

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 23/00

C08K 9/04

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96121353.1

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1066756C

[22] 申请日 1996.12.19 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 96121353.1

[30] 优先权

[32] 1995.12.19 [33] JP [31] 330448/1995

[73] 专利权人 协和化学工业株式会社

地址 日本香川县

[72] 发明人 香月桂子 吉井诚

[56] 参考文献

EPO370728A 1990. 4. 30 \_

审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 抗热老化的阻燃剂树脂组合物及模制品

[57] 摘要

一种具有抗热老化性的包括氢氧化镁颗粒的阻燃剂和包括氢氧化镁颗粒的树脂组合物以及由该树脂组合物制得的模制品,其中氢氧化镁颗粒具有(i)由激光衍射散射方法测得的平均二级粒子直径不大于 2 $\mu$ m。(ii)由 BET 方法测得的比表面积不大于 20m<sup>2</sup>/g、并含(iii)铁化合物和锰化合物的总量就金属而论不大于 0.02% (重量)。

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



## 权 利 要 求 书

1. 具有抗热老化性和阻燃性的合成树脂组合物，包括：

5 (a) 选自聚烯烃、其共聚物、合成橡胶、尼龙、ABS 树脂或环氧树脂的合成树脂；和

(b) 含有以 (a) 和 (b) 总重为基计算的 20-70% (重量) 氢氧化镁颗粒，该氢氧化镁颗粒具有 (i) 由激光衍射散射方法测得的平均二级颗粒直径为 0.4-2.0  $\mu\text{m}$ ，(ii) 由 BET 方法测得的比表面积为 1-20 $\text{m}^2/\text{g}$ ，并含 (iii) 铁化合物和锰化合物的总量就金属而论不  
10 大于 0.02%。

2. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其中氢氧化镁颗粒具有由激光衍射散射法测得的平均二级颗粒直径为 0.4-1.0  $\mu\text{m}$ 。

3. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其中氢氧化镁颗粒具有由 BET 方法测得的比表面积为 1-10 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

15 4. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其中氢氧化镁颗粒含有铁化合物和锰化合物就金属而论的总量不大于 0.01%。

5. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其中氢氧化镁颗粒含的铁化合物、锰化合物、钴化合物、铬化合物、铜化合物、钒化合物和镍化合物就金属而论其总重不大于 0.02% (重量)。

20 6. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其中合成树脂是聚烯烃或其共聚物。

7. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其中氢氧化镁颗粒用至少一种选自下列物质的表面处理剂作表面处理：高级脂肪酸、阴离子表面活性剂、磷酸酯、偶合剂以及多元醇和脂肪酸的酯。

25 8. 权利要求 1 的合成树脂组合物，其还含 (C) 辅助阻燃剂，其含量以 (a) 合成树脂和 (b) 氢氧化镁粉末总量为基计算是 0.5-20% (重量)。

9. 权利要求 8 的合成树脂组合物，其中辅助阻燃剂是红磷、炭

粉或它们的混合物。

5 10. 包括氢氧化镁颗粒的阻燃剂，该氢氧化镁颗粒具有由激光衍射散射方法测得的平均二级颗粒直径为  $0.4 - 2.0 \mu\text{m}$ ，(ii) 由 BET 方法测得的比表面积为  $1 - 20\text{m}^2/\text{g}$ ，并含 (iii) 铁化合物和锰化合物总量就金属而论不大于  $0.02\%$  (重量)。

11. 权利要求 10 的阻燃剂，其中由激光衍射散射方法测得的氢氧化镁颗粒的平均二级粒子直径为  $0.4 - 1.0 \mu\text{m}$ 。

12. 权利要求 10 的阻燃剂，其中氢氧化镁颗粒具有由 BET 方法测得的比表面积为  $1 - 10\text{m}^2/\text{g}$ 。

10 13. 权利要求 10 的阻燃剂，其中氢氧化镁颗粒所含铁化合物和锰化合物总量就金属而论不大于  $0.01\%$  (重量)。

14. 权利要求 10 的阻燃剂，其中氢氧化镁颗粒所含铁化合物、锰化合物、钴化合物、铬化合物、铜化合物、钒化合物和镍化合物的总量就金属而论不大于  $0.02\%$  (重量)。

