

1、一种通用型阻燃母料及其制备方法，其特征在于：其组分及含量(重量百分比)为

高溴含量的主阻燃剂 65~80%；

阻燃协效剂 17~30%；

相容剂 2~5%；

分散剂 0.5~2%；

α 晶型成核剂 0.1~1%；

助剂 0.1~1%。

2、根据权利要求 1 所述的通用型阻燃母料，其特征在于：所述的主阻燃剂包括十溴二苯醚或十溴二苯乙烷。

3、根据权利要求 1 所述的通用型阻燃母料，其特征在于：所述的阻燃协效剂包括三氧化二锑或/和硼酸锌、氧化锌、二氧化锡、锡酸锌和羟基锡酸锌。

4、根据权利要求 1 所述的通用型阻燃母料，其特征在于：所述的相容剂包括乙烯-醋酸乙烯共聚物和氯化聚乙烯。

5、根据权利要求 1 所述的通用型阻燃母料，其特征在于：所述的分散剂包括聚乙烯蜡或/和扩散油。

6、根据权利要求 1 所述的通用型阻燃母料，其特征在于：所述的助剂包括钛酸酯偶联剂和硬酯酸金属皂类。

7、一种制备权利要求 1 所述的通用型阻燃母料的方法，其特征在于：将主阻燃剂和阻燃协效剂在高速搅拌机高速搅拌至 30℃~50℃，再将相容剂、分散剂、成核剂以及助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 70℃~110℃，当无粉尘时，将混合后的物料加入到挤出机中熔融、塑化、挤出，再切粒或压片。

8、根据权利要求 7 所述的制备通用型阻燃母料的方法，其特征在于：所述的螺杆挤出机的长径比为 20~56。

9、根据权利要求 8 所述的通用型阻燃母料的制备方法，其特征在于：所述螺杆挤出机料筒六个区的控制温度在 100℃~180℃之间。

10、根据权利要求 9 所述的通用型阻燃母料的制备方法，其特征在于：

螺杆挤出机料筒六个区的控制温度在 120℃~165℃。

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 13/02

B29C 47/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02138583.1

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1410480A

[22] 申请日 2002.11.12 [21] 申请号 02138583.1

[71] 申请人 屠金法

地址 213004 江苏省常州市丽华南路勤丰工业区

[72] 发明人 屠金法

[74] 专利代理机构 常州市维益专利事务所

代理人 贾海芬

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 通用型阻燃母料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通用型阻燃母料及其制备方法，其组分及含量(重量百分比)为高溴含量的主阻燃剂 65~80%；阻燃协效剂 17~30%；相容剂 2~5%；分散剂 0.5~2%； α 晶型成核剂 0.1~1%；助剂 0.1~1%，在高速搅拌机搅拌，经螺杆挤出机熔融、塑化、挤出制成具有低添加量、通用型，对材料的物理化学性能影响较小的通用型阻燃母料，能减少粉尘污染，改善劳动环境，可用于多种通用塑料和工程塑料。

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

通用型阻燃母料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种阻燃母料及其制备方法，尤其是涉及一种通用型阻燃母料及其制备方法。

背景技术

目前，随着建筑用塑料材料和普通民用塑料的大量应用，其塑料材料在阻燃性能上的要求也越来越高，为了适应国民经济的发展需要，越来越多的塑料都要求达到一定的阻燃级别。而目前常规的方法是直接生产阻燃材料，使塑料制品获得阻燃性能。但常规生产阻燃材料的过程中，用树脂基体材料加入粉状的主阻燃剂和阻燃协效剂，再加入相应的助剂进行混合、造粒，所以生产过程中会产生大量的粉尘污染和噪音，劳动环境较为恶劣，由于使用粉状的主阻燃剂和阻燃协效剂的生产周期长，所以既费时又费力，而且还浪费了大量的能源和人力资源，能耗高。使用阻燃母料就可以避免这方面的不足，但由于阻燃母料的主要成份是无机物的主阻燃剂和阻燃协效剂，而常规塑料制品的母料在无机物含量 $\geq 80\%$ 时，一般是没有足够含量的树脂作为母料的载体，因此高含量的无机物通常是无法制成高性能、低成本塑料制品的母料。所以就目前而言，能达到阻燃要求的阻燃母料也只有专用母料，但专用阻燃母料中含有如聚烯烃（PO）、聚苯乙烯（PS）、ABS 20%-30%的载体树脂，而不同的树脂有存在不同的相容性，即不同的 δ 值，所以具体载体树脂的种类是由被阻燃材料所决定，否则只能形成机械共混物，而造成阻燃材料的物理化学性能的大幅度下降。因此这就决定了阻燃母料只能是针对一某种材料的专用产品，即用于某种特定的塑料。再则由于专用阻燃母料中含用 20%-30%的树脂载体，所以阻燃母料中所含的阻燃剂含量就要相应降低，一般主阻燃剂为 30%-45%，阻燃协效剂为 10%-15%，而且主阻燃剂又为六溴环十二烷、八溴二苯醚等溴含量较低的阻燃剂，这使得阻燃体系中有效阻燃元素溴的含量仅为 18%-30%，因而在较低的添加量下，材料的阻燃性能偏低，一般为缓燃级或 UL94HB 级，如北京五佳公司出品的 ABS、HIPS 阻燃母料在 1:5 添加量时，ABS 为 UL94V-2 级，HIPS 为缓燃级。

