



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110144112 B

(45) 授权公告日 2021.11.23

(21) 申请号 201910400252.6

H01B 3/30 (2006.01)

(22) 申请日 2019.05.13

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101599314 A, 2009.12.09

申请公布号 CN 110144112 A

CN 106751372 A, 2017.05.31

(43) 申请公布日 2019.08.20

CN 109608812 A, 2019.04.12

(73) 专利权人 浙江万马聚力新材料科技有限公司

CN 102719050 A, 2012.10.10

地址 311305 浙江省杭州市临安区青山湖街道经济开发区鹤亭街555号16幢

CN 108047629 A, 2018.05.18

CN 106280405 A, 2017.01.04

CN 102295835 A, 2011.12.28

CN 1122144 A, 1996.05.08

(72) 发明人 盛逸文 黄青松 高爽 贺锡挺

CN 101225224 A, 2008.07.23

CN 101772549 A, 2010.07.07

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277

CN 102516747 A, 2012.06.27

CN 101974218 A, 2011.02.16

代理人 刘新宇 李茂家

CN 106317912 A, 2017.01.11

CN 108912470 A, 2018.11.30

(51) Int. Cl.

WO 2010047469 A1, 2010.04.29

C08L 75/04 (2006.01)

伊阳,等.无卤阻燃聚烯烃电缆料研究进展.

C08L 51/00 (2006.01)

《电线电缆》.2008,(第4期),

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

审查员 江源源

C08K 5/521 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

各项要求。

无卤电缆料及其制备方法和包含该无卤电缆料的电缆

(57) 摘要

本发明提供一种无卤电缆料及其制备方法和包含该无卤电缆料的电缆。以所述无卤电缆料的总重量计,所述无卤电缆料包括:热塑性聚氨酯:30~60%,优选为40~50%;马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体:5~15%,优选7~12%;氨基接枝的苯乙烯类弹性体:3~6%,优选3~5%;乙烯丙烯酸酯共聚物:2~10%,优选4~8%;阻燃剂:10~35%,优选15~30%;抗水解剂:1~2%,优选1.2~1.8%。本发明的无卤电缆料具有硬度低、结晶速度慢的特点,并且生产效率高。进一步地,本发明的无卤电缆料的拉伸强度、撕裂性能、热冲击以及热老化性能优异,满足无卤电缆料的

