

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821446.6

[51] Int. Cl.

C09C 3/08 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320067C

[22] 申请日 2003.8.1 [21] 申请号 03821446.6

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 2 [33] FR [31] 02/09886

[32] 2003. 6. 27 [33] FR [31] 03/07813

[86] 国际申请 PCT/FR2003/002444 2003. 8. 1

[87] 国际公布 WO2004/015016 法 2004. 2. 19

[85] 进入国家阶段日期 2005. 3. 10

[73] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

[72] 发明人 L·莱泰 J-E·瓦内托

A·蓬努拉德茹 A·朗贝尔

[56] 参考文献

CN1063496A 1992. 8. 12

WO0202675A1 2002. 1. 10

JP11 - 21469A 1999. 1. 26

US4226727A 1980. 10. 7

US5859147A 1999. 1. 12

US5204394A 1993. 4. 20

CN1329635A 2002. 1. 2

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

防火剂组合物, 该组合物的制备方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及基于浸渍在高孔隙率无机氧化物上的防火剂的新防火剂组合物, 其制备方法及其在对材料, 尤其是聚合物进行防火处理中的用途。

1. 用在聚合物防火处理中的防火剂组合物，包含浸渍在多孔固体载体上的防火剂，其特征在于多孔载体表面是亲水或疏水性的，有机磷化合物具有与所述多孔化合物表面相当的亲水或疏水性。

2. 权利要求 1 的组合物，其特征在于多孔载体是总孔体积至少 0.5ml/g 的无机氧化物。

3. 权利要求 2 的组合物，其特征在于无机氧化物是总孔体积至少 2ml/g 的无机氧化物。

4. 权利要求 1 的组合物，其特征在于多孔固体载体选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、硅铝酸钠、硅酸钙、硅酸镁、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化铈或氧化钛。

5. 权利要求 1 的组合物，其特征在于它呈粉末状，该粉末由平均直径 D50 大于或等于 60 μm 的多孔粒状物或附聚物构成。

6. 权利要求 5 的组合物，其特征在于粒状物或附聚物通过颗粒或聚集体的附聚作用构成，这些颗粒或聚集体以数量计至少 80% 具有小于 1 μm 的尺寸。

7. 权利要求 5 或 6 的组合物，其特征在于粒状物或附聚物的孔隙率是至少 0.5ml/100g。

8. 权利要求 1 的组合物，其特征在于多孔载体是二氧化硅类型的无机氧化物。

9. 权利要求 8 的组合物，其特征在于无机氧化物是无定形二氧化硅。

10. 权利要求 9 的组合物，其特征在于无定形二氧化硅是合成二氧化硅。

11. 权利要求 10 的组合物，其特征在于合成二氧化硅是沉淀二氧化硅。

12. 权利要求 11 的组合物，其特征在于沉淀二氧化硅是由基本上球形的珠状附聚物构成。

13. 权利要求 12 的组合物, 其特征在于沉淀二氧化硅由平均直径 D50 为至少 80 μm 的基本上球形的珠状附聚物构成。

14. 权利要求 13 的组合物, 其特征在于平均直径 D50 是至少 150 微米。

15. 权利要求 8 的组合物, 其特征在于二氧化硅是高分散性二氧化硅。

16. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于防火剂是在室温下为液体的有机磷化合物。

17. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于防火剂选自膦酸及其盐和酯、磷酸酯、次膦酸及其盐和酯。

18. 权利要求 17 的组合物, 其特征在于防火剂选自单一的甲基膦酸双[(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-5-基)甲基]酯, 或与甲基膦酸(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-5-基)甲基甲基酯的混合物、间苯二酚双(磷酸二苯酯)、双酚 A 双(磷酸二苯酯)、多磷酸酯、二乙基次膦酸、乙基甲基次膦酸、甲基-n-丙基次膦酸及其混合物、酯和盐。

19. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于防火剂的重量浓度是以组合物重量计为 20-70%。

20. 权利要求 1-19 之一的具有防火性能的组合物的制备方法, 其特征在于它通过干法浸渍在多孔载体上浸渍防火剂。

21. 权利要求 20 的方法, 其特征在于防火剂是粘稠液体。

22. 权利要求 21 的方法, 其特征在于防火剂的粘度在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下大于或等于 100 厘泊。

23. 权利要求 22 的方法, 其特征在于防火剂的粘度在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下大于或等于 1000 厘泊。

24. 权利要求 23 的方法, 其特征在于防火剂的粘度在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下大于或等于 10000 厘泊。

25. 权利要求 20-24 之一的的方法, 其特征在于多孔载体和防火剂具有亲水性。

26. 权利要求 20-24 之一的方法, 其特征在于多孔载体和防火剂具有疏水性。

27. 权利要求 1-19 之一的组合物在对聚合物进行防火处理中的用途。

28. 权利要求 27 的用途, 其特征在于聚合物选自热固性聚合物、热塑性聚合物、弹性体。

29. 权利要求 28 的用途, 其特征在于热塑性聚合物选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯。

