

# 塑料、橡胶用阻燃剂

国内外最新动向及生产、应用、配方专辑

(第二集)

化学工业部化学助剂科技情报中心站

## 编 者 的 话

本资料是我站去年出版的第一集的续集。它能使读者了解1987年之后国内外阻燃剂市场的现状与发展趋势，了解国内外阻燃剂新产品研制的最新信息。此外，本资料还专门收集了苏联化学工业部技术经济科学研究所编写的情报报告“聚氯乙烯阻燃和抑烟技术的理论和实践”。该报告把各国文献有关PVC阻燃抑烟技术的理论作了介绍，就降低PVC制品燃烧性的途径进行了阐述。本资料在第八部分中还收集了190余篇各国有关阻燃剂的制备，应用及性能的专利文摘。笔者希望本资料能给阻燃剂科研，生产及加工厂家在选题，配方，设计及应用等方面提供参考，并诚挚地希望广大读者提出宝贵意见。

编写 徐淑英  
校对 陈瑞南

# 目 录

一、国外阻燃剂市场的现状与趋势	1
(一) 西欧阻燃剂市场的现状和预测	1
(二) 1987年美国塑料阻燃剂的现状与趋势	7
(三) 日本阻燃剂市场的现状与趋势	16
二、国外阻燃剂新产品	19
(一) 美国阻燃剂新产品简介	19
(二) 欧洲阻燃剂新产品	22
(三) 国外几种常用含卤素阻燃剂的制法、性能和用途	24
三、我国阻燃剂的现状及展望	30
四、中国发明专利四则	37
五、我国阻燃剂科研生产新产品	39
六、美国的阻燃标准简介	45
七、苏联化学工业部技术经济科学研究所情报综论	
聚氯乙烯阻燃及抑烟技术的理论和实践	49
八、1987年一至今收集到的各国有关阻燃剂的制备、应用及性能的专利文摘(190余篇)	80
(一) 阻燃剂的制备	80
1、溴系阻燃剂的制备	80
2、磷系阻燃剂的制备	87
3、硅烷类阻燃剂的制备	97
4、三嗪类阻燃剂的制备	97
5、其它阻燃剂的制备	99
(二) 阻燃剂的应用	102
1、溴系阻燃剂的应用	102
2、磷系阻燃剂的应用	121
3、含卤阻燃剂的应用	132
4、氢氧化铝阻燃剂的应用	133
5、铋系阻燃剂的应用	138
6、氧化镁系阻燃剂的应用	144
7、其它无机阻燃剂的应用	147
8、其它阻燃剂的应用	148

# 一、国外阻燃剂市场的现状与趋势

## (一) 西欧阻燃剂市场的现状和预测

### a. 市场现状

西欧阻燃剂市场在塑料领域中处于占优势的地位。阻燃聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯以及聚氨酯等可用于建筑、交通运输、电线电缆和包装等工业。

在1988年以前，西欧阻燃剂市场由于新的防火法规制订较少，使得阻燃塑料的消耗甚少，因此该市场一直处于停滞不前的状态。1985年西欧阻燃剂的消费量 9~10万吨，到1992年将增加到10~11万吨。在今后的五年内将以 2%~4% 的年增长率增加。

阻燃剂在硬质及软质聚氨酯泡沫方面的用途是使消耗量大大增加的一个原因，阻燃剂消耗量的提高要逐渐取决于，而且必须取决于建筑市场供应厂家所制定的建筑标准。

阻燃 ABS、环氧化物、聚烯烃和工程塑料的进一步发展主要取决于本身的合格标准，因为这些树脂在电子设备及家用电器中的用途十分广泛。然而，增长的速度是因不同聚合物种类而异的。据预测，环氧化物和聚烯烃市场如果在电气方面没有什么新的技术突破的话，那就不会期待有什么显著的进展。

政府所制定的安全规定是阻燃剂领域取得进展的主要推动力量。从积极的方面来看，这些规定对阻燃剂的需求会产生一定的影响；但从消极的方面来看，燃烧材料新技术的开发标准和规定则变得更加严格了。

