

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 5 月 12 日 (12.05.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/095384 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 59/00 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/091428

(22) 国际申请日: 2021 年 4 月 30 日 (30.04.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202011242746.5 2020 年 11 月 9 日 (09.11.2020) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (**KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 曹绍强 (**CAO, Shaoqiang**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 黄险波 (**HUANG, Xianbo**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 叶南彪 (**YE, Nanyao**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 陈锋 (**CHEN, Feng**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 付学俊 (**FU, Xuejun**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 丁超 (**DING, Chao**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (**SCIHEAD IP LAW FIRM**); 中国广东省广州市

越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION HAVING HIGH GLOW WIRE FLAMMABILITY INDEX, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种高灼热丝聚甲醛组合物及其制备方法与应用

(57) **Abstract:** A polyoxymethylene composition, comprising the following components in parts by weight: 40-60 parts of POM resin, 40-55 parts of a flame retardant masterbatch, 0.5-2 parts of a lubricant, 0.1-0.5 part of a primary antioxidant, and 0.1-0.3 parts of a secondary antioxidant. The flame retardant masterbatch comprises the following components in percentage by weight: 21% -32% of thermoplastic polyurethane elastomer, 50-70% of ammonium polyphosphate, and 9-18% of melamine cyanurate. The Shore A hardness of the thermoplastic polyurethane elastomer is 75-95 A.

(57) 摘要: 一种高灼热丝聚甲醛组合物, 其包括如下重量份的组分: POM 树脂 40~60 份、阻燃剂母粒 40~55 份、润滑剂 0.5~2 份、主抗氧剂 0.1~0.5 份和辅抗氧剂 0.1~0.3 份; 所述阻燃剂母粒包括如下重量百分含量的组分: 热塑性聚氨酯弹性体 21%~32%、聚磷酸铵 50%~70% 和三聚氰胺氰尿酸盐 9%~18%, 所述热塑性聚氨酯弹性体的邵氏 A 硬度为 75~95A。

WO 2022/095384 A1

一种高灼热丝聚甲醛组合物及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于工程塑料技术领域，具体涉及一种高灼热丝聚甲醛组合物及其制备方法与应用。

背景技术

聚甲醛（IUPAC 命名 Polyoxymethylene, POM）是一种性能优良的工程塑料，具有类似金属的硬度、强度和钢性，在很宽的温度和湿度范围内都具有很好的自润滑性、良好的耐疲劳性，并富于弹性，此外它还有较好的耐化学品性。目前，POM 以低于其他许多工程塑料的成本，正在替代一些传统上被金属所占领的市场，如替代锌、黄铜、铝和钢制作许多部件，已经广泛应用于电子电气、机械、仪表、日用轻工、汽车、建材、农业等领域。

然而，POM 树脂具有较低的氧指数（14.9%），导致其非常容易燃烧，且有熔融滴落现象；同时，POM 树脂的灼热丝可燃性指数较低，GWFI 2.0mm 只有 600℃，无法满足对 GWFI 要求更高的场合。比如，低压电器中的双头连接销、安装卡等产品要求材料有高的灼热丝，GWFI 2.0mm 要求 650℃，同时还要求材料有较好的力学性能，冲击强度在 6.5KJ/m² 以上，拉伸强度在 25MPa 以上。而由于 POM 树脂为高结晶性的聚合物，与其他添加剂的相容性差，大量添加阻燃剂会使得材料的力学性能明显下降，尤其是韧性。

因此，如何获得同时具有高灼热丝和力学性能较好的 POM 材料已成为目前亟需解决的技术问题。

发明内容

为解决上述现有技术中存在的不足之处，本发明的目的在于提供一种高灼热丝聚甲醛组合物及其制备方法与应用。

为达到其目的，本发明所采用的技术方案为：一种高灼热丝聚甲醛组合物，

其包括如下重量份的组分：POM树脂 40~60 份、阻燃剂母粒 40~55 份、润滑剂 0.5~2 份、主抗氧剂 0.1~0.5 份和辅抗氧剂 0.1~0.3 份。

