



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109627568 B

(45) 授权公告日 2021.11.19

---

(21) 申请号 201811634367.3 *C08L 51/06* (2006.01)  
(22) 申请日 2018.12.29 *C08K 13/06* (2006.01)  
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C08K 3/32* (2006.01)  
申请公布号 CN 109627568 A *C08K 9/10* (2006.01)  
(43) 申请公布日 2019.04.16 *C08K 3/22* (2006.01)  
(73) 专利权人 上海至正新材料有限公司 *H01B 3/44* (2006.01)  
地址 201108 上海市闵行区北横沙河路268号  
号 审查员 赵祥森  
(72) 发明人 操婧婷 施冬梅 宋刚 项健  
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
司 31100  
代理人 张睿  
(51) Int.Cl.  
*C08L 23/08* (2006.01)  
*C08L 23/06* (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

---

(54) 发明名称  
聚烯烃电缆护套料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚烯烃电缆护套料及其制备方法。所述聚烯烃电缆护套料各组分以重量份数计算包括：100份聚烯烃弹性体树脂；65-80份复合阻燃剂；0.5-0.8份抗氧剂；1-1.5份润滑剂；所述复合阻燃剂包括：45-50份氢氧化铝；15-20份氢氧化镁；5-10份微胶囊化次磷酸铝。

1. 一种聚烯烃电缆护套料,其各组分以重量份数计算包括:

聚烯烃弹性体树脂	100 份;
复合阻燃剂	65-80 份;
抗氧化剂	0.5-0.8 份;
润滑剂	1-1.5 份;

所述复合阻燃剂包括:

氢氧化铝	45-50份;
氢氧化镁	15-20份;
微胶囊化次磷酸铝	5-10份;

所述微胶囊化次磷酸铝是硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝的混合,混合的质量比为2-3:1-2:1-2;所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝中硬脂酸钙、硬脂酸锌或三聚氰胺-甲醛树脂与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

2. 如权利要求1所述的聚烯烃电缆护套料,其中,其各组分以重量份数计算由如下组分组成:

聚烯烃弹性体树脂	100 份;
复合阻燃剂	65-80 份;
抗氧化剂	0.5-0.8 份;
润滑剂	1-1.5 份;

所述复合阻燃剂包括:

氢氧化铝	45-50份;
氢氧化镁	15-20份;
微胶囊化次磷酸铝	5-10份。

3. 如权利要求1或2所述的聚烯烃电缆护套料,其特征在于,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝通过双螺杆熔融挤出法或平板硫化法制备得到。

4. 如权利要求1或2所述的聚烯烃电缆护套料,其特征在于,所述聚烯烃弹性体树脂包括:

乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)	50-80 份;
茂金属聚乙烯(MPE)	10-30 份;
乙烯-辛烯共聚物(POE)	10-30 份;
马来酸酐接枝茂金属聚乙烯 (MAH-g-MPE)	5-10 份。

5. 如权利要求4所述的聚烯烃电缆护套料,其中,

乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)的VA含量为27-30%,以乙烯-醋酸乙烯酯总重量计算,熔体指数为2.0-6.0g/10min;

茂金属聚乙烯 (MPE) 的熔融指数为:1.0-1.5g/10min;

乙烯-辛烯共聚物 (POE) 的熔融指数为:1.0-1.5g/10min,密度为0.860-0.865g/cm<sup>3</sup>;

马来酸酐接枝茂金属聚乙烯 (MAH-g-MPE) 的熔融指数为:0.5-2.5g/10min,接枝率为0.5-5%。

6. 如权利要求1或2所述的聚烯烃电缆护套料,其特征在于,所述抗氧剂选自六[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酰胺苯基]环三磷腈 (HACP) 和/或四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010);

所述润滑剂选自下述的一种或两种以上的组合:有机硅润滑母粒、硅酮粉、硬脂酸锌、PE蜡。

7. 一种如权利要求1-6任一项所述的聚烯烃电缆护套料的制备方法,其特征在于,所述方法包括步骤:

提供如权利要求1-6任一项所述的聚烯烃电缆护套料各组分;

使复合阻燃剂、抗氧剂和润滑剂形成添加剂A;

将聚烯烃弹性体树脂与添加剂A分别进入双螺杆挤出机,得到如权利要求1-6任一项所述的聚烯烃电缆护套料。

8. 一种微胶囊化次磷酸铝在制备聚烯烃电缆护套料及其制品中的应用;所述微胶囊化次磷酸铝是硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝的混合,混合的质量比为2-3:1-2:1-2;所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝中硬脂酸钙、硬脂酸锌或三聚氰胺-甲醛树脂与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