尽管从环境保护的角度出发，人们对有机溴类阻燃剂有种种耽心，并有取代某些溴类化合物的趋势，但是西欧的塑料生产厂家仍然依靠限制使用向前迈了一大步。

### b. 多溴二苯醚在西德已停用

西德塑料公司已主动停止使用多溴二苯醚阻燃剂，据说这种阻燃剂在一定条件下能产生二噁啉类和呋喃类有害物质。几种溴系阻燃剂

如四溴双酚 A、四溴苯二甲酸和四溴苯二甲酸酐是反应性阻燃剂，但是这类阻燃剂通常以添加剂的形式加在最终产品中。

据说大多数有机溴化物有优异的阻燃性能，塑料工业是这类产品的最大市场，但是这类阻燃剂的价格较高，因此用量受到限制，有时加入氧化铈一类的增效剂，但不必降低溴化化合物的含量。

引起争论的多溴二苯醚类阻燃剂几乎可用于各种塑料产品。十溴二苯醚主要用于高冲击强度聚苯乙烯和聚对苯二甲酸丁二酯；八溴二苯醚主要用于 ABS 树脂。

四溴双酚 A 的用量大于任何一种有机溴阻燃剂，在层压材料和某些工程塑料特别是聚碳酸酯类工程塑料中的用量更大。另外，专用树脂制造厂家也使用这种阻燃剂。道化学公司在生产改性环氧树脂时使用这种阻燃剂。这种阻燃剂还是生产二溴丙二烷类化合物的中间体，二溴丙二烷类化合物是生产聚丙烯管子用的最重要的阻燃剂。

四溴邻苯二甲酸是生产阻燃重聚酯纤维用的反应性化合物。据说在西欧各家生产这类纤维的公司中赫司特公司掌握了最先进的生产技术。西德公司使用某些专用化合物生产这类纤维。

在塑料加工过程中遇到的一个问题是，有些加工工艺要求高温，但是几种溴化合物在高温下不稳定，不过溴代乙烷可用于生产阻燃型聚丙烯腈纤维，聚丙烯腈纤维在 200~300℃ 以下熔融拉丝。

比利时索尔维公司使用自产的 3-氯-1,2-环氧丙烷和从其它公司购买的溴，生产溴化多元醇，产品以 Ixol 的商品名称销售于市。在生产建筑材料聚氨酯泡沫塑料的过程中用作反应性阻燃剂。近来有人以保护环境为理由提出取代某些有机溴化合物，但是到目前为止还没有研制出相应的代用品。

### c. 无机阻燃剂、抑烟剂继续增长

无卤阻燃剂的兴旺主要取决于下面几个因素，即成本、法规以及开发聚合物中使用的化合物不会对聚合物的物理性能产生副作用的新产品。到 1990 年，无卤阻燃剂有可能达到 46%。从现在起到 1990 年，无卤阻燃化合物可望以 3%/年的速度上涨。

氢氧化铝阻燃剂在燃烧期间能作为消烟剂，而不是作为有毒产品或腐蚀产品的促进剂。氢氧化铝的这种能力加速了它本身的发展。

氢氧化镁在电缆、板材和绝缘化合物等市场中很景气。这种化合物在制自热塑性塑料的电气制件和电子元件中可以作为填充剂。它的另一个作用是在卤化聚合物中作为消烟剂使用。

氧化铈和硼化合物在阻燃剂体系中主要起协同剂的作用。目前广泛使用的是由卤化阻燃剂和添加有颜料的协同剂组成的混合物。1985年，西欧氧化铈的消耗量在 10,000~12,000 吨之间，硼阻燃产品的消耗量在 2,000~3,000 吨之间。

三水合铝在硬质聚氨酯泡沫中可以作为阻燃添加剂。当火灾发生时，三水合铝要承受 250℃ 以上的高温，这时就会产生热分解，生成氧化铝和水，能量的消耗冷却了燃烧的产品，因此就使得火势减慢。以卤素和磷为基础的传统阻燃剂，当与火接触时就会产生毒性，而三水合铝则没有毒性，没有腐蚀性，因此它适用于所有加工温度低于 200℃ 的塑料。一旦火灾发生所形成的毒气和腐蚀气体以及烟的密度就会大大减少。由于三水合铝具有烟密度低和减少毒性的重要性能，因此被越来越多地用于阻燃填充剂。

