



(10) 授权公告号 CN 111201579 B

(45) 授权公告日 2022.07.19

(21) 申请号 201880046897.8
(22) 申请日 2018.07.12
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111201579 A
(43) 申请公布日 2020.05.26
(30) 优先权数据
 62/532507 2017.07.14 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.01.14
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2018/041776 2018.07.12
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/014423 EN 2019.01.17
(73) 专利权人 杜邦聚合物公司
 地址 美国特拉华州
(72) 发明人 E.卡拉易安尼
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 专利代理师 王琳 杨骥
(51) Int.Cl.
 H01B 3/42 (2006.01)
 C08K 5/3492 (2006.01)
 C08L 67/02 (2006.01)
 C08K 3/22 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 102807738 A, 2012.12.05
 CN 102807739 A, 2012.12.05
 CN 104769035 A, 2015.07.08
 EP 1883081 A1, 2008.01.30
 WO 2014135376 A1, 2014.09.11
 CN 103146153 A, 2013.06.12
 CN 103146152 A, 2013.06.12
 审查员 梁倩

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

低烟阻燃缆线

(57) 摘要

提供了一种具有良好的易燃性能和减少的烟排放的缆线。

1. 一种缆线,其包括:
 - (1) 电传导或光传导元件;
 - (2) 包围所述传导元件的绝缘层,所述绝缘层包含:
共聚醚酯,和
氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺、和/或蜜白胺;
 - (3) 包围所述绝缘层的护套,所述护套包含:
共聚醚酯,
氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺、和/或蜜白胺、以及
至少一种无机氢氧化物。
2. 如权利要求1所述的缆线,其中,所述绝缘层中的氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺和/或蜜白胺的总含量是基于所述绝缘层的总重量10至25重量%。
3. 如权利要求1所述的缆线,其中,所述绝缘层包含所述共聚醚酯和氰尿酸三聚氰胺。
4. 如权利要求2所述的缆线,其中,所述绝缘层包含所述共聚醚酯和氰尿酸三聚氰胺。
5. 如权利要求1所述的缆线,其中,所述绝缘层包含所述共聚醚酯和蜜勒胺。
6. 如权利要求2所述的缆线,其中,所述绝缘层包含所述共聚醚酯和蜜勒胺。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述绝缘层还包含二乙基次磷酸铝。
8. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述绝缘层还包含聚磷酸盐。
9. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述绝缘层还包含共-聚磷酸盐-聚碳酸盐。
10. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述护套中的氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺和/或蜜白胺的总含量是基于所述护套的总重量10至25重量%。
11. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述护套包含所述共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺和所述无机氢氧化物。
12. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述无机氢氧化物基于所述护套的总重量以8至22重量%的浓度存在。
13. 如权利要求1-6中任一项所述的缆线,其中,所述无机氢氧化物选自下组,该组由以下各项组成:氢氧化镁、氢氧化铝、以及氢氧化镁和氢氧化铝的混合物。
14. 如权利要求1所述的缆线,其包括:
 - (1) 电传导或光传导元件;
 - (2) 包围所述传导元件的绝缘层,所述绝缘层包含基于所述绝缘层的总重量50至85重量%的所述共聚醚酯和10至25重量%的氰尿酸三聚氰胺;和
 - (3) 包围所述绝缘层的护套,所述护套包含基于所述护套的总重量50至85重量%的所述共聚醚酯和10至25重量%的氰尿酸三聚氰胺、以及至少一种无机氢氧化物。
15. 如权利要求14所述的缆线,其中所述无机氢氧化物选自氢氧化镁、氢氧化铝、以及氢氧化镁和氢氧化铝的混合物。
16. 一种用于制造如前述权利要求中任一项所述的缆线的方法,其包括:围绕所述电传导或光传导元件挤出所述绝缘层和所述护套的步骤。
17. 一种连接缆线,其包括:
 - (1) 如权利要求1至15中任一项所述的缆线;和

(2) 一个或两个连接元件,其用于将所述缆线连接到电气和/或电子设备和/或连接到电源。

18. 一种电子设备,其包括如权利要求1至15中任一项所述的缆线。

低烟阻燃缆线

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年7月14日提交的美国临时申请号62/532,507的优先权,将该临时申请以其全文通过引用结合在此。