## 聚烯烃电缆护套料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃聚烯烃材料及制备方法,具体涉及一种微胶囊化次磷酸铝协效阻燃聚烯烃电缆护套料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前,国内电线电缆行业广泛应用的绝缘材料90%以上采用聚氯乙烯材料(PVC),PVC具有良好的阻燃性、优异的机械性能和加工性,使得它长久以来被用于电子线行业。众所周知,含卤材料燃烧时具有二次污染、烟雾、毒气及严重的腐蚀性等致命弊端,以及Rosh标准的严格要求,含卤材料的生产和使用受到前所未有的限制。聚烯烃是质轻、无毒的热塑性塑料,且加工性能、力学性能、电绝缘性等性能优异成为电子线领域替代PVC的首选材料。国内外通常采用添加阻燃剂(如金属氢化物、磷系阻燃剂、硅系阻燃剂和膨胀型阻燃剂)对聚烯烃改性,以期提高其阻燃性。无机阻燃剂添加量大,聚烯烃体系存在阻燃效率差、力学性能低等缺陷;而膨胀型阻燃剂具有阻燃效率高,但电性能差、机械性能低,且特殊条件(如高温高湿)下使用时阻燃剂易迁移到材料表面而影响其使用性能,并且价格较高。

[0003] 日本矢崎总业株式会社于2001年申请了专利JP2002356591A,研究了100份聚丙烯、10-500份含有特定比例的丙烯和乙烯单元的丙烯嵌段共聚物、1-50份的溴系阻燃剂以及1-30份的阻燃助剂,阻燃助剂是(如三氧化锑)锑化合物和硼化合物(如硼酸锌和硼砂),具有较好的阻燃效果。上述溴系阻燃剂属于卤素阻燃剂的典型代表,均会产生卤化氢气体,有毒且不环保。纳巴尔特有限公司于2003申请了专利JP2004156030A,其含有20-60重量%的热塑性和或交联的或可交联的弹性体,可以是聚烯烃和40-80重量%的阻燃剂,通过使用具有特定粒径的氢氧化铝(ATH),使氢氧化铝获得了良好的分散,进而使聚合物混合物具有非常好的力学和阻燃性能,同时还具有优异的熔融流动性。但氢氧化铝单独使用时填充量大,严重影响高分子基体材料的加工性能,并降低了其力学性能。随着填充量的增加,间隔了聚合物分子链间的连续性,减少了大分子链间的缠结,降低了材料的强度和韧性。又因树脂与无机阻燃剂的膨胀系数相差较大,在热胀冷缩的过程中,由于不均匀收缩而出现结构缺陷,产生内应力。CN103524820A一种柔软型无卤阻燃电缆料及其制备方法中提到使用氢氧化镁和次磷酸铝(AHP)的混合物为阻燃剂,实现V0阻燃效果的同时降低了填充型阻燃剂的用量,但AHP也有明显的缺陷,其在空气中易氧化、暴露在空气中会缓慢分解产生磷化氢、具有一定的水溶性和腐蚀性等。CN101688017A公开了使用机械研磨混合、粘合剂表面粘附的方法制备一种无卤阻燃添加剂,但所得被包被的次磷酸铝的包覆效果及热稳定性不佳(由包覆缺陷导致),并且难以实现连续化规模生产(一般常识容易得到)。

[0004] 因此,本领域迫切需要提供一种具有柔韧性、耐开裂且阻燃性能优异的低烟无卤阻燃聚烯烃电缆护套料。

### 发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种具有柔韧性、耐开裂且阻燃性能优异的低烟无卤阻燃聚烯烃

电缆护套料。

[0006] 本发明的第二目的在于提供一种低烟无卤阻燃聚烯烃电缆护套料的制备方法。

[0007] 在本发明的第一方面,提供一种聚烯烃电缆护套料,其各组分以重量份数计算包括:

	聚烯烃弹性体树脂	100 份;
[0008]	复合阻燃剂	65-80 份;
	抗氧化剂	0.5-0.8 份;
	润滑剂	1-1.5 份;

[0009] 所述复合阻燃剂包括:

[0010]	氢氧化铝	45-50份;
[0011]	氢氧化镁	15-20份;
[0012]	微胶囊化次磷酸铝	5-10份。

[0013] 在另一优选例中,所述聚烯烃电缆护套料各组分以重量份数计算由如下组分组成:

[0014]	聚烯烃弹性体树脂	100 份;
	复合阻燃剂	65-80 份;
[0015]	抗氧化剂	0.5-0.8 份;
	润滑剂	1-1.5 份;

[0016] 所述复合阻燃剂包括:

[0017]	氢氧化铝	45-50份;
[0018]	氢氧化镁	15-20份;
[0019]	微胶囊化次磷酸铝	5-10份。

[0020] 在另一优选例中,所述微胶囊化次磷酸铝选自下述的一种或两种以上的混合:硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝、三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝。

[0021] 在另一优选例中,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝通过双螺杆熔融挤出法或平板硫化法制备得到。

[0022] 在另一优选例中,所述聚烯烃弹性体树脂包括:

	乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)	50-80 份;
	茂金属聚乙烯(MPE)	10-30 份;
[0023]	乙烯-辛烯共聚物(POE)	10-30 份;
	马来酸酐接枝茂金属聚乙烯 (MAH-g-MPE)	5-10 份。

[0024] 在另一优选例中,其中,

[0025] 乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)的VA含量为27-30%,以乙烯-醋酸乙烯酯总重量计算,熔体指数为2.0-6.0g/10min;

[0026] 茂金属聚乙烯(MPE)的熔融指数为:1.0-1.5g/10min;

[0027] 乙烯-辛烯共聚物(POE)的熔融指数为:1.0-1.5g/10min,密度为0.860-0.865g/cm<sup>3</sup>;

[0028] 马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(MAH-g-MPE)的熔融指数为:0.5-2.5g/10min,接枝率为0.5-5%。

[0029] 在另一优选例中,所述抗氧剂选自六[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酰胺苯基]环三膦腈(HACP)和/或四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010);

[0030] 所述润滑剂选自下述的一种或两种以上的组合:有机硅润滑母粒、硅酮粉、硬脂酸锌、PE蜡。

[0031] 在本发明的第二方面,提供一种如上所述的本发明提供的聚烯烃电缆护套料的制备方法,所述方法包括步骤:

[0032] 提供如上所述的本发明提供的聚烯烃电缆护套料的各组分;

[0033] 使复合阻燃剂、抗氧剂和润滑剂形成添加剂A;

[0034] 将聚烯烃弹性体树脂与添加剂A分别进入双螺杆挤出机,得到如上所述的本发明提供的聚烯烃电缆护套料。

[0035] 在本发明的第三方面,提供一种微胶囊化次磷酸铝,所述微胶囊化次磷酸铝选自下述的一种或两种以上的混合:硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝、三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝。

[0036] 在另一优选例中,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝中硬脂酸钙、硬脂酸锌或三聚氰胺-甲醛树脂与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

[0037] 在另一优选例中,所述微胶囊化次磷酸铝是硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝的混合,混合的质量比为2-3:1-2:1-2。

[0038] 在另一优选例中,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝通过双螺杆熔融挤出法或平板硫化法制备得到。

[0039] 在本发明的第四方面,提供一种如上所述的本发明提供的微胶囊化次磷酸铝的制备方法,通过双螺杆熔融挤出法或平板硫化法制备得到硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝。

[0040] 在另一优选例中,所述双螺杆熔融挤出法中螺杆长径比为16-32:1,第一区加热温度为200-220℃,第二区加热温度为220-240℃,第三区加热温度为240-260℃。

[0041] 在另一优选例中,所述平板硫化法中压力为5-10MPa、温度为180-200℃,熔融成型时间为5-10min。

[0042] 在本发明的第五方面,提供一种如上所述的本发明提供的微胶囊化次磷酸铝在制备聚烯烃电缆护套料及其制品中的应用。

[0043] 据此,本发明提供一种具有柔韧性、耐开裂且阻燃性能优异的低烟无卤阻燃聚烯烃电缆护套料。

## 附图说明

[0044] 图1是实施例1中的微胶囊化次磷酸铝扫描电镜图。

[0045] 图2是对比例2中使用的PHOSNIC M9105阻燃剂扫描电镜图。

## 具体实施方式

[0046] 发明人经过广泛而深入的研究,通过一种可连续化生产的微胶囊化次磷酸铝制备方法(双螺杆熔融挤出法、平板硫化法),使制得的微胶囊化次磷酸铝具备更好的热稳定性及包覆效果。