#### d. 氟系、磷系阻燃剂仍保有自己的市场

有机氟类阻燃剂的作用机理与有机溴类阻燃剂相似，但是不如有机溴类阻燃剂那样高效。这类阻燃剂通常与氧化铈一类的增效剂一起使用。生产氟系阻燃剂的一家主要公司是西方石油化学公司，该公司生产六氟降冰片烯二酸和十二氟五环癸烷 (dechlorane)。

六氟降冰片烯二酸是一种反应性阻燃剂，用作阻燃型不饱和聚酯树脂尤其是透明级不饱和聚酯树脂的共聚单体。西方石油化学公司研制成功一种溴化物，可用作六氟降冰片烯二酸的助促进剂。

十二氟五环癸烷是一种化学性能稳定的细粉末，几乎可在所有的热塑性塑料中用作填充剂。西方石油化学公司现在集中力量研制专用型聚酰胺树脂和三元乙丙橡胶。大约 15% 的聚酰胺树脂使用十二氟五环癸烷，30~40% 的聚烯烃使用这种化合物，聚苯乙烯也可使用这种

产品，但是需要加入的量高达50%从生产成本考虑限制了它的使用。

在容易生成碳的工艺过程中通常使用磷化合物。西欧使用的有机磷阻燃剂大都是氯化和非氯化有机磷酸酯和几种磷酸酯。用作阻燃剂的最重要的一类磷酸酯是三芳基磷酸酯。

三芳基磷酸酯既有阻燃作用又有增塑作用，可用于增塑聚氯乙烯。这类阻燃剂也用于某些弹性体如氯丁二烯橡胶、环氧树脂和工程塑料。西欧最大的三芳基磷酸酯生产公司是瑞士汽巴-嘉基公司，拜耳公司也生产几种产品如磷酸甲苯·联苯酯。曾试验在阻燃型软聚氨酯泡沫材料中使用这类阻燃剂，但是试验结果并不令人满意。

ICI公司和拜耳公司生产的氯化磷酸酯自产自用，主要用于阻燃型聚氨酯化合物。另一种在化学结构上与之有关的阻燃剂是从三甲基亚磷酸酯制得的甲基磷酸二甲酯。

西欧严重缺少立法，限制了阻燃型纺织品市场的扩大。巴斯夫公司几年前生产一种阻燃型棉布，但是现在已经停止出售。目前占领市场的两种阻燃剂产品一种是汽巴-嘉基公司的Pyrovatex和阿尔布赖特-威尔逊公司的Proban。这两种化合物都是含磷和含氮的有机磷衍生物，但是在化学结构上完全不同。

阻燃型纤维对于保证饭店、电影院和剧院的安全起着重要作用，但是生产成本高是一个限制因素，几乎没有用户愿意为提高安全性而花更多的钱。

赫司特公司研制成功一种商品名称为Trevira CS的阻燃型聚酯纤维。这种阻燃型纤维不是用阻燃整理剂处理，而是加入一种有机磷化合物。如果不用强酸、强碱或在高温下解聚这种聚酯纤维中的基本化合物，加入的有机磷化合物就不会从纤维中脱除。

使用含磷和含氮的多元醇可能将日益普遍。赫司特公司的Exolit就是一种可用作反应性阻燃剂的多元醇，通常用于软质聚氨酯泡沫材料中。

对于许多公司来说，研制对最终产品毒性小从而对环境危害轻的高性能阻燃剂的机会是存在的。无机阻燃剂安全性好，但是效力低，因此需增加用量，有时还影响最终产品的物理性能。不含卤素的阻燃

剂的前景取决于许多因素，如生产成本、国家标准和国标标准、立法规定以及是否对被保护的材料的机械性能有不良影响。据赫司特公司说，到1990年，大约有46%的阻燃剂可能是不含卤素的产品。在1983~1990年间，这类化合物的年增长率3%，其中多磷铵化合物的增长率可能高达13.1%。

为了减轻阻燃剂的有害作用，阻燃剂行业的各家大公司大都在集中力量研制高性能无机阻燃剂，同时这些公司也在研制危害小和不影响最终产品物理性能的有机阻燃剂。虽然这方面的技术发明对于日益萧条的阻燃剂市场将起推动作用，但是最大的推动力可能还是来自更加严格的安全防火立法。

