCA、6份MPP、8份三嗪类成炭剂、4份次磷酸铝、0.2份抗氧剂及0.5份KH-550；

[0051] (2) 用2倍质量的无水乙醇将KH-550稀释，将阻燃剂、阻燃协效剂和稀释过的KH-550在高混机内混合5min，用双辊将混合物进行混炼，双辊温度设置为50℃。混炼后的混合物在80℃烘箱内干燥；

[0052] (3) 将均聚PP、抗氧剂及步骤(2)中的混合物在高混机内混合5min；

[0053] (4) 将步骤(3)中的混合物用双螺杆挤出机进行挤出造粒。

[0054] 实施例2

[0055] (1) 称取100份均聚PP、7份MCA、7份MPP、9份三嗪类成炭剂、5份硼酸锌、0.3份抗氧剂及0.6份KH-560；

[0056] (2) 用2倍质量的无水乙醇将KH-560稀释，将阻燃剂、阻燃协效剂和稀释过的KH-560在高混机内混合5min，用双辊将混合物进行混炼，双辊温度设置为50℃。混炼后的混合物在80℃烘箱内干燥；

[0057] (3) 将均聚PP、抗氧剂及步骤(2)中的混合物在高混机内混合5min；

[0058] (4) 将步骤(3)中的混合物用双螺杆挤出机进行挤出造粒。

[0059] 实施例3

[0060] (1) 称取100份均聚PP、8份MCA、8份MPP、12份三嗪类成炭剂、6份次磷酸镁、0.5份抗氧剂及1份KH-570；

[0061] (2) 用2倍质量的无水乙醇将KH-570稀释，将阻燃剂、阻燃协效剂和稀释过的KH-570在高混机内混合10min，用双辊将混合物进行混炼，双辊温度设置为80℃。混炼后的混合物在60℃烘箱内干燥；

[0062] (3) 将均聚PP、抗氧剂及步骤(2)中的混合物在高混机内混合10min；

[0063] (4) 将步骤(3)中的混合物用双螺杆挤出机进行挤出造粒。

[0064] 实施例4

[0065] (1) 称取100份共聚PP、8份MCA、8份MPP、12份三嗪类成炭剂、6份次磷酸镁、0.5份抗氧剂及1份KH-570；

[0066] (2) 用2倍质量的无水乙醇将KH-570稀释，将阻燃剂、阻燃协效剂和稀释过的KH-570在高混机内混合10min，用双辊将混合物进行混炼，双辊温度设置为80℃。混炼后的混合物在60℃烘箱内干燥；

[0067] (3) 将均聚PP、抗氧剂及步骤(2)中的混合物在高混机内混合10min；

[0068] (4) 将步骤(3)中的混合物用双螺杆挤出机进行挤出造粒。

[0069] 实施例5

[0070] (1) 称取100份均聚PP、10份MCA、10份MPP、8份三嗪类成炭剂、3份次磷酸锌、0.1份抗氧剂及0.2份KH-560；

[0071] (2) 用2倍质量的无水乙醇将KH-560稀释，将阻燃剂、阻燃协效剂和稀释过的KH-

560在高混机内混合8min,用双辊将混合物进行混炼,双辊温度设置为60℃。混炼后的混合物在80℃烘箱内干燥;

[0072] (3) 将均聚PP、抗氧剂及步骤(2)中的混合物在高混机内混合8min;

[0073] (4) 将步骤(3)中的混合物用双螺杆挤出机进行挤出造粒。

[0074] 实施例6

[0075] (1) 称取100份均聚PP、5份MCA、5份MPP、12份三嗪类成炭剂、6份次磷酸铝、0.2份抗氧剂及0.5份KH-550;

[0076] (2) 用2倍质量的无水乙醇将KH-550稀释,将阻燃剂、阻燃协效剂和稀释过的KH-550在高混机内混合5min,用双辊将混合物进行混炼,双辊温度设置为50℃。混炼后的混合物在80℃烘箱内干燥;

[0077] (3) 将均聚PP、抗氧剂及步骤(2)中的混合物在高混机内混合5min;

[0078] (4) 将步骤(3)中的混合物用双螺杆挤出机进行挤出造粒。

[0079] 上述实施例和对比例得到的无卤阻燃PP材料的性能测试结果见下表1:

[0080] 表1

[0081]

性能项目	测试方法	单位	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸强度	ASTM D638-039	MPa	27.1	29.3	25.6	23.4	23.0
弯曲强度	ASTM D790-03	MPa	38.4	41.2	36.1	33.7	33.2
熔融指数	GB/T 3682-2000	g/10min	86.7	85.1	78.6	72.1	76.5
极限氧指数	ASTM D2863-2006	%	33	35	37	39.6	35.7

[0082] 从上表可以看出,本发明的无卤阻燃PP材料具有较好的阻燃效果,特别是进行表面改性后,阻燃剂混合物与PP基体的相容性得到很大改善,从而提高了其阻燃性能;该无卤阻燃PP材料在添加少量的阻燃剂的情况下,具有较高的极限氧指数,成本低,且易于加工,能广泛的应用于汽车工业和电子电气工业中。

[0083] 以上公开的本发明优选实施例只是用于帮助阐述本发明。优选实施例并没有详尽叙述所有的细节,也不限制该发明仅为所述的具体实施方式。显然,根据本说明书的内容,可作很多的修改和变化。本说明书选取并具体描述这些实施例,是为了更好地解释本发明的原理和实际应用,从而使所属技术领域技术人员能很好地理解和利用本发明。本发明仅受权利要求书及其全部范围和等效物的限制。