



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113549274 B

(45) 授权公告日 2023.01.06

(21) 申请号 202110939979.9

C08L 53/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.16

C08L 91/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 5/3492 (2006.01)

申请公布号 CN 113549274 A

C08K 3/32 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.10.26

(56) 对比文件

(73) 专利权人 广东聚石化学股份有限公司

JP 2013194077 A, 2013.09.30

地址 511520 广东省清远市高新技术产业

CN 106633276 A, 2017.05.10

开发区雄兴工业城B6

CN 103748639 A, 2014.04.23

(72) 发明人 董启殿 李广富 谢思正 吕伟

CN 104629175 A, 2015.05.20

张翼翔 刘鹏辉

CN 104004271 A, 2014.08.27

CN 108456429 A, 2018.08.28

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限

审查员 刘春磊

公司 44202

专利代理师 颜希文

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种无卤阻燃软质材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无卤阻燃软质材料及其制备方法,属于高分子材料领域。本发明所述无卤阻燃材料按质量百分比计包括以下组分组成:聚丙烯15%~35%;烯炔嵌段共聚物(OBC)弹性体20%~30%;聚烯炔类弹性体(POE)10%~20%;相容剂2%~3%;无卤阻燃剂30%~40%;加工助剂1%~3%。同时公开了这种无卤阻燃软质材料的制备方法。本发明的无卤阻燃软质材料在满足UL94V0 6.0mm阻燃性能的前提下,硬度在70-90A,同时具有高流动性,耐刮擦性能和良好的力学性能。本发明的无卤阻燃软质材料综合性能优异,制备工艺简单,适用于汽车内饰、玩具包胶或注塑插头方面注塑成型制件中的应用。

1. 一种无卤阻燃软质材料,其特征在于,按质量百分比计,由以下组分组成:聚丙烯15%~35%;OBC弹性体20%~30%;POE弹性体10%~20%;相容剂2%~3%;无卤阻燃剂30%~40%;加工助剂1%~3%,其中,所述聚丙烯在190℃,2.16kg测试条件下的熔融指数为10g/10min~200g/10min;所述OBC弹性体在190℃,2.16kg测试条件下的熔融指数为10g/10min~20g/10min;所述POE弹性体在230℃,2.16kg测试条件下的熔融指数为30g/10min~60g/10min。

2. 根据权利要求1所述无卤阻燃软质材料,其特征在于,按质量百分比计,由以下组分组成:聚丙烯25%;OBC弹性体25%;POE弹性体15%;相容剂3%;无卤阻燃剂30%;加工助剂2%。

3. 根据权利要求1所述的无卤阻燃软质材料,其特征在于:所述聚丙烯为均聚聚丙烯、共聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的无卤阻燃软质材料,其特征在于:所述OBC弹性体为基于乙烯、辛烯共聚的烯烃嵌段共聚物的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的无卤阻燃软质材料,其特征在于:所述POE弹性体为乙烯与丙烯的共聚物、乙烯与己烯的共聚物、乙烯与辛烯共聚物中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的无卤阻燃软质材料,其特征在于:所述相容剂为马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯、马来酸酐接枝乙烯-乙酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝POE中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的无卤阻燃软质材料,其特征在于:所述无卤阻燃剂为二乙基次磷酸铝、次磷酸铝、硼酸锌、氰尿酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、三聚氰胺聚磷酸盐、焦磷酸哌嗪中的至少两种。

8. 根据权利要求1所述的无卤阻燃软质材料,其特征在于:所述加工助剂为润滑剂、抗氧化剂、光稳定剂中的至少一种。

9. 一种无卤阻燃软质材料的制备方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:(1)按照权利要求1~8任一项所述的组成称取组分;(2)将步骤(1)中各组分充分混合,得到混合料;(3)将混合料通过双螺杆挤出机进行挤出造粒,得到无卤阻燃软质材料。