最近开发的新产品主要是在高性能热固性配方中作为阻燃剂使用。这些产品主要分为三大类：胶态五氧化二锑、聚合型溴化添加剂、混合型/涂敷型三水合铝。要想获得性能良好的产品，其方法之一是通过能够生成抑制燃烧的特殊气体添加剂来获得。

目前广泛采用的化学反应是一种锑化合物特别是氧化锑与一种在低温（从150°C）下会产生分解的氯或溴化合物发生反应，使之释放出挥发性酸性气体（氯化氢或溴化氢）。这种与氧化锑的反应会生成别的挥发性化合物，如氯化锑、溴化锑、氢氧化锑或氧溴化锑。

西欧阻燃化学品在各种树脂中的消耗及其预测（千吨）

	1985	1992
聚苯乙烯	4.0 ~ 4.5	4.0 ~ 4.5
A B S	1.0 ~ 1.5	1.2 ~ 1.8
聚酯	7.5 ~ 8.0	8.5 ~ 9.0
环氧化物	3.5 ~ 4.0	4.0 ~ 4.5
聚烯烃	10.0 ~ 12.0	11.0 ~ 13.0
P V C	25.0 ~ 27.0	27.0 ~ 29.0
聚氨酯	12.0 ~ 13.5	13.5 ~ 15.0
工程塑料	1.5 ~ 1.8	1.7 ~ 2.0
纸和纺织品	9.0 ~ 10.0	10.0 ~ 11.0
橡胶和弹性体	5.0 ~ 6.0	6.0 ~ 7.0



其 它	11.5~ 11.7	12.6~12.7
总 计	90.0~100.0	100.0~110.0

资料来源：国际斯坦福研究所

### e. 西欧目前阻燃剂更注重消烟的效果

目前阻燃剂以及含有阻燃剂体系的新产品的研究趋势仍然是朝着无尘、易于分散、自由流动的方向发展的。为了符合环境要求，改善工业卫生，人们在塑料加工中越来越多地使用应用方便的配合料和母料。

不要期望在不远的将来会对易燃材料和最终制品的阻燃法规会有什么根本的变化。新的、更加严格的环境保护措施及法规很有可能将导致人们更加关注火灾的第二现象，即烟的散射、毒性，以及火灾后气体的腐蚀性。目前，塑料正在经历严格的检查。

在欧洲经济共同体的许多国家，特别是法国和英国，人们的注意力逐渐转到了解决建筑材料的消烟问题。在联邦德国，地板复盖材料的烟散射决不能超过有关试验标准。目前人们也正在统观考虑扩大建筑材料的消烟实验。

研究如何消烟在航空中的意义更加重要。目前在联邦德国标准中，对大型客机的烟密度实验有具体的规定。相信在不远的将来，欧洲也会制定有关的标准。此外，美国联邦航空管理局（FAA）在给民用飞机发放许可证时，也在考虑烟散射问题。

上面提及的阻燃剂中某些分解产品的毒性问题有可能使联邦德国制定有关法律，欧洲经济共同体也将讨论这个问题。

目前还应深入讨论电子技术产品燃烧后所释放出的烟的腐蚀性问题。当前国内国外都在寻求各种各样的实验方法。研究的目的在于仅批准那些极少产生腐蚀性气体的材料和制件的生产付之实施。

## (二) 1987年美国塑料阻燃剂现状与趋势

### a. 总的情况

美国是世界上使用阻燃剂最早，也是生产和消费阻燃剂最多的国家。到1978年止，美国已有专门生产阻燃剂的工厂40多个，品种和产量逐年上升。1970年为54种，到1976年已增加到100种以上。经过更新换代，目前作为商品出售的仍有94种。添加型阻燃剂用量占90%以上。美国阻燃剂主要用于聚氨酯、聚苯乙烯、聚烯烃、不饱和聚酯、环氧树脂等热塑性和热固性树脂。1986年美国塑料用阻燃剂的消耗量见下页表：

从1984年到1986年，美国阻燃剂销售量以2.5%的增长率上升，略低于同期国民经济生产总值的增长速度。

据预测，在今后几年内，阻燃剂市场将急剧增长，年增长率将达到4%。阻燃剂用量最大的是 $Al(OH)_3$ ，预测年增长率将达到5%。1986年， $Al(OH)_3$ 在阻燃剂总销售量中占49%，到1991年，预计将达到51.2%。1986年，美国阻燃剂总销售量为20.8~21.8万吨，到1991年将增加到26.5万吨。销售额将由1984年的3.36亿美元增加到1991年的3.91亿美元。