优选地，所述阻燃剂母粒包括如下重量百分含量的组分：热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 21%~32%、聚磷酸铵 (APP) 50%~70%和三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA) 9%~18%，所述 TPU 的邵氏 A 硬度为 75~95A。

邵氏 A 硬度为 75~95A 的 TPU 与 POM 树脂的相容性好，能有效提高组合物的力学性能，尤其是韧性，以该 TPU 包覆 APP 和 MCA 形成阻燃剂母粒，再将阻燃剂母粒与 POM 进行共挤出，可有效减小 APP 和 MCA 对 POM 的劣化作用，从而获得具有较好力学性能和较高灼热丝可燃性指数的组合物材料。同时，由于聚磷酸铵在空气中受热后首先会氧化成 P_2O_5 ，继而生成磷酸、偏磷酸和焦磷酸，而这些物质可使聚氨酯脱水成炭形成炭正离子，因炭质层不易燃，并会覆盖和围绕聚合物，从而隔绝火焰和空气中的氧，起到阻燃作用，因此 TPU 在本发明体系中还可作为成炭剂，与 APP 配合进一步提高组合物的阻燃性能。

研究发现，若 TPU 的硬度过大，因其具有较低的伸长率和韧性，以其作为包覆层，会导致组合物的力学性能较差，尤其是韧性。若 TPU 的硬度过小，因其具有较低的刚性，以其作为包覆层，虽然会增加组合物的韧性，但会导致组合物的拉伸强度大幅下降。

此外，相比于只包覆 APP，本发明同时包覆 APP 和 MCA 具有更好的阻燃效果，这是由于 MCA 具有成炭作用，与 APP 配合可发挥更优的阻燃改性效果。

优选地，所述阻燃剂母粒包括如下重量百分含量的组分：TPU 28%、APP 60% 和 MCA 12%。使用该配方的阻燃剂母粒，组合物的综合力学性能较好。

优选地，所述 APP 的磷含量为 27%~32%。磷含量决定 APP 对组合物灼热丝性能的改善效果；若 APP 的磷含量较低，会导致需要添加更多的 APP 才能有效提高组合物的灼热丝可燃性指数，但添加更多的 APP 会对组合物的力学性能产生不利影响。本发明中，所述 APP 的磷含量根据 GB/T 10512-2008《硝酸磷肥中磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法》进行测定。

优选地，所述 POM 树脂在 190℃、2.16kg 测试条件下的熔融指数为 1~50g/10min；密度为 1.38~1.43g/cm³。

优选地，所述润滑剂为酰胺类润滑剂；更优选为芥酸酰胺、TAF（改性乙撑双脂肪酸酰胺）、EBS B50（N,N'-乙撑双硬脂酰胺）中的至少一种；最优选为芥酸酰胺。研究发现，在低甲醛低气味 POM 体系（重量份配方组成为：POM 树脂 97.2 份、酰胺类润滑剂 2 份、主抗氧化剂 IRGANOX 245 0.3 份、辅抗氧化剂 SONOX 168 0.2 份和亚硫酸氢钠 0.3 份）中，以芥酸酰胺作为润滑剂时，组合物具有更高的稳定性。经实验证实，润滑剂添加量均为 2 重量份的情况下，加入芥酸酰胺的组合物的甲醛释放量为 1ppm 左右（VDA275），而加入 TAF 或 EBS B50 的组合物的甲醛释放量在 3ppm 左右（VDA275），因此，本发明优选采用芥酸酰胺作为润滑剂。

优选地，所述主抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂，如：巴斯夫 IRGANOX 245、二[3-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-5-甲基苯丙酸]三聚乙二醇等。

优选地，所述辅抗氧化剂选自亚磷酸酯类抗氧化剂（如：亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯）、硫醚类抗氧化剂（如：季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)）中的至少一种。

本发明的高灼热丝聚甲醛组合物适用于低压电器中，能满足低压电器产品所需的 GWFI 2.0mm 达到 650℃，冲击强度在 6.5KJ/m² 以上，拉伸强度在 25MPa 以上的要求。

