



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104672731 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201510029190.4

*C08K 5/521*(2006.01)

(22) 申请日 2015.01.20

*C08K 5/14*(2006.01)

(71) 申请人 江苏上上电缆集团有限公司

*H01B 3/44*(2006.01)

地址 213399 江苏省常州市溧阳市溧城镇上  
上路 68 号

*H01B 7/295*(2006.01)

(72) 发明人 孙佳林 刘雄军

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

*C08L 31/04*(2006.01)

*C08L 51/06*(2006.01)

*C08L 51/00*(2006.01)

*C08L 75/08*(2006.01)

*C08K 13/02*(2006.01)

*C08K 3/22*(2006.01)

*C08K 5/11*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料

(57) 摘要

本发明涉及一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,按照重量份数计包括如下原料物质:乙烯-醋酸乙烯酯 100 份,具有极性基团的乙烯树脂 10~15 份,聚醚型聚氨酯树脂 29~40 份,铝水化合物 140~170 份,镁水化合物 15-55 份,抗氧化剂 3~5 份,增塑剂 10~15 份,交联剂 4~5 份。本发明涉及到的电缆材料不含卤素,在舰船中燃烧也并不释放对人体有害的有毒气体。所述电缆材料还符合通用船只线缆的阻燃要求,在-40℃的低温条件下聚合物树脂材料仍然可以保持弹性。同时满足标准 IEC 60092-359 对通用船只线缆耐油性要求,满足标准 NEK606 对海上建筑结构的耐油性要求。

1. 一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,其特征在于按照重量份数计,其组份为:

基础树脂	100 份
具有极性基团的乙烯树脂	10~15 份
醚型聚氨酯树脂	29~40 份
铝水化合物阻燃剂	140~170 份
镁水化合物协效阻燃剂	15~55 份
抗氧化剂	3~5 份
增塑剂	10~15 份
交联剂	4~5 份

基础树脂为乙烯-醋酸乙烯酯,其中,醋酸乙烯酯官能团的质量占乙烯-醋酸乙烯酯总质量的 60 ~ 80wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述具有极性基团的乙烯树脂是马来酸酐接枝乙烯丙烯酸丁酯、马来酸酐接枝乙烯醋酸乙烯酯中的一种或两种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述醚型聚氨酯树脂为聚醚型多元醇与异氰酸酯反应聚合物。

4. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述铝水化合物阻燃剂为氢氧化铝或氧化铝中的一种或两种的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述镁水化合物协效阻燃剂为氢氧化镁或氧化镁中的一种或两种的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述抗氧化剂选自酚类抗氧化剂、二苯胺类抗氧化剂及二苯胺衍生物类抗氧化剂中的一种或几种的混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述增塑剂选自癸二酸二辛酯、磷酸三辛酯中的一种或两种的混合物。

8. 根据权利要求 1 所述的电缆材料,其特征在于所述交联剂为二烷基过氧化物、过氧化二异丙笨、叔丁基过氧化氢中的一种或两种的混合物。

## 一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电缆料,具体涉及一种耐低温耐油型乙烯树脂电缆料。本发明所述的电缆料为不含卤素的乙烯树脂电缆料,该聚合物制成的材料可应用在船体或钻油船的电缆,在 $-40^{\circ}\text{C}$ 低温下仍然保持良好的弹性,具备船用电缆所需要的阻燃特性,以及石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构所必须的耐油性能。

### 背景技术

[0002] 耐油型无卤阻燃聚烯烃料,目前国内市场生产极少,进口的无卤阻燃耐油聚烯烃料,其价格昂贵,使用的电缆厂家不多,一般来自美国陶氏化学公司与埃克森美孚化工公司。但耐寒性较差,在低温环境下使用,电缆外护套失去弹性开裂,导致电缆漏电,最终报废,极大增加了生产成本,严重威胁到使用人员的生命安全。

[0003] 近些年,许多国家对含有溴、氯等卤素电缆料的使用做了严格规定。这是因为,有大量相关研究报道,研究结果显示含有卤素的电缆料不但对环境造成破坏,而且还可以导致人体免疫力低下,婴儿畸形,患皮肤疾病,严重时还可以致癌。此外,溴、氯等卤素可在水和加热条件下产生化学反应,产生有毒物质。例如船舶中使用含有溴、氯等卤素的电缆,当火灾产生时,由于燃烧产生大量含有卤素的有毒气体,严重危害到船员的生命。因此,各个国家推荐使用不含卤素且对环境友好的电缆料,同时世界上许多公司也在开发研制性能优异的无卤电缆料。