分析家提醒人们注意今后几年内在阻燃抑烟方面的立法活动，以法律形式建立的各种规范和标准将有助于阻燃剂市场的发展。

美国研制新型阻燃剂(FR)的重点，是力图燃烧时烟雾发生量低、毒性低、并赋予制品较好机械性能的FR。据报导，聚合物中复合有溴化高聚物时，可改进复合材料强度。在非卤素FR方面，采用表面处理技术，精细化的含结晶水无机物。

加工厂和用户对FR最关心的，莫过于FR在燃烧时的发烟量和逸出的有毒物质；并乐于采用发烟量低、毒性低的产品。因此，非卤素型FR已越来越多的用于制造阻燃性材料；在大多数加工厂中，非卤素FR为先选用的材料。为了达到燃烧时发烟量低、毒性低的目的，美国莫拜化学制品公司，在制造ABS-PC复合塑料时，配方中已不采用 $Sb_2O_3$ ，

1980年美国塑料用阻燃剂的消耗量

阻燃剂	ABS	EP	PA	UP	PE	PP	PPO	PS	PUR	PVC	其它	总计
添加剂	-	2.7	-	18.0	13.6	4.5	-	-	0.5	6.8	45.3	91.4
氧化铝	1.4	1.4	0.7	1.4	0.9	1.4	-	2.3	-	3.6	3.2	16.3
磷酸盐	-	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	-	-	-	1.8	0.9	4.9
溴化物	4.5	-	1.4	-	0.9	0.5	-	6.3	-	-	2.7	16.3
氯化物	-	-	1.4	-	3.6	2.3	-	-	-	4.5	1.8	13.6
磷酸酯	-	-	-	-	-	-	6.3	-	0.5	7.2	2.7	16.7
无卤	-	-	-	0.5	-	-	-	-	9.1	-	0.9	10.5
反应型	-	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.3
环氧树脂	-	-	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	4.5
聚氨酯	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2	-	-	3.2
其它	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.3	2.3
总计	5.9	15.9	4.0	24.6	19.5	9.2	6.3	8.6	13.3	23.9	59.8	191.0

1. 丙烯酸树脂, 醇酸树脂, 纤维素酯, 酚醛树脂弹性体, 聚碳酸酯和热塑性聚酯。

并减少含卤型FR添加量。

目前，美国纽约州正准备对塑料建筑材料的毒性作出专门规定。建筑材料包括管、地板覆盖材、嵌板、板壁材和塑料地毯。现在该州要求州内塑料建筑材料生产厂家，必须将产品先交匹兹堡大学初步检测，测试内容包括发烟量和毒性成份等系列数据；并向州有关部门呈交。

## b. 美国阻燃剂的开发，历来与 西欧各国的开发动向有关

因为西德化学工业界，当前正使用溴化二苯基戊、辛和癸酯在悬浮液中自行络合，制造低卤素含量的FR；从而使FR制造业朝向含卤素低和不含卤素的方向迈进了一步，并促进了FR制造业的发展。燃烧时，这类溴化芳酯可能产生二噁啉和苯并呋喃类物质。因而，西德有关生产公司若欲大量推广这类FR，必需等待研究人员在两年之后，彻底完成对这类阻燃剂在明火燃烧条件下的产物鉴定。所以西德在FR方面的动向，美国亦有同步反应。麻州某通用塑料集团于1986年末宣布对同种 Valox型含聚溴化二苯基酯的 PBT树脂停止生产。原因是该集团为向全球供应合乎规范的优质产品，保持商业信誉，适应潮流趋向。然而，据美国溴化物型FR供应者透露，到目前为止，一般来说含卤型FR不太受欢迎。用户们正观望等待阻燃化学联合会（FRCA）溴化物阻燃剂小组研究处理。研究目标旨在分析含有溴化阻燃剂的复合材料，在明火燃烧条件下的各种表现。美国的这一行动，使西德工业界，修正了仅仅单纯对溴化阻燃剂进行燃烧产物分析，而采用对复合材料燃烧分析的方法。