技术领域

[0003] 本发明涉及低烟阻燃缆线领域。

背景技术

[0004] 本说明书中引用了若干项专利和出版物以便更全面地描述本发明所涉及的技术发展水平。这些专利和出版物中的每一者的全部披露内容均通过引用结合在此。

[0005] 用于导电或信号的缆线是日常生活的一部分,并且基本上是无处不在的。缆线的常见结构是一个中心电传导或光传导元件或电线,其被绝缘材料包围,所述绝缘材料又被护套材料包围。应选择具有高体积电阻率的绝缘材料,尤其是当中心元件是电传导时。可以选择具有最终用户期望的各种特性的护套材料,诸如低磨损或愉快的感觉和外观。热塑性弹性体诸如共聚酯酯是普遍使用的涂层材料,因为它们具有多功能性和通常较高的电阻率。

[0006] 美国专利号8,536,449描述了用于电子设备的绝缘电线,其中,护套由阻燃性组合物制成,所述阻燃性组合物包含(A)热塑性共聚酯弹性体和/或共聚酰胺弹性体,(B)次磷酸和/或二次磷酸和/或其聚合物的金属盐,(C)作为阻燃组分的含氮阻燃协效剂和/或含磷/氮阻燃剂,和(D)选自以下的无机化合物:碱性和两性氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐、硼酸盐、锡酸盐、混合氧化物-氢氧化物、氧化物-氢氧化物-碳酸盐、氢氧化物-硅酸盐和氢氧化物-硼酸盐及其混合物。据说这些缆线具有良好的易燃性能。

[0007] 许多现有的缆线具有良好的易燃性能,包括电阻性以及抗熔化性和抗燃烧性。然而,越来越需要具有良好的易燃性能和低烟排放二者、同时又为电传导元件提供良好绝缘的缆线。这些性质对存在于生活和工作环境中的缆线以及车辆或其他运输形式中的缆线尤为重要。

发明内容

[0008] 因此,在第一方面,提供一种缆线,其包括:

[0009] (1)电传导或光传导元件;

[0010] (2)包围所述传导元件的绝缘层,所述绝缘层包含共聚酯酯和氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺和/或蜜白胺;

[0011] (3)包围所述绝缘层的护套,所述护套包含共聚酯酯和氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺和/或蜜白胺、以及至少一种无机氢氧化物。

[0012] 在第二方面,本文提供一种用于制造缆线的方法,所述方法包括围绕所述传导元件挤出所述绝缘层和所述护套的步骤。

[0030] G是在从具有约400至约6000的数均分子量的聚(环氧烷)二醇中除去末端羟基基团后剩余的二价基团;R是在从具有小于约300的分子量的二羧酸中除去羧基基团后剩余的二价基团;以及D是在从具有优选小于约250的分子量的二元醇中除去羟基基团后剩余的二价基团;并且其中所述共聚醚酯优选含有约15至约99重量%的短链酯单元和约1至约85重量%的长链酯单元。

[0031] 如本文所用,应用于聚合物链中单元的术语“长链酯单元”是指长链二醇与二羧酸的反应产物。合适的长链二醇为具有末端(或尽可能靠近末端)羟基基团并且具有约400至约6000、并且优选地从约600至约3000的数均分子量的聚(环氧烷)二醇。优选的聚(环氧烷)二醇包括聚(四氢呋喃)二醇、聚(氧杂环丁烷)二醇、聚(环氧丙烷)二醇、聚(环氧乙烷)二醇、这些环氧烷的共聚物二醇、以及嵌段共聚物诸如环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)二醇。可使用这些二醇中的两种或更多种的混合物。

[0032] 应用于共聚醚酯的聚合物链中单元的术语“短链酯单元”是指低分子量化合物或聚合物链单元。它们是通过使低分子量二元醇或二元醇的混合物与二羧酸反应以形成由上式(B)表示的酯单元来制成的。反应以形成适用于制备共聚醚酯的短链酯单元的低分子量二元醇包括无环的、脂环的和芳族的二羟基化合物。优选的化合物为具有约2至15个碳原子的二元醇,诸如乙二醇、丙二醇、异丁二醇、丁二醇、1,4-戊二醇、2,2-新戊二醇、己二醇和癸二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、间苯二酚、对苯二酚、1,5-萘二酚等。特别优选的二元醇为包含2至8个碳原子的脂族二元醇,并且更优选的二元醇为1,4-丁二醇。

[0033] 在一个特别优选的实施例中,用于绝缘层和护套层二者的共聚醚酯由以下材料制成:

[0034] • 对苯二甲酸或其活性形式,例如对苯二甲酸二甲酯,

[0035] • 二元醇,诸如1,3-丙二醇和/或1,4-丁二醇,优选1,4-丁二醇,和

[0036] • 聚(亚烷基醚)二醇,诸如聚(三亚甲基醚)二醇和/或聚(四亚甲基醚)二醇,优选聚(四亚甲基醚)二醇。

[0037] 特别优选的共聚醚酯具有以下特性:

[0038] 1. 共聚醚酯弹性体,其包含约44.9重量百分比的具有约1000g/mol的平均分子量的聚(四氢呋喃)作为醚嵌段链段,所述重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量,共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚间苯二甲酸丁二醇酯链段。

[0039] 2. 共聚醚酯弹性体,其包含约72.5重量百分比的具有约2000g/mol的平均分子量的聚(四氢呋喃)作为醚嵌段链段,所述重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量,共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段。

[0040] 在特别优选的共聚醚酯弹性体中的短链酯单元的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量优选为15至99重量%,更优选为20至95重量%。

[0041] 当相对于共聚物的共聚重复单元的量使用时,重量百分比是基于共聚物的总重量。如本文所用,重量百分比是互补的,例如,给定共聚物的共聚重复单元的重量百分比之和为100重量%。

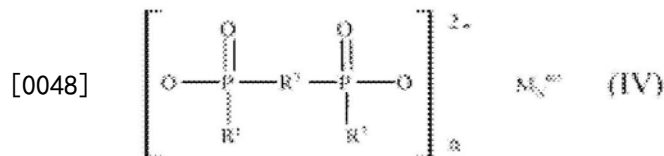
[0042] 用于绝缘层的材料除共聚醚酯组分之外,还包含氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺(cyamelurotriamide)和/或蜜白胺[(N2-(4,6-二氨基-1,3,5-三嗪-2-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺)]。

[0043] 绝缘层中的氰尿酸三聚氰胺、三聚氰胺、蜜勒胺和蜜白胺的总含量优选是基于所述材料或所述绝缘层的总重量10至25重量%。

[0044] 在一个优选的实施例中,绝缘层中的氰尿酸三聚氰胺、三聚氰胺、蜜勒胺和蜜白胺的总含量是基于所述材料或所述绝缘层的总重量20重量%。

[0045] 优选的绝缘层包含共聚醚酯和氰尿酸三聚氰胺。

[0046] 所述绝缘层可还包含其他添加剂。特别优选的绝缘层还包含选自下组的非卤化阻燃剂,该组由以下各项组成:式(III)的次磷酸盐、式(IV)的二次磷酸盐及其组合或聚合物,



[0049] R^1 和 R^2 相同或不同,并且 R^1 和 R^2 各自为氢、直链、支链或环状 C_1 - C_6 烷基基团、或 C_6 - C_{10} 芳基; R^3 为直链或支链的 C_1 - C_{10} 亚烷基基团、 C_6 - C_{10} 亚芳基基团、 C_6 - C_{12} 烷基-亚芳基基团、或 C_6 - C_{12} 芳基-亚烷基基团; M 选自钙离子、铝离子、镁离子、锌离子、铋离子、锡离子、锆离子、钛离子、铁离子、锆离子、铈离子、铋离子、镉离子、锰离子、锂离子、钠离子、钾离子及其组合;且 m 、 n 、和 X 各自为相同或不同的1至4的整数,包括端值。

[0050] 在一个实施例中,所述不含卤素的阻燃剂是选自由以下各项组成的组中的一种、两种或更多种:甲基乙基次磷酸铝、二乙基次磷酸铝、次磷酸铝、及其组合,或所述至少一种不含卤素的阻燃剂为甲基乙基次磷酸铝或二乙基次磷酸铝。特别优选的是二乙基次磷酸铝。

[0051] 优选的绝缘层包括但不限于以下所列的那些:

[0052] • 共聚醚酯和氰尿酸三聚氰胺;

[0053] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺和二乙基次磷酸铝;

[0054] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺、二乙基次磷酸铝和聚磷酸酯/盐(polyphosphonate);

[0055] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺、二乙基次磷酸铝和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐(co-polyphosphonate-polycarbonate);

[0056] • 共聚醚酯和蜜勒胺;

[0057] • 共聚醚酯、蜜勒胺和二乙基次磷酸铝;

[0058] • 共聚醚酯、蜜勒胺、二乙基次磷酸铝和聚磷酸酯/盐;