本发明还提供了一种所述高灼热丝聚甲醛组合物的制备方法，其包括如下步骤：

（1）将 POM 树脂、阻燃剂母粒、润滑剂、主抗氧化剂和辅抗氧化剂一起加入高速混合机中混合 2~5 min，得到预混料；

（2）将预混料经双螺杆挤出机在 160~200℃ 下熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物。

其中，所述双螺杆挤出机由加料口到机头的各螺筒温度分别为：150~170℃、160~180℃、160~180℃、160~180℃、170~190℃、170~190℃、170~190℃、

180~200℃、180~200℃和180~200℃，螺杆转速为250~400 r/min，喂料量为50~200kg/h，真空度为-0.1~0 MPa。

本发明还提供了一种所述阻燃剂母粒的制备方法，其包括如下步骤：将TPU、APP和MCA一起加入高速混合机中混合2~5 min，得到预混料；将预混料经双螺杆挤出机在160~200℃下熔融挤出、冷却、造粒，得到所述阻燃剂母粒。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：本发明采用了邵氏A硬度为75~95A的TPU包覆APP和MCA、形成阻燃剂母粒，再将阻燃剂母粒与POM进行共挤出，有效减小了阻燃剂对POM的劣化作用，获得同时具有较好力学性能和较高灼热丝可燃性指数的POM材料，该POM材料适用于要求高灼热丝和高力学性能的低压电器产品，如：双头连接销、安装卡。

具体实施方式

下面将结合实施例对本发明的技术方案作进一步描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例和对比例所用的原料均可通过市售购买获得，其中：

1、阻燃剂母粒①由如下重量百分含量的组分制成：

TPU KF-85AG（虹溢股份有限公司，邵氏A硬度85A）：28%、聚磷酸铵APP：60%、以及三聚氰胺氰尿酸盐MCA：12%。

2、阻燃剂母粒②由如下重量百分含量的组分制成：

PolyBlend 1100-45A（AdvanSource Biomaterials Corp，邵氏A硬度45A）：28%、聚磷酸铵APP：60%、以及三聚氰胺氰尿酸盐MCA：12%。

3、阻燃剂母粒③由如下重量百分含量的组分制成：

Mirakutoran TPU E574（Mirakutoran公司，邵氏D硬度74D）：28%、聚磷酸铵APP：60%、以及三聚氰胺氰尿酸盐MCA：12%。

阻燃剂母粒①、阻燃剂母粒②和阻燃剂母粒③使用的聚磷酸铵APP和三聚氰胺氰尿酸盐MCA为相同产品。

其中,聚磷酸铵 APP 的磷含量为 27%~32%,购自寿光卫东化工有限公司,型号为 APP101 (APP101 的磷含量为 27%~29%),此外还可采用该公司生产的 APP102 (APP102 的磷含量为 31%~32%);

三聚氰胺氰尿酸盐 MCA 的纯度 $\geq 99.5\%$, pH 值为 5.0~7.5,购自四川省精细化工研究设计院,型号为 MCA-01;

4、POM 树脂购自云南云天化股份有限公司,型号 POM M270,熔指为 27g/10min(190℃/2.16kg),密度为 1.4g/cm³;

5、酰胺类润滑剂:芥酸酰胺,购自禾大西普化学(四川)有限公司,型号: CRODAMIDE ER-CH-MB-(SI),化学名: (顺)-13-二十二烯酰胺;

6、硅酮类润滑剂: MB50-002,购自广州融大化工有限公司,硅酮母粒;

7、硬脂酸类润滑剂: CALCIUM STEARATE (BS-3818),购自百利合化工(中山)有限公司,硬脂酸钙;

8、硬脂酸类润滑剂: ZINC STEARATE (BS-2818),购自中山市华明泰化工材料科技有限公司,硬脂酸锌;

9、主抗氧剂为二[3-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-5-甲基苯丙酸]三聚乙二醇,购自广州市奥莹贸易有限公司,型号为 IRGANOX 245;

10、辅抗氧剂为亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,购自佛山市沅胜化工有限公司,型号为 SONOX 168。

