



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104736632 B

(45)授权公告日 2017. 10. 13

(21)申请号 201380040979.9

(22)申请日 2013.07.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104736632 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据

A50308/2012 2012.08.02 AT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AT2013/050149 2013.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/019008 DE 2014.02.06

(73)专利权人 巴特顾橡胶技术有限公司

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 G.梅斯坦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周铁 林森

(51)Int.Cl.

C08L 31/04(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

(56)对比文件

US 4894408 A, 1990.01.16,

EP 0360096 A3, 1990.03.28,

CN 1087651 A, 1994.06.08,

WO 2011/076306 A1, 2011.06.30,

CN 102239205 A, 2011.11.09,

DE 4129741 A1, 1993.03.11,

US 2011/0166279 A1, 2011.07.07,

审查员 巴晶

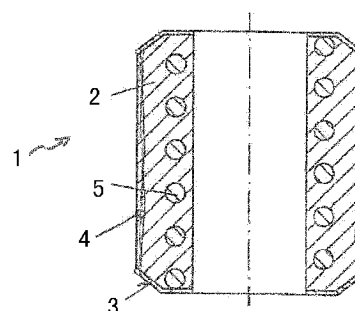
权利要求书5页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

阻燃聚合物组合物

(57)摘要

本发明涉及一种适合于涂布工件的阻燃聚合物组合物,其包含作为聚合物组分的含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物和含有双键的不饱和弹性体以及至少一种阻燃剂或多种阻燃剂的组合,其中所述聚合物组分以均质的聚合物混合物的形式存在,并且形成一种仅通过硫或含硫的交联体系硫化的混合物基质,其中所述硫交联体系遍布整个基质并且将其完全渗透,本发明还涉及所述组合物制成的制品,以及涂布有这种组合物的复合元件及其制造方法。



1. 阻燃聚合物组合物, 其包含:

- a) 含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物和
- b) 含有双键的不饱和弹性体,

作为聚合物组分, 其中所述聚合物组分作为均质的聚合物混合物存在, 并且形成仅通过硫或含硫的交联体系硫化的混合物基质, 其中硫交联体系遍布整个基质并且将其完全渗透,

以及

- c) 至少一种阻燃剂或多种阻燃剂的组合。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 在所述聚合物混合物中含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物的部分未交联地存在, 且包含双键的不饱和弹性体的部分至少部分硫-硫化并且通过硫桥键交联或部分交联, 其中所述聚合物混合物不含其他的交联。

3. 根据权利要求2所述的组合物, 其中所述硫桥键是单-、二- 和/或多硫网状拱形结构, 所述其他的交联是过氧化物交联。

4. 根据权利要求1-3中的任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述聚合物混合物由含有醋酸乙烯酯的聚合物链以及硫交联的弹性体链形成为互相穿插的混合物和/或所述聚合物组分作为宽网眼化学交联的空间网状分子存在。

5. 根据权利要求2所述的组合物, 其特征在于, 所述硫桥键形成为多硫的和单-和二硫的网状拱形结构, 其中多硫网状拱形结构所占比例在40%和50%之间, 并且单-和二硫网状拱形结构所占比例在50%和60%之间, 其中所列百分比数据基于整个网状拱形结构密度计。

6. 根据权利要求5所述的组合物, 其中多硫网状拱形结构所占比例为45%, 其中所列百分比数据基于整个网状拱形结构密度计。

7. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 所述聚合物组分彼此产生单相的混合物, 和/或所述聚合物混合物不含分散的经硫化的弹性体颗粒。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述聚合物混合物不含具有平均直径大于0.5 μm 的弹性体颗粒或橡胶区域。

9. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述聚合物混合物不含具有平均直径大于0.1 μm 的弹性体颗粒或橡胶区域。

10. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述聚合物混合物不含具有平均直径大于0.01 μm 的弹性体颗粒或橡胶区域。

11. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 经硫化的所述聚合物混合物或者所述组合物在应用温度范围和高温范围具有弹性体性质, 且热塑性性质退居次要地位或根本不存在。

12. 根据权利要求11所述的组合物, 其中经硫化的所述聚合物混合物或者所述组合物短时间地在150至200 $^{\circ}\text{C}$ 下具有弹性体性质, 且热塑性性质退居次要地位或根本不存在。

13. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 用动态差示量热术测量, 经硫化的所述聚合物混合物或者所述组合物在至200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内没有熔融峰。

14. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其特征在于, 经硫化的所述聚合物混合物或者所述组合物在室温至200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内具有 $\tan \delta < 0.3$ 的损耗因子, 即动态剪应力下损耗

模量与存储模量的比例。

15. 根据权利要求1或2所述的组合物,其通过以下方式制造或可获得:将所述聚合物组分混合成均质的共混物,随后在避免交联和/或硫化的情况下混入交联剂、阻燃剂和其他的添加剂,然后成型并硫化,其中所述硫化不在剪应力下进行。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中在避免交联和/或硫化的情况下在最高110℃的温度下混入交联剂、阻燃剂和其他的添加剂。

17. 根据权利要求15所述的组合物,其中所述成型并硫化在高温下和任选在压力下进行。

18. 根据权利要求1或2所述的组合物,其可在避免剪应力的情况下或者在避免动态硫化的情况下通过静态硫化获得。

19. 根据权利要求18所述的组合物,其可在避免剪应力的情况下或者在避免动态硫化的情况下,在成型后,通过静态硫化获得。

20. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在於,所述聚合物组分不含卤素。

21. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在於,所述含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物是醋酸乙烯酯的均聚物或共聚物。

22. 根据权利要求21所述的组合物,其特征在於,所述含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物选自自聚醋酸乙烯酯,即PVAc,或乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,即EVA。

23. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述醋酸乙烯酯的共聚物是醋酸乙烯酯的三元共聚物。

24. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在於,所述含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物具有低于150℃的熔点或者熔融范围的起点。

25. 根据权利要求24所述的组合物,其特征在於,所述含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物具有低于100℃的熔点或者熔融范围的起点。

26. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在於,所述含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物具有40至75重量%的醋酸乙烯酯含量。

27. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在於,所述不饱和弹性体为由二烯-单体单元组成的均聚物或由二烯-单体单元组成或含有二烯-单体单元的共聚物。

28. 根据权利要求27所述的组合物,其中所述由二烯-单体单元组成或含有二烯-单体单元的共聚物是由二烯-单体单元组成或含有二烯-单体单元的三元共聚物。

29. 根据权利要求27所述的组合物,其中所述不饱和弹性体为由乙烯、丙烯和含有二烯的三元共聚单体组成的三元共聚物。

30. 根据权利要求29所述的组合物,其中所述不饱和弹性体具有基于所述三元共聚物计2重量%至12重量%的三元共聚单体含量。

31. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在於,所述不饱和弹性体是具有不饱和侧基团的橡胶。

32. 根据权利要求31所述的组合物,其中所述不饱和弹性体为三元乙丙橡胶,即EPDM。

33. 根据权利要求31所述的组合物,其中所述不饱和弹性体含有非共轭的二烯单体单元,所述二烯单体单元选自:1,3-丁二烯,2-甲基-1,3-丁二烯,即异戊二烯,2,3-二甲基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,1,3-环戊二烯,二环戊二烯,2-甲基-1,3-戊二烯,1,3-己二烯,1,4-

己二烯,1,4-环己二烯,四氢茛,甲基四氢茛,亚乙基降冰片烯,5-亚甲基-2-降冰片烯,即MNB,1,6-辛二烯,5-甲基-1,4-己二烯,3,7-二甲基-1,6-辛二烯,5-亚异丙基-2-降冰片烯,5-乙基-2-降冰片烯,即VNB。

34. 根据权利要求32所述的组合物,其中所述三元乙丙橡胶,即EPDM为由乙烯、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯,即ENB,或二环戊二烯,即DCPD,组成的三元聚合物。

35. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述不饱和弹性体是具有不饱和主链的R-基团的橡胶,其中所述不饱和弹性体部分氢化并具有94至97%的氢化度,因此在交联之前主链中具有3至6%的剩余双键含量,基于主链中初始双键含量计。

36. 根据权利要求35所述的组合物,其中所述不饱和弹性体是部分氢化的丁腈橡胶,即HNBR。

37. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,基于所述聚合物组分的总量计,参与构建硫桥键的硫的含量为0.3 phr至2 phr,即每一百份橡胶中的份数。

38. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,基于所述聚合物组分的总量计,硫的含量为至少0.5 phr。

39. 根据权利要求2所述的组合物,其特征在于,以5至15重量%的量含有未交联地存在所述聚合物混合物中的含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物的部分,并以20至40重量%的量含有所述不饱和弹性体,分别基于整个组合物计。

40. 根据权利要求39所述的组合物,其特征在于,以7-12重量%的量含有未交联地存在所述聚合物混合物中的含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物的部分,基于整个组合物计。