1. 一种无卤电缆料,其特征在于,以所述无卤电缆料的总重量计,包括:
热塑性聚氨酯:30~60%;
马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体:5~15%;
氨基接枝的苯乙烯类弹性体:3~6%;
乙烯丙烯酸酯共聚物:2~10%;
阻燃剂:10~35%;
抗水解剂:1~2%。
2. 根据权利要求1所述的无卤电缆料,其特征在于,以所述无卤电缆料的总重量计,所述热塑性聚氨酯的加入量为40~50%;所述马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体的加入量为7~12%;所述氨基接枝的苯乙烯类弹性体的加入量为3~5%;所述乙烯丙烯酸酯共聚物的加入量为4~8%;所述阻燃剂的加入量为15~30%;所述抗水解剂的加入量为1.2~1.8%。
3. 根据权利要求1或2所述的无卤电缆料,其特征在于,所述无卤电缆料中,所述热塑性聚氨酯由包括二苯甲烷二异氰酸酯、多元醇和扩链剂的原料制备得到;其中,以所述热塑性聚氨酯的总重量计,二苯甲烷二异氰酸酯的含量为40-50%,多元醇的含量为45-55%,扩链剂的含量为1-5%。
4. 根据权利要求1或2所述的无卤电缆料,其特征在于,所述马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体和/或所述氨基接枝的苯乙烯类弹性体中的苯乙烯类弹性体包括氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯)、氢化聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯)和氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯-b-苯乙烯)中的一种或两种以上的组合。
5. 根据权利要求1或2所述的无卤电缆料,其特征在于,所述乙烯丙烯酸酯共聚物由丙烯酸乙酯、2-甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中的至少一种与乙烯聚合而得到。
6. 根据权利要求1或2所述的无卤电缆料,其特征在于,所述阻燃剂包括三聚氰胺氰尿酸盐、氢氧化镁、氢氧化铝、磷酸酯、无机磷酸盐中的一种或两种以上的组合。
7. 根据权利要求1或2所述的无卤电缆料,其特征在于,所述抗水解剂包括聚碳化二亚胺。
8. 根据权利要求1或2所述的无卤电缆料,其特征在于,所述无卤电缆料还包括抗氧剂、表面处理剂和着色剂中的一种或两种以上的组合,以所述无卤电缆料的总重量计,所述抗氧剂的加入量为0.3-1.5%,所述表面处理剂的加入量为0.5-1.5%,所述着色剂的加入量为1-2%。
9. 根据权利要求8所述的无卤电缆料,其特征在于,所述抗氧剂包括芳香胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂、辅助抗氧剂中的一种或两种以上的组合;
所述表面处理剂包括无载体硅酮母粒、硬脂酸、油酸酰胺、芥酸酰胺中的一种。
10. 根据权利要求9所述的无卤电缆料,其特征在于,所述芳香胺类抗氧剂包括二苯胺、对苯二胺、二氢喹啉中的一种或两种以上的组合;
所述受阻酚类抗氧剂包括2,6-三级丁基-4-甲基苯酚、双(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)硫醚、四[β-(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺中的一种或两种以上的组合;
所述辅助抗氧剂包括三辛酯、三癸酯、三(十二碳醇)酯等中的一种或两种以上的组合。
11. 一种根据权利要求1-10任一项所述的无卤电缆料的制备方法,其特征在于,包括将

所述无卤电缆料的各组分混合的步骤。

12. 一种电缆, 其特征在于, 包括权利要求1-10任一项所述的无卤电缆料。

无卤电缆料及其制备方法和包含该无卤电缆料的电缆

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无卤电缆料及其制备方法和包含该无卤电缆料的电缆,属于高分子材料领域。

背景技术

[0002] 热塑性聚氨酯(Thermoplastic Polyurethane),简称TPU,以其优异的性能和广泛的应用,已成为重要的热塑性弹性体材料之一。TPU材料有着优越的机械性能,同时还有着很好的生物相容性和耐候性能,在一些环境恶劣的应用场合以及医疗领域都有着无可替代的地位。随着环保意识的不断提高,作为PVC最佳替代产品的TPU产销也快速增长,因此,TPU的应用前景十分广阔。

[0003] TPU应用在电缆领域有着相当长久的历史,由于其高强度且安全环保,很多场合用户都会使用。除去传统行业应用量的稳定增长,新能源汽车和工业机器人等产业中,TPU产品的份额也在日益提升。还有越来越多的应用领域开始关注TPU无卤电缆料,比如消费电子以及光通讯等行业。但是,TPU的结晶,即在熔融状态下停止运动后就会自发结晶的特性,这会给生产带来临时停机后无法顺利开机的问题,极大地影响了生产效率。

[0004] TPU产品的物性主要取决于其硬段组分(MDI)的比例,而TPU的结晶速度很大程度上与此相关,所以MDI组分含量越低的TPU结晶速度就越慢,但是同时其物性也就相对越差。这一矛盾就限制了生产效率。因此,市场对于低硬度高性能缓结晶TPU材料有着比较强的需求。

发明内容

[0005] 发明要解决的问题

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术存在的缺陷,首先提供了一种无卤电缆料,使用本发明的无卤电缆料具有硬度低、结晶速度慢的特点。

[0007] 进一步地,本发明还提供一种无卤电缆料的制备方法,其对设备要求较低,制备方式较为简便,适宜大批量生产。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本发明提供一种无卤电缆料,以所述无卤电缆料的总重量计,包括:

[0010] 热塑性聚氨酯:30~60%,优选为40~50%;

[0011] 马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体:5~15%,优选7~12%;