[0059] • 共聚醚酯、蜜勒胺、二乙基次磷酸铝和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐;

[0060] 更优选的绝缘层包括但不限于以下所列的那些:

[0061] • 共聚醚酯和氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选约20重量%);

[0062] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选约20重量%)和二乙基次磷酸铝;

[0063] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选约20重量%)、二乙基次磷酸铝

和聚磷酸酯/盐；

[0064] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺 (10至25重量%，优选约20重量%)、二乙基次磷酸铝和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐；

[0065] • 共聚醚酯和蜜勒胺 (5至30重量%，优选约20重量%)；

[0066] • 共聚醚酯、蜜勒胺 (5至30重量%，优选约20重量%) 和二乙基次磷酸铝；

[0067] • 共聚醚酯、蜜勒胺 (5至30重量%，优选约20重量%)、二乙基次磷酸铝和聚磷酸酯/盐。

[0068] • 共聚醚酯、蜜勒胺 (5至30重量%，优选约20重量%)、二乙基次磷酸铝和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐；

[0069] 更特别优选的绝缘层包括但不限于以下所列的那些：

[0070] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选80重量%) 和氰尿酸三聚氰胺 (10至25重量%，优选20重量%)；

[0071] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%)、氰尿酸三聚氰胺 (10至25重量%，优选20重量%) 和二乙基次磷酸铝 (1至10重量%，优选5重量%)；

[0072] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%)、氰尿酸三聚氰胺 (10至25重量%，优选20重量%)、二乙基次磷酸铝 (1至10重量%，优选5重量%) 和聚磷酸酯/盐 (0.25至2重量%，优选1重量%)；

[0073] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%)、氰尿酸三聚氰胺 (10至25重量%，优选20重量%)、二乙基次磷酸铝 (1至10重量%，优选5重量%) 和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐 (0.25至2重量%，优选1重量%)；

[0074] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%) 和蜜勒胺 (5至30重量%，优选20重量%)；

[0075] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%)、蜜勒胺 (5至30重量%，优选20重量%) 和二乙基次磷酸铝 (1至10重量%，优选5重量%)；

[0076] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%)、蜜勒胺 (5至30重量%，优选20重量%)、二乙基次磷酸铝 (1至10重量%，优选5重量%) 和聚磷酸酯/盐 (0.25至2重量%，优选1重量%)。

[0077] • 共聚醚酯 (60至90重量%，优选74重量%)、蜜勒胺 (5至30重量%，优选20重量%)、二乙基次磷酸铝 (1至10重量%，优选5重量%) 和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐 (0.25至2重量%，优选1重量%)；

[0078] 特别优选的绝缘层包括但不限于以下所列：

[0079] • 共聚醚酯 (80重量%) 和氰尿酸三聚氰胺 (20重量%)；

[0080] • 共聚醚酯 (74重量%)、氰尿酸三聚氰胺 (20重量%) 和二乙基次磷酸铝 (5重量%)；

[0081] • 共聚醚酯 (74重量%)、氰尿酸三聚氰胺 (20重量%)、二乙基次磷酸铝 (5重量%) 和聚磷酸酯/盐 (1重量%)；

[0082] • 共聚醚酯 (74重量%)、氰尿酸三聚氰胺 (20重量%)、二乙基次磷酸铝 (5重量%) 和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐 (1重量%)；

[0083] • 共聚醚酯 (74重量%) 和蜜勒胺 (20重量%)；

- [0084] • 共聚醚酯(74重量%)、蜜勒胺(20重量%)和二乙基次膦酸铝(5重量%)；
- [0085] • 共聚醚酯(74重量%)、蜜勒胺(20重量%)、二乙基次膦酸铝(5重量%)和聚磷酸酯/盐(1重量%)。
- [0086] • 共聚醚酯(74重量%)、蜜勒胺(20重量%)、二乙基次膦酸铝(5重量%)和共-聚磷酸酯/盐-聚碳酸酯/盐(1重量%)。
- [0087] 当相对于绝缘层或护套层的组分的量使用时,重量百分比是基于绝缘层或护套层的总重量。可替代地,重量百分比是基于绝缘层的组合物或护套层的组合物的总重量。如本文所用,重量百分比是互补的,例如,给定层或组合物的组分的重量百分比之和为100重量%。
- [0088] 用于护套层的材料除共聚醚酯组分之外,还包含氰尿酸三聚氰胺、和/或三聚氰胺、和/或蜜勒胺(cyamelurotriamide)和/或蜜白胺[N2-(4,6-二氨基-1,3,5-三嗪-2-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺]、以及至少一种无机氢氧化物。
- [0089] 护套层中的氰尿酸三聚氰胺、三聚氰胺、蜜勒胺和蜜白胺的总含量优选是基于所述材料或所述护套层的总重量10至25重量%。
- [0090] 在一个优选的实施例中,护套层中的氰尿酸三聚氰胺、三聚氰胺、蜜勒胺和蜜白胺的总含量是基于所述材料或所述护套层的总重量20重量%或约20重量%。
- [0091] 所述护套层包含共聚醚酯和氰尿酸三聚氰胺,并且还包含无机氢氧化物。优选二价和三价阳离子的氢氧化物。二价金属的氢氧化物的实例包括氢氧化镁和氢氧化钙,特别优选氢氧化镁。三价金属的氢氧化物的实例包括氢氧化铝。作为氢氧化物的替代形式,其他碳酸盐、碱性和两性的氧化物、锡酸盐及其混合物可用于护套层的阻燃剂混合物中。
- [0092] 护套层中可以使用两种或更多种无机氢氧化物,特别优选氢氧化镁和氢氧化铝的组合。
- [0093] 所述无机氢氧化物基于护套层的总重量优选以4至25重量%、更优选以8至22重量%的浓度用于护套层中。
- [0094] 在一个优选的实施例中,护套层基于护套层的总重量包含4至10重量%的氢氧化镁,更优选5至8重量%的氢氧化镁。
- [0095] 在另一个优选的实施例中,护套层基于护套层的总重量包含8至20重量%的氢氧化铝,更优选10至15重量%的氢氧化铝。
- [0096] 在另一个优选的实施例中,护套层包含氢氧化铝和氢氧化镁的混合物,优选4至10重量%的氢氧化镁,更优选5至8重量%的氢氧化镁和8至20重量%的氢氧化铝,更优选10至15重量%的氢氧化铝。特别优选6至7重量%的氢氧化镁和12至14重量%的氢氧化铝。这些优选的和更优选的重量百分比是基于护套层的总重量。
- [0097] 优选的护套层包括但不限于以下所列的那些:
- [0098] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺和无机氢氧化物;
- [0099] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺和氢氧化铝;
- [0100] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺和氢氧化镁;
- [0101] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺、氢氧化铝和氢氧化镁。
- [0102] 更优选的护套层包括但不限于以下所列的那些:
- [0103] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)和无机氢氧化物;

- [0104] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)和氢氧化铝;
- [0105] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)和氢氧化镁;
- [0106] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选约20重量%)、氢氧化铝和氢氧化镁。
- [0107] 更优选的护套层包括但不限于以下所列的那些:
- [0108] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)和无机氢氧化物(4至25重量%,优选8至22重量%);
- [0109] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)和氢氧化铝(8至20重量%,优选10至15重量%);
- [0110] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)和氢氧化镁(4至10重量%氢氧化镁,更优选5至8重量%);
- [0111] • 共聚醚酯、氰尿酸三聚氰胺(10至25重量%,优选20重量%)、氢氧化铝和氢氧化镁,优选总计20重量%,特别优选4至10重量%的氢氧化镁,更优选5至8重量%的氢氧化镁和8至20重量%的氢氧化铝,更优选10至15重量%的氢氧化铝。
- [0112] 特别优选的绝缘层包括但不限于以下所列:
- [0113] 优选的绝缘层1
- [0114] 78.29重量%的共聚醚酯弹性体,其包含约72.5重量%的具有约2000g/mol的平均分子量的共聚的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段,共聚的聚(四氢呋喃)的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量,共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段;
- [0115] 20重量%的氰尿酸三聚氰胺;
- [0116] 1.10重量%的抗氧化剂;
- [0117] 0.30重量%的受阻胺光稳定剂;
- [0118] 0.31重量%的一种或多种UV稳定剂。
- [0119] 优选的绝缘层2
- [0120] 72.29重量%的共聚醚酯弹性体,其包含约72.5重量%的具有约2000g/mol的平均分子量的共聚的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段,共聚的聚(四氢呋喃)的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量,共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段;
- [0121] 20重量%的氰尿酸三聚氰胺;
- [0122] 5重量%的二乙基次磷酸铝;
- [0123] 1重量%的聚磷酸酯/盐;
- [0124] 1.10重量%的抗氧化剂;
- [0125] 0.30重量%的受阻胺光稳定剂;
- [0126] 0.31重量%的一种或多种UV稳定剂。
- [0127] 优选的绝缘层3
- [0128] 72.29重量%的共聚醚酯弹性体,其包含约72.5重量百分比的具有约2000g/mol的平均分子量的共聚的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段,共聚的聚(四氢呋喃)的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量,共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段;
- [0129] 5重量%的二乙基次磷酸铝;
- [0130] 1重量%的聚磷酸酯/盐;