[0047] 同时,聚烯烃弹性体树脂在微胶囊化次磷酸铝和氢氧化铝、氢氧化镁协同作用下,增加了残炭率,燃烧形成的炭层致密连续,紧固不松散,不易滑落,有效的阻止了热量、氧气在和可燃性气体在燃烧过程中继续传递到熔融态的材料内部,形成一层很好的保护层,从而提高材料的阻燃性能。抑制了燃烧过程的质量损失,降低了热释放速度及烟生成速度,降低了无卤阻燃电缆料的火灾危险性。

[0048] 本发明中,术语“含有”或“包括”表示各种成分可一起应用于本发明的混合物或组合物中。因此,术语“主要由...组成”和“由...组成”包含在术语“含有”或“包括”中。

[0049] 以下对本发明的各个方面进行详述:

[0050] 聚烯烃电缆护套料

[0051] 本发明提供了一种聚烯烃电缆护套料,其各组分包括:

[0052] 聚烯烃弹性体树脂

[0053] 本发明电缆护套料中各成分的含量以含有的聚烯烃弹性体树脂为100重量份为计,所述聚烯烃弹性体树脂包括由乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)、茂金属聚乙烯(MPE)、乙烯-辛烯共聚物(POE)和马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(MAH-g-MPE)共混而得到。所述共混方法没有具体限制,可以采用常规的共混方法,这对于本领域技术人员是已知的。

[0054] 在一优选例中,所述聚烯烃弹性体树脂是如下重量份数的组分的混合物:乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA) 50-80份、茂金属聚乙烯(MPE) 10-30份、乙烯-辛烯共聚物(POE) 10-30份和马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(MAH-g-MPE) 5-10份。

[0055] 在一优先例中,所述乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)熔体指数为2.0-6.0g/10min,测试条件为:温度为190℃,负荷为2.16KG,以共聚物的总重量计,醋酸乙烯酯含量为27-35%。

[0056] 在一优选实施例中,所述茂金属聚乙烯(MPE)熔体指数为1.0-1.5g/10min,测试条件为:温度为190℃,负荷为2.16KG。

[0057] 在一优选例中,所述乙烯-辛烯共聚物(POE)密度为0.860-0.865g/cm<sup>3</sup>,熔体指数1.0-1.5g/10min,测试条件为:温度为190℃,负荷为2.16KG,以共聚物的总重量计,辛烯含量为28-40%。

[0058] 在一优先例中,所述马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(MAH-g-MPE)熔体指数为0.5-2.5g/10min,测试条件为:温度为190℃,负荷为2.16KG,接枝率为0.5-5%。

[0059] 复合阻燃剂

[0060] 本发明电缆护套料中含有65-80重量份复合阻燃剂,所述复合阻燃剂是如下重量份数的组分的混合物:氢氧化铝45-50份、氢氧化镁15-20份和微胶囊化次磷酸铝5-10份。

[0061] 在本发明的一种实施方式中,所述微胶囊化次磷酸铝由包裹物与次磷酸铝形成,

所述包裹物可以是硬脂酸钙、硬脂酸锌或三聚氰胺-甲醛树脂。

[0062] 在本发明的一种具体实施方式中,以次磷酸铝的总重量计,所述次磷酸铝中的磷含量 $>40\%$ ,铅含量 $>12\%$ ,重金属含量 $<0.001\%$ ;次磷酸铝的热分解温度 $>285^{\circ}\text{C}$ , $D_{50}=5-25\mu\text{m}$ 。

[0063] 在一优选例中,所述包裹物与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

[0064] 在一优选例中,所述微胶囊化次磷酸铝的 $D_{50}$ 均小于 $2\mu\text{m}$ 。

[0065] 在本发明的一种具体实施方式中,所述微胶囊化次磷酸铝是硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝中的一种或任意两种以上的混合。

[0066] 在一优选例中,所述微胶囊化次磷酸铝是硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝以重量比为2-3:1-2:1-2的混合。

[0067] 在一优选例中,硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝的混合质量比为2:1:1。

[0068] 在本发明的一种具体实施方式中,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝中硬脂酸钙与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

[0069] 在本发明的一种具体实施方式中,所述硬脂酸锌包裹的次磷酸铝中硬脂酸锌与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

[0070] 在本发明的一种具体实施方式中,所述三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝中三聚氰胺-甲醛树脂与次磷酸铝的重量比为1:4-5。

