

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 6 月 30 日 (30.06.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/135271 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 53/02 (2006.01) *C08K 9/10* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) *C08K 3/28* (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08K 13/06 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。刘乐文(LIU, Lewen); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。付晓(FU, Xiao); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。李计彪(LI, Jibiao); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/138867

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 16 日 (16.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011551913.4 2020年12月24日 (24.12.2020) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI.&TECH.CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 梁家荣(LIANG, Jiarong); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。黄险波(HUANG, Xianbo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。叶南彪(YE, Nanbiao); 中国广东省广州市高新

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司(YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦B塔4416室, Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) **Title:** ULTRA-SOFT B1-LEVEL LOW-SMOKE HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT SHEATH MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种超柔软B1级低烟无卤阻燃护套料及其制备方法

(57) **Abstract:** Provided are an ultra-soft B1-level low-smoke halogen-free flame-retardant sheath material and a preparation method therefor. The sheath material comprises the following components in parts by weight: 15 to 35 parts of an ethylene-methyl acrylate copolymer; 15 to 35 parts of an ethylene-octylene copolymer; 25 to 40 parts of a hydrogenated styrene-butadiene block copolymer; 5 to 15 parts of a rubber filling oil; 3 to 8 parts of SEBS grafted maleic anhydride; 3 to 8 parts of polyphenyl ether; 120 to 170 parts of magnesium hydroxide; 10 to 35 parts of aluminum hypophosphite; 3 to 8 parts of a smoke suppressant; 1 to 3 parts of an antioxidant; and 1 to 3 parts of a lubricant, wherein the content of styrene in the hydrogenated styrene-butadiene block copolymer is 20 to 40 wt%, and the aluminum hypophosphite is subjected to a coating treatment. The maximum value of the Shore A hardness of the sheath material is 79 A, which satisfies B1 level flame retardance; the light transmittance of the finished product is larger than or equal to 60%; and the tensile strength and elongation at break thereof meet the standard. Same can be applied to an environment in need of an ultra-soft cable sheath.

(57) 摘要: 本发明提供了一种超柔软B1级低烟无卤阻燃护套料及其制备方法。所述护套料包括如下按重量份计算的组分: 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物15~35份; 乙烯-辛烯共聚物15~35份; 氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物25~40份; 橡胶填充油5~15份; SEBS接枝马来酸酐3~8份; 聚苯醚3~8份; 氢氧化镁120~170份; 次磷酸铝10~35份; 抑烟剂3~8份; 抗氧化剂1~3份; 润滑剂1~3份; 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中苯乙烯的含量为20~40wt%; 所述次磷酸铝经过包覆处理。所述护套料的邵氏A硬度最大值为79A, 满足B1级阻燃, 成品透光率大于等于60%, 具有符合标准的拉伸强度和断裂伸长率。能够应用于需要超柔软电缆护套的环境中。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料及其制备方法

技术领域

本发明涉及电缆护套料领域，更具体地，涉及一种超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料及其制备方法。

背景技术

GB/T 31247 B1 级阻燃电缆，主要应用于机场、车站、轨道交通、大型楼宇等人口密集场合。GB/T 31247 B1 级阻燃相比于 GB/T 19666 和 GB/T 17651，对护套材料的热释放和烟释放性能有更高的要求，传统护套材料较难满足，同时因为低烟无卤阻燃电缆料，采用大量金属氢氧化物填充，导致材料普遍偏硬，邵氏 A 硬度都非常大，若是做有卤阻燃的电缆料，第一是会引起环保问题，第二是也不符合 GB/T 31247 B1 标准。

对于建筑内部比较复杂的电缆线路，或者应用于需要柔软度较高的场景，就需要柔软度比较高的护套料，例如有些电缆的铺设空间有限，如海洋平台，为了节省空间，便于铺设，就要求电缆有较小的弯曲半径。为了使电缆获得较小的弯曲半径，一方面电缆结构要设计的合理，易于弯曲，另一方面电缆的护套层材料要柔软，能够大幅度弯曲。赋予电缆柔软的特点有助于施工时的铺设。硬度偏高的材料不利于施工。

但是硬度较低的材料，材料容易软化，耐温性能不好，在成束燃烧时（高等级成束燃烧需要燃烧 20 分钟），如果成炭效率不够，无法及时保护电缆内部可燃机构，容易引起箱体温度过高（超过 100℃），导致护套脱落，从而阻燃失效。因此柔软护套料要达到 B1 级别非常困难。