30. 权利要求 29 的用途, 其特征在于聚烯烃是聚丙烯。

31. 权利要求 29 的用途, 其特征在于聚酰胺选自聚酰胺 6、聚酰胺 66、支化聚酰胺、星形聚酰胺、聚酰胺 12、聚酰胺 11、这些聚酰胺的混合物或共聚物。

防火剂组合物，该组合物的制备方法及其用途

本发明涉及基于浸渍在多孔载体上的防火剂的新防火剂组合物，所述的多孔载体例如是高孔隙率的无机氧化物，还涉及该组合物的制备方法以及它对材料、尤其是聚合物进行防火处理的用途。

通常使用固体形式的防火剂实现聚合物的防火处理，因为很容易将它们加到聚合物中。

事实上，使用液体防火剂需要使用泵。如果待使用防火剂呈粘稠液体状，则使用的难度还会加大。因而，在这种情况下，实际上需要准备一种用于加热装有防火剂的容器、供料管道、出口和使用泵的系统。

另外，将液体化合物混合到高粘度介质(例如熔融态聚合物)中，使液体化合物达到均匀分散是特别棘手的。

使用具有防火性能的液体化合物的这些困难极大地限制了它们的应用，尽管它们的防火性能与能力是大有前途的。

或者直接地把通常为固体的防火剂加到熔融聚合物中，或者使用母炼胶或浓缩混合物，这样可以把防火剂添加剂加到这些聚合物中。预先大量的防火剂混合到一种基体中可以得到这些混合物，所述基体可以与要进行防火处理的聚合物相同，或可以是能更好地使防火剂分散的聚合物。母炼胶例如制成挤出粒状物或锭剂形式。因此，借助于 ITALMATCH 公司以商品名 MASTERFLAM，或 RHONEPOULENC 公司以商品名 NOVOMASSE 销售的母炼胶来添加红磷，即对聚酰胺进行防火处理所使用的化合物。

但是，防火添加剂分散在母炼胶中的这些问题伴随着使用这些液体化合物而一直存在。

此外，使用液体防火剂难以制成密实形式的母炼胶，因为压实母炼胶的原理是使用在操作条件下可熔的物质使细粉尘粘结在聚合物粉

末上(例如 PA6), 而所述的物质随后可保证得到的锭剂在冷却固化时有完整性、无粉化特性和良好的流动性。

使用液体防火剂也难以制备捏合的母炼胶。此外, 当选作载体的聚合物与防火剂不混溶时, 它们的混合会产生两相分散体, 因为流变学的原因, 这种分散体非常难操作, 这限制了母炼胶中的防火剂浓度。

还曾提出制备聚合物海绵体, 它们随后浸渍液体防火剂。例如, 把惰性气体(如氟里昂)注入熔融聚合物中可以得到这些聚合物海绵体, 例如 AKZO 公司销售的 Acurel。

但是, 这种解决办法很费钱。另外, 防火剂是粘稠液体时, 这种浸渍仍然很棘手。

因此, 还需要找到一种办法把液体防火剂, 特别是粘稠液体防火剂加到聚合物中, 这种办法还没有这些缺陷。

另外, 某些防火剂, 特别是基于磷的防火剂, 例如磷酸酯或膦酸酯, 按照加入条件和在聚合物成形温度下, 可能会给在其中加入它们的聚合物带来稳定性和/或化学反应性问题。

大多数磷酸酯或膦酸酯尤其是这种情况, 当在温度 280-350℃下的挤出条件下, 这些酯原样加到聚酰胺中时, 或者在采用注塑或任何其它方法将得到的待模塑粉末随后进行转变时, 它们会引起聚酰胺粘度指数增加, 可能直到固化。

特别可以列举基于磷的液体防火剂, 例如膦酸及其酯和盐、磷酸酯或次膦酸及其酯和盐。

需要找到一种可将基于磷的防火剂, 特别是磷酸酯或膦酸酯防火剂加到聚酰胺中的办法, 而在得到的产物的挤出或转变条件下聚酰胺没有发生改变。

另外, 某些防火剂在火焰作用下可能出现比聚合物降解温度低很多的活化温度的问题, 或者活化时间非常短。“活化温度”是指例如通过分解, 或通过基体或与组合物中的其它化合物反应产生添加剂防火性能的温度。

需要找到一种调节防火剂活化温度和/或作用时间的办法。

本发明的目的是提出一种能够使用用于聚合物防火处理的液体防火剂，更特别地是含磷防火剂的解决办法，从而尤其克服上述这些缺陷。

本发明可以达到这些目的和其它目的，因而，本发明首先提供含有浸渍在多孔固体载体上的防火剂的新防火剂组合物，其特征在于多孔载体表面具有亲水或疏水的特性，有机磷化合物具有与所述多孔化合物表面相当的亲水或疏水特性。

根据本发明的一个特征，液体防火剂或化合物与正磷酸或多磷酸不同是有利的。

关于浸渍，应当理解是通过任何类型的键，例如在颗粒的多孔结构（如果有的话）中的吸收作用，通过至少一层防火剂化合物而将防火剂化合物浸湿或吸附在颗粒表面上，或通过化学键或物理-化学键将防火剂化合物固定或接枝在颗粒表面上，从而这种防火剂化合物至少临时地与固体基底连接。