发明内容

本发明的目的在于提供一种含高溴的主阻燃剂和阻燃协效剂,其无机物总含量超过 80%,通过添加适量的低熔点相容剂和分散剂作为母料载体,可制成低添加量、通用型,且对材料的物理化学性能影响较小的通用型阻燃母料。

本发明的另一目的是提供一种加工工艺简单,并能使用通用的设备制备通用型阻燃母料的方法。

本发明为达到上述目的的技术方案是:一种通用型阻燃母料及其制备方法,其特征在于:其组分及含量(重量百分比)为高溴含量的主阻燃剂 65~80%;阻燃协效剂 17~30%;相容剂 2~5%;分散剂 0.5~2%; α 晶型成核剂 0.1~1%;助剂 0.1~1%。

上述的主阻燃剂包括十溴二苯醚或十溴二苯乙烷。

上述的阻燃协效剂包括三氧化二锑和/或硼酸锌或氧化锌或二氧化锡或锡酸锌或羟基锡酸锌。

上述的相容剂包括乙烯-醋酸乙烯共聚物和氯化聚乙烯

上述的分散剂包括聚乙烯蜡或/和扩散油。

上述的助剂包括钛酸酯偶联剂和硬酯酸金属皂类。

本发明所述的通用型高效阻燃母料的制备方法为:将主阻燃剂和阻燃协效剂在高速搅拌机高速搅拌至 30℃~50℃,再将相容剂、分散剂、成核剂以及助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 70℃~110℃,当无粉尘时,将混合后的物料加入到挤出机中熔融、塑化、挤出,再切粒或压片。

所述的螺杆挤出机的长径比为 20~56。

所述螺杆挤出机料筒六个区的控制温度在 100℃~180℃之间。

螺杆挤出机料筒六个区的控制温度在 120℃~165℃。

本发明的优点在于:

- 1、本发明采用了高溴含量的主阻燃剂,且主阻燃剂和阻燃协效剂的无机物含量 $\geq 80\%$,通过添加低熔点的相容剂和分散剂,在高速搅拌机的高温搅拌过程中,促使主阻燃剂和阻燃协效剂无机物料的熟化,同时低熔点的相容剂和分散剂熔融使无机物料之间、无机物和添加剂之间产生一定的粘连作用,再通过螺杆挤出机的加热以及螺杆的剪切、混合和压缩作用,

使上述的粘连作用进一步加剧,使主阻燃剂和阻燃协效剂无机物料获得较大的粘度,可以通过口模挤出压片或拉丝制成母料。因此打破了在无机物含量 $\geq 80\%$ 时,高含量的无机物因载体树脂含量不足而无法进行粘合,解决长期以来高分子材料行业对高含量无机物用少量的载体进行共混,而无法获得高性能、低成本的母料的问题。

2、本发明的阻燃母料只包括高溴含量的主阻燃剂、阻燃协效剂、相容剂、分散剂、成核剂以及助剂,由于不含有树脂载体,所以不存在与被阻燃材料之间共容的问题,故可用于多种通用塑料和工程塑料,使用范围广,是名副其实的通用阻燃母料。