中国专利（CN104672743A）公开了一种耐油耐腐蚀超柔软电缆护套料及其制备方法，虽然其满足了超柔软的性能，但是阻燃不能满足 B1 级阻燃性能。

发明内容

本发明为克服上述现有技术所述的不能同时满足柔软度和 B1 级阻燃的缺陷，提供一种超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料。

本发明的另一目的在于提供所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料的制备方法。

本发明的另一目的在于提供所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃的电缆护套。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案是：

一种超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，包括如下按重量份计算的组分：

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物	15-35 份；
乙烯-辛烯共聚物	15-35 份；
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物	25-40 份；
橡胶填充油	5-15 份；
SEBS 接枝马来酸酐	3-8 份；
聚苯醚	3-8 份；
氢氧化镁	120-170 份；
次磷酸铝	10-35 份；
抑烟剂	3-8 份；
抗氧剂	1-3 份；
润滑剂	1-3 份；

所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中苯乙烯的含量为 20~40 wt%；

所述次磷酸铝经过包覆处理。

本发明首先采用苯乙烯含量为 20~40wt%的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、橡胶填充油共混来降低树脂的硬度，大大提高了材料的柔软性能；其中，氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的苯乙烯含量在 20~40%时具有极佳的柔软度，与橡胶填充油充分混合后使得在基体树脂分布的更均匀，进一步的提高了其柔软度；同时利用聚苯醚、SEBS 接枝马来酸酐和氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的优良相容性，大大提高了材料的力学性能；采用经过包覆处理的次磷酸铝、氢氧化镁和抑烟剂复配，一方面降低了氢氧化镁的含量，提高了柔软度，另一方面，能够提高阻燃还能抑制次磷酸铝带来的高烟含量。氢氧化镁和次磷酸铝搭配，可以获得很好的阻燃成炭效果。次磷酸铝为酸性物质，氢氧化镁为弱碱性物质，次磷酸铝经过包覆处理有效避免和氢氧化镁进行反应，导致阻燃失效。

所述次磷酸铝经过密胺树脂包覆。

优选地，所述乙烯-丙烯酸甲酯共聚物中甲基丙烯酸含量为 18~36 wt%。当甲基丙烯酸含量在 18~36wt%，其树脂具有较好的拉伸强度。

优选地，所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的分子量大于等于 25 万。提高

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的拉伸强度。

所述橡胶填充油为环烷基橡胶油、石蜡基橡胶油。

优选地，所述 SEBS 接枝马来酸酐中苯乙烯含量为 20~40wt%。当苯乙烯含量在 20~40wt%内时，具有较好的柔软度。

优选地，所述 SEBS 接枝马来酸酐的接枝率大于等于 0.8%。

所述接枝率的测定采用常规的方法即可，例如采用酸碱滴定法。

优选地，所述次磷酸铝的平均粒径小于等于 50 μm 。平均粒径小于等于 50 μm 时具有较好的阻燃性能。

优选地，所述氢氧化镁的平均粒径小于等于 1.5 μm 。平均粒径小于等于 1.5 μm 时具有较好的阻燃性能。

所述氢氧化镁表面采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷包覆处理，包覆率>80%

优选地，所述抑烟剂为纳米蒙脱土、八钼酸铵和硼酸锌的混合物，其中，按重量计，纳米蒙脱土 5~25 份；八钼酸铵为 35~55 份；硼酸锌为 20~40 份。

所述聚苯醚的分子量为 20000-60000，为粉体 PPO，平均粒径在 20-100 μm 之间。

所述乙烯-辛烯共聚物的熔融指数在 190 $^{\circ}\text{C}$ ，2.16Kg 负重条件下测试为 0.5~3g/10min，密度为 0.87-0.895g/cm³。

本发明还提供所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料的制备方法，包括如下步骤：

S1. 按比例将氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和橡胶填充油先预混合，静置，再混合乙烯-辛烯共聚物、聚苯醚，经双螺杆挤出机挤出、造粒、烘干。