因此，选择一种表面性能与防火剂化合物性能相容的固体基底有利于这种吸附或固定作用。例如，具有亲水表面性能的基底有利地与具有亲水性的防火剂化合物结合，反之则与具有疏水性的化合物结合。

另外，固体基底颗粒可以有利地含有有利于在所述颗粒表面上吸附防火剂化合物的元素、基。

本发明的新防火剂组合物的优点是易于处理，也易于加到需要耐火的材料中，同时保持良好的防火性能。

关于耐火性，主要是指制品燃烧熄灭和不传播的性能。这种性能具体地可通过标准化试验进行说明，例如对于测量模塑物品的该性能来说，可采用称之为“UL94”（“Underwriters Laboratories”）的试验，或者对于纺织品，即织造、针织、簇绒、植绒或非织造表面来说，可采用 EN533 标准、1978 年 12 月的 NF G07-128 标准、2001 年 02 月 22 日公布的 ADB0031 标准、AITM 2.0007 B 标准、AITM 2.0003 标准或特别在建筑领域中可利用的 NF P92. 504/501/503/507 标准进行试验。

此外，这种新的防火剂组合物在基于磷，具体地磷酸酯、磷酯或次磷酯时，这种组合物可以用于聚合物，特别是聚酰胺、聚酯的防火处理，更一般地用于制品成形和制作需要高温（例如高于 200℃ 的温度）的聚合物的防火处理。因此，使用本发明的组合物时，聚合物成形方法可以在这样的温度水平下实施，而不会观察到对聚合物性能有显著的相互作用（例如降解或结块）。这个结果是非常有利的，因为在挤出或注塑方法中，在将这样的防火剂直接加入例如聚酰胺中时，聚合物聚合度会增加，导致结块，于是妨碍了这样的聚酰胺组合物的使用。当使用聚酯时，观察到聚合物降解，从而也妨碍了这些防火剂的使用。

另外，这种新的防火剂组合物具有适用于在其中添加它的聚合物的活化温度和/或作用时间。

关于固体基底或多孔载体，优选地是指在聚合物材料的转变温度下为固体的无机基底，更特别地是无机氧化物。

这种无机氧化物可以选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、硅铝酸钠、硅酸钙、硅酸镁、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化铈或氧化钛。无机氧化物可以完全或部分地被羟基化或碳酸化。

在这些基底中，有利地，为了得到直径或尺寸小于 5 μm 的分散颗粒，更有利地以数量计至少 80% 分散颗粒的直径或尺寸小于 1 μm，优选能够以小直径颗粒或聚集体形式分散在热塑性材料中的那些。

通过将已经具有这样尺寸特性的颗粒混入聚合物材料中，或更有利地使用通过将颗粒或聚集体附聚而成的基底粒状物或附聚物（其中以数量计至少 80% 的颗粒或聚集体的直径或尺寸小于 1 μm），可以得到这种分散体。这些粒状物或附聚物在添加到聚合物材料后，并在为进行分散而施加的剪切力的作用下，分解成基本聚集体或颗粒，这样能够使防火剂非常好地分散在聚合物或聚合物材料中。

在最后这种实施方式中，这些附聚物或粒状物优选地具有高的比表面，并且在大量基本聚集体或颗粒之间具有可以使防火剂化合物吸附在至少聚集体或颗粒表面上的孔隙率。优选地，粒状物或附聚物的孔隙率是至少 0.5 ml/100g。这些聚集体或颗粒还可以具

有可吸收防火剂化合物或防火剂的孔隙率。

在这种实施方式中，粒状物或附聚物的平均直径或尺寸不是关键，但有利地应加以选择，以便能够很容易处理这种具有防火性能的组合物，尤其是在将它加到聚合物材料中时更是如此。另外，这些粒状物的平均直径或尺寸也应加以选择，以便有利于防火剂化合物的添加和吸附，例如，以便避免各种不同粒状物之间粘连。

作为提示，优选地是平均直径 D50 大于 $60\ \mu\text{m}$ ，有利地 $80\text{--}300\ \mu\text{m}$ 的粒状物。

在前面列举的这些无机基底中，某些二氧化硅具有这些特性，因此是特别优选的。

因此，具有以直径或尺寸 $0.005\ \mu\text{m}$ 到 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒或聚集体形式进行分散的性能的某些二氧化硅对于实施本发明来说是优选的。

另外，本发明特别适合的无机基底是那些其粒状物或附聚物具有高孔隙率和比表面的无机基底。

因此，优选的基底是其粒状物的总孔体积至少等于 0.5ml/g ，优选地至少等于 2ml/g 的那些基底。可以使用 MICROMERITICS AutoporeIII 9420 孔隙率测定仪，采用汞孔隙率测定法，按照下述操作方式测定这个孔体积：

试样预先在 200°C 烘箱内干燥 2 小时。接着按照生产商所提供手册描述的方法进行测定。

采用 WASHBURN 关系式，使用接触角 θ 等于 140° 和表面张力 γ 等于 $485\ \text{达因/cm}$ 来计算出孔直径或孔尺寸。

有利地，其直径或尺寸等于或小于 $1\ \mu\text{m}$ 的孔的孔体积至少为 0.50ml/g 的无机基底或多孔载体是优选的。

根据本发明的一个优选实施方式，无机基底是二氧化硅，有利地是无定形二氧化硅。可以采用不同的方法制得这些二氧化硅，其中两个主要方法得到的二氧化硅称为沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅。也可以制备呈凝胶形式的二氧化硅。

