



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113603960 B

(45) 授权公告日 2023.01.06

(21) 申请号 202111074683.1

C08L 53/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.14

C08L 71/12 (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 113603960 A

C08K 5/5313 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.05

审查员 刘春磊

(73) 专利权人 广东聚石化学股份有限公司

地址 511520 广东省清远市高新技术产业
开发区雄兴工业城B6

(72) 发明人 董启殿 李广富 吕伟 张翼翔
刘鹏辉

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202

专利代理师 陈旭红 晏静文

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种无卤阻燃材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种无卤阻燃材料及其制备方法与应用。无卤阻燃材料由以下质量百分比的原料组成：乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物20%~60%、乙烯/辛烯嵌段共聚物10%~40%、聚苯醚10%~40%、相容剂1%~5%、无卤阻燃剂10%~50%、加工助剂1%~5%。本发明的无卤阻燃材料综合性能优异，具有低硬度、拉伸性能好、耐高温性能好的特性，并可满足安全标准UL1581和UL94的阻燃要求；材料中阻燃剂分散均匀，无颗粒、杂质等不良表现现象；适合用绝缘芯线外被材料，押出的绝缘芯线表面光滑无颗粒。

1. 一种无卤阻燃材料,其特征在于,由以下质量百分比的原料组成:乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物20%~60%、乙烯/辛烯嵌段共聚物10%~40%、聚苯醚10%~40%、相容剂1%~5%、无卤阻燃剂10%~50%、加工助剂1%~5%;

所述乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物为日本旭化成公司的SOE弹性体系列产品中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述无卤阻燃材料,其特征在于,由以下质量百分比的原料组成:乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物20%~40%、乙烯/辛烯嵌段共聚物10%~30%、聚苯醚10%~20%、相容剂2%~3%、无卤阻燃剂20%~40%、加工助剂2%~3%。

3. 根据权利要求1或2所述无卤阻燃材料,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SEBS中的至少一种;

所述无卤阻燃剂为二乙基次膦酸铝、次磷酸铝、氰尿酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、三聚氰胺聚磷酸盐、氢氧化镁、氧化锌、硼酸锌、焦磷酸哌嗪中的至少一种;

所述加工助剂为润滑剂、抗氧剂、抗铜剂中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述无卤阻燃材料,其特征在于,

所述乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物为日本旭化成公司牌号为S1605的SOE弹性体;

所述相容剂接枝率为0.5-1.5%;

所述无卤阻燃剂为二乙基次膦酸铝、氰尿酸三聚氰胺、氢氧化镁中的至少两种;

所述加工助剂为润滑剂、抗氧剂、抗铜剂。

5. 根据权利要求4所述无卤阻燃材料,其特征在于,

所述润滑剂为聚二甲基硅氧烷、芥酸酰胺、乙撑双硬脂酸酰胺、季戊四醇硬脂酸酯、聚乙烯蜡中的至少一种;

所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种;

所述抗铜剂为双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯丙酰)肼。

6. 根据权利要求5所述无卤阻燃材料,其特征在于,所述抗氧剂为抗氧剂B215。

7. 根据权利要求1或2所述无卤阻燃材料,其特征在于,

所述乙烯/辛烯嵌段共聚物熔融指数为2.16kg、190℃条件下1-10g/10min;

所述聚苯醚的特性粘度30-50cm³/g。

8. 权利要求1-7任一项所述无卤阻燃材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将各原料混合,抽粒,得到的无卤阻燃材料;

所述抽粒采用双螺杆挤出机,其长径比为48-60:1,设定工作温度为180-230℃。

9. 权利要求1-7任一项所述无卤阻燃材料在制备绝缘芯线中的应用。

一种无卤阻燃材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及绝缘芯线技术领域,尤其涉及一种无卤阻燃材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 市面上的无卤绝缘芯线主要使用聚乙烯,聚丙烯,聚醚酯等无阻燃性能的材料,线材产品的阻燃性能主要靠护套料提供。当线材中绝缘芯线使用无阻燃性能的材料,线材在燃烧时很有可能出现火焰过大、延燃时间过长、燃烧距离超出标准等现象,导致线材无法满足对应的阻燃标准。

[0003] 绝缘芯线的外被厚度小,对材料的塑化均一要求高,单纯对聚乙烯,聚丙烯,聚醚酯等材料添加阻燃剂进行改性,阻燃剂难以分散,会在绝缘芯线表面产生颗粒,导致芯线的绝缘性能不良。同时,绝缘芯线材料需要低硬度和拉伸性能,单纯对聚乙烯、聚丙烯、聚醚酯材料进行阻燃改性无法满足。因此,需要开发一种阻燃剂分散优异、可以应用于绝缘芯线中的无卤阻燃材料。