所述双螺杆挤出机的长径比 L/D=48，各区设定温度为 160-200 $^{\circ}\text{C}$ 。

S2. 将步骤 S1 的烘干后的物料和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、SEBS 接枝马来酸酐、氢氧化镁、次磷酸铝、抑烟剂、抗氧剂、润滑剂按比例投入到密炼机中混炼，混炼、冷却、出料并进行造粒。

所述密炼机的温度为 145~160 $^{\circ}\text{C}$ 。密炼时间不低于 10min。

所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料制备电缆护套中的应用。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

本发明提供一种超柔软 B1 级低烟无卤阻燃电缆护套料，采用苯乙烯含量为 20~40wt%的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、橡胶填充油和 SEBS 接枝马来酸酐

共混来降低树脂的硬度，大大提高了材料的柔软性能。所述护套料的邵氏 A 硬度最大值为 79A，满足 B1 级阻燃，成品透光率大于等于 60%，具有符合标准的拉伸强度和断裂伸长率，能够应用于需要超柔软电缆护套的环境中。

具体实施方式

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，但本发明的实施方式不限于此。

本发明所采用的试剂、方法和设备，如无特殊说明，均为本技术领域常规试剂、方法和设备。

以下实施例及对比例中采用的原料如下：

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 A：甲基丙烯酸含量为 18 wt%，采用的是埃克森美孚的 TC 121 Molding 牌号；

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 B：甲基丙烯酸含量为 20 wt%，采用的是法国阿科玛的 20MA08 牌号；

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 C：甲基丙烯酸含量为 24 wt%，采用的是法国阿科玛的 24MA005 牌号；

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 D：甲基丙烯酸含量为 10 wt%，采用的是美国西湖化工的 SP1402 牌号；

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 E：甲基丙烯酸含量为 31 wt%，采用的是法国阿科玛的 29MA003 牌号；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 A：苯乙烯含量 20wt%，分子量为 30 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B1：苯乙烯含量 28wt%，分子量为 30 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 C：苯乙烯含量 32wt%，分子量为 30 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 D：苯乙烯含量 18wt%，分子量为 30 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 E：苯乙烯含量 35wt%，分子量为 30 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B2：苯乙烯含量 28wt%，分子量为 25 万采

用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B3：苯乙烯含量 28wt%，分子量为 15 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B4：苯乙烯含量 28wt%，分子量为 35 万采用市售产品；

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B5：苯乙烯含量 28wt%，分子量为 45 万采用市售产品；

橡胶填充油 A：采用中石油克拉玛依的 KN4006 牌号；

橡胶填充油 B：采用茂名石化 32#白油；

SEBS 接枝马来酸酐 A：苯乙烯含量 20wt%，分子量为 30 万，接枝率 1%；

SEBS 接枝马来酸酐 B：苯乙烯含量 28wt%，分子量为 30 万，接枝率 1%；

SEBS 接枝马来酸酐 C：苯乙烯含量 33wt%，分子量为 30 万，接枝率 1%；

SEBS 接枝马来酸酐 D：苯乙烯含量 10wt%，分子量为 30 万，接枝率 1%；

SEBS 接枝马来酸酐 E：苯乙烯含量 40wt%，分子量为 30 万，接枝率 1%；

所述 SEBS 接枝马来酸酐的制备，采用长径比为 48：1 双螺杆，将引发剂和马来酸酐按比例在侧喂料喂料，双螺杆挤出机加工温度为 175-200℃。选用市售分子量为 30 万，不同苯乙烯含量牌号 SEBS 进行熔融接枝；

乙烯-辛烯共聚物：采用的是陶氏化学的 POE 58750，密度为：0.870，熔指：190℃*2.16Kg 条件下为 1 g/10min；

聚苯醚：采用的蓝星化学 LXR-045 牌号；

氢氧化镁：氢氧化镁采用山东艾弗尔公司牌号为 F5 的氢氧化镁，平均粒径为 1.5μm；

氢氧化镁包覆：在高混机中，将氢氧化镁加热到 60℃，按比例加入 3-氨丙基三乙氧基硅烷；高速混合 30 分钟；

次磷酸铝：力道新材牌号为 M-116H，密胺树脂包覆，平均粒径为 10μm；

抑烟剂：纳米蒙脱土 5 份；八钼酸铵为 35 份；硼酸锌为 40 份；

纳米蒙脱土购自：浙江丰虹股份有限公司牌号为 DK4；

八钼酸铵购自：湖北鑫红利化工产八钼酸铵；

硼酸锌购自：安徽壹石通新材料股份有限公司的 ZB-03；

抗氧剂：采用抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 组合，质量比为 1:1；

润滑剂：采用霍尼韦尔聚乙烯蜡 AC-6A。

下面结合实施例和对比例来详细说明本发明。

下面实施例和对比例均通过以下方法制备超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，按照表 1~3 的重量比称取各组分；具体步骤如下：