根据 CTAB 法测定的比表面高于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅是优选的。

沉淀二氧化硅是优选的，因为它们可以呈附聚颗粒的形式，从而形成其尺寸至少 50 μm 或高于 150 μm 的粒状物。

它们可以呈基本球形的珠或粒状形式，这些珠或粒状物例如是采用雾化法得到的，例如在欧洲专利 No. 0018866 中描述的方法。这种二氧化硅是以商品名 MICROPERLE 销售的。具有优异的流动性、分散性和高浸渍能力的这种类型的二氧化硅在欧洲专利 966207、984773、520862 和国际申请 W095/09187 和 W095/09128 中进行了具体描述。

其它类型的二氧化硅可能适合于本发明，如在法国专利申请 No. 0116881 中描述的那些二氧化硅，它们是热解法二氧化硅，或通过煅烧或表面处理部分去羟基化的二氧化硅。

这些用作固体无机基底的二氧化硅实例只是作为提示性的和作为优选实施方式描述的。还可以使用采用其它方法得到的并且具有适合于实施本发明的孔隙率和分散性能的其他二氧化硅。

根据本发明，防火添加剂含有吸附在无机基底颗粒上的防火剂化合物。在本发明的一个优选实施方式中，这种吸附通过粒状物或附聚物的浸渍来获得。这种浸渍可以采用任何常规方法来实现，例如将基底与液态或在溶剂中的分散或溶解形式的防火剂化合物混合来实现这种浸渍。在最后这种情况下，在浸渍基底后通过蒸发除去该溶剂。

“防火剂化合物”或“防火剂”应当理解为一种或多种防火剂化合物，或者形成具有防火性能的系统化合物混合物。

无机氧化物优选是沉淀二氧化硅，例如可以是 RHODIA 公司以商品名 Tixosil 38A、Tixosil 38D 或 Tixosil 365 销售的二氧化硅。

沉淀二氧化硅可以是高分散性的二氧化硅，例如在文献 EP 520862、WO 95/09127 或 WO 95/09128 中描述的二氧化硅，以利于它在聚合物中的分散，并且对所得材料的机械性能具有积极影响。例如这可涉及 Rhodia 公司以商品名 Z1165 MP 或 Z1115 MP 销售的二氧化硅。

尤其是，沉淀二氧化硅可以是基本上球形的珠，尤其是其平均尺寸为至少 80 微米，例如至少 150 微米，这种沉淀二氧化硅是采用如在

文献 EP 0018866 中描述的具有喷嘴的雾化器得到的。例如这可涉及被称为 Microperle 的二氧化硅。这种形态能够优化浸渍能力和粉末的流动性，例如在文献 EP 966207 或 EP 984772 中描述的。例如可涉及 RHODIA 公司的 TIXOSIL 38X 或 TIXOSIL68 二氧化硅。

这样可以使用粉末重量法计量器来加入如此得到的防火剂粉末，因为这种粉末流动性好并且没有粉尘。

无定形二氧化硅可以是一种低吸水量的二氧化硅。“吸水量”，它对应于在 20℃ 和 70% 相对湿度下 24 小时后，相对于干燥状态的试样质量的吸收到试样中的水量。“低吸水量”是指吸水量小于 6%，优选小于 3%。这可涉及 Rhodia 公司于 2001 年 12 月 26 日提交的专利申请 FR 01 16881 所描述的沉淀二氧化硅，热解法二氧化硅或采用煅烧或表面处理而部分去羟基化的二氧化硅。

本发明防火剂在室温(约 25℃)下有利地是液体。这种液体防火剂可以选自本领域技术人员已知的任何液体防火剂，正磷酸或多磷酸除外。

尤其可以列举基于磷的液体防火剂，例如膦酸及其酯和盐、磷酸酯或次膦酸及其酯和盐。

特别可以使用粘性的和/或难以处理或清洗的粘稠液体防火剂。

“粘稠液体”是指在温度 25℃ 下粘度高于 100 厘泊，优选在温度 25℃ 下粘度高于 1000 厘泊，更优选在温度 25℃ 下粘度高于 10000 厘泊的任何液体，所述粘度使用 Brookfield 型仪器，在适合于所测粘度的转子和旋转速度下测定。例如在粘度约 100 厘泊的情况下，使用圆柱形转子和 50rpm 的旋转速度。

作为适合本发明的防火剂化合物，例如可以列举单一的甲基膦酸双[(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-5-基)甲基]酯，或与甲基膦酸(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-5-基)甲基甲基酯的混合物、间苯二酚双(磷酸二苯酯)、双酚 A 双(磷酸二苯酯)、多磷酸酯、二乙基次膦酸、乙基甲基次膦酸、甲基-n-丙基次膦酸，及其混合物、酯和盐。