15 15. 权利要求 1 的合成树脂组合物的模制品。

抗热老化的阻燃剂  
树脂组合物及模制品

本发明涉及一种由具有特殊性能的氢氧化镁颗粒组成的抗热老化阻燃剂和包括预定比例氢氧化镁颗粒的具有抗热老化性和阻燃性的合成树脂组合物。更准确地说，本发明涉及由具有特殊性能的氢氧化镁颗粒组成的阻燃剂和包括预定比例氢氧化镁颗粒的树脂组合物，该阻燃剂在合成树脂热模压期间通过加热性能几乎不降低，并且能使树脂具有极优良的抗热老化性和阻燃性。

此外，更准确地说，本发明涉及含相当大量氢氧化镁颗粒作为阻燃剂的树脂组合物和模制品。这种树脂组合物在模压期间或使用中，由于树脂的热降解其物理强度很少变差，并且几乎不会由于树脂的热分解而引起增白。

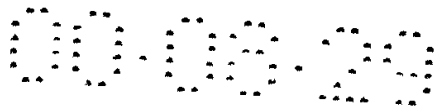
对合成树脂的阻燃剂的需求日益增加，并且每年越加严格。为了满足这种需要，有人建议采用包含有机卤化物和三氧化铋的阻燃剂，并广泛使用，然而，这种阻燃剂在模压期间会部分地分解，并产生卤化气体。因而产生各种问题，即对加工和模压机器产生腐蚀，并对工人有害，并对树脂和橡胶制品的耐火性和耐气候性具有不利影响，并且当废模制品燃烧时产生大量含毒气体的烟气。

因此，业已增加了对不会产生上述问题的非卤化阻燃剂的需要，并趋向于对例如氢氧化铝颗粒和氢氧化镁颗粒赋予更多的注意。

然而，由于氢氧化铝在约 $190^{\circ}\text{C}$ 温度下开始脱水，因而其在模压中会产生起泡的麻烦，因此其模压温度必须保持低于 $190^{\circ}\text{C}$ 。从而，由于氢氧化铝具有上述问题，使其应用于的各种树脂受到限制。

另一方面，由于氢氧化镁颗粒在约 $340^{\circ}\text{C}$ 开始脱水，其具有这样的优点，以致使其可应用于差不多所有种类的树脂。此外，公开的日本专利申请115799/1977报导了通过开发适用于合成具有高结晶性氢氧化镁颗粒的新方法，可获得令人满意的模制品。

也就是说，上述公开文献所建议的具有特殊性能的氢氧化镁颗粒具有较小的结构畸变性，并较少的二次颗粒附聚，并且比常规的氢氧化镁颗粒含有较少的残余水分子和空气。该公开文献还报导了该氢氧化镁颗粒具有与树脂例如聚



烯烃的良好亲合力，并在模压期间不会产生银条纹，因而可制得具有优良外观的模制品，和可获得能满足UL标准94 V E的V-0的、具有阻燃性的聚丙烯树脂模制品。

然而，虽然氢氧化镁颗粒当被填充于树脂时作为模制品的阻燃剂具有合适的性能，但业已发现，它们仍存在有待于要解决的与日益增加的对其性能的要求有关的问题。

也就是说，为了使通过将氢氧化镁颗粒与合成树脂混合所制得的1/8英寸至1/16英寸厚的产物能满足UL-94阻燃标准的V-0，该产物还必须包括按100份（重量）树脂为基计算150-250份氢氧化镁颗粒。混入这样大量的氢氧化镁颗粒会促使模制品在加热模制和使用中容易老化，并使模制品的物理性能变差，尤其是Izod冲击强度，拉伸，抗拉强度等变差。

因此，本发明的目的是为了了解决上述问题，并提供由氢氧化镁颗粒组成的并具有优良抗热老化性的新的阻燃剂和包含氢氧化镁颗粒的树脂组合物，该树脂组合物具有抗热老化性和阻燃性。

为了达到上述目的，本发明的发明人已对氢氧化镁颗粒的纯度和物理性能进行了广泛的研究。业已发现含在氢氧化镁颗粒中作为杂质的特种金属化合物总量，以及平均二级粒子直径和比表面积的值这两者都对树脂的热老化产生影响，通过控制这些量和值达到规定值，可制得具有优良抗热老化性的阻燃剂。本发明是根据这些发现完成的。