41. 根据权利要求39所述的组合物,其特征在于,以20至30重量%的量含有所述不饱和弹性体,基于整个组合物计。

42. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述聚合物混合物由未交联的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,即EVA,和硫交联的三元乙丙橡胶,即EPDM,作为聚合物组分组成。

43. 根据权利要求42所述的组合物,其中所述聚合物混合物由未交联的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,即EVA,和硫交联的三元乙丙橡胶,即EPDM,作为聚合物组分以40至20重量%的EVA比60至80重量%的EPDM的比例组成。

44. 根据权利要求42所述的组合物,其中所述聚合物混合物由未交联的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,即EVA,和硫交联的三元乙丙橡胶,即EPDM,作为聚合物组分以20至30重量%的EVA比70至80重量%的EPDM的比例组成。

45. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,其包含至少一种聚烯烃作为其他的聚合物组分。

46. 根据权利要求45所述的组合物,其中所述聚烯烃是聚乙烯或聚丙烯。

47. 根据权利要求45所述的组合物,其中所述聚烯烃是LLDPE。

48. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,基于整个组合物计,所述一种阻燃剂或多种阻燃剂的组合的含量为50至80重量%。

49. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,基于整个组合物计,所述一种阻燃剂或多种阻燃剂的组合的含量为60至70重量%。

50. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,其添加了氢氧化镁,即MDH,氢氧化铝,即ATH,和/或硼酸锌作为阻燃剂和/或所述阻燃剂是固体粉状的或结晶态的。

51. 根据权利要求50所述的组合物,其特征在于,其添加了氢氧化镁,即MDH,氢氧化铝,即ATH,和/或硼酸锌的混合物作为阻燃剂。

52. 根据权利要求1或2所述的组合物,其具有以下组成:

-含有醋酸乙烯酯的聚合物:5-15重量%

-不饱和弹性体:20-40重量%

-阻燃剂:50-80重量%

-其余:添加剂。

53. 根据权利要求52所述的组合物,其中所述含有醋酸乙烯酯的聚合物是乙烯-乙烯醋酸酯共聚物,即EVA,所述不饱和弹性体是三元乙丙橡胶,即EPDM。

54. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,其具有50至75的肖氏A的硬度和/或200至600%的撕裂伸长率和/或大于7 N/mm的撕裂扩展抗力。

55. 根据权利要求54所述的组合物,其特征在于,其具有55至65 肖氏A的硬度。

56. 根据权利要求54所述的组合物,其特征在于,其具有350至600%的撕裂伸长率。

57. 根据权利要求54所述的组合物,其特征在于,其具有大于9 N/mm的撕裂扩展抗力。

58. 用于制造根据之前权利要求中的任一项所述的组合物的方法,通过:

-首先将所述聚合物组分,一种或多种交联剂,一种或多种阻燃剂和任选其它的添加剂在避免交联和/或硫化的情况下混合成均质的共混物,

-然后进行成型的步骤,

-和然后,最早在成型期间或在成型结束时在避免剪应力的条件下进行作为静态的非动态硫化的硫化。

59. 根据权利要求58所述的方法,特征在于,在成型结束后,在避免剪应力的条件下进行作为静态的非动态硫化的硫化。

60. 根据权利要求58所述的方法,特征在于,在对于过早硫化而言非临界的时间和温度下进行成型前的混合物制作和/或所述共混物或者所述聚合物组分在混合期间以软化状态存在。

61. 根据权利要求60所述的方法,特征在于,在最高125℃的温度下进行成型前的混合物制作。

62. 根据权利要求60所述的方法,特征在于,在50℃至最高110℃的范围内进行成型前的混合物制作。

63. 根据权利要求58-62中任一项所述的方法,其特征在于,在对于过早硫化而言非临界的时间和温度下进行成型。

64. 根据权利要求63所述的方法,其特征在于,在最高130℃的温度下进行成型。

65. 根据权利要求63所述的方法,其特征在于,在70℃至100℃的范围内进行成型。

66. 根据权利要求58-62中任一项所述的方法,其特征在于,在最高200℃的温度下进行硫化。

67. 根据权利要求66所述的方法,其中在130℃至170℃范围内进行硫化。

68. 根据权利要求66所述的方法,其中在与混合和/或成型相比更高的温度下进行硫化。

69. 根据权利要求66所述的方法,其中在100至200 bar 的压力下进行硫化。

70. 可通过根据权利要求58-62中任一项所述的方法获得的组合物。
71. 阻燃制品, 其包含根据权利要求1-57中的任一项所述的组合物或由其组成。
72. 弹性阻燃复合元件(1), 其适用于减震和悬挂系统, 具有基体(2), 所述基体在其外表面(3)上至少部分或逐片地, 任选在其整个外表面(3)上具有至少一层由根据权利要求1-57中的任一项所述的组合物构成的涂层(4)。
73. 根据权利要求72所述的复合元件(1), 其特征在于, 所述基体(2)主要由橡胶组成。
74. 根据权利要求73所述的复合元件(1), 其中所述基体(2)主要由聚丁二烯橡胶, 苯乙烯丁二烯橡胶, 丙烯腈橡胶, 三元乙丙橡胶, 泡沫橡胶或上述的混合物组成。
75. 根据权利要求73所述的复合元件(1), 其中所述基体(2)主要由天然橡胶组成。
76. 根据权利要求72-75中的任一项所述的复合元件(1), 其特征在于, 涂层(4)与基体(2)牢固地并且不可分离地结合, 其中涂层(4)施加在基体(2)上。
77. 根据权利要求76所述的复合元件(1), 其中涂层(4)通过成型、挤出、压制、喷射和之后的共挤出施加在基体(2)上。
78. 根据权利要求72-75中的任一项所述的复合元件(1), 其特征在于, 涂层(4)具有小于10 mm的厚度。
79. 根据权利要求78所述的复合元件(1), 其中涂层(4)具有1至5 mm 的厚度。
80. 根据权利要求72-75中的任一项所述的复合元件(1), 其特征在于, 涂层(4)具有复合元件(1)的1至20重量%的重量比例。
81. 根据权利要求80所述的复合元件(1), 其中涂层(4)具有复合元件(1)的2至16重量%的重量比例。
82. 根据权利要求72-75中的任一项所述的复合元件(1), 其特征在于, 基体(2)配备有增强物。
83. 根据权利要求82所述的复合元件(1), 其中所述增强物是纤维。
84. 根据权利要求83所述的复合元件(1), 其中所述纤维是玻璃纤维、塑料纤维、CFK-纤维、织物。
85. 根据之前的权利要求中任一项所述的制品或复合元件(1)作为弹簧元件、阻尼元件、密封、软管、垫子、模制品、防护服, 作为弹性体型材或作为上述的构件的用途。
86. 根据权利要求85所述的用途, 其中所述弹性体型材用于窗户。
87. 根据权利要求84所述的复合元件(1), 其中所述纤维是GFK-纤维。
88. 根据权利要求31所述的组合物, 其中所述不饱和弹性体含有非共轭的二烯单体单元, 所述二烯单体单元是5-亚乙基-2-降冰片烯, 即ENB。

阻燃聚合物组合物

[0001] 本发明涉及包含含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物和不饱和弹性体作为聚合物组分以及至少一种阻燃剂的阻燃聚合物组合物。此外本发明涉及制造该组合物的方法,由该组合物制成的制品以及具有基体的弹性复合元件,所述基体在其外表面上至少部分或逐片地具有由该组合物构成的涂层。

[0002] 弹性元件,例如由橡胶构成的,本身不具有在一些应用目的中有时基于标准或法律需要的阻燃性质。但是,已知的是,在弹性体或橡胶或者天然橡胶中掺入阻燃剂,但是其中通过掺入这类添加物通常会严重损害弹性性质,因此这种由橡胶构成的元件不能或不再能满足所希望的静态和动态性质方面所要求的弹性性质。在用作弹簧元件或阻尼元件或类似的通常高动态负荷的元件时,例如在汽车中,使用已知的弹性元件因此不能令人满意地满足所要求的防火规定。

[0003] 因此已计划逐渐转向阻燃涂层,但保持被该涂层保护的基体不含阻燃剂。例如在 DE38 31 894 A1或WO 2010/069842中描述了这种复合元件。

[0004] 交联体系对于弹性体的性质而言是重要的。可流动的橡胶通过交联体系才转化成具有典型弹性体性质的弹性体材料,由此也产生了与热塑性聚合物的根本差别。交联桥的类型和网密度对硬度、模量、强度、断裂伸长、撕裂扩展抗力、弹性和对机械和热的负荷能力的极限产生影响。