3、由于本发明的阻燃母料中不含树脂载体,而十溴二苯醚或十溴二苯乙烷高溴含量的主阻燃剂含量达到 65%-80%,阻燃协效剂含量达到 17%-30%,使阻燃体系中有效阻燃元素的溴含量高达 50%-70%,因此在低添加量的前提下,使阻燃材料达到较高的阻燃性能,如在 1:5 添加量时,ABS、HIPS 均可达到 UL94V-0 级,1:8 时可达到 UL94V-2 级。尤其采用十溴二苯乙烷的主阻燃剂,其分子结构中没有联苯醚的化学结构,因此在高温下不会生产对环境有影响的黑色气体,能制成环保型的阻燃母料。本发明在采用硼酸锌、氧化锌或羟基锡酸锌作为协效剂,还能有效地减少阻燃体系的发烟量,减少阻燃母料中的毒性。

4、由于许多塑料材料是结晶型聚合物,所以本发明的阻燃母料采用 α 晶型成核,也就是在熔融状态的材料中添加了结晶中心,以提高材料结晶的温度。同时由于有晶核的存在,使得材料基体结晶速率和结晶度大大提高,并且细化了材料基体的晶粒,可使材料基体在加工冷却前期的高温阶段就因有成核剂而使材料开始结晶,使材料基体在冷却阶段结晶较为完善,能有效地避免在材料成型后发生再结晶,使制品的尺寸稳定性增加,以保证材料尺寸稳定性、尺寸精度和表面光洁度。另外,由于加入了成核剂,结晶时大多生成细小晶粒,避免大晶粒的出现,这对增加材料的抗蠕变性、抗冲击强度以及其它一些力学性能均有正面的影响,对材料的物理化学性能影响较小。

5、本发明的通用型阻燃母料由于使用方便和用量少以及生产周期短的优点,解决了传统阻燃材料生产过程中污染大、能耗高的问题,并且也

解决了专用阻燃母料使用范围窄、添加量大的弱点。

6、本发明通用型阻燃母料在制作熔融挤出过程中，能使主阻燃剂、阻燃协效剂、相容剂、分散剂、助剂以及成核剂在螺杆挤出机中熔融共混，利用低熔点相容剂的粘合作用，以及在分散剂和助剂的分散、润滑作用下，使阻燃剂和阻燃协效剂这些本身没有粘性的无机材料可以象塑料一样造粒生产，达到生产无载体高效阻燃母料的目的。

7、本发明制备方法涉及的生产机械为高速搅拌机和螺杆挤出机，其螺杆挤出机能采用普通的双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、往复式螺杆挤出机以及辊式螺杆挤出机等，生产机械普通、易得，生产工艺过程简单，劳动强度较低，具有较强的可操作性。

具体实施方式

通过下面给出的本发明的具体实施例可以进一步清楚地了解本发明。

实施例 1。

将 70%十溴二苯醚的主阻燃剂和 25%三氧化二锑的阻燃协效剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，搅拌约 5 分钟左右，再将 1%乙烯-醋酸乙烯共聚物和 2%氯化聚乙烯的相容剂，0.2%二苄叉山梨醇类中的二苄叉山梨酸（第一代）的成核剂，1%聚乙烯蜡和 0.2%扩散油的分散剂，0.3%钛酸酯偶联剂和 0.3%硬酯酸金属皂类的助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，大约 30 分钟，当无粉尘时将混合后的物料加入到长径比为 44 双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机料筒六个区的控制温度分别为 I 区 120°C ，II 区 125°C ，III 区 130°C ，IV 区 140°C ，V 区 150°C ，VI 区 160°C ，物料在双螺杆挤出机料筒熔融、塑化、挤出，再磨面切粒或拉条压片或冷却切粒，制成通用型阻燃母料。

实施例 2

将 73%十溴二苯乙烷的主阻燃剂，10%三氧化二锑和 13%硼酸锌的阻燃协效剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，约搅拌 7 分钟，再将 0.8%乙烯-醋酸乙烯共聚物和 1.6%氯化聚乙烯的相容剂，0.2%二苄叉山梨醇类中的二（对氯苄叉）山梨醇（第二代）的成核剂，1%聚乙烯蜡和 0.2%扩散油的分散剂，0.1%钛酸酯偶联剂和 0.1%硬酯酸金属皂类的助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，大约 30 分钟，当无粉尘时将混合后