10. 如权利要求1-8中任一项所述的无卤阻燃软质材料在汽车内饰、玩具包胶或注塑插头方面注塑成型制件中的应用。

一种无卤阻燃软质材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种无卤阻燃软质材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 注塑成型用的低硬度材料市场上,如产品需要满足无卤阻燃的要求,一般会选用无卤阻燃的热塑性弹性体(TPE)材料。无卤阻燃TPE材料具备低硬度的柔软特性,主要由氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)、白油、聚丙烯、无卤阻燃剂和助剂组成。现有技术中,用于调整柔软度的白油会导致产品的耐磨性低,产品表面极易出现刮纹,从而造成产品的表现不良。同时白油的易燃性质,导致TPE材料需要添加大量的无卤阻燃剂才能达到一定的阻燃效果,反而降低了产品的流动性,容易出现注塑不满、发白、水纹等现象。因此,提供一种兼具良好的流动性、阻燃性、耐刮擦性能和力学性能 of 无卤阻燃材料及其制备方法成为注塑成型材料中急需解决的问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足之处而提供一种无卤阻燃软质材料及其制备方法。

[0004] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:一种无卤阻燃软质材料,其特征在于,按质量百分比计,包括以下组分组成:聚丙烯15%~35%;OBC弹性体20%~30%;POE弹性体10%~20%;相容剂2%~3%;无卤阻燃剂30%~40%;加工助剂1%~3%。

[0005] 本技术方案采用聚丙烯、OBC弹性体和POE弹性体的组合代替传统TPE材料中聚丙烯、SEBS和白油的组合得到了兼具良好的流动性、阻燃性、耐刮擦性能和力学性能 of 无卤阻燃材料。OBC弹性体和POE弹性体的加入显著提升了材料的流动性,降低了材料的硬度。同时由于本技术方案加入OBC弹性体和POE弹性体比例得当且并不包含易燃的白油组分,所以本方案相对于无卤阻燃TPE材料,添加较少的阻燃剂便可达到显著的阻燃效果。较低的阻燃剂的添加量以及OBC弹性体及POE弹性体的加入替代了白油和SEBS,使得材料具有低硬度、高流动性和良好阻燃性能的同时,材料的耐刮擦性能良好,克服了现有材料表现不良的问题。力学性能方面,表现出良好的拉伸性能和老化性能,在拉伸强度老化保留率和断裂伸长保留率方面较TPE材料也具有明显的提升。综上本技术方案将所述的特定重量百分比的聚丙烯、OBC弹性体、POE弹性体有机组合形成的无卤阻燃材料具有优异的综合性能。

[0006] 优选的,一种无卤阻燃软质材料,按质量百分比计,由以下组分组成:聚丙烯25%;OBC弹性体25%;POE弹性体15%;相容剂3%;无卤阻燃剂30%;加工助剂2%。

[0007] 上述优选的无卤阻燃软质材料,通过聚丙烯:OBC弹性体:POE弹性体:无卤阻燃剂为25%:25%:15%:30%的特定比例获得了综合上最优的材料性能,具备高流动性、低硬度、满足UL94 V0 6.0mm阻燃效果、耐刮擦且具备优异的力学性能。

[0008] 优选的,这种无卤阻燃软质材料中,聚丙烯为均聚聚丙烯、共聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯中的至少一种。进一步优选的,聚丙烯在190℃,2.16kg测试条件下的熔融指数为

10g/10min~200g/10min。

[0009] 优选的,这种无卤阻燃软质材料中,OBC弹性体为基于乙烯、辛烯共聚的烯烃嵌段共聚物的至少一种。进一步优选的,OBC弹性体在190℃,2.16kg测试条件下的熔融指数为10g/10min~20g/10min。

[0010] 优选的,这种无卤阻燃软质材料中,POE弹性体为乙烯与丙烯的共聚物、乙烯与己烯的共聚物、乙烯与辛烯共聚物中的至少一种。进一步优选的,POE弹性体在230℃,2.16kg测试条件下的熔融指数为30g/10min~60g/10min。

[0011] 在本发明中,选用高流动性的聚丙烯、OBC弹性体、POE弹性体可以使无卤阻燃软质材料具有良好的流动性。

[0012] 优选的,所述相容剂为马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯、马来酸酐接枝乙烯-乙酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝POE中的至少一种。进一步优选的,相容剂可选用马来酸酐接枝聚丙烯,其接枝率为0.5%~1.5%。