阻燃剂母粒的制备方法为:将 TPU、APP 和 MCA 一起加入高速混合机中混合 2~5 min,得到预混料;将预混料经双螺杆挤出机在 160~200℃下熔融挤出、冷却、造粒,即得阻燃剂母粒。其中,双螺杆挤出机由加料口到机头的各螺筒温度分别为: 150~170℃、160~180℃、160~180℃、160~180℃、170~190℃、170~190℃、170~190℃、180~200℃、180~200℃、180~200℃,螺杆转速为 250~400 转/分钟,喂料量为 50~200kg/h,真空度为 -0.1~0MPa。

性能测试标准:

灼热丝 GWFI: 测试标准 IEC 60695-2-12:2014,样板厚度 2.0mm;

拉伸强度: 测试标准 ISO 527-2:2012,测试速度 50mm/min;

缺口冲击强度: 测试标准 ISO 180:2013,摆锤能量 2.75J;

挤出造粒性: 在挤出过程中观察粒子情况,正常粒子的表面完好,中间有

1~2 个真空眼，无粉碎；发泡的粒子为膨胀或碎末状。

一、实施例 1~4 和对比例 1~10 的聚甲醛组合物的配方见表 1，制备方法如下：

(1) 将原料组分一起加入高速混合机中混合 2~5 min，得到预混料；

(2) 将预混料从主喂口加入双螺杆挤出机中，玻璃纤维从侧喂口加入双螺杆挤出机中，在 160~200℃ 下熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物；其中，所述双螺杆挤出机由加料口到机头的各螺筒温度分别为：150~170℃、160~180℃、160~180℃、160~180℃、170~190℃、170~190℃、170~190℃、180~200℃、180~200℃ 和 180~200℃，螺杆转速为 250~400 r/min，喂料量为 50~200kg/h，真空度为 -0.1~0 MPa。

将实施例 1~4 和对比例 1~10 的聚甲醛组合物按照上述性能测试标准制备成样品测试相关性能，测试结果见表 1。

表 1

组分(重量份)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
POM	58.5	53.5	48.5	43.5	68.5	33.5	48.5	48.5	53.5	53.5	48.5
阻燃剂母粒①	40	45	50	55	30	65	-	-	-	-	-
阻燃剂母粒②	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
阻燃剂母粒③	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
TPU KF-85AG	-	-	-	-	-	-	-	-	12.6	-	-
APP101	-	-	-	-	-	-	-	-	27	27	-
MCA	-	-	-	-	-	-	-	-	5.4	5.4	-
芥酸酰胺	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
主抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
辅抗氧化剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
GWFI 2.0mm	650	650	650	650	600	650	650	650	650	650	600

拉伸强度 MPa	41.2	37.3	32.8	28.2	45.3	15.1	24.2	35.3	36.8	44.6	60.6
缺口冲击强度 KJ/m ²	8.4	8.8	9.2	10.1	7.5	12.2	11.2	4.6	3.8	3.5	6.8
挤出造粒性	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常	正 常

表 1 (续)

组分 (重量份)	对比例 8	对比例 9	对比例 10
POM	53.5	53.5	53.5
阻燃剂母粒①	45	45	45
MB50-002	1	-	-
CALCIUM STEARATE (BS-3818)	-	1	-
ZINC STEARATE (BS-2818)	-	-	1
主抗氧化剂	0.3	0.3	0.3
辅抗氧化剂	0.2	0.2	0.2
GWFI 2.0mm	650	650	650
拉伸强度 MPa	25.5	22.4	21.6
缺口冲击强度 KJ/m ²	3.5	3.2	3.4
挤出造粒性	发泡	发泡且变色	发泡且变色

注：表中“-”表示未添加该原料。

结果分析：

比较实施例 1~4 和对比例 1~2 可看出，本发明配方体系中，POM 和阻燃剂母粒的添加量会对组合物的力学性能和灼热丝可燃性指数产生影响。以本发明提供的添加量范围制得的组合物具有较好的力学性能，拉伸强度和缺口冲击强度均较高，且 GWFI 2.0mm 达到 650℃。而若 POM 的占比过大，且阻燃剂母粒的占比过小时，组合物的 GWFI 2.0mm 仅为 600℃，且韧性较低。若 POM 的占比过小，且阻燃剂母粒的占比过大时，组合物的拉伸强度显著下降。