[0005] 由现有技术已知包含阻燃剂的另外的聚合物组合物,例如乙烯-乙烯醋酸酯共聚物与三元乙丙橡胶的混合物。这些混合物或是硅烷交联的,但在大多数情况下该交联通过过氧化物进行或通过辐射进行。这种混合物主要用于电缆或电线的包皮。因此,例如在 EP 2 343 334 A2中描述了由EVA、EPDM和LLDPE构成的阻燃组合物,其具有通过过氧化二枯基形成的过氧化物交联体系。过氧化物通常用于橡胶的交联。为使不具有双键的橡胶交联和/或为可达到特别高的交联密度和网的细网眼,过氧化物交联是典型的交联方式,这又对机械特征值如压力变形后剩余,特别是在高温下,起到有益的影响。大多数高的交联密度和短的交联桥一般会造成与相同硬度的材料相比较低的撕裂伸长率。如果不再处理产品的表面,那么过氧化物交联需要在交联过程期间排除空气中的氧气。

[0006] 然而,这样的交联体系对于弹性和动态性质是不利的,尤其是在另外含有大量的阻燃剂时。

[0007] 为了获得难燃性,特别是根据对火焰传播、光学烟密度、烟气毒性和热量释放速率有相关高要求的标准 CEN TS 45545-2,需要在挑选聚合物时特别注意。这些关于烟密度和毒性的要求排除了例如含有卤素的聚合物的使用。

[0008] 因此本发明的目的在于:克服这些缺点并且获得阻燃聚合物材料,该聚合物材料具有非凡的阻燃技术特性并结合以好的机械特征值,因此,尽管含有高的阻燃剂的填充度,但却总是仍具有好的机械、弹性和动态的性质。

[0009] 该目的通过权利要求1中的特征得以解决。根据本发明,所述阻燃聚合物组合物包含至少一种含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物以及至少一种含有双键的不饱和的弹性体作为聚合物组分,其中所述聚合物组分作为均质的聚合物混合物存在。所述聚合物混合物在

此没有过氧化,而是仅形成被硫或含硫的交联体系硫化的混合基质,其中所述硫交联体系遍布于整个基质并且其完全彻底地渗透或遍布或者硫桥键贯穿于整个基质。此外它包含至少一种阻燃剂或多种阻燃剂的组合。

[0010] 选择这种交联方式导致特别的橡胶掺混物或混合物的部分交联。由于所述含有醋酸乙烯酯的聚合物不能与硫发生交联并且该部分聚合物没有交联地存在,令人惊讶地,整个体系能够实现很高的阻燃剂可填充性,与此同时橡胶典型的性质,特别是高的、可逆的可拉伸性只受到少量的影响。同时未交联的聚合物部分有助于阻燃。

[0011] 由此得到这样的组合物:其如此保护涂有所述组合物的动态负荷的零部件,使得整个零部件是足够阻燃的并且尤其满足防火标准CEN TS 45545-2,而涂层对该复合元件的动态性质在其使用寿命期间并不产生显著的不益的影响。

[0012] 这也是与动态交联的热塑性弹性体(TPE-V)的根本差别。在这种情况下涉及两相体系,其中细分散的交联的橡胶颗粒结合在连续的热塑性基质内。与其有别的是根据本发明的聚合物混合物为均质的并且所述聚合物组分相互密切混合并且形成尽可能均匀的混合基质。另外在交联的热塑性弹性体中只有分散的橡胶颗粒以其本身交联并且通常弹性体颗粒间不存在硫桥键。于此不同的是在根据本发明的组合物中形成完全彻底充满该基质的硫交联体系。这里合适的硫桥键是用一个或多个硫原子和存在于基质中的不饱和弹性体的链之间的可能的支链形成的。在含有醋酸乙烯酯的聚合物链之间不能形成硫桥键,因为双键并不存在。含有醋酸乙烯酯的聚合物链保持未交联并且也没有通过其它方式例如过氧化物或辐射交联。因此保证了良好的可填充性。尽管所述硫交联体系遍布整个基质并且硫桥键贯穿于整个基质并且围绕含有醋酸乙烯酯的聚合物部分和链。以这种方式弹性体性质得以维持或所述组分的整个材料可被看作为弹性体。由于完全的硫交联,热塑性的性质变得次要或根本不存在。

[0013] 以这种方式制造了可特别有利地用作涂层的材料,其具有非凡的防火技术性质并且同时具有良好的机械特征值,因此对涂有这种涂层的零部件的动态性质在其使用寿命期间不会产生显著的不益的影响。

[0014] 从从属权利要求的特征得到所述组合物的其它有利实施方案和扩展方案。

[0015] 因此,有利的是:在所述所述聚合物混合物中,含有醋酸乙烯酯的热塑性聚合物组分未交联地存在,且含有双键的不饱和弹性体的组分至少部分硫化并通过硫桥键,特别是单-、二- 和/或多硫网状拱形结构(Netzbögen),交联或部分交联,其中所述聚合物混合物不含其他的,特别是过氧化物交联并保持。由此,在保持了有益的动力学性质,特别是高的可逆的可拉伸性的同时,产生了甚至更好的阻燃剂的可填充性。

[0016] 根据一个有利的实施方案提供了,所述硫桥键形成多硫和单-和二硫网状拱形结构,其中多硫网状拱形结构所占比例在40%和50%之间,优选为45%,并且单-和二硫网状拱形结构所占比例在50%和60%之间,优选为55%。其中百分比数字基于用 mol/cm^3 表示的整个网状拱形结构密度计。因此,多硫网状拱形结构的含量与单-和二硫网状拱形结构的含量的按百分比计算的比例为40至50:50至60,特别在45:55。以这种方式可实现高填充度和良好的弹性体性质。

[0017] 当或由于提供了,所述聚合物组分彼此形成基本上,特别是在宏观上和光学显微镜下单相的和均质的,特别是没有用肉眼和/或光学显微镜可见的相分离的混合物,该聚合

物产生了特别有益的机械性质,特别是在弹性-动态特性方面。在此这被理解为:该混合物有利地是单相的,以致在该混合物中和/或在最终的组合物中不存在平均粒径大于0.5 μm ,特别是大于0.1 μm ,优选大于0.01 μm 的弹性体颗粒,和/或不存在平均直径大于0.5 μm ,特别是大于0.1 μm ,优选大于0.01 μm 的橡胶区域。特别是完全不存在可以看得出来的或检测得到的聚合物颗粒或橡胶区域。

[0018] 在此情况下,如果或者经硫化的聚合物混合物仅具有弹性体而非热塑性性质时或当经硫化的聚合物混合物或组合物在应用的温度范围和直至高温,短时间地甚至在150至200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,尤其主要具有弹性体性质,是特别有益的。这也是与交联的热塑性弹性体(TPE-V)的一个根本区别:

[0019] 通过动态硫化过程制得的交联的热塑性弹性体(TPE-V)在较低温度下,例如在室温的使用范围中具有很大程度的弹性体性质并且在此范围内处于可与典型弹性体相比较的情况。在高温下的加工范围内其却主要具有热塑性的性质,与此相应地,其是可流动的并且塑性可变形的或者可热变形的并且有特征性熔点或熔融范围或软化范围。其性质在此是通过热塑性的,未交联的,例如聚丙烯-或醋酸乙烯酯-,聚合物基质来确定的。嵌入其中的,与自身交联的弹性体颗粒导致一定的弹性性质,但对可热变形性和可流动性没有造成显著的影响。

[0020] 根据本发明的组合物相反在整个相关的温度范围,在使用范围内和高温范围内,几乎只具有弹性体或橡胶弹性性质,因为对此有决定性作用的硫桥键完全渗透主体。在温度升高时主体尽管会变软,但却决不会变成可流动的,因此不具有熔点或熔融范围。硫化的聚合物混合物或者组合物因此在温度至200 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内也不具有熔融峰,所述测量用的是动态差示量热术。在硫化过程完成后也不可能有热变形和二次成型步骤。

[0021] 因此,与根据本发明的有益的组合物相比,热塑性弹性体的耐热性和耐动载荷性也显著更小并且在高温下易于蠕变。

[0022] 有益的经硫化的聚合物混合物或者组合物此外在室温至大约200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内具有 $\tan \delta < 0.3$ 的损耗因子(在动态剪应力下损耗模量与存储模量的比例),根据ISO 4664“弹性体或热塑性弹性体-动力学性质的测定”来确定。这表明:在典型的加工TPE-V的温度范围内,与黏性性质相比,根据本发明的组合物的弹性性质占优势,所以进一步的成型是不再可能的。

[0023] 特别有益的根据本发明的组合物通过将所述聚合物组分混合成均质的共混物并且尤其随后加入硫交联剂、阻燃剂和任选另外的添加剂和/或助剂并且更确切地说在严格避免所有的交联和/或硫化过程情况下,优选在最高110 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下制得或获得。在这之后才进行成型步骤和硫化过程,特别在高温下和任选在压力下。硫化过程不在剪应力下进行,也就是说不在剧烈混合期间,如在动态硫化时进行。