[0071] 在一优选例中,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝、三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝或微胶囊化次磷酸铝的 $D_{50}$ 均小于 $2\mu\text{m}$ 。

[0072] 在本发明的一种实施方式中,所述三聚氰胺-甲醛树脂的分子量在800-3000。

[0073] 在本发明的一种实施方式中,所述微胶囊化次磷酸铝可通过双螺杆挤出机熔融挤出法或使用平板硫化成型机热压熔融法制备得到。

[0074] 在本发明的一种实施方式中,通过双螺杆挤出机熔融挤出法或使用平板硫化成型机热压熔融法得到的微胶囊化次磷酸铝通过粉碎机、磨粉机使得 $D_{50}$ 小于 $2\mu\text{m}$ 。

[0075] 在本发明的一种具体实施方式中,所述硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝或三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝可通过双螺杆挤出机熔融挤出法或使用平板硫化成型机热压熔融法分别制备得到。两种以上的混合可以通过物理混合的方式进行。

[0076] 以三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝为例,在本发明的一种具体实施方式中,所述三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝通过双螺杆挤出机熔融挤出法制备得到,相应的工艺参数为:螺杆长径比:16-32:1,第一区加热温度 $200-220^{\circ}\text{C}$ ,第二区加热温度 $220-240^{\circ}\text{C}$ ,第三区加热温度 $240-260^{\circ}\text{C}$ 。

[0077] 以硬脂酸锌包裹的次磷酸铝为例,在本发明的一种具体实施方式中,所述硬脂酸锌包裹的次磷酸铝使用平板硫化成型机热压熔融法制备得到,工艺参数为:5-10MPa压力、 $180-200^{\circ}\text{C}$ 温度,熔融成型时间5-10min。

[0078] 抗氧剂

[0079] 本发明含有0.5-0.8重量份抗氧剂。

[0080] 在本发明的一种实施方式中,所述抗氧剂为六[ $\beta$ - (3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酰胺苯基]环三磷腈(HACP)和四[ $\beta$ - (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)的组合。

[0081] 在一优选例中,HACP和抗氧剂1010的重量比为1:1-4。

[0082] 润滑剂

[0083] 本发明含有1.0-1.5重量份润滑剂,所述的润滑剂为有机硅润滑母粒、硅酮粉、硬脂酸锌、PE蜡中的一种或任意两种以上的混合。

[0084] 在一优选例中,所述有机硅润滑母粒中聚二甲基硅氧烷生胶和聚丙烯摩尔比为1:1。

[0085] 本发明的有益效果如下:

[0086] 1、本发明提供的微胶囊化次磷酸铝协效阻燃聚烯烃电缆护套料具有耐开裂性能佳、阻燃性能好、燃烧过程中发热速度和发烟速度较低等特点;微胶囊化次磷酸铝和氢氧化铝、氢氧化镁复配,减少了无机阻燃剂的用量,在满足阻燃要求的前提下,提高了抗开裂性及力学性能,解决了电线电缆由于无机阻燃剂添加量高而导致的易开裂、力学性能不佳等难题。

[0087] 2、本发明通过将微胶囊化次磷酸铝与氢氧化铝、氢氧化镁复配制备的复合阻燃剂,能够实现微胶囊化次磷酸铝与氢氧化铝、氢氧化镁充分混合与分散,并获得微胶囊化次磷酸铝协效阻燃聚烯烃电缆护套料;次磷酸铝(AHP)的磷含量高(41.89%),热稳定性和水解稳定性相对较好,加工时不会引起高分子材料的分解,微胶囊化工艺解决了次磷酸铝在空气中易氧化、暴露在空气中会缓慢分解产生磷化氢、具有一定的水溶性和腐蚀性的缺陷,进一步提高了其稳定性。

[0088] 制备方法

[0089] 本发明的第二方面提供一种如本发明所述的聚烯烃电缆护套料的制备方法,包括以下工艺步骤:

[0090] 第一步,将乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)、茂金属聚乙烯(MPE)、乙烯-辛烯共聚物(POE)和马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(MAH-g-MPE)按照配方比例混合,得到聚烯烃弹性体树脂;

[0091] 第二步,将复合阻燃剂、抗氧剂和润滑剂混合,得到添加剂A;