的物料加入到长径比为 20 的往复式螺杆挤出机中，往复式螺杆挤出机料筒六个区的控制温度分别为 I 区 115℃，II 区 120℃，III 区 126℃，IV 区 134℃，V 区 140℃，VI 区 148℃，物料在往复式螺杆挤出机料筒熔融、塑化、挤出，再磨面切粒或拉条压片或冷却切粒，制成环保型通用阻燃母料。

实施例 3

将 78%十溴二苯乙烷的主阻燃剂，14%的三氧化二锑和 3%氧化锌的阻燃协效剂放入高速搅拌机高速搅拌至 35℃±2℃，大约 6 分钟，再将 0.9%乙烯-醋酸乙烯共聚物和 1.8%氯化聚乙烯的相容剂，0.3%二苄叉山梨醇类中的二（3、4-二甲基苄叉）山梨醇（第三代）的成核剂，0.8%聚乙烯蜡的分散剂，0.1%钛酸酯偶联剂和 0.1%硬酯酸金属皂类的助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 90℃±2℃，大约当无粉尘时将混合后的物料加入到长径比为 36 双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机料筒六个区的控制温度分别为 I 区 122℃，II 区 128℃，III 区 134℃，IV 区 142℃，V 区 156℃，VI 区 170℃，物料在双螺杆挤出机料筒熔融、塑化、挤出，再磨面切粒或拉条压片或冷却切粒，制成环保型通用型阻燃母料。

实施例 4

将 80%十溴二苯乙醚的主阻燃剂，9%的二氧化锡和 9%的三氧化二锑的阻燃协效剂放入高速搅拌机高速搅拌至 50℃±2℃，大约 10 分钟，再将 0.4%乙烯—醋酸乙烯共聚物和 0.8 氯化聚乙烯的相容剂，0.1%磷酸酯盐类成核剂类，如二（4-叔丁基苯基）磷酸酯钠（第一代）的成核剂，0.5%聚乙烯蜡的分散剂，0.1%钛酸酯偶联剂和 0.1%硬酯酸金属皂类的助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 105℃±2℃，大约 30 分钟，当无粉尘时，将混合后的物料加入到长径比为 40 双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机料筒六个区的控制温度分别为 I 区 110℃，II 区 115℃，III 区 120℃，IV 区 130℃，V 区 140℃，VI 区 150℃，物料在双螺杆挤出机料筒熔融、塑化、挤出，再磨面切粒或拉条压片或冷却切粒，制成通用型阻燃母料。

实施例 5

将 68%十溴二苯醚的主阻燃剂，6%的锡酸锌和 20%的三氧化二锑的阻燃协效剂放入高速搅拌机高速搅拌至 50℃±2℃，大约 10 分钟，再将 1%乙烯-醋酸乙烯共聚物和 2%氯化聚乙烯的相容剂，0.3%磷酸酯盐类成

核剂类，如甲撑双（2、4-二叔丁基苯基）磷酸酯钠盐（第二代）的成核剂，1.5%聚乙烯蜡和0.5%扩散油的分散剂，0.3%钛酸酯偶联剂和0.4%硬酯酸金属皂类的助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，大约25分钟当无粉尘时将混合后的物料加入到长径比为40双螺杆挤出机中，双螺杆挤出机料筒六个区的控制温度分别为I区 110°C ，II区 115°C ，III区 120°C ，IV区 130°C ，V区 140°C ，VI区 150°C ，物料在双螺杆挤出机料筒熔融、塑化、挤出，再磨面切粒或拉条压片或冷却切粒，制成通用型阻燃母料。

实施例6

将65%十溴二苯醚的主阻燃剂，6%的羟基锡酸锌和24%的三氧化二锑的阻燃协效剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $45^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，大约9分钟，再将1%乙烯-醋酸乙烯共聚物和2%氯化聚乙烯的相容剂，0.2%磷酸酯盐类成核剂类，如甲撑双（2、4-二叔丁基苯基）磷酸酯羟基铝盐（第三代）的成核剂，1.2%聚乙烯蜡和0.2%扩散油的分散剂，0.2%钛酸酯偶联剂和0.2%硬酯酸金属皂类的助剂放入高速搅拌机高速搅拌至 $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，大约25分钟，当无粉尘时，将混合后的物料加入到长径比为56单螺杆挤出机中，单螺杆挤出机料筒六个区的控制温度分别为I区 128°C ，II区 136°C ，III区 146°C ，IV区 158°C ，V区 170°C ，VI区 180°C ，物料在单螺杆挤出机料筒熔融、塑化、挤出，再磨面切粒或拉条压片或冷却切粒，制成通用型阻燃母料。