作为说明,可以列举 Rhodia 公司以商品名 Antiblaze 1045(甲基磷酸双[(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-5-基)甲基]酯和甲基磷酸(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-5-基)甲基甲基酯的混合物)销售的粘稠液体,其商品说明书标出的粘度是在 25℃下 500 000 厘泊,在 110℃下 1000 厘泊;Akzo 公司销售的 Fyrolflex RDP(间苯二酚双(磷酸二苯酯)),其商品说明书标出的粘度是在 25℃下 600 厘泊;Akzo 公司销售的 Fyrolflex BDP(双酚 A 双(磷酸二苯酯)),其商品说明书标出的粘度是在 25℃下 12450 厘泊。

作为说明,还可以列举 Rhodia 公司以商品名 ANTIBLAZE CU 或 ANTIBLAZE CT 销售的化合物或组合物,其商品说明书标出的粘度是在 25℃下 500 000 厘泊,在 110℃下 1000 厘泊,它们含有在 ANTIBLAZE 1045 中含有的不同比例的产品,AKZO 公司以商品名 FYROLFLEX 销售的磷酸二苯酯衍生物,其商品说明书标出的粘度是在 25℃下 12450 厘泊,或 GREAT LAKES CHEMICAL Corp 公司以商品名 RHEOPHOS DP 所销售的。最后,DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY 公司销售商品名为 CR 741、CR 733 和 CR741S 的多磷酸酯。

如上所述,可以把这些化合物直接浸渍在基底(例如二氧化硅)上,或可以用溶剂制成溶液进行浸渍,所述溶剂例如是水,有机溶剂如酮、醇、醚、烃、卤化溶剂。

优选使用液体防火剂。但是,例如为了避免热浸渍,将防火剂溶解在溶剂中可能是优选的。这时可用得到的溶液浸渍固体基底。在这种情况下,可通过干燥除去溶剂。

优选地进行干浸渍,即逐渐地将防火剂化合物添加到固体基底中,以便可以完全浸渍或吸附。为此,防火化合物或防火化合物溶液需要具有足够的流动性。于是,为了达到该流动性水平,所述浸渍或吸附可以在比室温高的温度下进行,其温度是 20-200℃,优选低于 100℃。

固体基底也可以在同样的温度范围内预热,以利于浸渍,尤其是在产品需要采用加热流化时。

多孔载体或固体基底还可以在浸渍之前采用干燥方法或采用煅烧

方法进行干燥，以除去存在的水。这样能够根据待浸渍的防火产品调整多孔载体表面的亲水或疏水性。

可以采用本领域技术人员已知的任何常规技术进行干燥。

可在一个步骤或多个连续步骤中进行浸渍。

浸渍或吸附的防火剂量的变化比例很大。然而所述量是受限制的，在浸渍具有一定孔隙率的粒状物或附聚物的情况下，这个量至多等于填满该无机基底总孔体积所需要的量。事实上，应该添加到聚合物材料中的防火剂添加剂优选地应该是粉末或呈粒状的固体，其具有良好的流动性，以便可以进行这种添加。在浸渍颗粒或聚集体的情况下，所添加的防火剂化合物的量的确定要使得能够获得可以处理并可添加到聚合物材料中的浸渍的固体产品。优选地，防火剂组合物中的防火剂化合物的重量浓度以防火剂组合物重量计为 20.%至 70%，有利地是 20.%至 50%。

如果在室温下防火剂对于浸渍来说太粘稠的话，则可以预先进行加热，如此可以进行热浸渍。

热浸渍采用的温度范围是 30-300℃。优选地，热浸渍采用的温度是 50-100℃。

为了有利于浸渍，无机氧化物也可以在同样的温度范围内预热。

优选使用浓液体防火剂。但是，例如为了避免热浸渍，将防火剂在溶剂中稀释可能是优选的。这时可用得到的溶液浸渍无机氧化物。在这种情况下，可通过干燥除去浸渍的无机氧化物中的溶剂。

浸渍可在一个步骤或多个连续浸渍步骤中进行。

防火剂添加剂可以呈粉末形式，它可根据工业中通常采用的成形方法成形。

本发明的另一个目的是上述防火剂组合物用于各种不同材料，尤其是聚合物如热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体的防火处理的用途。

当聚合物或共聚物为热塑性时，可涉及选自如下的聚合物：聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、苯乙烯聚合物、丙烯酸聚合物、聚烯烃、聚氯

乙烯及其衍生物、聚苯醚、聚氨酯或它们的混合物。

当聚合物是热塑性或热固性聚酰胺时，它选自由直链二羧酸与直链或环状二胺经缩聚反应得到的聚酰胺，如 PA 6.6、PA 6.10、PA 6.12、PA 12.12、PA 4.6、MXD 6，或芳族二羧酸与直链或芳族二胺经缩聚反应得到的聚酰胺，如聚对苯二酰胺、聚间苯二酰胺、芳族聚酰胺，由氨基酸自身经缩聚反应得到的聚酰胺，所述氨基酸可由内酰胺环通过水解开环而产生，例如 PA 6、PA 7、PA 11、PA 12。还可以使用尤其是由上述聚酰胺衍生得到的共聚酰胺，或这些聚酰胺或共聚酰胺的混合物。