在氢氧化镁颗粒生产过程中各种杂质主要含在氢氧化镁起始原料中，并作为固体溶液和杂质混在氢氧化镁颗粒中。根据本发明人进行的研究，业已发现，当存在痕量铁化合物和锰化合物时，甚至当它们作为固体溶液或混合物含在氢氧化镁颗粒中时，它们对树脂的热老化有影响。

因此，本发明人进行的研究表明当高纯度氢氧化镁颗粒含有的作为杂质的铁化合物和锰化合物的总量低于预定值和具有的平均二级粒子直径不大于2  $\mu\text{m}$ （这意味着大部分颗粒是未经过二次附聚的原粒子）和比表面积不大于20  $\text{m}^2/\text{g}$ 时，可以得到通过加热很难使物理性能变差的树脂组合物和模制品。

根据本发明，采用具有抗热老化性的阻燃剂可达到上述本发明目的，该阻燃剂是由具有(i)由激光衍射散射方法测得的平均二级粒子直径不大于2



$\mu\text{m}$ , (i i) 由BET方法测得的比表面积不大于 $20\text{ m}^2/\text{g}$ , 并含有 (i i i) 铁化合物和锰化合物总量就金属而论不大于 $0.02\%$  (重量) 的氢氧化镁颗粒组成。

根据本发明, 采用具有抗热老化性和阻燃性的合成树脂组合物及其模制品可达到本发明第二个目的, 该合成的树脂组合物包含 (a) 合成树脂, 和以 (a) 和 (b) 总量为基计算含量为 $15-80\%$  (重量) 的氢氧化镁颗粒。该氢氧化镁颗粒具有 (i) 由激光衍射散射方法测得的平均二级颗粒直径不大于 $2\mu\text{m}$ , (i i) 由BET方法测得的比表面积不大于 $20\text{ m}^2/\text{g}$ , 并含 (i i i) 铁化合物和锰化合物的总量就金属而论不大于 $0.02\%$  (重量);

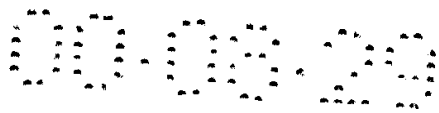
在下文, 对本发明作详细描述。

本发明的氢氧化镁颗粒由激光衍射散射方法测得的平均二级粒子直径不大于 $2\mu\text{m}$ , 优选 $0.4-1.0\mu\text{m}$ , 并且该氢氧化镁颗粒几乎没有或稍微经受过二次附聚。该氢氧化镁颗粒由BET方法测得的比表面积不大于 $20\text{ m}^2/\text{g}$  于优选 $1-10\text{ m}^2/\text{g}$ 。此外, 本发明的氢氧化镁颗粒含有的作为杂质的铁化合物和锰化合物总量就金属而论不大于 $0.02\%$  (重量), 优选不大于 $0.01\%$  (重量)。

(Fe + Mn) 金属杂质在本发明氢氧化镁颗粒中的总量是在上述范围内。比较优选的是包括钴化合物、铬化合物、铜化合物、钒化合物和镍化合物的重金属化合物的总量在上述范围内是符合需要的。也就是说, 比较有利的是氢氧化镁颗粒具有的金属 (Fe + Mn + Co + Cr + Cu + V + Ni) 的总量不大于 $0.02\%$  (重量), 优选不大于 $0.01\%$  (重量)。

随着氢氧化镁颗粒中铁化合物和锰化合物总含量的增加, 含该颗粒的树脂化合物的热稳定性大大地下降。然而, 甚至当铁化合物和锰化合物的总含量是在上述范围内时, 包含该氢氧化镁颗粒的树脂不能具有优良的热稳定性, 也不能防止物理性能退化。除上述外, 上述平均二级粒子直径和比表面积也要满足上述各个范围。随着平均二级粒子直径的增加, 颗粒和树脂之间的接触面积减少, 热稳定性得以改善。然而会发生机械强度减弱和外观变差这样的问题。

如上所述, 当氢氧化镁颗粒具有 (i) 平均二级颗粒直径, (i i) 比表面积和 (i i i) 铁化合物和锰化合物和/或其他金属化合物) 的总含量在上述各个范围内时, 可获得能满足下列性能的树脂组合物: 如与树脂的配伍性、