[0012] 氨基接枝的苯乙烯类弹性体:3~6%,优选3~5%;

[0013] 乙烯丙烯酸酯共聚物:2~10%,优选4~8%;

[0014] 阻燃剂:10~35%,优选15~30%;

[0015] 抗水解剂:1~2%,优选1.2~1.8%。

[0016] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述无卤电缆料中,所述热塑性聚氨酯由包括二苯甲烷二异氰酸酯、多元醇和扩链剂的原料制备得到;其中,以所述热塑性聚氨酯的总重量

计,二苯甲烷二异氰酸酯的含量为40-50%,多元醇的含量为45-55%,扩链剂的含量为1-5%。

[0017] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体和/或所述氨基接枝的苯乙烯类弹性体中的苯乙烯类弹性体包括氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯)、氢化聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯)、氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯-b-苯乙烯)和氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯/丁二烯-b-苯乙烯)中的一种或两种以上的组合。

[0018] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述乙烯丙烯酸酯共聚物由丙烯酸乙酯、2-甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中的至少一种与乙烯聚合而得到。

[0019] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述阻燃剂包括三聚氰胺氰尿酸盐、氢氧化镁、氢氧化铝、聚磷酸铵、磷酸酯、无机磷酸盐中的一种或两种以上的组合。

[0020] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述抗水解剂包括聚碳化二亚胺。

[0021] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述无卤电缆料还包括抗氧剂、表面处理剂和着色剂中的一种或两种以上的组合,以所述无卤电缆料的总重量计,所述抗氧剂的加入量为0.3-1.5%,所述表面处理剂的加入量为0.5-1.5%,所述着色剂的加入量为1-2%;优选地,

[0022] 所述抗氧化剂包括芳香胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂、辅助抗氧剂中的一种或两种以上的组合;

[0023] 所述表面处理剂包括无载体硅酮母粒、硬脂酸类、油酸酰胺类、芥酸酰胺类等中的一种。

[0024] 根据本发明的无卤电缆料,其中,所述芳香胺类抗氧剂包括二苯胺、对苯二胺、二氢喹啉中的一种或两种以上的组合;

[0025] 所述受阻酚类抗氧剂包括2,6-三级丁基-4-甲基苯酚、双(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)硫醚、四[β -(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺中的一种或两种以上的组合;

[0026] 所述辅助抗氧剂包括三辛酯、三癸酯、三(十二碳醇)酯等中的一种或两种以上的组合。

[0027] 本发明还提供一种根据本发明的无卤电缆料的制备方法,其包括将所述无卤电缆料的各组分混合的步骤。

[0028] 本发明还提供一种电缆,其包括本发明所述的无卤电缆料。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的无卤电缆料具有硬度低、结晶速度慢的特点,并且生产效率高。

[0031] 进一步地,本发明的无卤电缆料的拉伸强度、撕裂性能、热冲击以及热老化性能优异,满足无卤电缆料的各项要求。

[0032] 进一步地,本发明的无卤电缆料的制备方法,其原料易于获取,对设备要求较低,制备方式较为简便,适宜大批量生产。

具体实施方式

[0033] 以下将详细说明本发明的各种示例性实施例、特征和方面。在这里专用的词“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。

[0034] 另外,为了更好地说明本发明,在下文的具体实施方式中给出了众多的具体细节。本领域技术人员应当理解,没有某些具体细节,本发明同样可以实施。在另外一些实例中,对于本领域技术人员熟知的方法、手段、器材和步骤未作详细描述,以便于凸显本发明的主旨。

[0035] 本发明首先提供一种无卤电缆料,以所述无卤电缆料的总重量计,包括:

[0036] 热塑性聚氨酯:30~60%,优选为40~50%;

[0037] 马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体:5~15%,优选7~12%;

[0038] 氨基接枝的苯乙烯类弹性体:3~6%,优选3~5%;

[0039] 乙烯丙烯酸酯共聚物:2~10%,优选4~8%;