- [0131] 20重量%的蜜勒胺；
- [0132] 1.10重量%的抗氧化剂；
- [0133] 0.30重量%的受阻胺光稳定剂；
- [0134] 0.31重量%的一种或多种UV稳定剂。
- [0135] 特别优选的护套层包括但不限于以下所列：
- [0136] 优选的护套层1
- [0137] 51.09重量%的共聚醚酯，其包含约72.5重量%的具有约2000g/mol的平均分子量的共聚的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段，共聚的聚(四氢呋喃)的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量，共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段；
- [0138] 20重量%的氰尿酸三聚氰胺；
- [0139] 6.80重量%的氢氧化镁；
- [0140] 13.50重量%的氢氧化铝；
- [0141] 0.30重量%的硬脂酸；
- [0142] 0.30重量%的抗氧化剂；
- [0143] 0.30重量%的受阻胺光稳定剂；
- [0144] 0.31重量%的一种或多种UV稳定剂；
- [0145] 7.40重量%的着色剂。
- [0146] 优选的护套层2
- [0147] 30.09重量%的共聚醚酯，其包含约44.9重量%的具有约1000g/mol的平均分子量的共聚的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段，共聚的聚(四氢呋喃)的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量，共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚间苯二甲酸丁二醇酯链段；
- [0148] 20重量%的共聚醚酯，其包含约72.5重量%的具有约2000g/mol的平均分子量的共聚的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段，共聚的聚(四氢呋喃)的重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量，共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段。
- [0149] 20重量%的氰尿酸三聚氰胺；
- [0150] 6.80重量%的氢氧化镁；
- [0151] 13.50重量%的氢氧化铝；
- [0152] 0.30重量%的硬脂酸；
- [0153] 1.0重量%的带有乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷；
- [0154] 0.30重量%的抗氧化剂；
- [0155] 0.30重量%的受阻胺光稳定剂；
- [0156] 0.31重量%的一种或多种UV稳定剂；
- [0157] 7.40重量%的着色剂。
- [0158] 优选的护套和绝缘层的组合包括但不限于以下所列：
- [0159] 优选的护套层1与优选的绝缘层1、2或3中的任何一个；
- [0160] 优选的护套层2与优选的绝缘层1、2或3中的任何一个；
- [0161] 绝缘层和护套层可还包含无机填料(诸如玻璃纤维和/或碳纤维)和有机填料(诸如芳纶纤维)。

[0162] 绝缘层和护套可还包含添加剂,诸如稳定剂、抗氧化剂、金属减活剂、加工助剂、润滑剂、防滴剂、改性剂、着色剂、填料和补强剂、抗冲改性剂、流动增强添加剂、抗静电剂、结晶促进剂、粘度调节剂、成核剂、划痕及擦伤改性剂、粘合改性剂和其他在聚合物配混领域众所周知的加工助剂。

[0163] 所有添加剂,特别是阻燃添加剂(诸如氰尿酸三聚氰胺、蜜勒胺、蜜白胺和无机氢氧化物)可以呈被涂覆的颗粒的形式,例如具有涂层和芯的颗粒,其中所述芯包含阻燃添加剂。所述涂层可以包含有机硅烷、酯、多元醇、二酐、环氧化物或二羧酸;或这些涂层材料中的两种或更多种的混合物;或本领域技术人员熟知的任何颗粒涂层。在这些情况下,涂层的量总体上将在基于被涂覆的颗粒的总重量从约0.1至6重量%的范围内。

[0164] 在一些实施例中,可以将环氧化物化合物添加到绝缘层中以改善耐水解性。

[0165] 制造方法

[0166] 本发明还提供一种本文所述的缆线的制造方法。在制造方法中,围绕所述传导元件挤出所述绝缘层和所述护套。所述挤出可以通过共挤出,在这种情况下,两层同时被挤出,或者可以通过单层挤出,在这种情况下,各层分别被挤出。当期望在绝缘层与护套层之间包括附加的包覆层时,优选单层挤出。