还可以使用支化聚酰胺、星形聚酰胺。

优选的聚酰胺是聚己二酰己二胺、聚己内酰胺或聚己二酰己二胺与聚己内酰胺的共聚物和混合物。

当聚合物是聚酯时，它例如可以是聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸亚丙基酯或聚对苯二甲酸乙二酯或它们的混合物。

当聚合物是苯乙烯聚合物时，它例如可以是聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯(SB)、聚苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)或它们的共聚物或它们的混合物。

当聚合物或共聚物是聚烯烃时，它例如可以选自聚丙烯、聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)或它们的混合物。

当聚合物为热固性时，它可以是选自如下的聚合物：聚氨酯、环氧树脂(如 Araldite)、聚酯树脂、酚醛树脂(如 Bakelite)或氨基塑料(如 Formica)。

当把本发明的防火剂组合物添加到热塑性聚合物(包括热塑性弹性体)中时，通过混合的方法，优选地在单螺杆或双螺杆挤出机中加入该组合物。将该混合物挤出成制品的形状，例如型材，或更有利地挤出成将被切成粒状物的环形件形式。这些粒状物在制品生产方法中用作原料，并被熔化，以便在成形方法(例如采用注塑、挤出、挤出吹塑等的模塑成形方法)中供给所述防火剂组合物。

该混合物还可以含有一种或多种在本领域中常用的添加剂。

本发明防火剂组合物的总使用量相对于得到的混合物总重量为1-50%。防火剂组合物的总量相对于得到的混合物总重量优选为10-40%。更优选地，防火剂组合物的总量相对于得到的混合物的总重量为15-30%。

当把用液体防火剂浸渍的无机氧化物加到热固性聚合物中时，用液体防火剂浸渍的无机氧化物和其它添加剂在聚合或交联反应之前被加到单体或低聚物之一中。用液体防火剂浸渍的无机氧化物的使用量采用与前面针对热塑性聚合物所述的相同比例。

还可另外添加在制备组合物时通常使用的任何添加剂，所述组合物例如用于制造模塑制品，特别是在电领域中的模塑制品。

作为实例，可以列举补强填料或填充填料、热或光稳定添加剂、抗冲改进添加剂、颜料、染料。这里列出的并不具有任何限制性。

通过阅读下面作为说明的非限制性实施例将体会到作为本发明主题的产品的其它内容和优点。

A-用本发明浓液体防火剂浸渍的高孔隙率二氧化硅的制备实施例
实施例 1: 用 ANTIBLAZE1045 浸渍的高孔隙率二氧化硅的制备

使用的高孔隙率二氧化硅是 RHODIA 公司被称为 TIXOSIL 38A 的二氧化硅，其总孔体积为 4.2ml/g，有效体积为 2.2ml/g。

浸渍使用的浓 ANTIBLAZE 的量对应于可被浸渍到二氧化硅上的最大量，也就是说，二氧化硅达到饱和的体积。

进行干浸渍。将预先加热到 80℃ 以使其具有更好流动性的 ANTIBLAZE 1045 用滴定管逐滴加入，剂量是 25ml。

称取 25 克二氧化硅。达到的最大浸渍体积是 50ml 的 ANTIBLAZE 1045，即 63g。

最终产物因此是由 71.6 重量%的 ANTIBLAZE 1045 和 28.4%的二氧化硅组成的。

该产物呈粉末状，其粒度分布的直径(D50)是 250 μm。(在粉末粒度分布的范围内，D50 是这样的颗粒直径或尺寸，即 50 重量%的颗粒的直径小于该直径，而 50 重量%的颗粒的直径大于该直径)。

所述粉末的磷含量是 15%。

实施例 2: 用 ANTIBLAZE 1045 浸渍的高孔隙率二氧化硅的制备

使用的高孔隙率二氧化硅是 RHODIA 公司被称为 TIXOSIL 38X 的二氧化硅, 其总孔体积为 3.6ml/g, 有效孔体积为 2.0ml/g。被称为 Microperle 的二氧化硅具有优异的流动性, 并且不粉化。

称取 3.5kg 二氧化硅并将其加到 20 升 LÖDIGE 型夹套混合器中。二氧化硅加热到 95°C (恒温浴的给定温度是 135°C)。

预先把 ANTIBLAZE 1045 放在 80°C 烘箱中过夜。然后将其泵入带有恒温夹套 (温度为 99°C) 的供料容器中, 并且无雾化地加到 LÖDIGE 中 (加入流量: 45min, 在 4.1 l/h 下, 并且 1H30min, 在 1.9 l/h 下)。

Lödige 中的犁铧旋转速度是 70rpm。

加到二氧化硅中的 ANTIBLAZE 1045 的总量是 6.696kg (即 5314ml)。

随后将最终产物在 1.25mm 的筛上筛滤。

最终产物因而是由 65.6 重量%的 ANTIBLAZE 1045 和 34.4%的二氧化硅组成的。

它呈粉末形式, 具有优异的流动性, 类似于初始 MICROPERLE TIXOXIL 38X 二氧化硅的流动性, 同时无产物粉尘, 所述产物的粒度分布的直径 (D50) 是 250 μm。