[0040] 阻燃剂:10~35%,优选15~30%;

[0041] 抗水解剂:1~2%,优选1.2~1.8%。

[0042] 本发明的无卤电缆料具有硬度低、结晶速度慢的特点,并且生产效率高。

[0043] 本发明通过使用热塑性聚氨酯作为基料,可以改善本发明的无卤电缆料的物性。具体地,以所述无卤电缆料的总重量计,热塑性聚氨酯的加入量为30~60%,优选为40~50%;例如:热塑性聚氨酯的加入量可以是35%、40%、45%、50%、55%、60%等。热塑性聚氨酯的加入量小于30%时,会导致最终的成品机械性能偏低;热塑性聚氨酯的加入量大于60%时,则会因为热塑性聚氨酯自身的特性而影响结晶速度。

[0044] 在本发明中,所述热塑性聚氨酯由包括二苯甲烷二异氰酸酯、多元醇和扩链剂的原料制备得到;其中,以所述热塑性聚氨酯的总重量计,二苯甲烷二异氰酸酯的含量为40-50%,多元醇的含量为45-55%,扩链剂的含量为1-5%。

[0045] 在本发明中,优选使用硬度偏高物性高的热塑性聚氨酯。例如:巴斯夫公司的牌号为1185A的热塑性聚氨酯、亨斯迈公司的85P4394的热塑性聚氨酯、吉美瑞公司的M85的热塑性聚氨酯等。

[0046] 本发明通过使用马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体以降低无卤电缆料的硬度,可以有效避免使用热塑性聚氨酯带来的快速结晶和硬度高的缺陷,本发明的所述的马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体为含有马来酸酐官能团的非交联型弹性体。马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体可以是经马来酸酐和苯乙烯类弹性体共同混炼制备得到。

[0047] 具体地,以所述无卤电缆料的总重量计,马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体的加入量为5~15%,优选为7~12%;例如:马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体的加入量可以是6%、8%、9%、10%、11%、13%、14%等。当马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体加入量小于5%时,对材料硬度的改善非常有限,无法获得更低的硬度;当加入量大于15%时,则会引起成品料的机械性能大幅下降。

[0048] 对于马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体与热塑性聚氨酯之间存在的相容性问题,本发明通过使用氨基接枝的苯乙烯类弹性体来解决。氨基接枝的苯乙烯类弹性体带有的氨基官能团与热塑性聚氨酯的分子结构具有较强的亲和性,同时苯乙烯类弹性体又能与马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体相容,可以起到相容剂作用。因此,使用氨基接枝的苯乙烯类弹性体能够有效解决马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体与热塑性聚氨酯之间的不相容造成的物性下降的问题。

[0049] 具体地,以所述无卤电缆料的总重量计,氨基接枝的苯乙烯类弹性体的加入量为3

~6%，优选为3~5%；例如，氨基接枝的苯乙烯类弹性体的加入量可以是3.5、4%、4.5%、5.5%等。当氨基接枝的苯乙烯类弹性体的加入量小于3%时，其作为相容剂的含量不足，会引起成品的相分层，导致机械性能的下降和整体不均一；当添加量大于6%时，其相容性提升极其有限，但是却会引起机械强度的下降。

[0050] 在本发明中，马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体和氨基接枝的苯乙烯类弹性体中的苯乙烯类弹性体可以相同，也可以不同。优选地，马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体和/或氨基接枝的苯乙烯类弹性体中的苯乙烯类弹性体可以包括氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯)、氢化聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯)、氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯-b-苯乙烯)和氢化聚(苯乙烯-b-异戊二烯/丁二烯-b-苯乙烯)中的一种或两种以上的组合。

[0051] 本发明通过加入乙烯丙烯酸酯共聚物，可以改变无卤电缆料的结晶速度。同时用马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体降低材料硬度，可以有效降低热塑性聚氨酯基料带来的快速结晶和高硬度的影响。