比较实施例 3、对比例 3~4 和对比例 7 可看出，若将阻燃剂母粒的包覆层 TPU 换成硬度较小的 TPU（即对比例 3）时，虽然组合物的韧性（缺口冲击强

度)有所提高,但其拉伸强度显著下降,无法达到低压电器的力学性能要求。若将阻燃剂母粒的包覆层 TPU 换成硬度较大的 TPU (即对比例 4) 时,组合物的拉伸强度和缺口冲击强度均显著下降。而不加入阻燃剂母粒的对比例 7 中,组合物的拉伸强度相较于实施例 3 有所提高,但缺口冲击强度显著下降,GWFI 2.0mm 也仅有 600℃,说明,本发明阻燃剂母粒的加入可有效提高组合物的灼热丝可燃性指数,同时由于阻燃剂母粒含有本发明所述硬度的 TPU,因此可显著增加组合物的韧性,但不管何种 TPU 的加入都会降低组合物的拉伸强度,而以本发明配方获得的组合物具有较高的灼热丝可燃性指数和韧性,且拉伸强度也能达到低压电器的要求。

比较实施例 2 和对比例 5~6 可看出,若将 TPU、APP 和 MCA 直接加入组合物中而不进行预包覆处理,会导致组合物的力学性能显著下降,尤其是韧性,这是由于 APP 和 MCA 对 POM 的裂化作用而导致的。

比较实施例 2 和对比例 8~10 可看出,芥酸酰胺等酰胺类润滑剂对于体系具有很好的稳定作用,可确保挤出过程顺利进行,并且挤出的粒子正常,但如果将酰胺类润滑剂替换成硅酮类润滑剂 MB50-002、硬脂酸类润滑剂 CALCIUM STEARATE (BS-3818)、或 ZINC STEARATE (BS-2818) 等其它类型的润滑剂,会导致挤出粒子发泡严重,并且硬脂酸类润滑剂还会使体系颜色变色。

二、探究阻燃剂母粒的组分配比对组合物性能的影响,设置了表 2 的试验组 1~3。分别按照试验组 1~3 的重量百分含量配方制备阻燃剂母粒,然后按照实施例 1 的配方和方法制备聚甲醛组合物,检测用各试验组的阻燃剂母粒所制得的聚甲醛组合物的性能,结果如表 3 所示。

表 2

组分, %	试验组 1	试验组 2	试验组 3
TPU KF-85AG	32	28	21
APP101	50	60	70
MCA-01	18	12	9

表 3

组分	试验组 1	试验组 2	试验组 3
GWFI 2.0mm	650	650	650
拉伸强度 MPa	35.8	41.2	36.2
缺口冲击强度 KJ/m ²	8.9	8.4	7.1

从表 3 可看出, 本发明阻燃剂母粒中的组分配比改变会对组合物的力学性能产生影响, 而加入试验组 2 的阻燃剂母粒的组合物的综合力学性能较优。

最后所应当说明的是, 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制, 尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明, 本领域技术人员应当理解, 可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换, 而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1、一种高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，包括如下重量份的组分：POM 树脂 40~60 份、阻燃剂母粒 40~55 份、润滑剂 0.5~2 份、主抗氧剂 0.1~0.5 份和辅抗氧剂 0.1~0.3 份；所述阻燃剂母粒包括如下重量百分含量的组分：热塑性聚氨酯弹性体 21%~32%、聚磷酸铵 50%~70%和三聚氰胺氰尿酸盐 9%~18%，所述热塑性聚氨酯弹性体的邵氏 A 硬度为 75~95A。

2、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述阻燃剂母粒包括如下重量百分含量的组分：热塑性聚氨酯弹性体 28%、聚磷酸铵 60%和三聚氰胺氰尿酸盐 12%。

3、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述 APP 的磷含量为 27%~32%。

4、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述 POM 树脂在 190℃、2.16kg 测试条件下的熔融指数为 1~50g/10min；密度为 1.38~1.43g/cm³。