[0092] 第三步,将聚烯烃弹性体树脂与添加剂A加入双螺杆造粒机挤出造粒,得到聚烯烃电缆护套料。

[0093] 上述第一步中的混合可以使用本领域常规方法进行,例如但不限于,将乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)、茂金属聚乙烯(MPE)、乙烯-辛烯共聚物(POE)和马来酸酐接枝茂金属聚乙烯(MAH-g-MPE)按照配方比例在高速混合机中进行高速混合。

[0094] 在本发明的一种具体实施方式中,上述第一步中的高速混合时间为10min-15min,高速混合机的转速为500转/min-800转/min。

[0095] 在本发明的一种实施方式中,上述第二步中将氢氧化铝、氢氧化镁和微胶囊化次磷酸铝按照配方比例混合得到复合阻燃剂;可以使用本领域常规方法进行混合,例如但不限于,将氢氧化铝、氢氧化镁和微胶囊化次磷酸铝按照比例在高速混合机中进行高速混合。

[0096] 在本发明的一种具体实施方式中,可以将氢氧化铝、氢氧化镁和微胶囊化次磷酸

铝按照比例加入到高速混合机中进行高速混合;高速混合时间10min-15min,高速混合机的转速为800转/min-1000转/min。

[0097] 上述微胶囊化次磷酸铝可以通过前述方式制备得到。在一种具体的实施方式中,所述微胶囊化次磷酸铝的制备过程包括:

[0098] 1、硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝的制备:硬脂酸锌/硬脂酸钙/三聚氰胺-甲醛树脂:次磷酸铝=1:4-5,通过双螺杆熔融挤出或者平板硫化法分别制得硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝;

[0099] 2、将硬脂酸钙包裹的次磷酸铝、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝按配方比例2-3:1-2:1-2混合得到一种本发明使用的微胶囊化次磷酸铝。

[0100] 在本发明的一种实施方式中,上述第二步在复合阻燃剂中加入抗氧剂和润滑剂,混合得到添加剂A。

[0101] 在本发明的一种具体实施方式中,将复合阻燃剂、抗氧剂和润滑剂高速混合得到添加剂A。

[0102] 在本发明的一种具体实施方式中,上述第二步先将氢氧化铝、氢氧化镁和微胶囊化次磷酸铝按照比例加入到高速混合机中进行高速混合,高速混合时间10min-15min,高速混合机的转速为800转/min-1000转/min,然后再按照比例加入抗氧剂和润滑剂,继续高速混合10-15min,得到添加剂A。

[0103] 在本发明的一种实施方式中,上述第三步将聚烯烃弹性体树脂和50%的添加剂A从主喂料口进入双螺杆挤出机中,余下的50%的添加剂A在双螺杆挤出机的侧喂料口进行喂料注入到双螺杆中,经双螺杆挤出机组的混炼、挤出塑化、造粒、干燥冷却而得到本发明提供的微胶囊化次磷酸铝协效阻燃聚烯烃电缆护套料。

[0104] 在本发明的一种具体实施方式中,上述第三步的双螺杆混炼机的温度设置为:压缩段90℃-100℃,均化段125-130℃,单螺杆的温度125℃-130℃。

[0105] 在本发明的一种具体实施方式中,上述第三步使用SDJ65-180型(双螺杆/单螺杆)机组进行混炼、塑化、造粒,主机组包括主喂料和侧向喂料的双螺杆混炼区,单螺杆的均化造粒区,辅机组包括离心脱水机与沸腾床,整个混合、塑化、挤出、造粒、脱水干燥均在此机组上完成。

[0106] 如无具体说明,本发明的原料均可以通过市售得到;或根据本领域的常规方法制备得到。除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0107] 本发明的其他方面由于本文的公开内容,对本领域的技术人员而言是显而易见的。

[0108] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照国家标准测定。若没有相应的国家标准,则按照通用的国际标准、常规条件、或按照制造厂商所建议的条件进行。除非另外说明,否则所有的份数为重量份,所有的百分比为重量百分比,所述的聚合物分子量为数均分子量。

[0109] 除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0110] 实施例

[0111] 以下结合具体实施例,进一步阐明本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围。

[0112] 实施例1-5的原料配方参见表1,所得产品的性能测试结果见表2。

[0113] 对比例1-5的原料配方参见表3,所得产品的性能测试结果见表4。

[0114] 实施例1-5中使用的微胶囊化次磷酸铝为硬脂酸钙包裹的次磷酸铝(硬脂酸钙:次磷酸铝=1:4-5)、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝(硬脂酸锌:次磷酸铝=1:4-5)和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝(三聚氰胺-甲醛树脂:次磷酸铝=1:4-5)的混合物,混合质量比例为2-3:1-2:1-2。