[0052] 具体地，以所述无卤电缆料的总重量计，乙烯丙烯酸酯共聚物的加入量为2~10%，优选4~8%。例如，乙烯丙烯酸酯共聚物的加入量可以是3%、5%、6%、7%、9%等。当乙烯丙烯酸酯共聚物的加入量小于2%时，其改善结晶速度的效果有限，不能显著地减缓结晶速度；而当加入量大于10%时，则会导致材料物性的下降和材料表面的缺陷。

[0053] 作为优选，所述乙烯丙烯酸酯共聚物由丙烯酸乙酯、2-甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯中的至少一种与乙烯聚合而得到。所述聚合可以是自由基聚合，具体可以通过添加氧或过氧化物为引发剂经自由基聚合而成的高分子聚合物。

[0054] 在本发明中还可以添加阻燃剂，优选是无卤阻燃剂。以所述无卤电缆料的总重量计，阻燃剂的加入量为10~35%，优选15~30%；例如阻燃剂的加入量可以是12%、18%、20%、22%、25%、28%、32%等。当阻燃剂加入量小于10%时，阻燃性能较低，无法满足比较高的阻燃等级要求；当阻燃剂加入量大于35%时，阻燃剂填充过多会引起材料的物性下降和表面缺陷。

[0055] 在本发明中，所述阻燃剂包括三聚氰胺氰尿酸盐、氢氧化镁、氢氧化铝、聚磷酸铵、磷酸酯、无机磷酸盐等中的一种或两种以上的组合。

[0056] 本发明还添加抗水解剂。抗水解剂可以有效地降低在挤出机内混炼时对热塑性聚氨酯物性的影响。以所述无卤电缆料的总重量计，抗水解剂的加入量为1~2%，优选1.2~1.8%。例如：抗水解剂的加入量可以是1.1%、1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.9%等。当抗水解剂加入量在小于1%时，因为添加量不足无法在混炼时充分保护聚氨酯结构不被水解破坏；当加入量大于2%时，有些抗水解剂，例如聚碳化二亚胺会产生发烟，效率低下且不利于环保。

[0057] 作为优选，所述抗水解剂包括聚碳化二亚胺。聚碳化二亚胺是由硫代尿素在一定条件下失硫化氢或者碳酰胺失水缩聚而成的化合物。

[0058] 另外，在本发明的无卤电缆料中，还可以加入其它助剂，以所述无卤电缆料的总重量计，其它助剂的含量可以0.1-5%。举例而言，在本发明中，所述无卤电缆料还可以包括抗氧剂、表面处理剂、着色剂中的一种或两种以上的组合。以所述无卤电缆料的总重量计，所述抗氧剂的加入量为0.3-1.5%，所述表面处理剂的加入量为0.5-1.5%，所述着色剂的加入量为1-2%。

[0059] 作为优选,所述抗氧化剂包括芳香胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂、辅助抗氧剂中的一种或两种以上的组合;所述表面处理剂包括无载体硅酮母粒、硬脂酸类、油酸酰胺类、芥酸酰胺类等中的一种;所述着色剂包括色粉和/或色母。

[0060] 在本发明中,所述芳香胺类抗氧剂包括二苯胺、对苯二胺、二氢喹啉中的一种或两种以上的组合;所述受阻酚类抗氧剂包括2,6-三级丁基-4-甲基苯酚、双(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)硫醚、四[β -(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)、N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺(抗氧剂1098)中的一种或两种以上的组合;所述辅助抗氧剂包括三辛酯、三癸酯、三(十二碳醇)酯等中的一种或两种以上的组合。

[0061] 本发明对选用的阻燃剂和其它助剂(抗氧剂、表面处理剂、着色剂等)进行了筛选,确保兼容热塑性聚氨酯、马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体以及氨基接枝的苯乙烯类弹性体。