5、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述润滑剂为酰胺类润滑剂。

6、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述润滑剂为芥酸酰胺、TAF、EBS B50 中的至少一种。

7、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述主抗氧剂为受阻酚类抗氧剂。

8、如权利要求 1 所述的高灼热丝聚甲醛组合物，其特征在于，所述辅抗氧剂选自亚磷酸酯类抗氧剂、硫醚类抗氧剂中的至少一种。

9、如权利要求 1~8 任一项所述的高灼热丝聚甲醛组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将 POM 树脂、阻燃剂母粒、润滑剂、主抗氧化和辅抗氧剂一起加入

高速混合机中混合 2~5 min，得到预混料；

(2) 将预混料经双螺杆挤出机在 160~200℃ 下熔融挤出、冷却、造粒，得到聚甲醛组合物；

所述阻燃剂母粒的制备方法，包括如下步骤：将热塑性聚氨酯弹性体、聚磷酸铵和三聚氰胺氰尿酸盐一起加入高速混合机中混合 2~5 min，得到预混料；将预混料经双螺杆挤出机在 160~200℃ 下熔融挤出、冷却、造粒，得到所述阻燃剂母粒。

10、如权利要求 1~8 任一项所述的高灼热丝聚甲醛组合物在低压电器中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/091428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 59/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L; C08K; C08J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; CJFD; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; 万方; 读秀; ISI_Web of Science: 金发科技, 曹绍强, 黄 险波, 聚甲醛, 聚氨酯弹性体, 热塑性聚氨酯, 硬度, 阻燃, 母粒, 母料, 聚磷酸铵, 三聚氰胺, 包覆, POM, polyoxymethylene, TPU, thermoplastic polyurethane, APP, MCA, MP, encapsulated, flame retardant		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112321988 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 05 February 2021 (2021-02-05) claims 1-10	1-10
X	谢代义 (XIE, Daiyi). "聚氨酯基复合阻燃剂阻燃聚甲醛的研究 (Studies on TPU/MCA and TPU/IFR Composites Flame Retardant POM)" 中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技I辑 (Chinese Doctoral Dissertations & Master's Theses Full-text Database (Master), Engineering Science I), No. 3, 15 March 2007 (2007-03-15), ISSN: 1671-6779, page 11 paragraph 1 - page 12 paragraph 2, page 39 paragraph 1 - page 44 paragraph 2	1-10
Y	CN 104312085 A (SHANXI XINHUA CHEMICAL CO., LTD.) 28 January 2015 (2015-01-28) description, paragraphs [0033]-[0037]	1-10
Y	CN 1810881 A (SICHUAN UNIVERSITY) 02 August 2006 (2006-08-02) claims 1-3	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 June 2021		Date of mailing of the international search report 08 July 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/091428

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111635613 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD.) 08 September 2020 (2020-09-08) description, paragraphs [0005]-[0022]	1-10
Y	LIU Yuan et al. "Thermoplastic Polyurethane-Encapsulated Melamine Phosphate Flame Retardant Polyoxymethylene" <i>Polymer-Plastics Technology and Engineering</i> , Vol. 47, No. 3, 31 December 2008 (2008-12-31), ISSN: 0360-2559, page 331 paragraphs 4-6	1-10
Y	谢代义 等 (XIE, Daiyi et al.). "三聚氰胺氰尿酸盐/聚氨酯复合阻燃聚甲醛的研究" <i>塑料工业 (China Plastics Industry)</i> , Vol. 34, No. 4, 30 April 2006 (2006-04-30), ISSN: 1005-5770, page 17 paragraphs 3-6	1-10
A	CN 110607066 A (JIANGSU ONE UP NEW MATERIAL TECH CO., LTD.) 24 December 2019 (2019-12-24) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/091428

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112321988	A	05 February 2021	None			
CN	104312085	A	28 January 2015	CN	104312085	B	24 August 2016
CN	1810881	A	02 August 2006	CN	100341940	C	10 October 2007
CN	111635613	A	08 September 2020	None			
CN	110607066	A	24 December 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/091428