S1. 按比例将氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和橡胶填充油先预混合，静置，再混合乙烯-辛烯共聚物、聚苯醚，经双螺杆挤出机挤出、造粒、烘干。

所述双螺杆挤出机的长径比 $L/D=48$ ，各区设定温度为 160-200℃。

S2. 将步骤 S1 的烘干后的物料和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、SEBS 接枝马来酸酐、氢氧化镁、次磷酸铝、抑烟剂、抗氧剂、润滑剂按比例投入到密炼机中混炼，混炼、冷却、出料并进行造粒。

所述密炼机的温度为 145~160℃。密炼时间 15min。

实施例 1~5

表 1 实施例 1~5 的配方（份）

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 B	25	25	25	25	25
乙烯-辛烯共聚物	25	25	25	25	25
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B1	30	—	—	—	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B2	—	30	—	—	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B3	—	—	30	—	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B4	—	—	—	30	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B5	—	—	—	—	30
SEBS 接枝马来酸酐 B	4	4	4	4	4
橡胶填充油 A	8	8	8	8	8
聚苯醚	8	8	8	8	8
氢氧化镁	160	160	160	160	160
次磷酸铝	25	25	25	25	25
抑烟剂	4	4	4	4	4
抗氧剂	2	2	2	2	2
润滑剂	2	2	2	2	2

实施例 6~12

表 2 实施例 6~12 的配方 (份)

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 B	25	25	25	25	25	25	25
乙烯-辛烯共聚物	25	25	25	25	25	25	25
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B1	—	—	—	30	30	30	30
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 A	30	—	—	—	—	—	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 C	—	30	—	—	—	—	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 D	—	—	30	—	—	—	—
SEBS 接枝马来酸酐 B	4	4	4	—	—	—	—
SEBS 接枝马来酸酐 A	—	—	—	4	—	—	—
SEBS 接枝马来酸酐 C	—	—	—	—	4	—	—
SEBS 接枝马来酸酐 D	—	—	—	—	—	4	—
SEBS 接枝马来酸酐 E	—	—	—	—	—	—	4
橡胶填充油 A	8	8	8	8	8	8	8
聚苯醚	8	8	8	8	8	8	8
氢氧化镁	160	160	160	160	160	160	160
次磷酸铝	25	25	25	25	25	25	25
抑烟剂	4	4	4	4	4	4	4
抗氧化剂	2	2	2	2	2	2	2
润滑剂	2	2	2	2	2	2	2

实施例 13~19

表 3 实施例 13~19 的配方 (份)

	实施 例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 B	—	—	—	—	15	35	25
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 A	25	—	—	—	—	—	—
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 C	—	25	—	—	—	—	—

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 D	—	—	25	—	—	—	—
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 E	—	—	—	25	—	—	—
乙烯-辛烯共聚物	25	25	25	25	35	15	25
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B1	30	30	30	30	25	40	30
SEBS 接枝马来酸酐 B	4	4	4	4	8	3	4
橡胶填充油 A	8	8	8	8	5	15	—
橡胶填充油 B	—	—	—	—	—	—	8
聚苯醚	8	8	8	8	3	8	8
氢氧化镁	160	160	160	160	120	170	160
次磷酸铝	25	25	25	25	35	10	25
抑烟剂	4	4	4	4	4	4	4
抗氧化剂	2	2	2	2	2	2	2
润滑剂	2	2	2	2	2	2	2

对比例 1~6

表 4 对比例 1~6 的配方（份）

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
乙烯-丙烯酸甲酯共聚物 B	25	25	25	25	25	25
乙烯-辛烯共聚物 B	25	25	25	25	25	25
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 B1	—	20	20	20	—	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 D	—	—	—	—	20	—
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 E	—	—	—	—	—	20
SEBS 接枝马来酸酐 B	4	—	4	4	4	4
橡胶填充油	8	8	8	—	8	8
聚苯醚	8	8	8	8	8	8
氢氧化镁	160	160	195	160	160	160
次磷酸铝	25	25	—	25	25	25
抑烟剂	4	4	4	4	4	4
抗氧化剂	2	2	2	2	2	2