[0062] 本发明的无卤电缆料,其具有低硬度(25℃条件下硬度 ≤ 80 SHORE A),结晶速度缓慢,良好的阻燃性及物理性能,即满足UL94中阻燃V-0的要求。并且无卤电缆料有比较高的力学性能,抗拉强度 ≥ 20 MPa,撕裂强度 ≥ 30 N/mm,优选撕裂强度 ≥ 40 N/mm。此外无卤电缆料又具有良好的加工性能、表面效果和耐油性能,可重复利用,能够广泛应用于工业控制线缆、电子线缆和光缆等领域。

[0063] 本发明还提供了一种根据本发明的无卤电缆料的制备方法,其包括将所述无卤电缆料的各组分混合的步骤。

[0064] 具体而言,所述制备方法包括以下步骤:

[0065] 按照上述无卤电缆料的重量百分比称取各种原材料;

[0066] 将称好的各种原料置于蜂巢转轮除湿机内干燥,其中热塑性聚氨酯、氨基接枝苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝苯乙烯类弹性体的90-110℃的温度下干燥1-3小时,待水分含量低于200ppm时即可。其余乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂等原料在75-95℃干燥2-6小时。

[0067] 结束干燥后,依次在高混机内投入热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体,然后加入其余乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂等原料,开启高速混合1~5min后观察是否混合均匀,混合均匀后出料,得到混合料;

[0068] 将混合均匀的混合料放入到双螺杆挤出机的喂料机中进行挤出造粒,得到无卤电缆料;其中,双螺杆挤出机挤出温度为170~200℃,螺杆转速为180~240r/min。

[0069] 本发明还提供一种电缆,其包括本发明所述的无卤电缆料。

[0070] 实施例

[0071] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0072] 实施例1-4中,

[0073] 热塑性聚氨酯,生产厂家:巴斯夫公司;牌号:1185A;

[0074] 氨基接枝的苯乙烯类弹性体,生产厂家:旭化成公司;牌号:Tuftec MP10;

[0075] 马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体,生产厂家:李长荣化学工业股份有限公司,牌号:9901;

[0076] 乙烯丙烯酸酯共聚物,生产厂家:杜邦公司;牌号1125。

[0077] 对比例1中,热塑性聚氨酯,生产厂家:亨斯迈公司;牌号:85P4394。

[0078] 对比例2中,热塑性聚氨酯,生产厂家:巴斯夫公司;牌号:1185A。

[0079] 实施例1

[0080] 无卤电缆料以所述无卤电缆料的总重量为100份计称取各原料,热塑性聚氨酯42份、氨基接枝的苯乙烯类弹性体6份、马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体15份、乙烯丙烯酸酯共聚物4份、阻燃剂磷酸酯15份与三聚氰胺氰尿酸盐15份、抗水解剂聚碳化二亚胺1.5份、无载体硅酮母粒1份、抗氧剂1098 0.2份和抗氧剂1010 0.3份。

[0081] 将上述热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体置于蜂巢转轮除湿机里在100℃的温度下干燥2小时。将乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098和抗氧剂1010在真空干燥仓中在75℃的温度下干燥4小时。

[0082] 结束干燥后,先在高混机内投入热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体,然后投入乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098和抗氧剂1010,混合2min,均匀后出料,得到混合料。

[0083] 将混合均匀的混合料倒入双螺杆挤出机的喂料机中,进行造粒,得到无卤电缆料;其中,双螺杆挤出机的主机转速为200r/min,挤出温度为190℃。

[0084] 将生产好的无卤电缆料,在干燥仓内105℃干燥2h以上,取出后大致平均分成两份,其中一份用于测试结晶硬化速度,另一份注塑成型,置于烘箱内80℃回火24小时后取出,室温放置稳定后,测定硬度、拉伸强度和阻燃性等指标。

[0085] 实施例2

[0086] 以所述无卤电缆料的总重量为100份计称取各原料,热塑性聚氨酯44份、氨基接枝的苯乙烯类弹性体5份、马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体12份、乙烯丙烯酸酯共聚物6份、阻燃剂磷酸酯15份与三聚氰胺氰尿酸盐15份、抗水解剂聚碳化二亚胺1.5份、无载体硅酮母粒1份、抗氧剂1098 0.2份和抗氧剂1010 0.3份。