关键是禁用溴化阻燃剂与寻求代用品，受经济法则支配。选用代用品有多种方案可供参用，但价格均比溴化FR高。

为得到复合材料燃烧时发生危害的综合性的正确评价，诸如鉴定各种因素对材料的可燃性、燃烧蔓延速度、热分解情况、烟雾和有毒气体逸出量的影响等；FRCA、SPZ 和类似有关工业团体，均设有公众接待室，广泛征求反应。麻州美国防火研究中心正着手对材料易燃性鉴定的通用验收方法，进行专题性研究。该专题成果将对易燃鉴定分

类法和材料阻燃性能参数作实质性改进。有关此专题人员指出,评价材料的易燃性时,需考虑材料的易燃、难燃程度、使用条件、以及火焰增长属性等的鉴定方法。

### c. 美国减少燃烧发烟量的途径

无机水合物可作为含卤素型FR的代用品,在燃烧时逸出结晶水而达到阻燃效果,其中最为人们熟悉的是三水合氧化铝(ATH)。Solex工业集团专为热塑性塑料挤出和模塑加工供应一种新型超细级 Micral 855ATH,粒径为 $1.7\sim 2.2\mu$ 。在先期试用加工鉴定中证明,该产品在改善加工性能,诸如易于分散、复合料粘度降低等方面,均超过沉淀法制的超细ATH。在物性方面,亦比通用细磨ATH优越。本产品专用于导线和电缆绝缘层材料添加剂,售价25美分/磅。

Aluchem公司供应另一种用机械法研磨的特级三水合氧化铝 Coded AC-712,粒径小于 $1\mu$ 。该产品可作为成本较贵的、用沉淀法和精细机磨法制得的同类产品的代用品。售价24美分/磅。

Alcan化学制品公司推出一种表面经偶联剂处理的ATH Alcan FRF85,专供作为PU、环氧树脂、聚氨酯多元醇系统中的阻燃性添加剂。在硬脂酸盐、增塑剂或油脂加工中使用,可以改进加工条件提供绝尘环境。该公司亦提供一种表面经处理、具有极细粒径( $0.7\mu$ 以下)的新牌号ATH。

J.M. Huber公司化学制品部已改进了合成系列产品,开始供应 Zerogen 11 和 Halofree 22 (分别含有不同成份的镁和ATH)无机水合性阻燃性添加剂,专供热塑性塑料加工使用。该厂亦供应一种经加工助剂改性的新型添加剂 Zerogen 15,具易于分散的特点,并可承受 $630^{\circ}\text{F}$ 的加工温度(与Zerogen11相同),远高于通用ATH承受温度( $400^{\circ}\text{F}$ )。专用于PP和Ng等热塑性塑料。该厂另有一种称为FRXP的新系列矾土制品,可承受高达 $450^{\circ}\text{F}$ 的挤出温度。其热稳定性和售价( $60\$/\text{lb}$ )均介于Zerogen和Halofree型号之间。报导指出,FRXP适用于热固性聚酯、并赋予制品以较高的使用温度(此点与Zerogen和Halofree不同)。FRXP亦适用于PP、PE和Atochem公司供应的Pebax

TP型合成橡胶。FRXP150平均粒径  $1.8\mu$ ，专供热塑性塑料使用；FRXP平均粒径  $9.9\mu$ ，适用于热固性塑料。上述二种型号以及FRXP 151、154型均经表面处理。在150型50%填充的不饱和聚酯、和55%填充的PP中，已取得UL94V-0级阻燃性能。二者阻燃性能，对比均优于或等于ATH和水合氧化镁所得结果。在聚酯中对粘度的影响，介于ATH和水合氧化镁之间。

Aluchem公司亦供应一种新型阻燃性添加剂、Hydra-Carb 水合钙镁碳酸盐，可承受高达  $572^{\circ}\text{F}$  的加工温度（高于ATH）。白度高，平均粒径  $0.4\mu$ ，水和 $\text{CO}_2$ 总含量达53%。整车售价35~36美分/磅，与沉淀ATH不相上下。该产品公司正在热塑性塑料中试用。使用异构硬脂酸对Hydra-Carb进行表面处理的另一种型号，可改进复合物加工性能。