润滑剂	2	2	2	2	2	2
-----	---	---	---	---	---	---

将上述实施例 1~19 和对比例 1~6 制备得到的超柔软 B1 级低烟无卤阻燃电缆护套料进行以下性能测试，测试所参照标准和方法如下：

根据 GB/T 32129-2015 低烟无卤材料标准和 GB 31247-2014 B1 阻燃等级标准的测试方法，

邵氏 A 硬度测试方法采用 GB 2411 规定方法测试：

成品透光率的测试方法采用 GB/T 17651-2008 规定方法测试：

表 5 各实施例和对比例的测试数据

	邵氏 A 硬度	拉伸强度	断裂伸长率/%	B1 级阻燃	成品透光率/%
实施例 1	75	11	370	通过	68
实施例 2	75	10.6	320	通过	68
实施例 3	75	10.6	300	通过	68
实施例 4	75	11.5	376	通过	68
实施例 5	75	12	380	通过	68
实施例 6	77	11.5	360	通过	69
实施例 7	78	12	355	通过	69
实施例 8	73	10.7	380	通过	67
实施例 9	74	10.9	380	通过	68
实施例 10	77	12.3	378	通过	68
实施例 11	71	10.5	387	通过	68
实施例 12	79	12.8	381	通过	68
实施例 13	75	11.2	373	通过	65
实施例 14	75	11.6	385	通过	70
实施例 15	75	10.7	350	通过	63
实施例 16	75	12.1	390	通过	71
实施例 17	78	12	350	通过	70
实施例 18	70	10.3	400	通过	65
实施例 19	75	11.1	369	通过	68
对比例 1	99	12	220	通过	70
对比例 2	89	9.3	145	通过	70
对比例 3	95	12.3	350	不通过	83
对比例 4	99	14	180	通过	75
对比例 5	93	11.7	200	通过	75
对比例 6	93	12	209	通过	75

从实施例 1~5 看，氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的分子量越高，材料的力学性能越好。

从实施例 1 和 6~8 看，氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的苯乙烯含量越低，材料的硬度越低，柔软性能越好，但是拉伸强度也有所下降。

从实施例 1 和 9~12 看，SEBS 接枝马来酸酐的苯乙烯含量越低，材料的硬度越低，柔软性能越好，

从实施例 1 和 13~16 看，乙烯-丙烯酸甲酯共聚物的甲基丙烯酸含量越高，材料的烟密度性能越好，同时力学也有提高，甲基丙烯酸含量不影响材料的柔软度。

从实施例 17~19 看，填充油含量越高，材料的硬度越低，但是材料的力学性能会有一定的下降。

从对比例 1~6 看，无填充油或者氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物情况下，材料硬度过高；氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物不足，材料硬度过高；无氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物接枝马来酸酐情况下，材料的力学性能不能满足国标要求；从对比例 3 看，若不加次磷酸铝条件下，其需要加入更多的氢氧化镁都不能满足 B1 级，且其邵氏 A 硬度的较大。

显然，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。

权 利 要 求 书

1. 一种超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，包括如下按重量份计算的组分：

	乙烯-丙烯酸甲酯共聚物	15~35 份；
5	乙烯-辛烯共聚物	15~35 份；
	氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物	25~40 份；
	橡胶填充油	5~15 份；
	SEBS 接枝马来酸酐	3~8 份；
	聚苯醚	3~8 份；
10	氢氧化镁	120~170 份；
	次磷酸铝	10~35 份；
	抑烟剂	3~8 份；
	抗氧剂	1~3 份；
	润滑剂	1~3 份；

15 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中苯乙烯的含量为 20~40 wt%；
所述次磷酸铝经过包覆处理。

2. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述乙烯-丙烯酸甲酯共聚物中甲基丙烯酸含量为 18~36 wt%。

20 3. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的分子量大于等于 25 万。

4. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述 SEBS 接枝马来酸酐中苯乙烯含量为 20~40wt%。

5. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述 SEBS 接枝马来酸酐的接枝率大于等于 0.8%。