[0024] 硫化温度有益地,特别对于EPDM/EVA而言,在低于200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,优选在130至170 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内。由此存在与交联的热塑性弹性体的另一区别,其中借助动态硫化,在较高的温度下和在高温剪应力下的混合期间就已经发生了交联。有别于此的是在根据本发明的组合物的情况中硫化过程在混合期间就已经被避免并且硫交联在结束时,特别是在成型之后,在高温下,但没有剪应力的情况下才进行。以这样的方式即使是在高的阻燃剂含量时也对所述组合物的橡胶典型的性质产生有益的影响。

[0025] 所述如此有益得到的组合物因此可通过“静态”硫化获得,特别在成型之后。“静态硫化”在此情况中被理解为在避免所有剪应力的情况下或在避免动态硫化的情况下的硫化。

[0026] 根据本发明,在这种情况下还提供制造有益的根据本发明的组合物的方法,其中首先将所述聚合物组分,一种/多种硫-交联剂,一种/多种阻燃剂和任选另外的添加剂和助剂在避免交联和/或硫化的情况下混合成均质的共混物,然后进行至少一个成型(例如通过注塑(IM))的步骤。在这之后,最早在成型期间或成型结束时,特别地在完全结束成型过程之后,才进行硫化,更确切地说在避免剪应力的情况下作为静态的,非动态的硫化进行。

[0027] 在这种情况下,在成型之前,在临界温度以下和临界时间内,特别在最高温度为125℃,优选在50℃至最高110℃的范围内,进行生产混合物的步骤,对避免过早硫化是特别有益的。所述共混物或者所述聚合物组分在生产混合物期间有益地处于软化的状态。

[0028] 提供另一个有益的工序,同样也是为了避免过早的交联或硫化:成型也在临界温度以下并且在临界时间内进行,特别在最高为130℃的温度下,特别在70至100℃的范围内进行。

[0029] 实际的硫化过程因此有益地发生在最高为200℃的温度下,特别在130至170℃的范围内。有益地,所述交联在与混合和/或成型相比更高的温度下,特别也在100至200 bar的压力下进行。

[0030] 通过这些工艺步骤或者工序产生或得到具有所需特征的有益的组合物。

[0031] 与根据本发明的方法相比,在已知的“动态硫化”的情况中这种聚合物混合物在高剪应力下混合并且同时硫化,也就是说在成型前。以这样的方式由所述不饱和弹性体形成小微滴,在这些小微滴中发生交联。在高剪应力下的高强度加工导致微滴的永久隔离并且导致在各弹性体微滴间未建立连接或硫桥键。由未交联的含有醋酸乙烯酯的聚合物,例如EVA形成均质的热塑性基质,在其中存在孤立的且分散在所述热塑性基质中的由所述经硫化的弹性体(例如EPDM)组成的小岛。在这些各个孤立的弹性体颗粒之间没有任何的连接,特别没有硫网状拱形结构。因此也没有硫桥键和遍布于如此获得的混合主体的整个基质和完全渗透该主体的硫桥键网络,相反地,硫桥键仅限于各自的弹性体颗粒。

[0032] 与此不同地,通过根据本发明的有益方法,不会形成孤立的,在自身内部交联的弹性体颗粒,而是存在由含有醋酸乙烯酯的聚合物链以及硫交联的弹性体链构成的互相穿插的混合物。所述聚合物组分作为宽网眼化学交联的空间网状分子存在,其中在不分解该材料的情况下不能够消除该交联。所述聚合物混合物不含有分散在其中的硫化弹性体颗粒,特别不含有平均(颗粒-)直径大于0.5 μm,特别是大于0.1 μm,优选大于0.01 μm的弹性体颗粒或橡胶区域。

[0033] 为了改进关于烟密度和毒性方面的要求,所有的聚合物组分,特别是整个组合物,不含卤素是有益的。

[0034] 根据一个有利的实施方案,所述含有醋酸乙烯酯的聚合物是醋酸乙烯酯的均聚物、共聚物或三元共聚物并且尤其选自聚醋酸乙烯酯(PVAc)或乙烯-乙 烯醋酸酯共聚物(EVA)。

[0035] 当含有醋酸乙烯酯的聚合物具有醋酸乙烯酯的比例为40至75重量%(LP 测试指导 No. 015, Lanxess)时,得到特别小的烟气密度和同时好的化学性质。

[0036] 乙烯-乙烯醋酸酯共聚物主要使用于电缆领域。极性醋酸乙烯酯基团改进了阻燃性和同时改进了耐油性。烟气密度小并且该烟气没有毒性。乙烯-乙烯醋酸酯共聚物同时具有卓越的耐风化-,耐UV-,耐臭氧-和耐热性。

[0037] 在这种情况下,当所述含有醋酸乙烯酯的聚合物具有低于150℃,优选低于100℃的熔点或者熔融范围的起点时以及任选在典型的橡胶加工温度下具有小的黏性时,是有益的。以此方式可获得好的混合物并且同时完全避免了硫化。

[0038] 所述不饱和弹性体有益地是由二烯-单体单元组成或含有二烯-单体单元的均聚物、共聚物或三元共聚物,特别是由乙烯、丙烯和含有二烯的三元共聚单体组成的三元共聚物,优选具有基于所述三元共聚物计至少2重量%至12重量%的三元共聚单体含量(根据ASTM D 6047)。以这种方式提供为硫交联所必需的双键并且保持动态-弹性性质。

[0039] 在这种情况下,当所述不饱和弹性体为具有不饱和侧基团的橡胶,特别地为三元乙丙橡胶(EPDM)时,是特别有益的。三元乙丙橡胶(EPDM)在燃烧的情况中在其小的烟气密度和毒性方面具有巨大的优势,但其本身并不耐火。但EPDM橡胶可用填料和软化剂高度填充并且因此允许容纳高比例的固态和液态形式的阻燃剂。EPDM橡胶此外可在硬度和机械特征值的宽的范围内进行调整。此外,EPDM橡胶在风化-,UV-,臭氧-和热耐受性方面表现出优势并且能够作为保护层将被保护的动载荷的零部件的老化减少到最低限度,所述零部件例如由天然橡胶制备。

[0040] 优选地,其中包含选自如下的非共轭的二烯-单体单元:1,3-丁二烯,2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯),2,3-二甲基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,1,3-环戊二烯,二环戊二烯,2-甲基-1,3-戊二烯,1,3-己二烯,1,4-己二烯,1,4-环己二烯,四氢茚,甲基四氢茚,亚乙基降冰片烯或5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB),5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB),1,6-辛二烯,5-甲基-1,4-己二烯,3,7-二甲基-1,6-辛二烯,5-亚异丙基-2-降冰片烯,5-乙烯基-降冰片烯。

[0041] 当三元乙丙橡胶(EPDM)为由乙烯、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)或二环戊二烯(DCPD)组成的三元共聚物,优选具有基于所述三元共聚物计至少2重量%至12重量%的三元共聚单体含量(根据ASTM D 6047)时,是特别有益的。

[0042] 由于与其它二烯基橡胶相比EPDM相对少的双键含量,为了达到合乎经济的硫化速度,应使用更大量的加速剂。EPDM对硫和多数极性加速剂或者加速剂残余的溶解度低。因此,在此大都使用多种加速剂的组合以避免喷霜。

[0043] 如果另外需要防油和脂肪,也可行的是,所述不饱和弹性体为具有不饱和主链的R-基团的橡胶,特别是部分氢化的丁腈橡胶(HNBR)。

[0044] HNBR通过部分氢化NBR制得。由于小的双键含量,这种橡胶作为用于保护层混合物的基础呈现出优点,在防火技术性能方面例如烟气密度获得好的值并且同时产生卓越的机械-动态特征值。关于阻燃剂的配备,用于EPDM的条件同样适用。

[0045] 为了形成有益的硫交联体系,所述不饱和的部分氢化的弹性体具有94至97%的氢化度,由此在主链中在交联之前具有3至6%的剩余双键比例,基于主链中初始双键含量计,是有益的(ASTM D 5670-95,也可参见D. Brück, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 42 (1989) 2/3)。

[0046] 用硫和硫供体进行交联的先决条件是双键或者存在于主链中或者存在于支链中。通过硫、硫供体和加速剂的比例和加速剂的种类来决定硫桥键的长度和网密度。

[0047] 经常使用的加速剂是例如次磺酰胺,例如N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS),噻唑类,例如2-巯基苯并噻唑(MBT),二硫代氨基甲酸盐,例如二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC),胍类,例如二苯胍(DPG)或硫代磷酸盐。