分散性、可模压性、可加工性、及其模制品的外观、机械强度和耐火性。

本发明氢氧化镁颗粒就它们能满足上述要求 (i)、(ii)、(iii) 来说，其制备方法无特别的限制。例如采用公开的日本专利申请NO. 115799 / 1977 所述的方法和条件可生产能满足要求 (i) 平均二级粒子直径和 (ii) 比表面积的氢氧化镁颗粒。也就是说，在加压条件 (优选5 - 30 kg / cm<sup>2</sup>) 下，在含水介质中，通过加热作为原料的氯化镁或硝酸镁和碱性物质，例如碱金属氢氧化物、铵或氧化镁，可制得氢氧化镁颗粒。在上述制备中，通过选择不含杂质或含痕量杂质，尤其铁化合物和锰化合物 (和 / 或上述其他金属化合物) 的原料，可得到能满足上述要求 (iii) 的氢氧化镁颗粒。

如果需要，优选作为原料的氯化镁或硝酸镁或碱性物质被精制，以减少其中铁化合物和锰化合物的含量。

虽然，本发明的氢氧化镁颗粒可以作为具有抗热老化性的阻燃剂直接填充在树脂中，但通常是用表面处理剂处理后才可使用它们。该表面处理剂选自下列物质之一：高级脂肪酸，阴离子表面活性剂、磷酸酯、硅烷偶合剂、钛酸盐偶合剂、铝偶合剂和多元醇与脂肪酸的酯。

表面处理剂的优先例子包括具有10或更多个碳原子的高级脂肪酸例如硬脂酸、芥酸、棕榈酸、月桂酸和山萘酸；上述高级脂肪酸的碱金属盐；高级醇的硫酸酯盐类，例如十八烷醇和油醇的硫酸酯盐；阴离子表面活性剂，例如硫酸酯盐类、酰胺键硫酸酯盐类、酯键硫酸酯盐类、酯键磺酸盐、酰胺键磺酸盐、醚键磺酸盐、醚键烷基芳基磺酸盐、酯键烷基芳基磺酸盐和聚乙二醇醚的酰胺键烷基芳基磺酸盐；正磷酸单一或二-酯或其混合物的磷酸酯的酸性和碱性金属盐和胺盐，和油醇或十八烷醇；硅烷偶合剂，例如乙烯基乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基-乙氧基)硅烷、 $\gamma$ -异丁烯氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧(glycidoxy)丙基三甲氧基硅烷和 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷；钛酸盐偶合剂例如异丙基三异硬脂酰钛酸盐、异丙基三(硝化磷酸二辛酯)钛酸盐、异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸盐和异丙基三癸基苯磺酰基钛酸盐；铝偶合剂例如乙酰烷氧基铝二异丙酸盐(propylate)；多元醇和脂肪酸的酯例如甘油单硬脂酸酯和甘油单油酸酯。

为了将上述表面处理剂有效的涂覆在氢氧化镁颗粒的表面，可以使用熟知的湿法和干法。例如，在湿法中，将表面处理剂以液体或乳状液形式加入氢氧化镁浆液中、并在高达约 $100^{\circ}\text{C}$ 温度下，用机械充分混合。在干法中，将液体、乳状液或固体形式的表面处理剂加到氢氧化镁粉末上，并用混合机，例如Henschel混合机、在加热或无加热情况下，通过搅拌充分混合。表面处理剂的量应适当选定，但优选的量以氢氧化镁颗粒的重量为基计算应为10%（重量）或更少。