发明内容

[0004] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足,提供一种无卤阻燃材料。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述无卤阻燃材料的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于提供上述无卤阻燃材料的应用。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种无卤阻燃材料,由以下质量百分比的原料组成:乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物20%~60%、乙烯/辛烯嵌段共聚物10%~40%、聚苯醚10%~40%、相容剂1%~5%、无卤阻燃剂10%~50%、加工助剂1%~5%。

[0008] 优选的,所述无卤阻燃材料由以下质量百分比的原料组成:乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物20%~40%、乙烯/辛烯嵌段共聚物10%~30%、聚苯醚10%~20%、相容剂2%~3%、无卤阻燃剂20%~40%、加工助剂2%~3%。

[0009] 优选地,所述乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物为日本旭化成公司的SOE弹性体系列产品中的至少一种;更优选地,为该公司牌号为S1605的SOE弹性体。

[0010] 优选地,所述乙烯/辛烯嵌段共聚物(OBC弹性体)熔融指数为2.16kg、190℃条件下1-10g/10min。

[0011] 优选地,所述聚苯醚(聚2,6-二甲基-1,4-苯醚,PPE)的特性粘度30-50cm³/g。

[0012] 优选地,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SEBS(氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)中的至少一种,接枝率为0.5-1.5%。

[0013] 优选地,所述无卤阻燃剂为二乙基次磷酸铝、次磷酸铝、氰尿酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、三聚氰胺聚磷酸盐、氢氧化镁、氧化锌、硼酸锌、焦磷酸哌嗪中的至少一种;更优选地,所述无卤阻燃剂为二乙基次磷酸铝、氰尿酸三聚氰胺、氢氧化镁中的至少两种。

[0014] 优选地,所述加工助剂为润滑剂、抗氧剂、抗铜剂中的至少一种;更优选地,所述加

工助剂为润滑剂、抗氧化剂、抗铜剂。

[0015] 优选地,所述润滑剂为聚二甲基硅氧烷、芥酸酰胺、乙撑双硬脂酸酰胺、季戊四醇硬脂酸酯、聚乙烯蜡中的至少一种。

[0016] 优选地,所述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;更优选地,所述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;最优选地,所述抗氧化剂为抗氧化剂B215。

[0017] 优选地,所述抗铜剂为双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯丙酰)肼。

[0018] 上述无卤阻燃材料的制备方法,包括以下步骤:将各原料混合,抽粒,得到的无卤阻燃材料。

[0019] 优选地,所述混合为搅拌5-10min。

[0020] 优选地,所述抽粒采用双螺杆挤出机,其长径比为48-60:1,设定工作温度为180-230℃;更优选地,1-14区设定的工作温度分别为180℃、210℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、225℃、220℃、220℃、220℃、220℃、215℃。

[0021] 上述无卤阻燃材料在制备绝缘芯线中的应用。

[0022] 在本发明中,乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物和乙烯/辛烯嵌段共聚物具有低硬度、高拉伸性能、耐热性好等特点,得到的无卤阻燃材料具有低硬度和拉伸性能,同时可在较高加工温度条件下与聚苯醚进行混合加工。

[0023] 在本发明中,聚苯醚树脂在燃烧时能够形成致密的碳层,从而隔绝氧气,有效防止熔融滴落的现象。同时,聚苯醚树脂在双螺杆挤出机中制备时能够产生强摩擦力,促进阻燃剂的分散。

[0024] 在本发明中,相容剂可以有效促进阻燃剂在两种共聚物中的分散,同时能够提高产品的力学性能。

[0025] 在本发明中,润滑剂起到促进各组分在双螺杆挤出机分散的作用,减少与机器设备的摩擦,并能改善产品的表面手感。

[0026] 在本发明中,抗氧化剂能够防止配方各组分在双螺杆挤出机中加工时产生分解,提高产品的使用寿命。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0028] 本发明的无卤阻燃材料综合性能优异,具有低硬度、拉伸性能好、耐温性能好的特性,并可满足安全标准UL1581和UL94的阻燃要求,材料中阻燃剂分散均匀,无颗粒、杂质等不良表现现象;适合用绝缘芯线外被材料,押出的绝缘芯线表面光滑无颗粒。

具体实施方式

[0029] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 以下实施例1-3和对比例1-6的原材料信息见表1。

