



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104650384 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201310569924. 9

(22) 申请日 2013. 11. 16

(71) 申请人 上海懋通实业有限公司

地址 201612 上海市松江区新闵经济开发区
(新北街 402 号) A 区

(72) 发明人 李云龙

(51) Int. Cl.

C08K 5/5313(2006. 01)

C08K 5/521(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

C08L 23/16(2006. 01)

C08L 13/02(2006. 01)

B29B 7/52(2006. 01)

B29B 7/72(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种阻燃剂组合物及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种阻燃剂组合物及其应用,所述阻燃剂组合物由按重量百分数计的如下组分组成:9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物:55~90%;季戊四醇磷酸酯:8~40%;氧化镁:0.5~10%。该组合物可应用于无卤阻燃三元乙丙橡胶的制备。本发明的优点在于:本发明涉及的阻燃剂用于乙丙橡胶中,具有填充份数少,氧指数大,垂直燃烧等级高,烟密度小的优点,该阻燃剂可以制备硬度小于50度的低硬度无卤阻燃乙丙橡胶材料。同时由于是白色粉末,无炭黑、红磷等,便于制备彩色阻燃橡胶。

1. 一种阻燃剂组合物,其特征在于,由按重量百分数计的如下组分组成:

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物: 55~90%;

季戊四醇磷酸酯: 8~40%;

氧化镁: 0.5~10%。

2. 根据权利要求1所述的阻燃剂组合物,其特征在于,各组分的重量百分数为:

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物: 70~75%;

季戊四醇磷酸酯: 20~28%;

氧化镁: 1~5%。

3. 一种如权利要求1所述的阻燃剂组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、季戊四醇磷酸酯和氧化镁投入高速混料机中,在70℃下,以80转/分钟的转速混合15~20min。

4. 一种如权利要求1或2所示的阻燃剂组合物的应用,其特征在于,所述阻燃剂组合物应用于乙丙橡胶的制备。

5. 根据权利要求4所述的阻燃剂组合物的应用,其特征在于,所述乙丙橡胶的制备方法包括如下步骤:

a) 调节橡胶开炼机的辊筒温度在30~60℃之间,依次将乙丙橡胶基体、加工助剂投入开炼机中进行混炼均匀;

b) 调整开炼机的辊距到0.5~1.5mm,加入阻燃剂组合物,捣胶,混炼5~15min;

c) 再调整开炼机的辊距到3~5mm,继续混炼,直至形成光滑无隙的胶料;

d) 将步骤c)所得胶料辊压出片,待胶片在室温下自然冷却后,再次投入开炼机中,加入硫化剂和促进剂,在178~182℃、14~16MPa的条件下硫化10min,即得阻燃乙丙橡胶。

6. 根据权利要求5所述的阻燃剂组合物的应用,其特征在于,所述加工助剂包括氧化锌、硬脂酸、炭黑和石蜡油,所述促进剂包括2-硫醇基苯并噻唑和二甲基二硫代氨基甲酸钠中的一种或两种。

一种阻燃剂组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻燃剂组合物及其应用,属于化工原料技术领域。

背景技术

[0002] 目前,随着社会对化工原料的防火性能要求日益提高,对阻燃剂的研究也日益深入。一直以来,阻燃剂的应用都是以卤系阻燃剂为主,卤系阻燃剂虽然阻燃效率高,添加量少,对聚合物物理机械性能影响小,但由于燃烧时会放出大量烟及有毒气体,不利于火灾现场的人员逃生及财产的抢救。由于近年来人们环保意识的加强,很多工况条件下卤系阻燃剂使用越来越多的受到限制。

[0003] 磷氮系无卤阻燃剂以磷、氮为主要成分,不含卤素,是近年来发展较快的一类阻燃剂。由于含膨胀阻燃剂的聚合物在燃烧时,表面会形成碳质泡沫碳层,能隔热、隔氧、抑烟,并能防止熔滴行为,该类阻燃剂已越来越受到人们重视。

[0004] 虽然磷氮系阻燃剂有诸多优点,但目前仍然存在很多问题。首先是阻燃效率较低。膨胀型磷氮系阻燃剂必须具备酸源、碳源及气源才可发挥最佳的作用。目前集酸源、碳源及气源于一体的单分子阻燃剂非常少,况且这些阻燃剂仅对含特定基团的高聚物起作用,像对仅由碳氢元素组成的对乙丙橡胶效果非常差。其次,磷氮系阻燃剂的补强性差。由于是有机合成的阻燃剂,颗粒比较粗,这不像金属氢氧化物可以做的很细,甚至可以做到纳米级。因此,相比较而言,磷氮系阻燃剂对聚合物基体的物理机械性能影响比较大。