象水洗、脱水、成粒、干燥、粉碎、分类等此类方法都适宜选用，为了得到最终产物，应对氢氧化镁颗粒按要求进行这样的表面处理。

本发明的氢氧化镁颗粒在树脂制品中的含量，以该颗粒和树脂总量为基计算，其含量为15-80%（重量），优选20-70%（重量）。

可使用通常用作模制品的任何合成树脂作为混合有本发明氢氧化镁颗粒的合成树脂。热塑性树脂的例证的例子包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、 $\text{C}_2-\text{C}_8$  烯烃（ $\alpha$ -烯烃）聚合物和共聚物例如聚丁烯、聚（4-甲基戊烯-1）或其他同类物，这些烯烃和二烯的共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚苯乙烯、ABS树脂、AAS树脂、AS树脂、MBS树脂、氯乙烯-乙烯基共聚物树脂、乙烯-乙烯基乙酸酯共聚物树脂、氯乙烯-乙烯基乙烯基乙酸酯接枝聚合物树脂、二氯乙烯、聚二氯乙烯、氯化聚乙烯，氯化聚丙烯、氯乙烯-丙烯共聚物、乙烯基乙酸酯树脂、苯氧基树脂、聚缩醛、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砷、聚苯氧、聚苯硫、对苯二酸亚乙基酯、对苯二酸亚丁基酯、甲基丙烯酸树脂等。

上述热塑性树脂中，优选聚烯烃及其共聚物，由于含有氢氧化镁颗粒，其具有优良的阻燃性、抗热老化效应以及机械强度保持性，该聚烯烃及其共聚物的例子是聚丙烯基树脂例如聚丙烯均聚物和乙烯-丙烯共聚物；聚乙烯基树脂，例如高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、EVA（乙烯-乙烯基乙酸酯树脂）、EEA（乙烯-乙烯基丙烯酸酯树脂）、EMA（乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物树脂）、EAA（乙烯-丙烯酸共聚物树脂）和超高分子量聚乙烯；和 $\text{C}_2-\text{C}_8$  烯烃（ $\alpha$ -乙烯的聚合物和共聚物例如聚丁烯和聚（4-甲基戊烯-1））。

此外，热塑性树脂还包括例如环氧树脂、苯酚树脂、密胺树脂、不饱和聚

酯树脂、醇酸树脂和尿素树脂以及合成橡胶例如EPDM, 丁基橡胶、异戊二烯橡胶、SBR、NIR、聚氨酯橡胶、聚丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、聚硅(氧)烷橡胶、蒗高弹体、NBR和氯磺化聚乙烯。

本发明的树脂组合物基本上包括(a)上述合成树脂和(b)上述氢氧化镁颗粒。树脂组合物还含微量辅助阻燃剂(c), 通过混合这种辅助阻燃剂(c), 可以减少所含的氢氧化镁颗粒的量 and 增加阻燃效果。

优选的辅助阻燃剂是红磷、碳粉或其混合物。除了普通的红磷外, 在红磷表面涂覆热固性树脂、聚烯烃、羧酸聚合物、氧化钛或钛铝缩合产物的那些红磷都可以使用。碳粉选自碳黑、活性碳和石墨。可以采用任何油炉、煤气炉、槽法、加热法和乙炔化方法制备碳黑。

当混合有辅助阻燃剂(c)时, 以(a)合成树脂和(b)氢氧化镁颗粒总量为基计算, 该阻燃剂量为0.5-20% (重量), 优选1-15% (重量)。

采用已知的方法, 将(a)合成树脂、(b)氢氧化镁颗粒以及所要求的(c)辅助阻燃剂, 按上述各个比例进行混合, 可制得本发明的树脂组合物。

本发明所提供的具有抗热老化性和阻燃性的树脂组合物除含上述组分外, 还可含其他通常用的添加剂。该添加剂包括抗氧化剂、抗静电剂、染料、发泡剂、增塑剂、填料、增强剂、有机卤阻燃剂、交联剂、光学稳定性、紫外吸收剂、润滑剂或其他同类物。

给出下列实施例, 进一步说明本发明。实施例中的“%”意指% (重量)。所包含的抗氧化剂的比例是以(a)合成树脂、(b)氢氧化镁颗粒和(c)辅助阻燃剂的总量为基的百分比(%)表示的。

在下列实施例中, 氢氧化镁颗粒的(i)平均二级颗粒直径和(ii)BET比表面积是由按照下述测定方法测得的值。

(1) 氢氧化镁二级颗粒的平均二级颗粒直径。

该直径是通过用SPA型MICROTRAC粒度分析器(由LEEDS & NORTHRUP INSTRUMENTS, LTD. 制造)测量决定的。

将700 mg 样品粉末加入70 ml 水中, 并用超声波(由Nissei Co., Ltd 制得的型号US-300, 电流: 300  $\mu$ A) 经3分钟将粉