在实施例1至实施例6中，主阻燃剂十溴二苯醚或十溴二苯乙烷可以相互替换，其阻燃协效剂也可相互替换，本发明不局限以上述实施例。

本发明所述的通用型阻燃母料为白色制品，加入塑料中后对制品的色泽没有影响，也可加入普通色母粒对产品进行着色，与普通材料没有区别。

本发明的实施例1所制成的通用型阻燃母料和实施例2所制成的环保型阻燃母料以1:5与ABS、PP、HIPS材料混合后的性能与一般的阻燃材料比较见下表：

表 2 阻燃 PP 性能比较表

项 目	单 位	标 准	普通阻燃 PP	添加阻燃母料（1：5）	
				实施例 1	实施例 2
拉伸强度	MPa	GB/T1040	18,7	23.2	21.9
断裂伸长率	%	GB/T1040	35	42	27
简支梁冲击强度 无缺口	KJ/m ²	GB/T1043	13.7	14.1	28.3
简支梁冲击强度 有缺口	KJ/m ²	GB/T1043	4.0	3.9	4.5
悬臂梁冲击强度 有缺口	KJ/m ²	GB/T1843	4.4	4.1	4.8
平均收缩率	%	HG-112	2.1	1.25	1.55
燃烧性能	UL94	ANSI/UL94	V-0	V-0	V-0
氧指数	%	ASTM-2863		26.6	25.6
最大烟密度		ASTME-662		560.0	466.1
镉及其化合物	AC	光电子能谱 PHI5300		未检出	未检出
汞及其化合物	AC			未检出	未检出

表 3 阻燃 HIPS 性能比较表

项 目	单 位	标 准	普通阻燃 HIPS	添加阻燃母料 (1: 5)	
				实施例 1	实施例 2
拉伸强度	MPa	GB/T1040	18.7	22.7	18.3
断裂伸长率	%	GB/T1040	42	44	45
简支梁冲击强度 无缺口	KJ/m ²	GB/T1043	59.9	76.7	58.9
简支梁冲击强度 缺口	KJ/ m ²	GB/T1043	8.3	10.1	7.8
悬臂梁冲击强度 缺口	KJ/m ²	GB/T1843	7.5	7.5	7.0
平均收缩率	%	HG-112	0.77	0.55	0.65
燃烧性能	UL94	ANSI/UL94	V-0	V-0	V-0
氧指数	%	ASTM-2863		25.7	26.7
最大烟密度		ASTME-662		404.0	266.1
镉及其化合物	AC	光电子能谱 PHI5300		未检出	未检出
汞及其化合物	AC			未检出	未检出

通过上述对比试验证明, 本发明所述的通用型阻燃母料与不同树脂基体混合后, 其阻燃性能均能达到 V-0 级, 拉伸强度基本不受影响, 悬

表 1 阻燃 ABS 性能比较表

项 目	单 位	标 准	普通阻燃 ABS	添加阻燃母料 (1: 5)	
				实施例 1	实施例 2
拉伸强度	MPa	GB/T1040	42.5	44.3	41.6
断裂伸长率	%	GB/T1040	20	28.5	25
简支梁冲击强度无缺口	KJ/m ²	GB/T1043	58.4	83.5	63.6
简支梁冲击强度缺口	KJ/m ²	GB/T1043	7.9	8.8	8.6
悬臂梁冲击强度缺口	KJ/m ²	GB/T1843	8.3	8.1	8.9
平均收缩率	%	HG-112	0.71	0.63	0.65
燃烧性能	UL94	ANSI/UL94	V-0	V-0	V-0
氧指数	%	ASTM-2863		29.2	27.6
最大烟密度		ASTME-662		246.6	169.7
镉及其化合物	AC	光电子能谱 PHI5300		未检出	未检出
汞及其化合物	AC			未检出	未检出

臂梁冲击强度缺口有所提高，其断裂伸长率提高，降低了平均收缩率，适当提高了阻燃材料的力学性能。本发明的通用阻燃母料，可用于多种通用塑料和工程塑料，使用范围广，弥补了阻燃材料领域的不足。