### c. 美国新型无机阻燃增效剂

1987年，市场上出现一批新型 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 制品。例如Mc Gean Rohco公司推出一种新型细粒级Microfine A05，粒径范围  $0.3\sim 0.7\mu$ ，均径  $0.5\mu$ 。据报导，在一些复合塑料加工中，微小粒径可改善分散效果，并明显提高制品物性；因为粒径变小，颗粒总表面积增加，导致总表面复盖吸附力增强。据该公司指出，A05可提高制品物性，且产品售价大大低于胶态和标准型 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 售价，可作为代用品使用。

据Nyacol制品公司报导，在印刷电路板制造业中，胶态 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 的应用正顺利开发推广。报告指出：极小粒径（ $0.03\mu$ ）的 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 比通用 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 效率更高，同时可减少配方中含溴阻燃剂添加量，从而提高阻燃性能；材料含溴量减少，增加了耐温性能。而耐温性能是使用新型焊接工艺、制造印刷电路板的关键性问题之一。

该公司AP50和ADP494两种型号产品，经美国有关部门鉴定并得到认可，专供国外环氧树脂层压电路板材制造使用。在液体树脂中， $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 与 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 胶体不同， $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 胶体颗粒不沉积和高析，胶液无色，呈透明状态。液态Nyacol AP50是含有50% $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 有效成份的高分子量叔胺分散胶液；Nyacol ADP494是含74%有效成份的粉末，可快速容易地分散

在象 MEK这类溶剂中形成胶液。该公司亦提供 APE1540,为一种分散于异酞酸酯树脂中的液体。专供制造不饱和聚酯或不饱和乙烯酯类塑料印刷电路板使用。

据M& T化学制品公司报告,公司有关分厂提供一种平均粒径在 $1\mu$ 以下、并含有增效剂的耐热型FR磷酸钠,专供在 PET中代替 $Sb_2O_3$ 使用,并可提高制品质量。添加FR可兼提高制品冲击强度,专用于电器插接件等小型电器配件配方中。

D. J.公司推出Sillum-PL-200。该产品燃烧时发烟量小,均径 $44-75\mu$ 。系一种铝和 $SiO_2$ 的混合物,专用于热固性聚酯、环氧树脂和PU中,代替 $Sb_2O_3$ 作为阻燃剂。售价20~30美分/磅左右。

Burns & Russell 公司对其多功能金属络合物消烟剂S/G84系列产品进行了改进。S/G84系列可单独或与卤素型、以及非卤素型FR混合使用。据报导:在各种塑料中,这类不透明的粉末可提供良好的覆盖性能。T-34专用于不饱和聚酯,添加量为25~75份;用于PVC薄膜和片材,添加量为6~30份。产品34B和34C专用于PP和PE,以及热塑性、和热固体聚酯和其它聚合物、作为阻燃增效剂。在热固性聚酯中,添加量为10~25份;在PE、PP和PVC薄膜、棒材和片材中,添加量为4~12份。整车售价1.15美元/磅。

美国 Borax & 化学制品公司提供一种试用产品,定名为XPI-193;系一种经环氧树脂处理的硼酸锌。预计专供含高疏水性和高惰性物质的配方中添加使用。

#### d. 美国含卤素型FR领域

Occidental Chemical公司正对其含卤型FR产品进行探讨,以求取得一个消烟和减少毒性气体逸出的最佳配方。在聚烯烃导线和电缆中,该公司的Chlorinated Dechlorane Plus 试用表明,发烟量较小。此外,该公司亦对配方中减少含卤型FR、以及FR总量,或在某种需要下不采用 $Sb_2O_3$ 进行研究。据报导,在Ny和PBT配方中,使用 $Fe_2O_3$ 、ZnO和 $ZnBO_3$ 等消烟增效剂,部份和完全地取代 $Sb_2O_3$ ,对消烟效果已取得明显进展。

★ (在聚合或复合加工期间,使含溴FR与聚合物基材进行接枝或交联反应,是阻燃机理的新的突破。据报导,这样比单纯使用含溴阻燃剂具有更多的优点;提高了物性,并改善了喷漆高析的可能性。)