[0013] 在本发明中,选用相容剂可以更好的让各组分混合,提高产品的力学性能,并一定程度提高产品的耐刮性能。

[0014] 优选的,所述无卤阻燃剂为二乙基次磷酸铝、次磷酸铝、硼酸锌、氰尿酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、三聚氰胺聚磷酸盐、焦磷酸哌嗪的至少两种。

[0015] 优选的,所述加工助剂为润滑剂、抗氧化剂、光稳定剂中的至少一种。

[0016] 优选的,这种无卤阻燃软质材料的加工助剂中,润滑剂为硅酮母粒、脂肪酸酰胺、芥酸酰胺、乙撑双硬脂酸酰胺、季戊四醇硬脂酸酯、聚乙烯蜡、石蜡中的至少一种。

[0017] 优选的,这种无卤阻燃软质材料的加工助剂中,抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂、亚磷酸酯类抗氧化剂中的至少一种;进一步优选的,抗氧化剂中,受阻酚类抗氧化剂为抗氧化剂245、264、300、702、703、1010、1024、1076、1098、1135、2246、3114、B215、B225、B900、B911、DLTDP、DSTDP中的至少一种;亚磷酸酯类抗氧化剂为抗氧化剂168、626、627、P-EPQ中的至少一种;进一步优选的,抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂混合组成的复配物,如可选自抗氧化剂B215。

[0018] 在本发明中,选用抗氧化剂可以提高产品拉伸强度老化保留率和断裂伸长率老化保留率,从而提升产品的老化性能。

[0019] 优选的,这种无卤阻燃软质材料的加工助剂中,光稳定剂为2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、聚丁二酸(4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇)酯的至少一种。进一步优选的,光稳定剂可选用2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑(UV5411)。

[0020] 本发明还提供了上述任一无卤阻燃软质材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:(1)按照上述任一项无卤阻燃软质材料的组成称取组分;(2)将步骤(1)中各组分充分混合,得到混合料;(3)将混合料通过双螺杆挤出机进行挤出造粒,得到无卤阻燃软质材料。

[0021] 优选的,制备方法的步骤(3)中,双螺杆挤出机的长径比为56:1,双螺杆挤出机各温区设定温度为150℃~200℃,主机转速400r/min。

[0022] 在本发明中,所述的任一项无卤阻燃软质材料适用于汽车内饰、玩具包胶或注塑插头方面注塑成型制品中的应用。

[0023] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种无卤阻燃软质材料及其制备方法,本

发明的无卤阻燃软质材料具有以下优点：(1) 本发明较传统TPE材料具有高流动性和低硬度的特性。克服了包含白油的TPE材料需要添加大量的无卤阻燃剂才能达到一定的阻燃效果，反而降低了产品的流动性，出现注塑不满、发白、水纹等现象的问题。(2) 本发明克服了TPE材料中白油所致产品耐磨性低的表现不良问题，具备耐刮擦性能。(3) 本发明添加相对较少阻燃剂量便可满足UL94 V0阻燃性能。(4) 本发明的无卤阻燃软质材料相对于TPE材料拉伸强度、断裂伸长率及二者的老化保留率均显著提高，表现出良好的力学性能。(5) 本发明的材料综合性能优异，制备工艺简单，适用于汽车内饰、玩具包胶和注塑插头方面注塑成型制件中的应用。

具体实施方式

[0024] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例和对比例对本发明作进一步说明。

[0025] 本发明实施例和对比例中采用的原材料信息如表1所示。

[0026] 表1 实施例1-4和对比例1-6的原材料信息

原材料种类	原材料名称	原材料牌号	原材料厂家
聚丙烯	PP	BX-3920	韩国SK
氯化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物	SEBS	6153	台橡
白油	石蜡基白油	150N	中国台塑
烯烃嵌段共聚物弹性体	OBC弹性体	9807	陶氏
聚烯烃类弹性体	POE弹性体	6502	埃克森美孚
相容剂	马来酸酐接枝聚丙烯	KT-1	科通
复合阻燃剂	氰尿酸三聚氰胺	MCA-15	普塞味
	次磷酸铝	400A	普塞味
加工助剂	硅酮母粒	TP-500	百亚
	抗氧剂	B215	三丰
	光稳定剂	UV5411	氰特