[0048] 作为硫供体可使用例如秋兰姆,二硫化己内酰胺或磷酸多硫化物(Phosphoryl-polysulphide)。

[0049] 交联密度或网密度或总交联密度是参与决定保护层混合物的弹性体性质。其可通过根据Flory-Rehner-方程的平衡溶胀确定(P. J. Flory和J. Rehner, J. Chem. Phys., 11 (1943) 521)。

[0050] 交联桥由单-二-和多硫网状拱形结构的部分或硫桥键构成。准确确定硫桥键的长度可借助硫醇-胺-方法进行。此方法可表明硫桥键的长度分布。(B. Savile和A. A. Watson, Rubber Chem. Technol. 40 (1967) 100 和 D. S. Campbell, Rubber Chem. Technol. 43 (1970) 210)。

[0051] 为了形成对弹性性质和动态性质有产生有利影响的交联体系,可有利地提供:基于聚合物组分的总量计,以0.3 phr至2 phr (一百个橡胶中的个数)的量含有参与构建硫桥键的硫。

[0052] 总的来说,以基于聚合物组分的总量计至少0.5 phr的量含有硫是有益的。

[0053] 一种有益的组合物其特征在于,以5至15重量%,特别7至12重量%的量含有所述未交联的含醋酸乙烯酯的聚合物,以20至40重量%,特别20至30重量%,优选21至29重量%的量含有所述不饱和弹性体,分别基于组合物的总重量计。

[0054] 在这种情况下,特别有利的是:所述聚合物混合物是由未交联的乙烯-乙烯醋酸酯共聚物(EVA)和硫交联的三元乙丙橡胶(EPDM)作为仅有的两种聚合物组分组成,特别地按40至20重量%的EVA比60至80重量%的EPDM,优选大约20至30重量%的EVA比70至80重量%的EPDM的比例,优选大约21至29重量%的EVA比71至79重量%的EPDM的比例,特别是大约25重量%的EVA比75重量%的EPDM的比例,其中各百分比数据分别基于纯聚合物组分的相互比例或基于没有填料、添加剂和阻燃剂的聚合物EVA+EPDM(=100重量%)的量计。以这样的方式会得到密切混合的聚合物组分和几乎单相的体系。

[0055] 根据一个优选的扩展方案也可以含有至少一种聚烯烃,特别是聚乙烯,优选LLDPE,或聚丙烯作为另外的聚合物组分。以这样的方式可在所希望的方向影响聚合物混合物的性质。

[0056] 得到如下特别有益的组合物:

[0057] -含有醋酸乙烯酯的聚合物 5-15重量%

[0058] -不饱和弹性体 20-40重量%

[0059] -阻燃剂 50-80重量%

[0060] -其余:助剂,添加剂等。

[0061] 在这种情况下,特别有利的是:所述含有醋酸乙烯酯的聚合物为乙烯-乙烯醋酸酯共聚物(EVA)并且所述不饱和弹性体为三元乙丙橡胶(EPDM)。

[0062] 为了获得好的阻燃效果,可提供:基于整个组合物计,以50至80重量%,优选51至79重量%,优选60至70重量%,优选61至69重量%的量包含一种或多种所述阻燃剂。阻燃剂含量很高,为的是可靠地满足所希望的防火标准。但组合物的机械参数,尤其动态和弹性性

质并没有过分地受到影响并且令人感到意外地得以维持。以这样的方式也保证所述组合物能够作为涂层施加在基体上并且基体有益的机械性质,尤其动态和弹性性质得以维持并且由于该涂层所述基体同时是阻燃和防火的。

[0063] 为了在尽可能小地对材料性质产生影响的情况下实现好的防火性质,添加氢氧化镁(MDH),氢氧化铝(ATH),三氧化锑,纳米粘土和/或硼酸锌作为阻燃剂已被证明是有益的,优选由其中的两种或多种制成的起协同作用的混合物。特别地,所述一种或多种阻燃剂在此是固体粉状的或结晶态的。然而,为了获得其效果,必须添加大量的阻燃剂,而这样配备的混合物的机械性质,例如拉伸强度、撕裂伸长率、撕裂扩展抗力、弹性因此受到很不利的影响。

[0064] 为了达到其它所希望或要求的阻燃或防火涂层的性质还建议向所述涂层添加其它的添加物,例如填充料或着色剂,如特别是碳黑,加工助剂,抗老剂等。当使用软化剂时,可使用磷酸酯,由于磷酸酯的极性其仅在有限范围与非极性的橡胶相容。

[0065] 根据本发明的组合物有益地具有以下特征值:即50至75,优选55至65 肖氏A的硬度(DIN ISO 7619-1)和/或200至600%,优选350至600%的撕裂伸长率(DIN 53504)和/或大于7 N/mm,优选大于9 N/mm的撕裂扩展抗力(DIN ISO 34-1 B)。这表明,尽管高的阻燃剂含量,对动态和弹性性质而言重要的特征值仍得以维持并且满足。

[0066] 本发明还涉及阻燃物品。该制品可仅由根据本发明的组合物组成,例如作为模制品。或这样的制品也可只部分包含所述组合物,例如以基体上例如织物上的涂层的形式。

[0067] 本发明还涉及弹性复合元件,其适合于震荡阻尼和振动阻尼和悬挂,具有基体,所述基体在其外表面上至少部分或逐片地,任选在其整个外表面上具有至少一层由根据本发明的组合物构成的涂层。

[0068] 有益地提供:所述基体主要由橡胶,例如聚丁二烯橡胶,苯乙烯丁二烯橡胶,丙烯腈橡胶,三元乙丙橡胶,泡沫橡胶或其混合物组成,优选由天然橡胶组成。此外,所述弹性元件的基体的所要求的弹性或动态性质优选通过本身已知的方式向基体加入以下物质得以加强或促进:填料或增强剂,软化剂,硫化加速剂,交联剂,抗老剂等。

[0069] 根据一个优选的扩展方案提供:所述涂层与所述基体牢固并不可分离地结合,其中该涂层优选通过批量制造、挤出、压制、喷射和之后的共挤出施加在基体上。通过所述方法能够以简单和可靠的方式提供由所述基体和阻燃或防火的涂层组成的弹性复合元件,在基体和涂层之间产生相应可靠的结合。除了以一步法制作复合元件以外,特别地为了匹配为基体和涂层选择的材料,也可以选择多步法。此外,考虑到所述使用的材料,根据本发明还优选地提出:在低于200℃,特别在130℃和170℃之间的温度下进行制备。

[0070] 已经证明所述涂层具有小于10 mm,特别是1至5 mm的相对小的厚度是足够的。尽管如此,却在可能出现的对基体的弹性性质的损害尽可能小的情况下可靠地实现了阻燃性能。

[0071] 对基体的弹性性质的损害可忽略不计的有益复合元件的特征在于:所述涂层具有所述弹性复合元件的1至20重量%,特别是2至16重量%的重量比例。

[0072] 根据本发明,还提供:所述基体具备增强物,例如纤维,特别是玻璃纤维,聚合物纤维,CFK-纤维,GFK-纤维,织物等。

[0073] 本发明还涉及根据之前的权利要求中任一项所述的弹性复合元件用作弹簧元件,

阻尼元件,密封,软管,垫子,模制品,防护服等等或作为上述中的构件的有益用途。所述物品还可有益地作为弹性体型材,特别地作为构造成连续型材的弹性体型材,特别用于窗户或作为框架与玻璃之间的密封。

[0074] 根据本发明的组合物的实施例:

[0075] 示例性配制品:

实施例A	重量%
乙烯-乙烯醋酸酯共聚物	12
三元乙丙橡胶	30
阻燃剂	55
加速剂	1.2
交联剂(硫)	0.8
活化剂和加工助剂	1

[0076] 在实施例A中所描述的防火或阻燃涂层示出了一种有益的组合物原则上定质和定量的配制品。它的特征在于良好的燃烧性能,其中特别在燃烧的情况下可获得小的烟气密度是可以达得到的。这样的涂层特别使用于例如在着火的情况下人会暴露于其产生的气体或烟的弹性元件或零部件中。

[0077] 下列实施例1至5显示了详细的示范性的配制品:

[0078]