该粉末的磷含量是 13.6%。

对比实施例 3: 用 FYROLFLEX BDP 浸渍的高孔隙率二氧化硅的制备

使用的高孔隙率二氧化硅是 RHODIA 公司被称为 TIXOSIL 38A 的二氧化硅, 其总孔体积为 4.2ml/g, 有效孔体积为 2.2ml/g。

浸渍使用的浓 FYROLFLEX BDP 的量对应于可被浸渍到二氧化硅上的最大量, 也就是说, 二氧化硅达到饱和的体积。

进行干浸渍。将室温下的 FYROLFLEX BDP 用滴定管逐滴加入, 剂量是 25ml。

称取 25 克二氧化硅。达到的最大浸渍体积是 50ml 的 FYROLFLEX BDP, 即 65g。

最终产物因而是由 72.2 重量%的 FYROLFLEX BDP 和 27.8%的二氧化硅组成的。

所述产物呈粉末状，其粒度分布的直径(D50)是 60 μm 。如此得到的粉末的颗粒尺寸比初始 TIXOSIL 38A 二氧化硅小得多。浸渍 FYROLFLEX BDP 因而得到一种其流动性和粉化性能比没有浸渍的二氧化硅都要差的粉末。

该粉末的磷含量是 7.6%。

实施例 4: 用 ANTIBLAZE CU 浸渍的高孔隙率二氧化硅的制备

使用的高孔隙率二氧化硅是 RHODIA 公司被称为 TIXOSIL 38X 的二氧化硅，其总孔体积为 3.6ml/g，有效孔体积为 2.0ml/g。被称为 Microperle 的二氧化硅具有优异的流动性，并且不粉化。

称取 3.5kg 二氧化硅并将其加到 20 升 LÖDIGE 型夹套混合器中。二氧化硅加热到 95 $^{\circ}\text{C}$ (恒温浴的给定温度是 135 $^{\circ}\text{C}$)。

预先把 ANTIBLAZE CU 放在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中过夜。然后将其泵入带有恒温夹套 (温度为 99 $^{\circ}\text{C}$) 的供料容器中，并且无雾化地加到 LÖDIGE 中 (加入流量: 45min, 在 4.1 l/h 下, 并且 1H30min, 在 1.9 l/h 下)。

Lödige 中的犁铧旋转速度是 70rpm。

加到二氧化硅中的 ANTIBLAZE CU 的总量是 6.696kg (即 5314ml)。

随后将最终产物在 1.25mm 的筛上筛滤。

最终产物因而是由 65.6 重量%的 ANTIBLAZE CU 和 34.4%的二氧化硅组成的。

它呈粉末形式，具有优异的流动性，类似于初始 MICROPERLE TIXOXIL 38X 二氧化硅的流动性，同时无产物粉尘，所述产物的粒度分布的直径(D50)是 250 μm 。

该粉末的磷含量是 13.5%。

B-防火聚合物组合物的制备

B-1 聚酰胺

把实施例 1 和实施例 2 得到的防火剂产物加到利用单螺杆或双螺杆挤出机熔化的介质中的聚酰胺 6 和聚酰胺 66 的聚合物基体中。该混

合物被挤出成环形件形式，其被切割以得到粒状物。

这些粒状物在采用注塑、挤出、挤出吹塑或制品成形的其它任何方法生产防火模塑制品的方法中被用作原料。

根据下面描述的操作方式，使用添加了实施例 2 的粉末的聚酰胺组合物经注塑得到的试样，来测定这些组合物的性能：

B-1-1 防火聚酰胺 6 (PA6) 试样的制备

-粒状物的制备

使用 LEISTRITZ 双螺杆挤出机挤出含有 20%玻璃纤维的聚酰胺 6 组合物，该挤出机的流量是 6-7kg/h，同时确定温度分布平均为 250℃，脱气区的压力约为 400 毫巴。在模头 (filière) 中测量的物料压力约为 8 巴。

使用重量粉末计量器加入由实施例 2 所述制备方法得到的产物，其流量的确定可以达到在聚合物中的该产物相对于最终组合物的比率为 20 重量%。将所获得的环形件切成粒状物。

所述粉末良好的流动性可以允许毫无困难并且尤其是无粉尘地使用标准计量器系统。

-试样的制备

在标准条件下，在 85 吨 Billion 压力机中对上面获得的粒状物进行注塑，得到试样，其中循环时间为 40 秒，模具温度为 80℃，施加上到套筒上的温度分布为 250℃。所得到的试样具有标准化的形状，用于进行 UL-94 试验，以测定防火性能。制成厚度 1.6mm 和 0.8mm 的试样。

B-1-2 添加的聚酰胺 66 (PA66) 试样的制备

-粒状物的制备

使用 LEISTRITZ 双螺杆挤出机挤出含有 20%玻璃纤维的聚酰胺 66 组合物，该挤出机的流量是 6-7kg/h，同时确定螺杆中温度分布平均为 280℃，脱气区的压力约为 400 毫巴。在模头中测量的物料压力约为 8 巴。