[0028] 实施例1-4分别为本发明无卤阻燃软质材料的一种实施例。实施例1-4的无卤阻燃软质材料按质量百分比计，均是由以下组分组成：聚丙烯15%~35%；OBC弹性体20%~30%；POE

弹性体10%~20%；相容剂2%~3%；无卤阻燃剂30%~40%；加工助剂1%~3%。对比例1-3分别为传统TPE材料的一种对比例。对比例1-3按质量百分比计，均是由以下组分组成：聚丙烯20%~25%；SEBS 10%~15%；白油15%~25%；相容剂2%~3%；无卤阻燃剂30%~50%；加工助剂1%~3%。对比例4-6为本方案单一添加质量百分比65%的聚丙烯、OBC弹性体、POE弹性体的单一对照对比例。详细的实施例1-4和对比例1-6的各组分质量百分比关系如表2所示。

[0029] 表2实施例1-4和对比例1-6的原料组成

[0030]

原料名称	原料成分	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
PP	BX-3920	25	15	35	25	25	25	20	65	--	--
OBC弹性体	9807	25	30	20	20	--	--	--	--	65	--
POE弹性体	6502	15	20	10	10	--	--	--	--	--	65
SEBS	6153	--	--	--	--	15	10	10	--	--	--
石蜡基白油	150N	--	--	--	--	25	20	15	--	--	--
马来酸酐接枝聚丙烯	KT-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
氰尿酸三聚氰胺	MCA-15A	20	20	20	25	20	25	30	20	20	20
次磷酸铝	400A	10	10	10	15	10	15	20	10	10	10
硅酮母粒	TP-500	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧剂	B215	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光稳定剂	UV5411	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0031] 实施例1-4及对比例4-6中，PP为韩国SK的BX-3920，熔融指数在100g/10min左右，硬度约为70D。OBC弹性体为陶氏的9807，熔融指数在15g/10min左右，硬度约为55A。OBC弹性体为埃克森美孚的6502，熔融指数在48g/10min左右，硬度约为71A。相容剂选用科通的KT-1。无卤阻燃剂为氰尿酸三聚氰胺和次磷酸铝的配合使用。润滑剂为硅酮母粒TP-500。抗氧剂为B215。光稳定剂为UV5411。

[0032] 表2中的实施例1-4和对比例4-6的制备方法如下：(1)按照上述实施例1-4和对比例4-6任一项所述的组成称取组分；(2)将步骤(1)中各组分充分混合，得到混合料；(3)将混合料通过双螺杆挤出机进行挤出造粒，得到无卤阻燃软质材料。制备方法的步骤(3)中双螺杆挤出机的长径比是56:1。双螺杆挤出机的各温区设定温度为：150℃，200℃，200℃，200℃，200℃，200℃，195℃，195℃，195℃，195℃，190℃，190℃，190℃，190℃，190℃。主机转速400r/min。

[0033] 表2中的对比例1-3的制备方法如下：(1)按上述对应的组成称取组分；(2)将SEBS与白油进行高速搅拌混合，得到充油后的SEBS；(3)将充油后的SEBS与其它成分进行高速搅拌混合，得到混合料；(4)将混合料倒入双螺杆挤出机中进行挤出造粒。制备方法的步骤(3)中双螺杆挤出机的长径比是56:1。双螺杆挤出机的各温区设定温度为：150℃，200℃，200℃，200℃，200℃，200℃，195℃，195℃，195℃，195℃，190℃，190℃，190℃，190℃，190℃。主机转速400r/min。

[0034] 申请人对实施例1-4和对比例1-6的无卤阻燃软质材料进行了综合的材料性能测试。根据ASTM标准的测试方法对材料的密度、硬度、熔融指数、拉伸强度、断裂伸长率、拉伸强度老化保留率和断裂伸长率老化保留率进行了测试。其中熔融指数测试为200℃，5kg测试条件进行测试。老化性能按照113℃，168h测试条件进行测试。阻燃性能验证是否通过UL94 V0 6.0mm或UL94 V0 3.0mm的标准评估。耐刮擦性能通过人手刮擦，目测的方法进行评判。实施例1-4和对比例1-6的材料综合性能测试结果如表3。

[0035] 表3实施例1-4和对比例1-6的性能测试结果

[0036]