[0004] 石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构中使用的电缆,与普通船用电缆相比需具备更优异的耐油性,同时兼有在低温条件下使用仍可以保持良好弹性。但是,对于电缆护套材料而言,在 $-40^{\circ}\text{C}$ 低温条件下使用具有良好的弹性同时,又满足标准和 NEK 606 对耐油性能要求是很困难的。这是因为,按照 NEK606 标准测试的 IRM 903 型号的油与按 IEC 60092-359 标准测试的 IRM 902 型号的油相比,具有较高含量的芳香烃;因此,使用 IRM 903 型号的油要求电缆料具有较高的耐油性。此外,与普通船用线缆相比,石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构中使用的电缆可在极端条件下使用,它在低温条件下使用时应具备更优异的性能。

[0005] 对环境友好型电缆已成为技术发展的趋势,因此需要制备一种电缆或电线,要求电缆或电线中不含有氯、溴等卤素,燃烧时产生的气体对人体没有伤害;并且要求电缆或电线可在低温条件下使用仍保持良好的弹性,在石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构中使用时具有良好的耐油性,同时具有优异的阻燃性能。

### 发明内容

[0006] 本发明克服了现有技术中存在的不足,在于提供一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,该电缆料具有优异的性能,具有良好的耐油性,同时具有优异的阻燃性能,在低温条件下使用仍保持良好的弹性。

[0007] 本发明的具体技术方案如下:

[0008] 一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,按照重量份数计,其组份为:

[0009]

基础树脂	100 份
具有极性基团的乙烯树脂	10~15 份
醚型聚氨酯树脂	29~40 份
铝水化合物阻燃剂	140~170 份
镁水化合物协效阻燃剂	15~55 份
抗氧化剂	3~5 份
增塑剂	10~15 份
交联剂	4~5 份。

[0010] 基础树脂为乙烯-醋酸乙烯酯,其中,醋酸乙烯酯官能团的质量占乙烯-醋酸乙烯酯总质量的 60 ~ 80wt%。

[0011] 下面对本发明的原理进行说明:

[0012] 乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)树脂中不含有卤素,而醋酸乙烯酯(VA)与卤素的化学性相似。本发明研究发现:VA的含量决定了EVA的机械性能,随着醋酸乙烯酯(VA)含量的增加,乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)的耐油性和阻燃性能得到了提高,但是机械性能和耐寒性能降低;即随着醋酸乙烯酯(VA)含量的降低,乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)的机械性能和低温环境下的弹性基本不变,但是耐油性和热稳定性降低。本发明中,乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)质量中醋酸乙烯酯(官能团)质量的60~80wt%,这样即可保证电缆材料的耐油性、阻燃性,还能保证其力学性能和低温条件下弹性优异,特别适用于制备船用电缆。

[0013] 本发明中涉及的含有极性官能团的乙烯树脂,其质量为基础树脂的10~15wt%。具有极性官能团的乙烯树脂,为马来酸酐接枝乙烯丙烯酸丁酯或马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯酯中的一种或两种。如果具有极性官能团的乙烯树脂的含量低于10wt%基础树脂,则该聚合物制备的电缆的拉伸强度降低。如果具有极性官能团的乙烯树脂的含量低于10wt%基础树脂,则该聚合物制备的电缆的耐寒性能和耐油性都降低。因此,在本发明中,当具有极性官能团的乙烯树脂的含量为为10~15wt%基础树脂时,此聚合材料在具有优异机械性能的同时,电缆可以在低温条件下具有较高的冲击性能。

[0014] 本发明中涉及的醚型聚氨酯树脂,其质量为基础树脂质量的30~40wt%。聚氨酯树脂通常分成酯型聚氨酯树脂和醚型聚氨酯树脂。醚型聚氨酯树脂在化学抵抗力、耐水性、耐寒性、伸张率和动态机械疲劳方面要优于酯型聚氨酯树脂。本发明中,醚型聚氨酯树脂在复合材料中使材料获得耐油性的同时,在-40℃的低温下仍然保持弹性。