末分散在水中。取2 -4 ml 分散液产物作为样品，并将该样品放入盛有250 ml 脱去空气的水的粒度分析器样品容器中，在分析器被驱动，使悬浮液循环8 分钟后，测定粒度分布。进行二次测定，并将这些测定所获得的50 % 累计二级粒子直径的平均值进行计算，并把它看作样品的平均二级粒子直径。

(2) 用BET 方法测得的氢氧化镁颗粒的比表面积。

采用液氮吸收方法测定该比表面积。

(3) Izod 冲击强度

该冲击强度是根据JIS 7110 测定的

(4) 抗张强度

该强度是根据JIS K 7113 测定的

(5) 阻燃性

根据UL 94 VE 方法测定阻燃性。按照JIS K7201 测定氧指数

(6) 分析重金属

根据ICP-MS (电感性偶合等离子分光计) 或原子吸收分光计，进行重金属分析。

#### 实施例1 (氢氧化镁颗粒的性质)

测定各种要试验的氢氧化镁颗粒的平均二级粒子直径、比表面积和重金属含量，并列于下面表1。“%”意指% (重量)。

表 1

组合物和性质	样 品				
	A-1	A-II	B-I	B-II	B-III
平均二级粒子 直径( $\mu\text{m}$ )	1.2	0.60	4.63	2.97	0.8
比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	10.8	6.5	3.9	10.9	5.4
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (%)	99.19	99.60	93.80	90.80	99.40
CaO (%)	0.189	0.01	1.31	2.21	0.01
$\text{CO}_2$ (%)	0.31	0.15	4.15	6.0	0.29
Fe (%)	0.0069	0.0028	0.188	0.279	0.225
Mn (%)	0.0013	0.0001 $\geq$	0.025	0.027	0.024
Cu (%)	0.0011	0.0011	0.0068	0.0079	0.007
V (%)	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$
Co (%)	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$
Ni (%)	0.0022	0.0009	0.0081	0.00998	0.008
Cr (%)	0.0001 $\geq$	0.0001 $\geq$	0.0005	0.00018	0.0003

(注) A-I 和 A-II 的组合物是本发明的那些组合物, 而 B-I、B-II 和 B-III 的组合物是比较例的那些组合物。

### 实施例2 (评估树脂组合物 的热稳定性和物理性)

将实施例1 表1 所列的氢氧化镁颗粒用来制备具有下列组分的试验样片:

60% 氢氧化镁颗粒 (用3% (重量) 硬脂酸处理表面)

40% 聚丙烯 (具有MFI 为2 g / 10 min 的耐冲击级)

0.1% 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG 的 Irganox 1010)

0.1% 抗氧化剂 (Yoshitomi pharmaceutical Industries Ltd. 的DLTP)。

#### (i) 试验样片的制备

将表面处理的氢氧化镁颗粒的每一样片在105°C下干燥16小时, 在100°C下再干燥2小时, 以除去吸附的水, 在230°C下, 用双轴挤压机 (由Plastic Kogaku Kenkyusho K.K. 制得的BT-30-S2-30-L) 捏和树脂 (聚丙烯) 和抗氧化剂, 在120°C下再干燥2小时, 并在230°C下, 用注模机 (由Nissel Jushi Kogyo K.K. 制造的FS 120S 18A SE) 模压。

通过注模制得的试验样片表示如下:

试验样片A-I: 样品A-I 的氢氧化镁颗粒的化合物。

试验样片A-II: 样品A-II 的氢氧化镁颗粒的化合物。

试验样品B-I: 样品B-I 的氢氧化镁颗粒化合物。

试验样品B-II: 样品B-II 的氢氧化镁颗粒化合物。

试验样品B-III: 样品B-III 的氢氧化镁颗粒化合物。

#### (ii) 热稳定性的测定

设备: 由Tabai Espes Co., Ltd 制得的GPHH-100 齿轮式炉

测量条件: 150 ° C, 减震器孔径比: 50 %

一组剪成2片试验片, 在顶部包有折叠纸, 用金属夹固定, 悬挂在旋转环上, 并在一定时间间隔取出。试验样片: 1 /1 2 英寸。

评价:

将所观察到的使试验样片变白为止所需的时间看作热老化指数。使试验样片重量在150 ° C下减少10 %所需的时间也被校核。

(i i i ) 评价结果

评价结果如下表2 所列:

表 2

试验样片	A-I	A-II	B-I	B-II	B-III
在变白之前所经过的天数	13.5	27	6.0	3.5	4.0
悬臂梁式冲击 (切口:kgfcm/cm)	11	14.0	4.2	4.8	15.5
抗张强度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1.73	2.00	1.65	1.71	2.03
10%(重量)减小 (时间)	380	820	125	120	120
阻燃性 (UL 94VE 1/8英寸)	V-0	V-0	外部标准	外部标准	V-0

### 实施例3

采用平均二级粒子直径各不相同的各种氢氧化镁颗粒进行与实施例2 相同的试验。结果如下面表3 所列。在表3 中，“重金属的总含量 (%)”表示金属 (Fe + Mn + Co + Cr + Cu + V + Ni ) 的总含量。

表 3

氢氧化镁颗粒	A-III	A-IV	A-V	B-IV	B-V
平均二级粒子直径	0.40	1.0	1.5	11.1	6.35
比表面积	18.0	8.0	11	16.0	59.0
氢氧化镁含量	99.82	99.85	99.86	99.85	99.83
重金属总量	0.00505	0.00505	0.00570	0.01361	0.01065
直至变白前所需 天数	24	30	29	8.0	7.5
悬壁梁式冲击 (切口: kgfcm/cm)	10.8	13.6	10.7	3.7	3.9
抗强强度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1.90	1.95	1.88	1.61	1.50
阻燃性 (UL 94VE 1/8英寸)	V-0	V-0	V-0	外部标准	外部标准

(注) A-I I I 至A-V 的组合物是本发明的那些组合物, 而B-I V 至B-V 的组合物是比较例的那些组合物。

#### 实施例4

制备具有下列组分的树脂组合物

100份(重量): 乙烯-乙烯基乙酸酯共聚物(含41%的乙烯基乙酸酯)。

150份(重量): 氢氧化镁颗粒(A-I I 或B-I, 用以100份(重量)氢氧化镁为基计算的0.25份(重量)油酸钠作表面处理)。

2份(重量): DCP(二枯基过氧化物)

1份(重量): 硅烷偶合剂(Nippon Unicar Co, Ltd.的A-172)。

1份(重量): 抗氧化剂(Chiba Geigy AG的Irganox 101)。

#### 试验样片的制备

在120°C下, 用单轴捏和挤压机捏和上述原料, 在120°C下用压模机进行预模压5分钟, 并在180°C下, 交合15分钟, 得到2mm和3mm厚的板。

#### 热稳定性的测定

耐热性: 由2mm厚交合板制得25mm宽50mm长的试验样片, 采用与实施例1相同的方法对该试验样片进行耐热性试验。

抗张强度: 以200mm/min试验速度, 测定所得的A J I S 7113 No.2 试验样片的抗张强度。

#### 评价结果

上述测定的结果列于下面表4。

表 4

氢氧化镁	A-II	B-I
在变白以前所需的天数	30	6
抗张强度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1.33	0.89
阻燃性 (氧指数)	38	36

实施例5

制备具有下列组分的树脂组合物。

70%: 氢氧化镁颗粒 (A-II 或 B-III; 用3% (重量) 硬脂酯作表面处理)

30%: 聚丙烯 (具有MFI 为2 g /10 min 的耐冲击级)

0.1%: 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG的Irganox 1010)。

0.1%: 抗氧化剂 (Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd. 的DLTP)。

采用与实施例2 相同的方法, 用上述树脂组合物制备试验样片, 以评价热稳定性和阻燃性。结果表示在下面表5 中。

表 5

氢氧化镁颗粒	A-II	B-III
直到变白为止的天数	22	3.0
悬臂梁式冲击 (kgfcm/cm)	6.6	6.3
抗张强度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1.75	1.72
10% (重量) 减少 (时间)	650	85
阻燃剂 (UL 94VE 1/16英寸)	V-0	V-0

实施例6

制备具有下列组分的树脂组合物。

30%: 氢氧化镁颗粒 (A-II 或 B-III; 用3% (重量) 硬脂酸处理表面)

7%: 红磷 (Rin Kagaku Kogyo K.K. 的 Nova Excell)

3%: 炭黑 (由油炉方法制备, FEF)