商品名	说明	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
Vistaion 6505	EPDM, ENB: 9.2%	23	23	20	23	23
Levapren 600	具有60重量%VAC的EVA	7	7	10	7	7
Magnifin H10	Mg(OH) ₂ , d ₅₀ = 0.9 μm (激光衍射)	50	50	50		
MAGNIFIN® H-10 A	Mg(OH) ₂ , d ₅₀ = 0.9 μm (激光衍射)				50	
APYRAL 40CD	Al(OH) ₃ , d ₅₀ = 1.3 μm (激光衍射)					50
Firebrake ZB	硼酸锌	9	9	9	9	9
Ruß N 550	碳黑	1	1	1	1	1
Disflamol TOF	磷酸三-(2-乙基己基)酯 (TOF)	5	5	5	5	5
ZnO	氧化锌, (BET 5m ² /g)	2	2	1.7	2	2
硬脂酸	十八酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMO	2,2,4-三甲基-1,3-二氧噁啉	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ZMTI	2-氨基甲基苯并咪唑并[2,1-a]咪唑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mahischwefel	硫	0.5	0.45	0.4	0.5	0.5
Deovulc BG 187	加速剂混合物	1.5		1.2	1.5	1.5
CBS	N-环己基-2-苯并咪唑基次磺酰胺		0.65			
ZBEC	二苄基二硫代氨基甲酸锌		0.5			
MBTS	2,2'-二硫化二苯并咪唑		0.2			
MBT	2-巯基二苯并咪唑		0.2			

[0079] 所有百分比数据基于混合物的总重量计。

[0080] 具有硅烷化氢氧化镁的实施例配制品4由于硅烷化具有与实施例配制品1相比提高的强度特性。相反,实施例配制品5具有与实施例配制品1相比改变的阻燃行为:在较低的温度时解离水。

[0081] 所有实施例配制品1至5和由其制作的测试板能各自满足标准CEN TS 45545-2的要求并且作为厚度范围为2 mm至10 mm,优选4 mm至6 mm的覆盖层阻燃保护优选动态负荷的零部件和静态负荷的制品,例如基于NR、SBR的制品。通过共硫化和由此产生的与核心材料的良好结合确保了整个使用寿命期间可靠的保护,但并不对整个模压制品的动态特性,例如弹簧特性曲线产生影响。

[0082] 涂布有由实施例配制品1至5制成的组合物的复合体1满足全部防火标准CEN TS 45545-2。

[0083] 由实施例配制品1组成的根据本发明的组合物的制备:

[0084] 示例性实施例配制品1的制作可二者择一地在轧机上或在封闭式混拌机中进行:

[0085] 在轧机上加工,流程按以下顺序进行:

[0086] 将EPDM和EVA彼此混合,直至形成平滑的轧制薄皮。在此,没有轧辊冷却地加工。为了保证均质性,在加入添加剂前,将混合物薄皮三次交替地从左和右直至大约轧辊宽度的3/4处以大约45°的角度切削并且将这样切下的混合物再添加到另一侧,在下文中被称为3x左和右切入。在其它混合组分的混入过程开始前开启轧辊的水冷却。固体和液态的添加剂的加入以少量和恒定的缝隙再调整连续进行。如果橡胶获得了所有的物料,则通过三次切入再左右均质化。将此轧制薄皮从轧辊上取下并且在室温下临时储存10分钟,以使混合物和轧辊得以冷却。加速剂和硫一起加入。如果加速剂和硫被混合物吸收,则该混合物再次被左右切入三次。然后将该混合物完整地轧制薄皮从轧辊上取下并且将其叠板(gestürzt)六次。所述轧制薄皮交替地沿轧辊方向和垂直于轧辊方向放置。之后以所需厚度取走该轧制薄皮。

[0087] 如果使用封闭式混拌机,则流程按以下顺序进行:

[0088] 在混合过程开始之前调整混合室的温度至50℃+/-5℃。先加入EPDM和EVA并在下降的冲头处(bei gesenktem Stempel)捏合120秒。之后加入固体和液态的添加剂。冲头下降并且再捏合120秒。接下来清洁冲头并在混合室中再将该混合物混合最多60秒或混合至达到100℃的物料温度,随后推出混合物。在下游的轧机中借助杠杆式共混机(Stockblender)将混合物冷却和均质化。入口处的冷却水温度最高30℃。如果混合物的温度达到约80℃+/-5℃,则加入加速剂。在再次用杠杆式共混机(Stockblender)(5次循环)均质化后将混合物薄皮从轧辊上取下并且存放在运输车上直至进一步加工。

[0089] 实施例配制品1在型号LH 50 A(1961年制造)的封闭式混拌机中按照上述方法以30转/min的切线桨叶速度制备。在推出100℃的混合物之后,如上述所描述,混合物在轧机(Berstorff 1500 mm)上冷却并且混入加速剂。将厚度为4 mm的混合物薄皮从轧辊上取下并存放在运输车上直至进一步加工。

[0090] 组合物1的硫化在电压机中在温度155℃,15分钟和200 bar的压力下进行,但无论如何如何在成型完成后和在避免任何剪应力的情况下进行。

[0091] 由实施例配制品1如此制得的组合物的机械特征值:

[0092] 肖氏硬度 A (DIN ISO 7619-1):67

[0093] 撕裂伸长率(DIN 53504):350%

[0094] 撕裂扩展抗力(DIN ISO 34-1 B):10 N/mm。

[0095] 特别地,高的撕裂伸长率值有以下益处:通过所述覆盖层,待保护的零部件经久不变地经受得住变形。此外实现在70℃下40%的压力变形后剩余(DIN ISO 815-B)。

- [0096] 由实施例配制品1如此制得的组合物的阻燃值:
- [0097] 根据CEN TS 45545-2来评定燃烧技术性质,其中获得了以下值:
- [0098] 烟气密度(ISO 5669-2): D_s ,最大= 220
- [0099] 烟气毒性(ISO 5669-2):CIT(4分钟后):0.051/CIT(8分钟后):0.074
- [0100] 热释放速率(ISO 5660-1):MARHE = 81 kW/m²。
- [0101] 由实施例配制品1如此制得的组合物的硫桥键分析:
- [0102] 用实施例配制品1借助平衡溶胀进行网状拱形结构密度测定。使用2 mm的试验板作为试样,在电压机中在温度155℃,15分钟,200 bar下进行硫化。所述试验件由硫化板通过冲裁制成且具有约8 mm的直径。
- [0103] 除了通过硫桥键形成的网状拱形结构密度 [mol/cm³]而外,所述方法还检测填料网的网密度 (参见:B. Saville, A. A. Waston, Rubber Chem. Technol. 40(1967) 100)。在此研究了整个网状拱形结构密度和单-,二-和多硫网节点的分布。
- [0104] 借助溶胀测量用以下参数三次测定整个网状拱形结构密度:膨胀剂:20 ml 甲苯,初始称重硫化橡胶(基于聚合物和填料):约0.05 g - 0.2 g;室温。测试持续时间通过达到以重量法检测的溶胀过程的平衡调节来确定。各进行三次测试。根据Flory-Rehner进行网状拱形结构密度的评价和计算,其中将与浓度无关的Flory-Huggins-参变量(c)设为0.3。为了测定单-和二硫网状拱形结构密度S1和S2,使硫化橡胶在哌啶/庚烷-混合物中用异丙硫醇在室温下经受两小时的降解反应。该反应在保护气体(N₂)下进行。降解反应后用石油醚冲洗试样材料,干燥并经受溶胀测试。测试结果为通过S1-和S2-桥键确定的网状拱形结构密度。通过与整个网状拱形结构密度产生的差异得出多硫S_x-桥键所占比例。
- [0105] 为了测定单硫网状拱形结构密度S1,使硫化橡胶在哌啶中用己硫醇在真空下经受两天的降解反应。在用石油醚冲洗后,如上述般确定剩余的网状拱形结构密度,其仅由S1给出。通过与之前的测试结果产生的差异得出S2和S_x所占比例。
- [0106] 每种网节点类型的上述方法的相对测量误差平均约为±5%,其中网状拱形结构密度的平均测量极限为 $\sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 。
- [0107] 整个网状拱形结构密度: $2.2 \pm 0.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$
- [0108] S1 $0.9 \pm 0.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$
- [0109] S2 $0.3 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$
- [0110] S_x $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 。
- [0111] 因此可以将如此得到的组合物成型,然后硫化,并以这样的形式无需另外的步骤直接用作阻燃制品,例如型材。然而备选地,可将如此得到的组合物进一步加工成为复合元件,然后才硫化成制成的最终产品。
- [0112] 根据本发明的复合元件1的实施例:
- [0113] 以下依据在附图中图示的,示例性并非限制性的示例性实施例更详细地描述根据本发明的复合元件1。
- [0114] 图1显示通过复合弹簧的示意性截面图,其作为根据本发明的弹性复合元件的第一实施方案。
- [0115] 图2与图1类似地显示复合元件的示意性截面图,其由缓冲器或套筒组成。
- [0116] 图3显示由波纹管组成的复合元件的示意性截面图。