[0115] 上述的硬脂酸钙包裹的次磷酸铝(硬脂酸钙:次磷酸铝=1:4-5)、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝(硬脂酸锌:次磷酸铝=1:4-5)和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝(三聚氰胺-甲醛:次磷酸铝=1:4-5)的制备方法为:

[0116] 使用双螺杆挤出机熔融挤出法,工艺参数为:螺杆长径比:16-32:1,第一区加热温度200-220℃,第二区加热温度220-240℃,第三区加热温度240-260℃,所得中间产物通过粉碎机、磨粉机使得得D50小于2μm。

[0117] 对比例1中没有使用微胶囊化次磷酸铝或次磷酸铝或其他次磷酸铝类产品;

[0118] 对比例2使用意特麦琪化工有限公司PHOSNIC M9105、对比例3使用次磷酸铝代替实施例1-5中的微胶囊化次磷酸铝;

[0119] 对比例4中使用微胶囊化次磷酸铝,为硬脂酸钙包裹的次磷酸铝(硬脂酸钙:次磷酸铝=1:7)、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝(硬脂酸锌:次磷酸铝=1:7)和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝(三聚氰胺-甲醛树脂:次磷酸铝=1:7)的混合物,混合质量比例为2-3:1-2:1-2。

[0120] 对比例5中使用微胶囊化次磷酸铝,为硬脂酸钙包裹的次磷酸铝(硬脂酸钙:次磷酸铝=1:10)、硬脂酸锌包裹的次磷酸铝(硬脂酸锌:次磷酸铝=1:10)和三聚氰胺-甲醛树脂包裹的次磷酸铝(三聚氰胺-甲醛树脂:次磷酸铝=1:10)的混合物,混合质量比例为2-3:1-2:1-2。

[0121] 性能测试标准:

[0122] 1、拉伸强度:《GBT 1040.2-2006塑料拉伸性能的测定第二部分:模塑和挤塑塑料的实验条件》

[0123] 2、断裂伸长率:《GBT 1040.2-2006塑料拉伸性能的测定第二部分:模塑和挤塑塑料的实验条件》

[0124] 3、氧指数:《GBT 2406.2-2009塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分室温试验》

[0125] 4、热释放速率峰值:《GB/T 31248-2014电缆或光缆在受火条件下火焰蔓延热释放和产烟特性的试验方法》;《GB/T 8323.1-2008塑料烟生成第1部分:烟密度试验方法导则》

[0126] 5、硬度肖氏A:使用肖氏硬度计《GB/T 6031-2017硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定》

[0127] 表1

组份	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
EVA	50	60	70	50	50
POE	20	15	10	30	30
MPE	20	15	10	10	10
MAH-g-MPE	10	10	10	10	5
氢氧化铝	50	45	50	45	50
氢氧化镁	20	15	20	15	20
微胶囊化次磷酸铝	5	10	5	10	5
HACP	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
有机硅润滑母粒	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0129] 表2

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
拉伸强度 MPa	17.2	17.9	18.2	17.5	17.3
断裂伸长率%	210	228	235	215	216
氧指数	35	38	35	38	35
热释放速率峰值 kW/m <sup>2</sup>	98	100	102	100	105
硬度肖氏 A	78	79	75	80	82

[0131] 结果表明,本发明提供的电缆护套料强度高、阻燃效果好、烟密度低、热释放速率峰值低,是一种阻燃性和力学性能好,耐高温的聚烯烃电缆护套料。

[0132] 表3

组份	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5
EVA	50	50	50	50	50
POE	50	20	20	20	20
MPE	20	20	20	20	20
MAH-g-MPE	10	10	10	10	10
氢氧化铝	100	50	50	50	50
氢氧化镁	50	20	20	20	20
微胶囊化次磷酸铝				5	5
PHOSNIC M9105		5			
次磷酸铝			5		
HACP	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
有机硅润滑母粒	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0134] 表4

测试项目	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
拉伸强度 MPa	12	17.0	16.9	17.0	17.0
断裂伸长率%	180	208	205	209	207
氧指数	32	34	33	33	32
热释放速率峰值 kW/m <sup>2</sup>	125	115	122	115	125
硬度肖氏 A	96	78	79	78	79