60%: 聚丙烯 (具有MFI 为2 g / 10 min 的耐冲击级)

0.1%: 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG 的 Irganox

1010)

0.1%: 抗氧化剂(Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd 的DLTP)

采用与实施例2 的相同方法, 用上述树脂组合物制备试验样片, 以评价热稳定性和阻燃性。结果用下面表6 表示。

表 6

氢氧化镁颗粒	A-II	B-III
直到变白为止的天数	33	7.0
悬臂梁式冲击(kgcm/cm)	12.5	11.8
抗张强度(kgf/mm <sup>2</sup> )	2.17	2.13
10%(重量)减少(时间)	950	135
阻燃剂(UL 94VE 1/16英寸)	V-0	V-0

#### 实施例7

制备下列树脂组合物(1) - (3), 并采用与实施例2 相同的方法制备试验样片和试验它们的阻燃性。对于尼龙6 的情况, 捏和和注模是在250 °C

情况下完成的。结果表明在UL 94 VE 1/16 英寸试验中, 所有试验样片都具有V-0 的阻燃性。

- (1) 65%: 氢氧化镁颗粒 (A-I I)  
35%: 尼龙6 (注模级 比重为1.14)  
0.2%: 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG 的  
Irganox 1098)
- (2) 68%: 氢氧化镁颗粒 (A-I I)  
32%: 高密度聚乙烯 (具有MFI 为50g/10min 的注模级)  
0.1%: 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG 的  
Irganox 1010)  
0.1%: 抗氧化剂 (Yoshitomi  
Pharmaceutical  
Industries, Ltd. 的DLTP)
- (3) 20%: 氢氧化镁颗粒 (A-I I)  
7%: 红磷 (Rin Kagaku Kogyo K.K. 的Nova  
Excell 1/140)  
5%: 炭黑 (由油炉方法制造. FEF)  
63%: ABS 树脂 (具有MFI 为25g/10min 的耐冲击级)  
5%: 尼龙6 (比重为1.14 的注模级)  
0.2%: 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG 的  
Irganox 1010)

#### 实施例8

制备下列组合物, 并在70°C 的开式滚筒机中撕捏该组合物。一天后, 在160°C 下, 固化30分钟, 制得1/8 英寸板。用这样制得的板来制备适于UL 94 VE 试验用的1/8 英寸原试验片。并用该试验样片做94 VE 试验。试验结果表明阻燃性是V-1。

#### 组分

- 100份 (重量): EPDM 橡胶 (乙烯/丙烯之比=50/50 摩尔)
- 170份 (重量): 氢氧化镁颗粒 (A-I I)

- 3 份 (重量) : 二枯基过氧化物
- 0.5 份 (重量) : 聚 (2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 2 - 二氢喹啉)
- 1 份 (重量) : 硅烷偶合剂 (Nippon Unicar Co., Ltd 的 A-172)
- 1 份 (重量) : 硬脂酸
- 1 份 (重量) : 硫

### 实施例9

制备下列组合物, 在约30°C下, 用捏和机捏和该组合物。并在90°C下固化15秒, 制得1/8英寸板。用这样制得的板来制备适于UL94 VE 试验用的1/8英寸试验样片, 并用该试验板进行UL94 VE 试验。结果表明阻燃能力为V-0。

#### 组分

- 100 份 (重量) : 环氧树脂 (比重: 1.17)
- 100 份 (重量) : 氢氧化镁颗粒 (A-II)
- 5 份 (重量) : 红磷 (Rin Kagaku Kogyo K.K. 的 Nova Excell 140)
- 1 份 (重量) : 炭黑 (用油炉法制得, FEF)
- 10 份 (重量) : 固化剂 (Chiba Geigy AG 的 HY951)
- 1 份 (重量) : 硬脂酸
- 0.2 份 (重量) : 抗氧化剂 (Chiba Geigy AG 的 Irganox 1010)。

根据本发明, 当大量氢氧化镁颗粒填充在热塑性树脂中时, 所制得的组合物和模制品不会因加热而分解, 并具有优良的可分散性, 并且不会变白。因此, 有可能提供不含卤化阻燃剂的树脂组合物和模制品, 并具有优良可加工性, 并当模制品燃烧时不会产生有毒气体。