A. 主题的分类 C08L 59/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08K; C08J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; CNTXT; CJFD; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; 万方; 读秀; ISI_Web of Science; 金发科技, 曹绍强, 黄险波, 聚甲醛, 聚氨酯弹性体, 热塑性聚氨酯, 硬度, 阻燃, 母粒, 母料, 聚磷酸铵, 三聚氰胺, 包覆, POM, polyoxymethylene, TPU, thermoplastic polyurethane, APP, MCA, MP, encapsulated, flame retardant																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112321988 A (金发科技股份有限公司) 2021年 2月 5日 (2021 - 02 - 05) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>谢代义. “聚氨酯基复合阻燃剂阻燃聚甲醛的研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技 I 辑, 第3期, 2007年 3月 15日 (2007 - 03 - 15), ISSN: 1671-6779, 第11页第1段-第12页第2段, 第39页第1段-第44页第2段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104312085 A (山西新华化工有限责任公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第[0033]-[0037]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1810881 A (四川大学) 2006年 8月 2日 (2006 - 08 - 02) 权利要求1-3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111635613 A (天津金发新材料有限公司) 2020年 9月 8日 (2020 - 09 - 08) 说明书第[0005]-[0022]段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112321988 A (金发科技股份有限公司) 2021年 2月 5日 (2021 - 02 - 05) 权利要求1-10	1-10	X	谢代义. “聚氨酯基复合阻燃剂阻燃聚甲醛的研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技 I 辑, 第3期, 2007年 3月 15日 (2007 - 03 - 15), ISSN: 1671-6779, 第11页第1段-第12页第2段, 第39页第1段-第44页第2段	1-10	Y	CN 104312085 A (山西新华化工有限责任公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第[0033]-[0037]段	1-10	Y	CN 1810881 A (四川大学) 2006年 8月 2日 (2006 - 08 - 02) 权利要求1-3	1-10	Y	CN 111635613 A (天津金发新材料有限公司) 2020年 9月 8日 (2020 - 09 - 08) 说明书第[0005]-[0022]段	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 112321988 A (金发科技股份有限公司) 2021年 2月 5日 (2021 - 02 - 05) 权利要求1-10	1-10																		
X	谢代义. “聚氨酯基复合阻燃剂阻燃聚甲醛的研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技 I 辑, 第3期, 2007年 3月 15日 (2007 - 03 - 15), ISSN: 1671-6779, 第11页第1段-第12页第2段, 第39页第1段-第44页第2段	1-10																		
Y	CN 104312085 A (山西新华化工有限责任公司) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第[0033]-[0037]段	1-10																		
Y	CN 1810881 A (四川大学) 2006年 8月 2日 (2006 - 08 - 02) 权利要求1-3	1-10																		
Y	CN 111635613 A (天津金发新材料有限公司) 2020年 9月 8日 (2020 - 09 - 08) 说明书第[0005]-[0022]段	1-10																		
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2021年 6月 28日		国际检索报告邮寄日期 2021年 7月 8日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 程星光 电话号码 (86-512)88997219																		

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	LIU Yuan 等. "Thermoplastic Polyurethane-Encapsulated Melamine Phosphate Flame Retardant Polyoxymethylene" Polymer-Plastics Technology and Engineering, 第47卷, 第3期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), ISSN: 0360-2559, 第331页第4-6段	1-10
Y	谢代义 等. "三聚氰胺氰尿酸盐 / 聚氨酯复合阻燃聚甲醛的研究" 塑料工业, 第34卷, 第4期, 2006年 4月 30日 (2006 - 04 - 30), ISSN: 1005-5770, 第17页第3-6段	1-10
A	CN 110607066 A (江苏万纳普新材料科技有限公司) 2019年 12月 24日 (2019 - 12 - 24) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/091428

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112321988	A	2021年 2月 5日	无	
CN	104312085	A	2015年 1月 28日	CN	104312085 B 2016年 8月 24日
CN	1810881	A	2006年 8月 2日	CN	100341940 C 2007年 10月 10日
CN	111635613	A	2020年 9月 8日	无	
CN	110607066	A	2019年 12月 24日	无	