[0015] 本发明中涉及的铝水化合物阻燃剂,其质量为基础树脂的140~170wt%,该阻燃剂为氢氧化铝或氧化铝中的一种或两种的混合物。

[0016] 本发明中涉及的镁水化合物协效阻燃剂,其质量为基础树脂的15~55wt%,该协效阻燃剂为氢氧化镁或氧化镁中的一种或两种的混合物。

[0017] 本发明中涉及的抗氧化剂,其质量为基础树脂的3~5wt%,抗氧化剂为酚类抗氧化剂、二苯胺类抗氧化剂或二苯胺类衍生物类抗氧化剂中的一种或几种的混合物。

[0018] 本发明中涉及的增塑剂,其质量为基础树脂的 10 ~ 15wt%。增塑剂为癸二酸二辛酯 (DOS) 或磷酸三辛酯 (TOF) 中的一种或两种的混合物。

[0019] 本发明中涉及的交联剂,其质量为基础树脂的 4 ~ 5wt%。交联剂为二烷基过氧化物。本交联剂可以在制造的过程中使聚合物分子链形成网状结构,从而使线缆获得理想的热稳定性、耐油性及优异的机械性能。

[0020] 本发明涉及到的电缆材料,制备的聚合物树脂材料不含卤素,在舰船中燃烧也并不释放对人体有害的有毒气体。本发明所述电缆材料还符合通用船只线缆的阻燃要求,在 -40℃ 的低温条件下聚合物树脂材料仍然可以保持弹性。同时满足标准 IEC 60092-359 对通用船只线缆耐油性要求,满足标准 NEK 606 对海上建筑结构的耐油性要求,例如油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构等。

[0021] 本发明涉及到的电缆材料可作为电缆料应用于线缆及电缆上,并且由其制备的线缆、电缆不仅可以用于通用船只,还可以在极端环境下工作,例如油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构等。

[0022] 具体实施方法

[0023] 以下结合实施例进一步说明本发明。

[0024] 对于乙烯-醋酸乙烯酯,其中,醋酸乙烯酯官能团的质量占乙烯-醋酸乙烯酯总质量的 60 ~ 80wt%。

[0025] 实施例 1

[0026] 一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,按照重量份数计由如下原料物质组成:

[0027]

乙烯-醋酸乙烯酯	100份
马来酸酐接枝乙烯丙烯酸丁酯	14份
聚醚型聚氨酯树脂	29份
氢氧化铝	170份
氧化镁	17份
磷酸三辛酯	13份
二苯胺类	3.5份
二烷基过氧化物	4份。

[0028] 实施例 2

[0029] 一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,按照重量份数计由如下原料物质组成:

[0030]

乙烯-醋酸乙烯酯	100份
马来酸酐接枝乙烯丙烯酸丁酯	10份
聚醚型聚氨酯树脂	29份
氢氧化铝	170份
氧化镁	17份
磷酸三辛酯	13份
二苯胺类	3.5份
二烷基过氧化物	4份。

[0031] 实施例 3

[0032] 一种耐低温耐油型无卤阻燃电缆材料,按照重量份数计由如下原料物质组成:

[0033]

乙烯-醋酸乙烯酯	100份
马来酸酐接枝乙烯丙烯酸丁酯	7份
马来酸酐接枝乙烯醋酸乙烯酯	7份
聚醚型聚氨酯树脂	35份
氧化铝	143份
氧化镁	43份
癸二酸二辛酯	3份
磷酸三辛酯	10份
二苯胺类衍生物	3.5份
二烷基过氧化物	4份。

[0034] 以下实施例 4 ~ 6 为对照例

[0035] 实施例 4

[0036] 一种电缆材料,按照重量份数计由如下原料物质组成:

[0037]

乙烯-醋酸乙烯酯	100份
具有极性官能团的乙烯树脂	0份
聚氨酯树脂	29份
铝水化合物	143份
镁水化合物	43份
增塑剂	13份
抗氧剂	3.5份

## [0038] 实施例 5

[0039] 一种电缆材料,按照重量份数计由如下原料物质组成:

[0040]