测试项目	单位	测试标准	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
密度	g/cm ³	ASTM D792	1.05	1.05	1.05	1.12	1.06	1.13	1.22	1.06	1.05	1.05
硬度	Shore A	ASTM D2240	80	70	90	85	82	87	91	65D	70	79
熔融指数	g/10 min	ASTM D1238	46	35	58	33	27	20	14	108	26	44
拉伸强度	MPa	ASTM D412	8.3	7.2	9.2	8	7.1	6.4	5.2	24	6.8	6.2
断裂伸长率	%	ASTM D412	452	511	398	412	231	182	158	20	648	623
阻燃性能	---	UL94 V0 6.0mm	PASS	PASS	PASS	PASS	NG	NG	PASS	PASS	PASS	NG
		UL94 V0 3.0mm	NG	NG	NG	PASS	NG	NG	NG	NG	NG	NG
拉伸强度老化保留率	%	ASTM D412	94	89	96	92	90	86	81	96	91	54
断裂伸长率老化保留率	%	ASTM D412	88	82	93	86	82	73	65	95	88	63
耐刮擦性能	---	---	无刮白	无刮白	无刮白	无刮白	刮白	刮白	刮白严重	无刮白	无刮白	刮白

[0037] 表3中实施例1-4与对比例1-3相比,实施例1-4的熔融指数均在33g/10min以上,均值为43 g/10min,而对比例1-3的传统TPE材料的最大值仅为27g/10min,均值为20 g/10min。实施例1-4的材料硬度最低可达70 A。因此OBC弹性体和POE弹性体的加入显著提升了材料的流动性,降低了材料的硬度。在阻燃性方面,实施例1-3均达到了UL94 V0 6.0mm的阻燃效果,而加入相同的30%重量百分比阻燃剂的对比例1却未到达该阻燃效果。如实施例4和对比例2继续增大阻燃剂重量百分比至40%,实施例4可达到UL94 V0 3.0mm的阻燃效果,而对应的对比例2 依然未达到UL94 V0 6.0mm的阻燃效果。进一步,对比例3继续增大阻燃剂比例至50%才达到UL94 V0 3.0mm的阻燃效果。由于本技术方案加入OBC弹性体和POE弹性体比例得当且并不包含易燃的白油组分,所以本方案相对于无卤阻燃TPE材料添加较少的阻燃剂便可达到显著的阻燃效果。实施例1-4均未出现对比例1-3的刮白现象,较低的阻燃剂的添加量以及OBC弹性体及POE弹性体的加入替代了白油和SEBS,使得材料具有低硬度、高流动性和良好阻燃性能的同时,材料的耐刮擦性能良好,克服了现有材料表现不良的问题。力学性能方面,本方案包含聚丙烯、OBC弹性体及POE弹性体的特定组合的无卤阻燃材料,还表现出良好的拉伸性能和老化性能。如实施例1-4的断裂伸长率均在398%以上,显著优于对比例1-3的TPE材料。在拉伸强度老化保留率和断裂伸长保留率方面较TPE材料也具有明显的提升。

[0038] 进一步,实施例1-4与对比例4-6相比可以发现,单一添加聚丙烯、OBC弹性体、POE弹性体的无卤阻燃材料,均无法全面满足本发明中的无卤阻燃软质材料的高流动性、低硬度、高阻燃性能、耐刮擦性能、良好力学性能的要求。对比例4熔融指数达108 g/10min,硬度为65D,老化保有率均在95%以上,而断裂伸长率仅为20%,所以聚丙烯组分有利于提升材料流动性和老化性能且降低硬度,但不利于断裂拉伸的性能。对比例5断裂伸长率高达648%,但熔融指数仅26 g/10min,可见OBC弹性体组分有利于断裂拉伸性能但不利于流动性提高。对比例6断裂伸长率高达623%,但并未达到UL94 V0 6.0mm的阻燃效果,且老化保留率均低于63%并出现了刮白的现象,可见POE弹性体组分有利于断裂伸长率性能的提升但不利于阻燃、老化和耐刮性能。本技术方案将所述的特定重量百分比的聚丙烯、OBC弹性体、POE弹性体有机组合形成的无卤阻燃材料才具有优异的综合性能。

[0039] 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,本领域的普通技术人员应当理解,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。