- [0117] 图4显示作为复合元件的滚动波纹管(Rollbalg)的示意性截面图。
- [0118] 图5显示作为复合元件的辅助弹簧的平面轴承(Flachlager)的示意性截面图。
- [0119] 图6显示作为复合元件的缓冲器的示意性截面图。
- [0120] 图7显示作为复合元件的套筒或导套的示意性截面图。
- [0121] 图8也显示作为复合元件的轴承或轴承套筒的示意性截面图。
- [0122] 图9和10各显示作为复合元件的缓冲器或密封元件的不同的实施方式的示意性截面图。
- [0123] 图11显示作为复合元件的拉深弹簧或附加弹簧的示意性截面图。
- [0124] 图12显示作为复合元件的层状弹簧或附加弹簧的示意性截面图。
- [0125] 图13和14各显示作为复合元件的空心弹簧的不同的实施方式的示意性截面图。
- [0126] 图15显示作为复合元件的缓冲器或附加弹簧的示意性截面图。
- [0127] 图16显示作为复合元件的软管的示意性部分截面图。
- [0128] 附图中显示了弹性复合元件的多个实施方式,其中每个元件由基体2组成,所述基体主要部分由橡胶组成,其中所述复合元件1可动态负荷。此外,附图中所示的复合元件1各自在其外表面3上至少部分具有根据本发明的阻燃或防火的涂层4,其尤其被布置在各复合元件1的向外的分区域上。
- [0129] 在对附图进行描述后给出针对基体2的不同结构的材料组合物的实施例。
- [0130] 图1中显示了作为复合元件1的复合弹簧的示意性截面图,其中在基体2中布置了金属的弹性元件5。在表面3的曝露分区域或者外侧的区域此外提供阻燃或防火的涂层4,该涂层具有根据本发明的特征。
- [0131] 在图2中作为复合元件1的用图所示的缓冲器或用图所示的套筒同样是基体2,其又由弹性材料,主要由橡胶组成,同样在其表面3的分区域上形成涂层4。
- [0132] 在图3中所示的作为复合元件1的波纹管中可以看出,其整个的、朝向外的表面3基本上具有涂层4,其中用2表示波纹管的基体。
- [0133] 类似地,在图4(其显示空气弹簧的滚动波纹管)中,可以看出,基体2在其整个外表面3上具有或形成涂层4。
- [0134] 在图5中用图所示的作为复合元件1的平面轴承中也可看出,所述基体2基本上在其整个外表面基本上形成根据本发明的涂层4。
- [0135] 相反,在图6中用图所示的缓冲器或轴承的情况下,在弹性基体2仅在分区域中具有或形成涂层4。
- [0136] 在图7的套筒或导套的情况下,又可以看出,基体2基本上在其整个的朝外的表面3上具有涂层4,其中另外配备了插入元件6。
- [0137] 类似地,在图8中所示的套筒的情况下,基体2在其整个朝外的表面3上形成涂层4,其中另外配备了另一插入元件6。
- [0138] 图9和图10显示了作为复合元件1的缓冲器的不同实施方案,其中在图9的结构中基体2覆盖有一涂层4,和在图10的结构中基体2覆盖有一涂层4。
- [0139] 在图11所示的拉深弹簧或附加弹簧的情况下,基体2又至少部分地配备有涂层4。
- [0140] 在图12中所示的层状弹簧或附加弹簧是类似的,其中基体2各自具有或形成涂层4。

[0141] 在图13和图14的示意性图示中,又可以看出,基体2的不同结构各自基本上在整个的向外的表面3上形成涂层4。

[0142] 在图15中所示的初级弹簧或附加弹簧是类似的,其中弹性基体2又配备了涂层4。

[0143] 此外,图16中示意性显示作为复合元件1的弹性软管的分区域,其中弹性基体2出于防火的目的配备有涂层4。

[0144] 除了在附图中所示的作为弹簧元件、阻尼元件或减震器元件、作为软管或轴承元件的应用或用途而外,这种由基体1和根据本发明的阻燃或防火的涂层4组成的元件还可用作密封、模制品、垫子或以防护服的形式例如用作防护手套。

[0145] 复合元件1的基体2的实施例:

[0146] 为了形成主要由橡胶构成的基体2,为了不同的应用目的,如下针对可用的材料性质列出几个实施例配制品,其中,只要没有另外说明,百分比数字各自基于重量计。

[0147]

	GK 1	GK 2	GK 3
	50 ShA	60 ShA	70 ShA
天然橡胶	57	51	48
填料和增强材料	33	41	45
软化剂	1.5	0.7	0.2
加速剂和交联剂(硫)	2.5	2.2	2.0
抗老剂	1	0.9	0.8
活化剂	3	2.5	2.4
加工助剂	2	1.7	1.6

[0148]

	GK 4	GK 5	GK 6
	55 ShA	60 ShA	65 ShA
丁腈橡胶	58	53	48
碳黑(填料和增强材料)	20	27	34
软化剂	15	12	10
加速剂和交联剂(硫供体)	2.50	2.50	2.50
活化剂	2.50	2.50	2.50
加工助剂	2	3	3

[0149]

	GK 7
	65 ShA
天然橡胶	25
丁苯橡胶	15
丁基胶	10
填料	42
加速剂	1.0
交联剂	1.5
活化剂	3.50
加工助剂	2

[0150] 在上述表格中列出了具有不同肖氏硬度A的基体2的不同实施例GK1至GK7。

[0151] 根据GK 1,2和3的实施例是高弹性的橡胶材料,其用于动态或高-动态运行中,例如用于初级-和辅助弹簧,如例如在图1、图5、图6、图12或图15中所示的这些。

[0152] 根据GK 4,5和6的弹性元件中的基体2的特征特别地在于对抗外部污染,例如矿物油的抵抗力高并且可与例如套筒或轴承一起使用,例如根据图7,图8或图11的示例性实施例就是这种情况。

[0153] 在实例7中,提供了弹性复合元件2的基体2,其具有良好的吸收能量的性质,其中这样的材料性质可特别地应用于图13和图14中所示的空心弹簧。

[0154] 根据本发明的复合元件1的制造方法:

[0155] 阻燃的动态负荷的复合元件1的制造可用本领域技术人员已知的各种制造方法进行。涂层4需要的层厚度可通过压延或挤出或通过直接喷射(IM)或压制(TM, CM)到待涂覆的下部结构或基体2上来达到。

[0156] 涂层4可通过各种压制方法施加:

[0157] 一方面,将所述组合物的保护层混合物通过成型(Konfektion)施加到橡胶混合物的预成形体上,所述预制体通过挤出(例如Barwell)或通过带状剪切直接由轧机制成。然后可以以压缩-模制法将该半成品一起硫化。

[0158] 备选地,可将预先硫化的或硫化的制品在适当预处理表面3之后,例如用溶剂洗涤或/和打毛和任选涂覆黏合剂之后,涂布或喷射还未硫化的根据本发明的组合物或者涂层4,其可在待保护的制品或者基体2上硫化。

[0159] 带有或没有增进强度的填充物的平面产品可用例如由根据本发明的阻燃混合物做成的压延带施加,并在压力下在压机或高压釜中硫化。

[0160] 在通过挤出制造例如软管或型材时根据本发明的阻燃混合物可借助第二挤出机连续施加到挤出的并待保护的芯或者基体2上且与它一起被硫化。

[0161] 有益的硫交联体系在这种情况下,也正如所有其它的方法,允许如此匹配基体材料2和施加的保护混合物的硫化速度,以能够实现最佳的共硫化和因此的结合。同时可使用所有的在挤出时常用的连续的硫化线路,例如 UHF、HL、IR、盐浴。

[0162] 所述硫化在低于200℃,优选在130℃至170℃的温度下进行。硫化时间取决于制造方法和零部件的几何形状。在一起共硫化的情况下,所用的芯材的硫化特性也决定了加热的条件,其对于本领域技术人员而言是已知的。

[0163] 复合元件1的制造实例

[0164] 在以下的制造实例中,制成了作为复合元件1的具有尺寸为 $100 \times 100 \times 50$ mm的弹性轴承。基体2的芯混合物为天然橡胶混合物,其在经硫化的状态下具有以下性质:

[0165] 硬度:60肖氏A(DIN ISO 7619-1)

[0166] 拉伸强度: 18 N/mm^2 (DIN 53504)

[0167] 撕裂伸长率:470% (DIN 53504)

[0168] 弹簧刚度:1702 N/mm。

[0169] 弹簧刚度的确定是在通用检验机器上在两块平行平面压力片之间完成的。在测定弹簧刚度之前以200 mm/min的速度五次弹回至20 mm的弹簧变形量。在5至10 mm的弹簧变形量的线性范围内确定弹簧刚度。

[0170] 将芯混合物预先硫化并且制成的芯或者基体2具有尺寸为 $92 \times 92 \times 42$ mm。成型和预先硫化在155℃的温度,40分钟的加热时间和200 bar的压力下以CM-方法在电加热的压机中进行。用丙酮清洁脱模后的芯并且施加4 mm厚度的保护层(实施例配制品1)至基体2的各侧上。该复合材料的最后成型和硫化以CM-方法在155℃的温度,15分钟的加热时间和200 bar的压力下进行。硫化后将复合元件1在室温下冷却并且机械去除飞边。在由芯材和实施例混合物1组成的复合轴承上测定弹簧刚度(参见芯材条件)。