25 6. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述次磷酸铝的平均粒径小于等于 50 μm 。

7. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述氢氧化镁的平均粒径小于等于 1.5 μm 。

30 8. 根据权利要求 1 所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料，其特征在于，所述抑烟剂为纳米蒙脱土、八钼酸铵和硼酸锌的混合物，其中，按重量计，纳米蒙

脱土 5~25 分；八钼酸铵为 35~55 份；硼酸锌为 20~40 份。

9. 根据权利要求 1~8 任一项所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

5 S1. 按比例将氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和橡胶填充油先预混合，静置，再混合乙烯-辛烯共聚物、聚苯醚，经双螺杆挤出机挤出、造粒、烘干。

S2. 将步骤 S1 的烘干后的物料和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、SEBS 接枝马来酸酐、氢氧化镁、次磷酸铝、抑烟剂、抗氧剂、润滑剂按比例投入到密炼机中密炼、出料并进行造粒。

10 10. 一种电缆护套，含有权利要求 1~8 任一项所述超柔软 B1 级低烟无卤阻燃护套料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/138867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 53/02(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 51/00(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; H01B 3/30(2006.01)i; H01B 3/44(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L; C08K; H01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, CNABS, ENTXT, VEN, CNKI, ISI, 乙烯, 丙烯酸, 辛烯, 苯乙烯, 聚苯醚, 氢氧化镁, 次磷酸, ethylene, acrylate, acrylic, octene, octylene, styrene, polyphenyl, ether, polyphenylene, magnesium, hydroxide, hypophosphite																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112759882 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 07 May 2021 (2021-05-07) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110117391 A (JIANGSU SHANGSHANG CABLE GROUP CO., LTD.) 13 August 2019 (2019-08-13) claims 1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106280198 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL ELECTRIC WIRE AND CABLE CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) description [0005] to [0006], embodiment 1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106221035 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 14 December 2016 (2016-12-14) embodiment 1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106317746 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 11 January 2017 (2017-01-11) embodiment 1</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	PX	CN 112759882 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 07 May 2021 (2021-05-07) entire document	1-10	Y	CN 110117391 A (JIANGSU SHANGSHANG CABLE GROUP CO., LTD.) 13 August 2019 (2019-08-13) claims 1-10	1-10	Y	CN 106280198 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL ELECTRIC WIRE AND CABLE CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) description [0005] to [0006], embodiment 1	1-10	Y	CN 106221035 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 14 December 2016 (2016-12-14) embodiment 1	1-10	Y	CN 106317746 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 11 January 2017 (2017-01-11) embodiment 1	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
PX	CN 112759882 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 07 May 2021 (2021-05-07) entire document	1-10																		
Y	CN 110117391 A (JIANGSU SHANGSHANG CABLE GROUP CO., LTD.) 13 August 2019 (2019-08-13) claims 1-10	1-10																		
Y	CN 106280198 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL ELECTRIC WIRE AND CABLE CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) description [0005] to [0006], embodiment 1	1-10																		
Y	CN 106221035 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 14 December 2016 (2016-12-14) embodiment 1	1-10																		
Y	CN 106317746 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 11 January 2017 (2017-01-11) embodiment 1	1-10																		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 09 February 2022		Date of mailing of the international search report 18 February 2022																		
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/138867

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106280034 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) embodiment 1	1-10
Y	CN 106366545 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 01 February 2017 (2017-02-01) embodiment 1	1-10
Y	CN 106349720 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 25 January 2017 (2017-01-25) embodiment 1	1-10
Y	CN 106221034 A (SICHUAN JINKAI SPECIAL WIRE CABLE CO., LTD.) 14 December 2016 (2016-12-14) embodiment 1	1-10
A	US 2019031868 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.) 31 January 2019 (2019-01-31) entire document	1-10
A	JP 2009019190 A (HITACHI CABLE LTD.) 29 January 2009 (2009-01-29) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/138867