[0031] 表1 实施例1-3和对比例1-6的原材料信息

| 原材料名称 | | 原材料牌号 | 原材料厂家 |
|---------------|----------|----------|--------|
| SOE弹性体 | SOE弹性体 | S1605 | 日本旭化成 |
| OBC弹性体 | OBC弹性体 | 9010 | 陶氏 |
| 聚苯醚 | PPE | LXR040C | 蓝星 |
| 聚丙烯 | 共聚聚丙烯 | K8025 | 中国台湾台塑 |
| 聚乙烯 | 线性低密度聚乙烯 | 7042 | 茂名石化 |
| 聚醚酯 | TPEE | G140D | 韩国SK |
| [0032] POE弹性体 | POE弹性体 | 8150 | 陶氏 |
| 相容剂 | 相容剂 | KT-25 | 科通 |
| 无卤阻燃剂 | 氰尿酸三聚氰胺 | MCA-15 | 普塞味 |
| | 二乙基次磷酸铝 | OP935 | 科莱恩 |
| | 氢氧化镁 | ZR-105 | 亚泰 |
| 加工助剂 | 润滑剂 | PA445200 | 瓦克 |
| | 抗氧剂 | B215 | 三丰 |
| | 抗铜剂 | 1024 | 利安隆 |

[0033] 实施例1

[0034] 按照表2称取无卤阻燃材料的原料,其中,SOE弹性体为S1605,OBC弹性体为9010,聚苯醚为LXR040C,相容剂为KT-25,无卤阻燃剂为氰尿酸三聚氰胺MCA-15和二乙基次磷酸铝OP935,润滑剂为PA445200,抗氧剂为B215,抗铜剂为1024。

[0035] 实施例2

[0036] 实施例2与实施例1区别在于原料的用量:SOE弹性体质量百分比为20%,OBC弹性体质量百分比为30%。各原料质量百分比见表2。此实施例得到的材料为低硬度产品。

[0037] 实施例3

[0038] 实施例3与实施例1区别在于原料的用量:SOE弹性体质量百分比为40%,OBC弹性体质量百分比为10%。OBC弹性体质量百分比为10%。各原料质量百分比见表2。此实施例得到的材料为稍高硬度产品。

[0039] 对比例1

[0040] 对比例1与实施例1区别在于不添加SOE弹性体、OBC弹性体、聚苯醚,添加质量百分比65%的聚丙烯K8025。将聚丙烯添加阻燃剂的材料与实施例1进行效果对比。各原料质量百分比见表2。

[0041] 对比例2

[0042] 对比例2与实施例1区别在于不添加SOE弹性体、OBC弹性体、聚苯醚,添加质量百分比65%的聚乙烯7042。将聚乙烯添加阻燃剂的材料与实施例1进行效果对比。各原料质量百分比见表2。

[0043] 对比例3

[0044] 对比例3与实施例1区别在于不添加SOE弹性体、OBC弹性体、聚苯醚,添加质量百分比65%的聚醚酯G140D。将聚醚酯添加阻燃剂的材料与实施例1进行效果对比。各原料质量百分比见表2。

[0045] 对比例4

[0046] 对比例4与实施例1区别在于SOE弹性体为质量百分比50%,不添加OBC弹性体。可对比例只使用SOE弹性体的性能效果。各原料质量百分比见表2。

[0047] 对比例5

[0048] 对比例5与实施例1区别在于OBC弹性体为50%，不添加SOE弹性体。将只使用OBC弹性体的材料与实施例1进行效果对比。各原料质量百分比见表2。

[0049] 对比例6

[0050] 对比例6与实施例1区别在于添加POE弹性体20%，不添加OBC弹性体。以下对比OBC弹性体与POE弹性体得到的材料与实施例1的材料性能。各原料质量百分比见表2。

[0051] 表2 实施例1-3和对比例1-6的原料组成

[0052]

| 原材料成分 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 对比例1 | 对比例2 | 对比例3 | 对比例4 | 对比例5 | 对比例6 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SOE弹性体 | 30 | 20 | 40 | 0 | 0 | 0 | 50 | 0 | 30 |
| OBC弹性体 | 20 | 30 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 50 | 0 |
| 聚苯醚 | 15 | 15 | 15 | 0 | 0 | 0 | 15 | 15 | 15 |
| 聚丙烯 | 0 | 0 | 0 | 65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 聚乙烯 | 0 | 0 | 0 | 0 | 65 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 聚醚酯 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 65 | 0 | 0 | 0 |
| POE弹性体 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| 相容剂 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 氰尿酸三聚氰胺 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 二乙基次磷酸铝 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 润滑剂 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 抗氧剂 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 抗铜剂 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |

[0053] 实施例1-3和对比例4-6的制备方法如下：

[0054] 1) 配方组分称取各原材料；

[0055] 2) 将所有组分进行搅拌混合8min，得到混合后的物料；

[0056] 3) 将混合后的物料加入双螺杆挤出机进行抽粒，得到无卤阻燃材料。

[0057] 抽粒时，双螺杆挤出机的长径比为56:1，设定工作温度1-14区分别为180℃，210℃，230℃，230℃，230℃，230℃，230℃，230℃，225℃，220℃，220℃，220℃，220℃，215℃。

[0058] 对比例1-3的制备方法如下：

[0059] 1) 配方组分称取各原材料；

[0060] 2) 将所有原材料进行混合8min，得到混合料；

[0061] 3) 将混合料倒入双螺杆挤出机挤出、抽粒，得到材料。

[0062] 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：160℃，200℃，200℃，200℃，200℃，200℃，200℃，200℃，195℃，195℃，195℃，195℃，190℃。

[0063] 实施例1-3和对比例1-6制备所得的无卤阻燃材料的性能测试结果如表3。

[0064] 表3 实施例1-3和对比例1-6的性能测试结果

[0065]

| 测试项目 | 单位 | 测试标准 | 实施 例 1 | 实施 例 2 | 实施 例 3 | 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 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.09 | 1.12 | 1.33 | 1.07 | 1.07 | 1.06 |
| 硬度 | Shore A/D | ASTM D2240 | 82A | 75A | 90A | 65D | 55D | 42D | 42D | 60A | 84A |
| 拉伸强度 | MPa | ASTM D412 | 13.4 | 12.1 | 15.3 | 10.1 | 8.6 | 10.8 | 14.8 | 9.0 | 9.9 |
| 断裂伸长率 | % | ASTM D412 | 381 | 446 | 326 | 132 | 233 | 151 | 188 | 552 | 432 |
| 136℃ 168h 拉 伸强度 保留率 (老 化) | % | ASTM D412 | 105 | 102 | 108 | 90 | 74 | 82 | 110 | 82 | 70 |
| 136℃ 168h 断 裂伸长 率保留 率(老 化) | % | ASTM D412 | 91 | 86 | 96 | 76 | 65 | 71 | 98 | 81 | 72 |
| 阻燃性 能 | - | UL94 V0 3.0mm | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 不 合 格 | 不 合 格 | 不 合 格 | 合 格 | 不 合 格 | 不 合 格 |

| | | | | | | | | | | | |
|--------|----|---------------------|---------|---------|---------|------------|------------|------------|----------|---------|---------|
| | | UL94 V0 6.0mm | 合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 阻燃性能 | -- | UL1581 | VW-1合格 | VW-1合格 | VW-1合格 | FT-2合格 | FT-2合格 | FT-2合格 | VW-1合格 | FT-2合格 | FT-2合格 |
| 分散情况 | -- | 对胶粒表面观察 | 胶粒无白点杂质 | 胶粒无白点杂质 | 胶粒无白点杂质 | 胶粒表面布满白点 | 胶粒表面布满白点 | 胶粒表面布满白点 | 胶粒表面轻微白点 | 胶粒无白点杂质 | 胶粒无白点杂质 |
| 线材表面情况 | -- | 使用胶粒押出绝缘芯线 | 表面光滑无杂质 | 表面光滑无杂质 | 表面光滑无杂质 | 表面粗糙,有颗粒杂质 | 表面粗糙,有颗粒杂质 | 表面粗糙,有颗粒杂质 | 表面光滑少量杂质 | 表面光滑无杂质 | 表面光滑无杂质 |

[0066] 通过表3的检测结果显示,本发明实施例1-3的无卤阻燃材料的阻燃剂分散性效果好,力学性能、老化性能好,硬度75-90A,阻燃效果显著,满足了UL94和UL1581的阻燃要求。而使用无卤阻燃材料押出数据线用的绝缘芯线,表面光滑无颗粒。

[0067] 对比例1-3使用聚丙烯,聚乙烯,聚醚酯材料进行阻燃改性的材料,在添加同等份量的阻燃剂时,拉伸、老化性能、阻燃性能差,硬度在邵氏D级范围。在添加阻燃剂后,阻燃剂无法分散均匀,导致材料表面布满白点,而押出绝缘芯线后表面粗糙,有颗粒杂质,线材无法正常使用。

[0068] 在对比例4中,只使用SOE弹性体,材料偏硬,断裂伸长率低,同时在分散时会出现轻微不均匀现象。在对比例5中,只使用OBC弹性体,虽材料硬度低,但拉伸强度低,老化性能和阻燃性能差。在对比例6中,使用POE弹性体替代OBC弹性体,拉伸强度降低,老化性能和阻燃性能严重下降。因此,本发明的无卤阻燃材料原料中SOE弹性体、OBC弹性体以及其它组分配合使用,得到的材料才能达到性能需求。

[0069] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。