[0167] 1. 单层挤出(以平行步骤挤出单层材料),其包括将绝缘材料挤出到核心传导元件上,然后将护套材料挤出到如此形成的绝缘电线之上。可以有编织层包围绝缘电线,并且护套材料可以直接挤出到编织层上。

[0168] 2. 共挤出(同时挤出多层材料)。

[0169] 包括动态挤出。

[0170] 当使用具有125mm长×13mm宽的尺寸和1.6或0.8mm的厚度的测试样品,根据UL 94测试标准,20mm垂直燃烧测试进行测量时,本文所述的缆线表现出良好的易燃性能,等级为V2或更高。

[0171] 当使用矩形板形状的测试样品,根据ASTM E662燃烧模式进行测量时,所述缆线表现出低烟排放。

[0172] 缆线的“Ds 360秒”为小于50、更优选小于30、特别优选小于20。缆线的“Ds max”为小于250、更优选小于220、特别优选小于200。

[0173] 提供以下实例以进一步详细地描述本发明。阐述目前考虑用于实施本发明的优选方式的这些实例旨在说明而非限制本发明。

[0174] 实例

[0175] 材料

[0176] 表1列出了实例中所使用的材料的缩写。

缩写	商业名称	化学描述
TPE1	--	见下文
TPE2	--	见下文
Melapur	Melapur MC15	氰尿酸三聚氰胺
EXOLIT	Exolit OP935	二乙基次膦酸铝盐
Nofia HM	Nofia HM1100	聚膦酸酯/盐
Nofia CO	Nofia CO6000	共-聚膦酸酯/盐-聚碳酸酯/盐
Mg(OH) ₂	-	氢氧化镁
Al(OH) ₃	--	氢氧化铝
[0177] Melem (蜜勒胺)	Delflam 20	Cyamelurotriamide
Genioplast	Genioplast S	具有乙烯基基团的聚二甲基硅氧烷
Irganox	Irganox PS800 FL	3,3'-硫代二丙酸二月桂酯 (Diodecyl3,3'-thiodipropionate)
Claytone	Claytone PS	双(氢化牛脂烷基)二甲基铵膨润土盐
Epoxy 1	CHS-Epoxy 171	低分子量型 1,5 型固态环氧树脂, 环氧化物当量重量范围为 550 至 600 g/mol。
Epoxy 2	Araldite ECN 1299 CH	聚环氧树脂, 其官能度可以在 2.5 至 5.5 之间。Araldite ECN 1299 CH 的环氧值为 4.25 eq/kg。

[0178] TPE1: 共聚醚酯弹性体, 其包含约 44.9 重量百分比的具有约 1000g/mol 的平均分子量的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段, 所述重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量, 共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚间苯二甲酸丁二醇酯链段。

[0179] TPE2: 共聚醚酯弹性体, 其包含约 72.5 重量百分比的具有约 2000g/mol 的平均分子量的聚(四氢呋喃)作为聚醚嵌段链段, 所述重量百分比基于共聚醚酯弹性体的总重量, 共聚醚酯的短链酯单元为聚对苯二甲酸丁二醇酯链段。

[0180] 绝缘层和护套材料

[0181] 本发明的阻燃聚合物组合物和对比组合物如下制备: 将上述的材料以表 2 和表 3 中列出的量在双螺杆挤出机中熔融共混。将配混的熔融共混的混合物以花边状或股线的形式挤出, 并在水浴中冷却, 随后将其短切成颗粒并装入密封的铝内衬袋子中, 以防止其吸收水分。

[0182] 测试方法

[0183] 阻燃性

[0184] 根据 UL94 测试标准, 20mm 垂直燃烧测试来进行易燃性测试。通过以具有 125mm 长 × 13mm 宽的尺寸和 1.6 或 0.8mm 的厚度的测试棒的形式注射模制组合物形成测试样品。在注射模制之前, 将根据上述方法制备的阻燃组合物的颗粒干燥以提供具有低于 0.08 百分比的水分水平的颗粒组合物。在进行阻燃性测试前, 将测试样品在 23℃ 和 50% 相对湿度下调节 48 小时。在垂直方向上, 在样品的纵向轴线上夹持测试样品, 使得样品的下端高于干吸收性外科棉的水平层 300mm。放置产生 20mm 高蓝色火焰的喷焰器, 使得火焰被集中地施加在样品底边缘的中点, 持续 10 秒。在向样品施加火焰 10 秒后, 将喷焰器从样品移开, 并且测量续燃时