[0005] 目前无卤阻燃乙丙橡胶虽然研究的比较多,但高氧指数 V0 级低硬度的无卤阻燃乙丙橡胶的制备仍然是个难题。原因在于高效阻燃剂比较少,普通的金属氢氧化物及磷氮系阻燃剂必须填充很大量才可以实现阻燃,而填充量大必然导致硬度比较高。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种阻燃剂复合物,以解决现有技术中的阻燃剂所存在的上述问题。

[0007] 为解决上述问题,本发明的技术方案如下:

一种阻燃剂组合物,由按重量百分数计的如下组分组成:

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物: 55~90% ;

季戊四醇磷酸酯: 8~40% ;

氧化镁: 0.5~10%。

[0008] 作为优选方案,所述各组分的重量百分数为:

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物: 70~75% ;

季戊四醇磷酸酯: 20~28% ;

氧化镁: 1~5%。

[0009] 一种本发明所述的阻燃剂组合物的制备方法,包括如下步骤:将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、季戊四醇磷酸酯(PEPA)和氧化镁投入高速混料机中,

在 70℃下,以 80 转 / 分钟的转速混合 15~20min 即可。

[0010] 本发明所述阻燃剂组合物应用于乙丙橡胶的制备。

[0011] 作为优选方案,所述乙丙橡胶的制备方法包括如下步骤:

a) 调节橡胶开炼机的辊筒温度在 30~60℃之间,依次将乙丙橡胶基体、加工助剂投入开炼机中进行混炼均匀;

b) 调整开炼机的辊距到 0.5~1.5mm,加入阻燃剂组合物,捣胶,混炼 5~15min;

c) 再调整开炼机的辊距到 3~5mm,继续混炼,直至形成光滑无隙的胶料;

d) 将步骤 c) 所得胶料辊压出片,待胶片在室温下自然冷却后,再次投入开炼机中,加入硫化剂和促进剂,在 178~182℃、14~16MPa 的条件下硫化 10min,即得阻燃乙丙橡胶。

[0012] 作为进一步优选方案,所述加工助剂包括氧化锌、硬脂酸、炭黑和石蜡油,所述促进剂包括 2- 硫醇基苯并噻唑(促进剂 M)和二甲基二硫代氨基甲酸钠(促进剂 S)中的一种或两种。

[0013] 本发明采用三种阻燃剂复配,充分发挥彼此的协同效应,提高成碳率及成碳稳定性,显著提高了阻燃效率,从而在保证阻燃性能的前提下尽可能降低总阻燃剂的用量,以获得较低的硬度较好的物理机械性能及加工性能。由于该复合阻燃剂的阻燃效率高,在乙丙橡胶中可以在较低的填充量就可获得较好的阻燃性能,因此可以用它制备性能优异的无卤阻燃乙丙橡胶材料,尤其是低硬度的无卤阻燃乙丙橡胶材料。

[0014] 综上所述,本发明的优点在于:本发明涉及的阻燃剂用于乙丙橡胶中,具有填充分数少,氧指数大,垂直燃烧等级高,烟密度小的优点,该阻燃剂可以制备硬度小于 50 度的低硬度无卤阻燃乙丙橡胶材料。同时由于是白色粉末,无炭黑、红磷等,便于制备彩色阻燃橡胶。

具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但本发明的保护范围不仅局限于实施例。

[0016] 原料:乙丙橡胶,KEP 650,锦湖化工有限公司;石蜡油 2280,宁波协进化工有限公司;DOP0,成都金武科技有限公司;PEPA,成都金武科技有限公司;氧化镁,邢台市镁神化工;炭黑,N550,龙星化工股份有限公司;其他,市售工业品。

[0017] 橡胶的硬度检测按照 GB/T 531-2009 的方法进行;拉伸强度检测按照 GB/T 528-2009 的方法进行;氧指数及垂直燃烧检测按照 GB/T 10707-2008 的方法进行。

[0018] 实施例 1:

一、阻燃剂组合物的制备:

按表 1 中的配方 1 配料,将 37gDOP0、12gPEPA 和 1g 氧化镁投入高速混料机中,在 70℃下,以 80 转 / 分钟的转速混合 15~20min 后出料备用。

[0019] 二、阻燃乙丙橡胶的制备:

调节橡胶开炼机的辊筒温度到 30℃,依次将 100g 乙丙橡胶基体、1g 硬脂酸、5g 氧化锌投入开炼机中,混炼均匀(约 20min);

调整辊距到 0.5mm,加入 60g 阻燃剂,捣胶,混炼 5min;再调整辊距到 3mm,继续混炼(约 10min)直至形成光滑无隙的胶层;

将所得胶料辊压出片,待胶片在室温下自然冷却后(约 16h),再次投入开炼机中,加入加入 1.2g 硫磺和 0.5g 促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑,1.5g 二丁基二硫氨基甲酸锌,0.75g 四硫化双戊撑秋兰姆,在 178~182°C、14~16MPa 的条件下硫化 10min,,即得阻燃乙丙橡胶。

[0020] 实施例 2:

一、阻燃剂组合物的制备:

按表 1 中的配方 2 配料,将 56gDOP0、16.5gPEPA 和 2.5g 氧化镁投入高速混料机中,在 70°C 下,以 80 转 / 分钟的转速混合 15~20min 后出料备用。

[0021] 二、阻燃乙丙橡胶的制备:

调节橡胶开炼机的辊筒温度到 30°C,依次将 100g 乙丙橡胶基体、1g 硬脂酸、5g 氧化锌、50g 石蜡油投入开炼机中,混炼均匀(约 20min);

调整辊距到 0.5mm,加入 75g 阻燃剂,捣胶,混炼 5min;再调整辊距到 3mm,继续混炼(约 10min)直至形成光滑无隙的胶层;

将所得胶料辊压出片,待胶片在室温下自然冷却后(约 16h),再次投入开炼机中,加入加入 1.2g 硫磺和 0.5g 促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑,1.5g 二丁基二硫氨基甲酸锌,0.75g 四硫化双戊撑秋兰姆,在 178~182°C、14~16MPa 的条件下硫化 10min,即得阻燃乙丙橡胶。

[0022] 实施例 3:

一、阻燃剂组合物的制备:

按表 1 中的配方 3 配料,将 48gDOP0、24gPEPA 和 3g 氧化镁投入高速混料机中,在 70°C 下,以 80 转 / 分钟的转速混合 15~20min 后出料备用。

[0023] 二、阻燃乙丙橡胶的制备:

调节橡胶开炼机的辊筒温度到 30°C,依次将 100g 乙丙橡胶基体、1g 硬脂酸、5g 氧化锌、50g 石蜡油投入开炼机中,混炼均匀(约 20min);

调整辊距到 0.5mm,加入 75g 阻燃剂,捣胶,混炼 5min;再调整辊距到 3mm,继续混炼(约 10min)直至形成光滑无隙的胶层;

将所得胶料辊压出片,待胶片在室温下自然冷却后(约 16h),再次投入开炼机中,加入 1.2g 硫磺和 0.5g 促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑,1.5g 二丁基二硫氨基甲酸锌,0.75g 四硫化双戊撑秋兰姆在 178~182°C、14~16MPa 的条件下硫化 10min,即得阻燃乙丙橡胶。

配方编号	1	2	3
EPDM (KEP 650)	100	100	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	1	1
炭黑	20	20	0
DOPO	37	56	48
PEPA	12	16.5	24
氧化镁	1	2.5	3
石蜡油	0	50	50
S	1.2	1.2	1.2
TRA 四硫化双 戊撑秋兰姆	0.75	0.75	0.75
BZ 二丁基二硫 氨基甲酸锌	1.5	1.5	1.5
DM 2、2'-二硫 代二苯并噻唑	0.5	0.5	0.5
180°C*10min 硫化			
硬度, 邵 A	68	50	44
100%定伸强度, MPa	2.1	1.0	0.5
300%定伸强度, MPa	5.2	2.3	1.2
拉伸强度, MPa	9.0	7.5	6.1
扯断伸长率, %	351	595	521
垂直燃烧等级	V0	V0	V0

[0024] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案;因此,尽管本说明书参照上述的各个实施例对本发明已进行了详细的说明,但是,本

领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换;而一切不脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。