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112759882	A	07 May 2021	None	
CN	110117391	A	13 August 2019	None	
CN	106280198	A	04 January 2017	None	
CN	106221035	A	14 December 2016	None	
CN	106317746	A	11 January 2017	None	
CN	106280034	A	04 January 2017	None	
CN	106366545	A	01 February 2017	None	
CN	106349720	A	25 January 2017	None	
CN	106221034	A	14 December 2016	None	
US	2019031868	A1	31 January 2019	BR 112018016232 A2	02 January 2019
				US 10472506 B2	12 November 2019
				CN 108699282 A	23 October 2018
				WO 2017151256 A1	08 September 2017
				MX 2018010424 A	09 November 2018
				KR 20180117117 A	26 October 2018
				JP 2019513159 A	23 May 2019
				JP 6975718 B2	01 December 2021
				EP 3423519 A1	09 January 2019
				CA 3015614 A1	08 September 2017
JP	2009019190	A	29 January 2009	CN 101323689 A	17 December 2008
				CN 101323689 B	13 April 2011
				JP 2013177610 A	09 September 2013
				JP 5659450 B2	28 January 2015

A. 主题的分类 C08L 53/02(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 51/00(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; H01B 3/30(2006.01)i; H01B 3/44(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08K; H01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT, CNABS, ENTXT, VEN, CNKI, ISI, 乙烯, 丙烯酸, 辛烯, 苯乙烯, 聚苯醚, 氢氧化镁, 次磷酸, ethylene, acrylate, acrylic, octene, octylene, styrene, polyphenyl, ether, polyphenylene, magnesium, hydroxide, hypophosphite																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112759882 A (金发科技股份有限公司) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110117391 A (江苏上上电缆集团有限公司) 2019年8月13日 (2019 - 08 - 13) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106280198 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 说明书[0005]至[0006], 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106221035 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106317746 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月11日 (2017 - 01 - 11) 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106280034 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106366545 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112759882 A (金发科技股份有限公司) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 全文	1-10	Y	CN 110117391 A (江苏上上电缆集团有限公司) 2019年8月13日 (2019 - 08 - 13) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 106280198 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 说明书[0005]至[0006], 实施例1	1-10	Y	CN 106221035 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 实施例1	1-10	Y	CN 106317746 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月11日 (2017 - 01 - 11) 实施例1	1-10	Y	CN 106280034 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 实施例1	1-10	Y	CN 106366545 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 实施例1	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 112759882 A (金发科技股份有限公司) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 全文	1-10																								
Y	CN 110117391 A (江苏上上电缆集团有限公司) 2019年8月13日 (2019 - 08 - 13) 权利要求1-10	1-10																								
Y	CN 106280198 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 说明书[0005]至[0006], 实施例1	1-10																								
Y	CN 106221035 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 实施例1	1-10																								
Y	CN 106317746 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月11日 (2017 - 01 - 11) 实施例1	1-10																								
Y	CN 106280034 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 实施例1	1-10																								
Y	CN 106366545 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年2月1日 (2017 - 02 - 01) 实施例1	1-10																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2022年2月9日		国际检索报告邮寄日期 2022年2月18日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 肖刚 电话号码 62084458																								

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 106349720 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2017年1月25日 (2017 - 01 - 25) 实施例1	1-10
Y	CN 106221034 A (四川金开特种电线电缆有限公司) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 实施例1	1-10
A	US 2019031868 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2019年1月31日 (2019 - 01 - 31) 全文	1-10
A	JP 2009019190 A (HITACHI CABLE) 2009年1月29日 (2009 - 01 - 29) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/138867

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112759882	A	2021年5月7日	无	
CN	110117391	A	2019年8月13日	无	
CN	106280198	A	2017年1月4日	无	
CN	106221035	A	2016年12月14日	无	
CN	106317746	A	2017年1月11日	无	
CN	106280034	A	2017年1月4日	无	
CN	106366545	A	2017年2月1日	无	
CN	106349720	A	2017年1月25日	无	
CN	106221034	A	2016年12月14日	无	
US	2019031868	A1	2019年1月31日	BR 112018016232 A2	2019年1月2日
				US 10472506 B2	2019年11月12日
				CN 108699282 A	2018年10月23日
				WO 2017151256 A1	2017年9月8日
				MX 2018010424 A	2018年11月9日
				KR 20180117117 A	2018年10月26日
				JP 2019513159 A	2019年5月23日
				JP 6975718 B2	2021年12月1日
				EP 3423519 A1	2019年1月9日
				CA 3015614 A1	2017年9月8日
JP	2009019190	A	2009年1月29日	CN 101323689 A	2008年12月17日
				CN 101323689 B	2011年4月13日
				JP 2013177610 A	2013年9月9日
				JP 5659450 B2	2015年1月28日