乙烯-醋酸乙烯酯	100份
具有极性官能团的乙烯树脂	0份
聚氨酯树脂	29份
铝水化合物	167份

[0041]

镁水化合物	67份
增塑剂	13份
抗氧化剂	3.5份
偶联剂	4份

## [0042] 实施例 6

[0043] 一种电缆材料,按照重量份数计由如下原料物质组成:

[0044]

乙烯-醋酸乙烯酯	100
具有极性官能团的乙烯树脂	0
聚氨酯树脂	35
铝水化合物	167
镁水化合物	67
增塑剂	13
抗氧化剂	3.5
偶联剂	4

## [0045] 机械性能

[0046] 将本发明按实施例 1 至实施例 6 所述的电缆材料制成电缆,参照标准 IEC60811-1-1 测试线缆的机械性能;测试结果满足拉伸强度大于等于  $0.92\text{kg}/\text{mm}^2$ ,断裂伸长率大于等于 120% 的要求。

## [0047] 耐油性

[0048] 将本发明按实施例 1 至实施例 6 所述的电缆材料制成电缆,应用于石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构中,符合标准 NEK 606(线缆离岸安装,无卤、耐油污)的要求。

[0049] 由于使用环境不同,要求石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构中使用的线缆与普通船只使用的线缆应不同,因此要求的性能标准也不同。

[0050] 通常普通船用线缆的耐油性测试一般采用 IRM 902 型号油料测试。但是为满足耐油性标准 NEK 606,石油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构中使用的线缆要采

用 IRM 903 型号油料测试。对比两者, IRM 903 型号的油料相对于 IRM 902 型号的油料含有更多的芳香烃类物质, 因此与使用 IRM 902 型号的油料的测试相比, 需要更优异的耐油性线缆才能通过 IRM 903 型号的油料的测试要求。通常情况下, 按照标准 IEC 60092-359, 在 -40℃ 条件下保持弹性的电缆外护套材料的耐油性可以满足使用 IRM 902 型号油料测试要求, 但是却很难同时满足在 NEK 606 标准下使用 IRM 903 型号油料测试要求。

[0051] 本发明中涉及到体积变化 (%) 和重量变化 (%) 测试, 按照标准 ASTM D 471 进行, 而耐油性评估则依据测量结果得出。

[0052] 阻燃性

[0053] 本发明中涉及到测试使用线缆按照实施例 1 至实施例 6 所述的电缆材料制成, 按照标准 IEC 60332-3 Cat. A. 测试阻燃性, 且氧指数应该大于等于 30%。

[0054] 耐低温

[0055] 本发明中涉及到测试使用线缆按照实施例 1 至实施例 6 所述的电缆材料制成, 按照标准 CAS C22.2 No. 3 进行测试。低温线缆测试通常在 -35℃ 时进行耐低温的冲击测试, 在 -40℃ 时进行耐低温的弯曲测试。

[0056] 本发明中涉及到测试使用线缆按照实施例 1 至实施例 6 所述的电缆材料制成, 电缆在常温机械性能测试、耐油性测试、阻燃性能、耐低温测试结果如表 1 所示。

[0057] 表 1 测试结果

[0058]

测试内容	试样编号	1号	2号	3号	4号	5号	6号
室温下机械性能	拉伸强度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1.06	1.04	1.01	1.16	1.06	1.15
	伸长率 (%)	171	213	204	170	192	162
耐油性	体积变化 (%)	27	27	28	27	33	32
	质量变化 (%)	17	18	18	17	15	19
	氧指数 (%)	33	31	30	30	30	29
耐寒性	冲击强度	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
	弯曲强度	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格

[0059] 从表 1 中可以看出, 本发明所述电缆材料不仅符合通用船只线缆的阻燃要求, 在 -40℃ 的低温条件下聚合物树脂材料仍然可以保持弹性; 同时满足标准 IEC60092-359 对通用船只线缆耐油性要求, 满足标准 NEK 606 对海上建筑结构的耐油性要求, 例如油钻井、钻油船和石油钻井结构等海上建筑结构等。

[0060] 上述实施例仅用于对本发明进行说明, 并不构成对权利要求范围的限制, 本领域技术人员在以上实例前提下进行的改进或具体化, 均在本发明权利要求范围之内。