[0087] 将上述热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体置于蜂巢转轮除湿机里以105℃的温度下干燥2小时。将乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098以及抗氧剂1010在真空干燥仓中在75℃的温度下干燥4小时。

[0088] 结束干燥后,先在高混机内投入热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体,然后投入乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098以及抗氧剂1010,混合2min,均匀后出料,得到混合料。

[0089] 将混合均匀的混合料倒入双螺杆挤出机的喂料机中,进行造粒,得到无卤电缆料;其中,双螺杆挤出机的主机转速为200r/min,挤出温度为190℃。

[0090] 将生产好的无卤电缆料,在干燥仓内105℃干燥2h以上,取出后大致平均分成两份,其中一份用于测试结晶硬化速度,另一份注塑成型,置于烘箱内80℃回火24小时后取出,室温放置稳定后,测定硬度、拉伸强度和阻燃性等指标。

[0091] 实施例3

[0092] 以所述无卤电缆料的总重量为100份计称取各原料,热塑性聚氨酯47份、氨基接枝的苯乙烯类弹性体4份、马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体8份、乙烯丙烯酸酯共聚物8份、阻燃剂磷酸酯15份与三聚氰胺氰尿酸盐15份、抗水解剂聚碳化二亚胺1.5份、无载体硅酮母粒1份、抗氧剂1098 0.2份和抗氧剂1010 0.3份。

[0093] 将上述热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体置于蜂巢转轮除湿机里以105℃的温度下干燥2小时。将乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098以及抗氧剂1010在真空干燥仓中75℃干燥4小时。

[0094] 结束干燥后,先在高混机内投入热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体,然后投入乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098以及抗氧剂1010,混合2min,均匀后出料,得到混合料。

[0095] 将混合均匀的混合料倒入双螺杆挤出机的喂料机中,进行造粒,得到无卤电缆料;其中,双螺杆挤出机的主机转速为200r/min,挤出温度为190℃;

[0096] 将生产好的无卤电缆料,在干燥仓内105℃干燥2h以上,取出后大致平均分成两份,其中一份用于测试结晶硬化速度,另一份注塑成型,置于烘箱内80℃回火24小时后取出,室温放置稳定后,测定硬度、拉伸强度和阻燃性等指标。

[0097] 实施例4

[0098] 以所述无卤电缆料的总重量为100份计称取各原料,热塑性聚氨酯48份、氨基接枝的苯乙烯类弹性体3份、马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体6份、乙烯丙烯酸酯共聚物10份、阻燃剂磷酸酯15份与三聚氰胺氰尿酸盐15份、抗水解剂聚碳化二亚胺1.5份、无载体硅酮母粒1份、抗氧剂1098 0.2份和抗氧剂1010 0.3份。

[0099] 将上述热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体置于蜂巢转轮除湿机里以105℃的温度下干燥2小时。将乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098以及抗氧剂1010在真空干燥仓中在75℃的温度下干燥4小时。

[0100] 结束干燥后,先在高混机内投入热塑性聚氨酯、氨基接枝的苯乙烯类弹性体和马来酸酐接枝的苯乙烯类弹性体,然后投入乙烯丙烯酸酯共聚物、阻燃剂、抗水解剂、无载体硅酮母粒、抗氧剂1098以及抗氧剂1010,混合2min,均匀后出料,得到混合料。

[0101] 将混合均匀的原料倒入双螺杆挤出机的喂料机中,进行造粒,得到无卤电缆料;其中,双螺杆挤出机的主机转速为200r/min,挤出温度为190℃。

[0102] 将生产好的无卤电缆料,在干燥仓内105℃干燥2h以上,取出后大致平均分成两份,其中一份用于测试结晶硬化速度,另一份注塑成型,置于烘箱内80℃回火24小时后取出,室温放置稳定后,测定硬度、拉伸强度和阻燃性等指标。