[0136] 结果表明,当包覆物:次磷酸铝=1:4-5时氧指数最高、热释放速率峰值最低,阻燃性能最好,这是由于当包覆物比例低时,包覆效果不好,热稳定性差。

[0137] 对比例3中直接使用次磷酸铝,热释放速率峰值和氧指数只有少许变化,效果不是很明显,是因为次磷酸铝本身的稳定性不好,容易失效;使用PHOSNIC M9105会改善一些,但由于包覆效果不好,也远不如实施例(包覆方法和比例不同);对比例4、5中则是包覆物和次磷酸铝的配比不同,当包覆物不足的时候,与不加次磷酸铝-对比例1或是直接加次磷酸铝-对比例3相比,并没有明显提升,说明次磷酸铝失效。

[0138] 对比例4是1:7,对比例5是1:10,都是包覆物少于实施例1:4-5,包覆效果相对较弱,可以看出包覆物少,则氧指数低,热释放速率峰值高,与本发明中实施例1相比更加明显。实施例5与实施例1、对比例4、对比例5相比,树脂成分有区别,影响体现在力学性能上,复合阻燃剂添加量是相同的,区别在于微胶囊化的次磷酸铝,明显实施例5中的氧指数和热释放速率峰值还是要好一些。实施例1中使用的微胶囊化次磷酸铝扫描电镜图(附图1),50k倍率下,显示包覆效果好,5%热失重温度在400℃,热稳定性好。

[0139] 对比例2中使用的PHOSNIC M9105阻燃剂扫描电镜图(附图2),50k倍率下,明显有分离的情况,包覆有缺陷,热稳定性,5%热失重温度在330℃。

[0140] 同时实施例1和对比例2获得的电缆料的性能上也存在差异,如体现在阻燃性能-氧指数(35-34)、热释放速率峰值(98-115)等上。

[0141] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并非用以限定本发明的实质技术内容范围,本发明的实质技术内容是广义地定义于申请的权利要求范围中,任何他人完成的技术实体或方法,若是与申请的权利要求范围所定义的完全相同,也或是一种等效的变更,均将被视为涵盖于该权利要求范围之中。

[0142] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

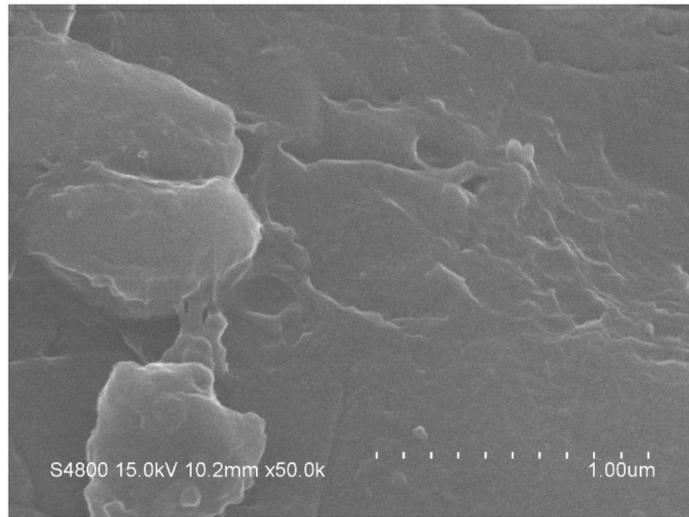


图1

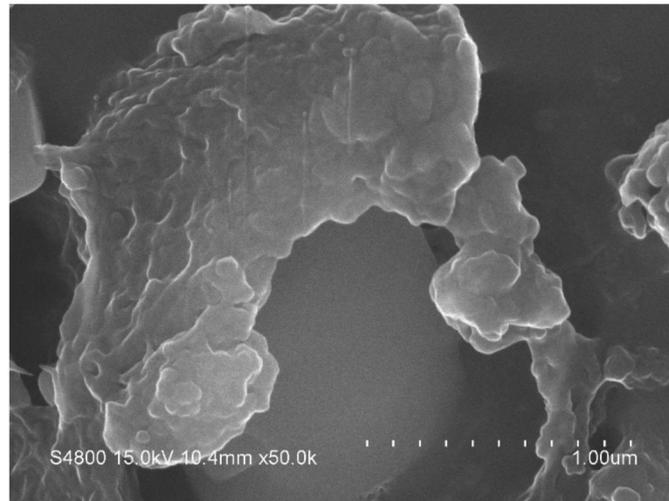


图2