Ameri Brom 公司供应一种三溴苯基马来酰亚胺FR-1033。据报导,在HDPE、LDPE、ABS、HIPS和EPR中使用表明,与等量十溴二苯醚或溴代双酰胺含溴型阻燃剂比较,FR-1033有较好的阻燃效果,售价待定。FR-1033为该公司专利性含溴阻燃剂新产品,专供注塑V-3型PP添加使用。该产品赋予PP良好的物性,特别在冲击强度和阻燃效果方面。据报导,该产品对混合物可提供良好的光和热稳定性。估计售价约为3.10~3.25美元/磅。Ameri Brom 公司1986年供应的另一种兼有光稳定性的FR聚丙烯五溴苯酯、FR-1025;专供HIPS、Ny或其它热塑性工程塑料使用,并具有良好混熔性能。

Ferro 公司于1986年推出一种溴化PS Pyro-Chek 60 PB。据报导,由于这种FR是高分子结构,因而对基材树脂有好的相容性,并可相应提高机械性能。目前,该公司在销售中,正以一定数量的溴化PS代替PS供应市场出售。

Ethyl 公司即将推出一系列新型白色FR、乙撑双四溴酞酰胺、Seytex BT-93。BT-93可赋予工程塑料较好的染色基色,这种白色制品,主要用在制造特殊鲜艳色泽的配方中,因而开发了广阔的市场。以前供应的BT-93,由于是黑色制品,专用于制造黑色导线。与其它含溴型RT比较,新型BT-93兼具较好的光稳定性。

大湖化学制品公司推出一种经卤化改进的酞酸酯阻燃型增塑剂。在阻燃性PVC取得等值阻燃效果对比中,该种产品比其它磷酸酯类用量少。该公司推荐,DP-45阻燃型增塑剂添加量,可达到总磷酸酯添加量的50~70%。该产品具有优异的热稳定性和低粘度。整车售价1.75美元/磅。该公司计划在1987年第二季度正式生产。

### e. 高浓度母料和无尘类FR产品

Polycom Huntsman 公司为满足阻燃性能的特殊需要,专为PE绝缘用薄膜和PE屏蔽膜、研制一种高效卤化型FR、A25656。该产品亦适



用于注塑模塑、型材挤出、以及吹塑和压延制膜等配方中。在使用含10% A25656的2密尔厚LDPE薄膜样品测定阻燃性时，熄火时间在3秒以内。含有10% A25656的模制和挤出制品，可达到UL94V-0级阻燃规定。整车售价2.35美元/磅。

Por-Alloy 公司推出一种含有85%超细近乎白色 $Sb_2O_3$ 的乙烯聚合物AO-485。这种高浓度阻燃增效剂，专用于各种类型PP和PE中。售价2.74美元/磅。该公司亦供应一种浓缩型粒状FR，为含85%十溴二苯醚的PE复合物。售价2.74美元/磅。

供应上述同类产品的另有M&T化学制品公司。该公司于1986年开始供应，目前已进行商品化供应。母料以PE为载体，有效成份含有82%。售价低于2美元/磅。

Anzon 公司根据Znviro公司标准工艺，研制出FRC系列浓缩FR，专供各种聚合物添加使用。其中一种为新型复合式浓缩低尘性产品。该产品使用特制的粘结剂作为载体，分散剂为卤化物和 $Sb_2O_3$ 。特点为加工时易于分散。

绝缘工艺公司在84年就推出聚合物包膜型Phoenix系列FR。据报导这种无尘型的FR，可连续不断的从内部、以蒸发和喷雾的形式向表面渗析。据悉这种包膜式FR的阻燃效果，是其它直加型FR的二倍。目前，该公司已对包膜工艺进行了改进，从而使价格降低，壳径减少（已小于 $5\mu$ ），与早期相比，壳表结构亦有所改善。售价视FR包膜价格在0.85~2美元/磅之间。

该公司目前正从事聚磷酸胺、溴化石蜡、ATH和钼化物的包覆研究。采用能承受高温的壳体材料包覆的聚磷酸胺，可承受高达 $590^\circ F$ 的温度。公司正对壳体材料作进一步的改进，以提高其耐温性能至 $660^\circ F$ ，适应PC加工需要。该公司的包膜型钼化物，耐温性能达 $570^\circ$ ，并欲进一步提高达 $660^\circ F$ 以上。据悉：该公司正在研制Phoenix系列其它适用性产品。

## f. 美国磷酸酯阻燃剂使用的开发

在广阔的应用领域中，磷酸酯已开发了新的使用天地。在PU泡沫、