间 t_1 。当测试样品停止续燃时,再次将喷焰器置于样品下方再持续10秒。然后将火焰从测试样品下移开并测量第二续燃时间 t_2 。基于材料在燃烧期间的表现,根据测试规格将材料分类成V-0、V-1或V-2。V-0是最好的阻燃性能,V-1是中等并且V-2是要求最低的规格。如果组合物未能满足最低要求分类(V-2)的标准,那么在表中将其报告为“失败”。

[0185] 材料的易燃性能在表3中列出。

[0186] 烟排放方法

[0187] 设备和设置方法:根据标准方法ASTM E662燃烧模式测量表2中所述的组合物的烟排放。由这样得到的挤出材料模制呈尺寸为75mm长×75mm宽并且具有2或1mm的厚度的矩形板形状的测试样品。所述测试在NBS烟室中进行。为了单独测试材料组合物的烟雾性能,使用了2mm厚的板。为了测试护套和绝缘材料的组合的烟雾性能,将1mm厚的绝缘材料的板放置在2mm的护套材料的板的后面。结果表示为比光密度 D_s 。 D_s 值越高,在给定时间内产生的烟雾越多。

[0188] 烟室测试产生比光密度相对于时间的曲线。“ D_s 360秒”是360秒后的比光密度。“ D_s max”是在长达40分钟的实验过程中测得的最大比光密度。表3列出了单独和组合使用的材料的烟排放性能。

[0189] 体积电阻率

[0190] 所模制的板的体积电阻率如下测量:通过以具有100mm长×100mm宽的尺寸和2.0mm的厚度的板的形式注射模制组合物从组合物形成测试样品。

[0191] 23℃下空气中的体积电阻率:模制后,将板在室温下静置至少16小时。根据IEC 60093,通过在每次读数前施加60秒的500V DC电压,在室温下测定空气中此类板的体积电阻率。每次读数的持续时间为60秒。体积电阻率测量值在表3中列出。

[0192]

表 2. 护套层和绝缘层的组合物

成分	护套 (重量%)	E1 (绝缘层) (重量%)	CE1 (绝缘层) (重量%)	E2 (绝缘层) (重量%)	E3 (绝缘层) (重量%)
TPE1	56.40				
TPE2		80.00	70.00	74.00	74.00
TPE3					
Melapur	20.00	20.00	30.00	20.00	
EXOLIT				5.00	5.00
Nofia HM				1.00	1.00
Nofia CO					
Mg(OH) ₂	6.80				
Al(OH) ₃	13.50				
蜜勒胺					20.00
硬脂酸	0.30				
Genioplast	1.00				
Irganox	0.30				
Claytone	1.70				
总计 (%)	100	100	100	100	100

[0193]

表 3. 单独的护套材料、绝缘层以及护套和绝缘层材料的组合的易燃性、烟密度、单独的材料的体积电阻率

参数	护套	E1 (绝缘层)	CE1 (绝缘层)	E2 (绝缘层)	E3 (绝缘层)
烟密度 单独					
Ds 360 秒	21	48.6	30	184.3	277.3
Ds max	70	材料滴落	材料滴落	材料滴落	材料滴落
烟密度 护套和绝缘层					
Ds 360 秒	20	19.5	61.4	11.5	29.62
Ds max	98	211	287	130	177
易燃性 (单独)	V2	V2	V2	V2	V2
体积电阻率 (GOhm.m) (单独)	6	66	[未测量?]	34	48

[0194] 在“护套”栏中“烟密度护套绝缘层”下是双层的护套材料的结果，即，护套材料同时用作绝缘层和护套层。

[0195] 通常，Ds 360秒低于50秒的材料或材料组合是可接受的。

[0196] 通常，Ds max低于250秒的材料或材料组合是可接受的。

[0197] 标记“材料滴落”是指材料燃烧并融化到样品分解的程度。这表明性能不可接受。

[0198] 表3中的结果令人惊讶地表明，尽管单独的绝缘材料E1、E2和E3给出不可接受的烟密度结果，但当它们与护套结合使用时，Ds 360秒非常好，并且Ds max完全在可接受的范围内(<250)。

[0199] 虽然上面已经对本发明的某些优选实施例进行了描述和具体例示，但并非旨在将

本发明限制于此类实施例。在不脱离本发明的范围和精神的情况下可以进行各种修改,如以下权利要求中阐述的。