[0171] 复合元件1的弹簧刚度为1680 N/mm,仅略低于基体2的弹簧刚度。此外,在CEN TS 45545-2的范围内根据ISO 5660-1确定该复合物的热释放速率为 $\text{MARHE} = 66 \text{ kW/m}^2$ 。

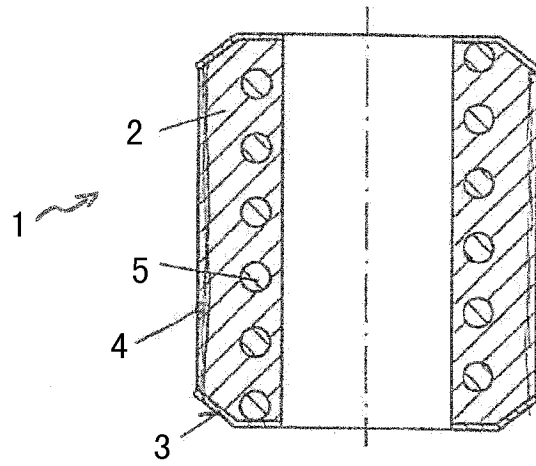


图 1

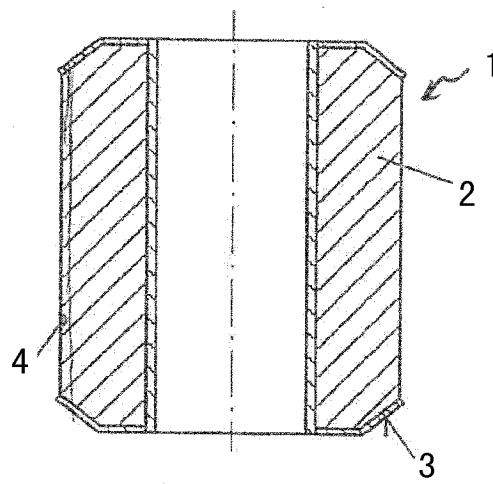


图 2

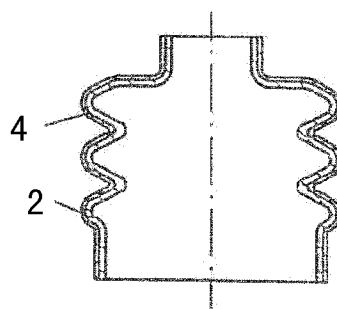


图 3

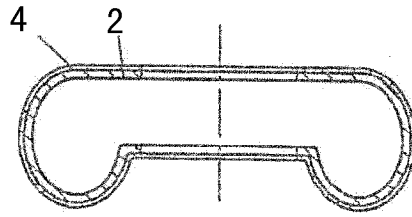


图 4

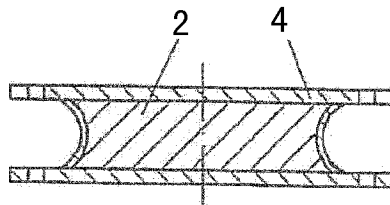


图 5

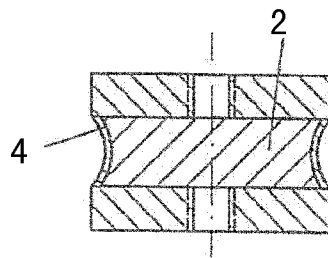


图 6

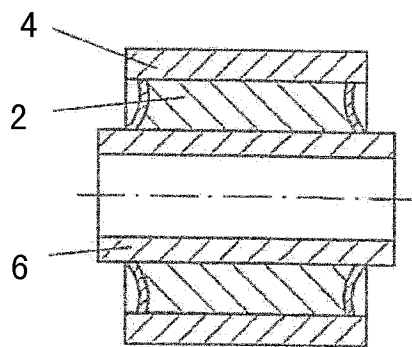


图 7

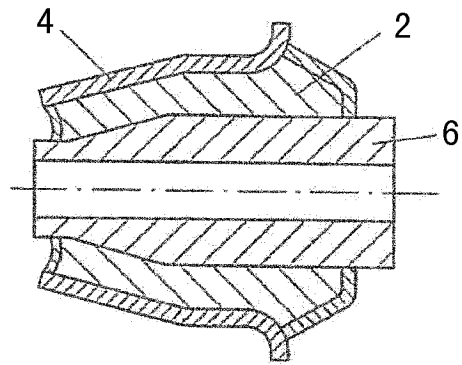


图 8

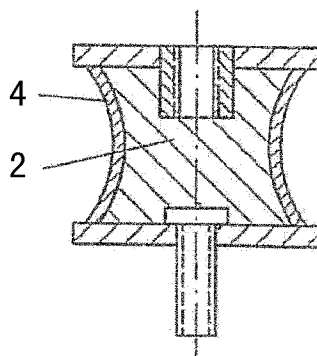


图 9

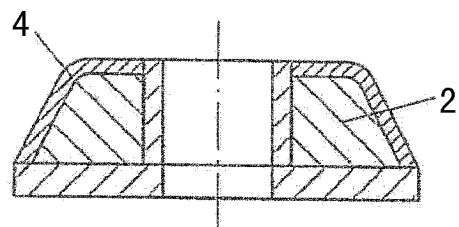


图 10

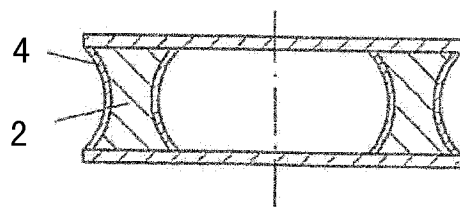


图 11

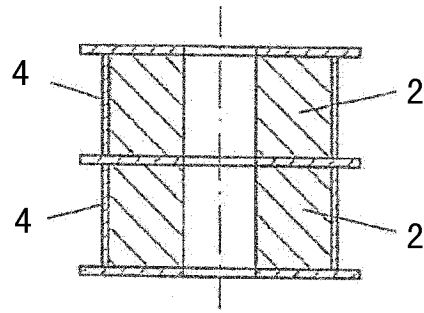


图 12

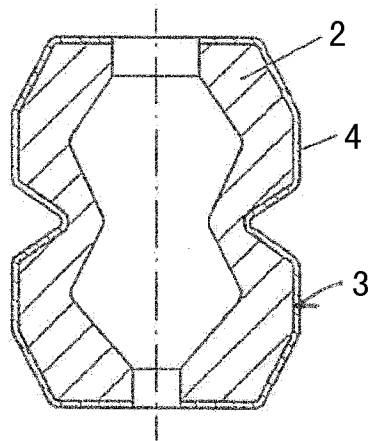


图 13

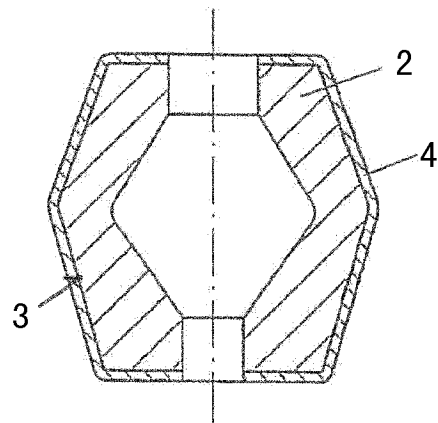


图 14

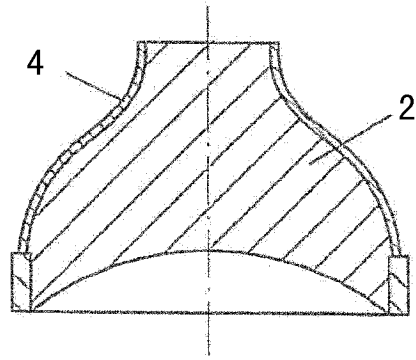


图 15

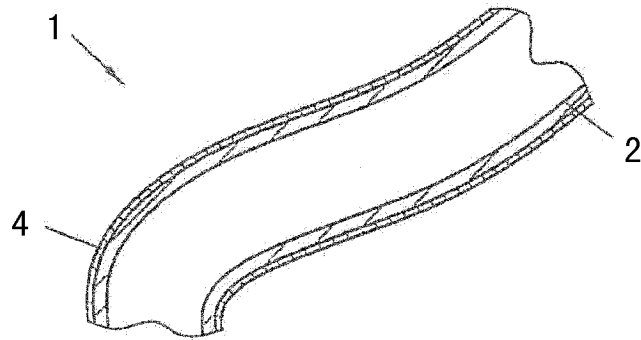


图 16