使用重量粉末计量器在第一个试验中加入实施例 2 的产物并在第

二个试验中加入实施例 4 的产物，该计量器流量的确定要可以达到在聚合物中的所述产物相对于最终组合物的比率为 20 质量%。

所述粉末良好的流动性可以允许毫无困难并且尤其是无粉尘地使用标准计量器系统。

将所获得的环形件采用常规方法切成粒状物。

-试样的制备

在标准条件下，在 85 吨 Billon 压力机中对上面获得的粒状物进行注塑，其中循环时间为 40 秒，模具温度为 80℃，施加到套筒上的温度分布为 280℃，从而得到厚度为 1.6mm 和 0.8 mm 和标准化形状的试样，以便进行 UL-94 试验。

B-1-3 添加的聚酰胺 66 (PA66) 试样的制备

- 粒状物的制备

使用 LEISTRITZ 双螺杆挤出机挤出含有 20%玻璃纤维的聚酰胺 66 组合物，该挤出机的流量是 6-7kg/h，同时确定螺杆中温度分布平均为 280℃，脱气区的压力约为 400 毫巴。在模头中测量的物料压力约为 8 巴。

使用重量粉末计量器添加实施例 3 的产物，该计量器流量的确定要可以达到在聚合物中的所述产物相对于最终组合物的比率为 20 质量%。

所述粉末良好的流动性可以允许毫无困难并且尤其是无粉尘地使用标准计量器系统。

将所获得的环形件采用常规方法切成粒状物。

-试样的制备

在标准条件下，在 85 吨 Billon 压力机中对上面获得的粒状物进行注塑，其中循环时间为 40 秒，模具温度为 80℃，施加到套筒上的温度分布为 280℃，从而得到厚度为 1.6mm 和 0.8 mm 的试样。该注塑并未能适当地进行，因为注塑螺杆被堵塞了。造成这种堵塞的原因可能是聚酰胺的增塑作用问题，这可能是由于具有疏水性的 FYROLFLEX BDP 与具有亲水性表面的二氧化硅之间的低亲合性造成的。

2) 聚酰胺试样耐火性能的测定

根据 ISO 1210:1992(F) 标准中描述的由《Underwriters Laboratories》编辑的 UL-94 试验,测定前面得到的试样的耐火性能。该试验使用厚度为 1.6mm 和 0.8mm 的试样。

上面得到的试样所得的结果汇总于下表 I 中。在进行 UL-94 试验之前,将这些试样在相对湿度为 50%的气氛下,在 23℃保持 48 小时进行调理。

表 I

调理	分级	
	1.6	0.8
试样厚度 (mm)	1.6	0.8
PA66 20% FV	V2	NC
PA66 20% FV+20%实施例 2 的产物	V0	V1
PA66 20% FV+20%实施例 4 的产物	V0	V0
PA6 20% FV	NC	NC
PA6 20% FV+20%实施例 2 的产物	V2	V2

FV 表示玻璃纤维

这些试验表明,由实施例 2 所述制备方法得到的产物使聚酰胺具有令人满意的防火性能。事实上,厚度为 1.6 mm 的聚酰胺 66 达到 V0 分级,而聚酰胺 6 的防火性能与没有添加这种添加剂进行试验的相同聚酰胺 6 相比明显得到了改善。

使用实施例 3 的粉末的防火剂组合物未能进行试验,因为它不能制成适当的试样。

B-2 聚丙烯

1) 聚丙烯 (PP) 试样的制备

制备两种配方:

配方 1:

单一聚丙烯在 155℃下以 200rpm 捏合 3 分钟。

然后向捏合机中加入以混合物总重量计 18 重量%的对应于实施例 1 的粉末、以混合物总重量计 6 重量%的季戊四醇和以混合物总重量计 6 重量%的蜜胺，再继续捏合 3 分钟。

配方 2：

单一聚丙烯在 155℃ 下以 200rpm 捏合 3 分钟。然后向捏合机中加入以混合物总重量计 20 重量%的对应于实施例 1 的粉末，再继续捏合 3 分钟。

然后，在温度 190℃ 与 1 巴的条件下将这些配方热压模塑 4 分钟，然后在 100 巴下 1 分钟，在 200 巴下 1 分钟，之后冷却 4 分钟，在此期间保持 200 巴的压力。

使用专用模具，通过热压还可以获得用于 UL-94 型耐火性能试验的棒(厚度：3.2mm)。

2) 试样耐火性能的测定

根据 ISO 1210: 1992 (F) 标准描述的《Underwriters Laboratories》方法的 UL-94 试验，测定用两个配方所得到的试样的耐火性能。

使用配方 1 和 2 的棒得到的结果汇总于下表 II 中。

表 II

试样厚度 UL (mm)	3.2
单一 PP	NC
配方 1	V2
配方 2	V2

这些试验表明，对应于实施例 1 的产物赋予了聚丙烯令人满意的燃烧性能，尤其是在只把这种产物加到聚丙烯中时(配方 2)尤为如此，因为添加剂比率 20%时就达到 V2 分级(单独聚丙烯为 NC)。

在聚丙烯中添加除对应于实施例 1 的产物以外的季戊四醇和蜜胺(配方 1)仍可达到不错的分级(V2，相对于单一聚丙烯的 NC)，但添加剂总比率高。

因此可以看到，对应于实施例 1 的产物作为防火剂的优点，它能显著改善聚丙烯的阻燃性能。