[0103] 对比例1

[0104] 以所述无卤电缆料的总重量为100份计称取各原料,热塑性聚氨酯68.4份(生产厂家:亨斯迈公司;牌号:85P4394)、阻燃剂磷酸酯15份与三聚氰胺氰尿酸盐15份、抗氧剂1098和抗氧剂1010各0.3份,无载体硅酮母粒1份。

[0105] 将热塑性聚氨酯在真空干燥仓里100℃干燥2小时后与阻燃剂、抗氧剂和无载体硅酮母粒一同加入高混机,高速搅拌2min,混合均匀后出料得到混合料;将混合均匀的混合料

导入双螺杆挤出机的喂料机中,进行造粒,得到无卤电缆料;其中双螺杆挤出机的主机转速为200r/min,挤出温度为200℃。

[0106] 将生产好的无卤电缆料,在干燥仓内105℃干燥2h以上,取出后大致平均分成两份,其中一份用于测试结晶硬化速度,另一份注塑成型,置于烘箱内80℃回火24小时后取出,室温放置稳定后,测定硬度、拉伸强度和阻燃性等指标。

[0107] 对比例2

[0108] 以所述无卤电缆料的总重量为100份计无卤电缆料称取各原料组成,热塑性聚氨酯68.4份、阻燃剂磷酸酯15份和三聚氰胺氰尿酸盐15份、抗氧剂1098和抗氧剂1010各0.3份,无载体硅酮母粒1份。

[0109] 将热塑性聚氨酯在真空干燥仓里100℃干燥2小时后与阻燃剂、抗氧剂和无载体硅酮母粒一同加入高混机,高速搅拌2min,混合均匀后出料得到混合料;将混合均匀的混合料导入双螺杆挤出机的喂料机中,进行造粒,得到无卤电缆料;其中双螺杆挤出机的主机转速为200r/min,挤出温度为200℃。

[0110] 将生产好的无卤电缆料,在干燥仓内105℃干燥2h以上,取出后大致平均分成两份,其中一份用于测试结晶硬化速度,另一份注塑成型,置于烘箱内80℃回火24小时后取出,室温放置稳定后,测定硬度、拉伸强度和阻燃性等指标。

[0111] 性能测试

[0112] 将本发明实施例1-4及对比例1-2中的无卤电缆料进行结晶硬化速度测试,并进行硬度、密度、拉伸强度、伸长率、撕裂强度、热冲击性能、热老化性能和阻燃性等性能测试,测试结果如表1所示。

[0113] 表1

[0114]

项目	测试条件	单位	测试方法	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	对比例1	对比例2
硬度	15S	邵氏 A	ASTM D2240	75	79	79	80	86	85
结晶硬化时间	/	min	180℃熔融态保温	15	30	40	45	5	8
密度	/	g/mm ³	ASTM D792	1.10	1.13	1.15	1.18	1.21	1.16
拉伸强度	250mm/min	MPa	ASTM D412	22.1	25.4	26.7	27.4	29.3	15.5
伸长率	250mm/min	%	ASTM D412	674	663	602	556	460	783
撕裂强度	100mm/min	N/mm	ASTMD 624	33.2	41.5	44.1	50.7	56.5	30.5
热冲击	150℃, 1h	/	UL1581	不开裂	不开裂	不开裂	不开裂	不开裂	不开裂
热老化	113℃, 168h	/	UL1581	通过	通过	通过	通过	通过	通过
V-0	/	/	UL94	通过	通过	通过	通过	通过	通过

[0115] 由表1可以看出,本发明的无卤电缆料在较低的硬度下(≤80SHORE A)结晶速度比

传统缓结晶产品的更慢,同时还具有比较高的物性和良好的阻燃性能,例如拉伸强度、撕裂性能、热冲击以及热老化等性能优异。另外其制备方法简单易行,为需要高性能低硬度缓结晶的无卤电缆料的使用场合提供了一个高生产效率的选择。

[0116] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。