



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103172918 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201110435087. 1

C08K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 22

B29C 47/92 (2006. 01)

(71) 申请人 上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司

H01B 7/295 (2006. 01)

地址 201109 上海市闵行区北桥镇北松公路
800 号

(72) 发明人 李小娇

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 胡晶

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 31/04 (2006. 01)

C08K 13/02 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

C08K 3/38 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种低烟无卤阻燃电缆料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低烟无卤阻燃电缆料，由包含以下重量份的组分制成：基础树脂 100 份，阻燃剂 80 份，偶联剂 0.2-4 份，抗氧剂 1-4 份，阻燃协效剂 5-20 份，相容剂 2-10 份，润滑剂 0.2-4 份。本发明还公开了该低烟无卤阻燃电缆料的制备方法。由于采用上述技术方案，特别是阻燃协效剂的使用，本发明低烟无卤阻燃电缆料的加工性能以及自熄性能明显提高。通过偶联剂和相容剂的作用，使得本发明低烟无卤阻燃电缆料具有良好的加工性能和低烟阻燃性能。

1. 一种低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，由包含以下重量份的组分制成：

基础树脂 100 份，
阻燃剂 80 份，
偶联剂 0.2-4 份，
抗氧剂 1-4 份，
阻燃协效剂 5-20 份，
相容剂 2-10 份，
润滑剂 0.2-4 份。

2. 如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述基础树脂为线性低密度聚乙烯与乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物按任意比例复配的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述线性低密度聚乙烯与乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物的配比优选为 1:1~4:1。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物的醋酸乙烯含量为 12-20%，熔融指数为 1.0-2.0 g/10min。

5. 如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述阻燃剂选自氢氧化铝、氢氧化镁中的一种或两种。

6. 如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述偶联剂选自单烷氧基钛酸酯、钛酸四异丙酯中的一种或两种。

7. 如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述抗氧剂为 1,1,3- 三(2- 甲 基 -4- 羟 基 -5- 叔 丁 基 苯 基) 丁 烷 或 四 [β -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基)丙酸酯] 季戊四醇酯分别与硫代二丙酸二月桂酯按 1:1 复配的混合物。

8. 如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述阻燃协效剂为硼酸锌、滑石粉、三氧化钼按 1:10:1 复配的混合物。

9. 如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料，其特征在于，所述相容剂选自聚乙烯接枝马来酸酐、乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐中的一种或两种；所述润滑剂选自硬质酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸钡、聚乙烯蜡中的一种或几种。

10. 一种如权利要求 1 所述的低烟无卤阻燃电缆料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将偶联剂 0.2-4 重量份用无水乙醇溶解，均匀喷淋到 80 重量份阻燃剂中，室温下，采用高速混合机，1500 r/min 混合 20-30 min；混合均匀后，加入基础树脂 100 重量份、抗氧剂 1-4 重量份、阻燃协效剂 5-20 重量份、相容剂 2-10 重量份、润滑剂 0.2-4 重量份，70-90℃下，500-2000 r/min 高速混合 30-60 min；混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒，即可得到产品；所述双螺杆造粒机从 1 区到模头的温度设定分别为：135-140℃，140-150℃，150-160℃，160-170℃，160-170℃，160-165℃。

一种低烟无卤阻燃电缆料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域，尤其涉及一种低烟无卤阻燃电缆料及其制备方法。

背景技术

[0002] 电线电缆大量使用的绝缘材料和护套材料主要是易燃的高分子材料，在传输电能中常因自身发热或外部火灾而引起燃烧，存在严重的安全隐患。传统的阻燃电缆，都广泛地采用含卤聚合物和含卤阻燃剂（如多溴二苯醚、多溴联苯类物质等）组合而成。虽然这些电缆具有良好的阻燃性能，但一旦发生火灾，电缆燃烧后会产生大量的有毒烟雾和腐蚀性气体，妨碍人身安全、延误救援工作。

[0003] 低烟无卤阻燃材料在燃烧时不产生有害气体，发烟量较少，可以最大限度的降低火灾的损失。低烟无卤电缆被广泛用于高层建筑、医院、大型图书馆、体育馆、防灾指挥调度楼、车站和民用机场、旅客候车室、重点文物保护场以及地铁、地下商场或其他人工密集的公共场所等。而随着我国经济建设的快速发展，对安全性能要求的提高，对低烟无卤阻燃电线电缆的需求也越来越大。就整个市场来看，低烟无卤阻燃电缆料是今后的重点发展方向。而我国在此方面研究起步比较晚，在产量和质量上与发达国家还有一定差距。

[0004] 目前无卤阻燃电线电缆阻燃体系主要有磷系阻燃体系、膨胀性阻燃体系和氢氧化物阻燃体系。中国专利 CN101070412B 公开了一种无卤膨胀阻燃电缆料及其制备的环保型电缆，采用化学膨胀型阻燃剂来实现无卤阻燃的效果。中国专利 CN101323688A 公开了一种高效阻燃环保热塑型塑料及其制作工艺，采用高密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、氢氧化铝、氢氧化镁、阻燃增效有机阻燃剂、马来酸酐相容剂、季戊醇酯抗氧剂、润滑剂、纳米成炭母料密炼、挤出的工艺制作高效阻燃环保热塑型塑料，该专利所采用的技术方案中氢氧化铝、氢氧化镁的添加量为基础树脂的 111-350 wt%，过多的无机填充物会导致材料力学性能的严重下降。中国专利 CN1752130A 以纳米蒙脱土为阻燃增效剂，以此降低了氢氧化物的填充量，提高加工性能，但是蒙脱土改性多采用插层复合式，工艺复杂且生产成本高，难以实现工业化大规模生产。

发明内容

[0005] 本发明就是为了克服上述现有技术存在的以氢氧化物为阻燃剂时，其高填充量所导致的力学性能下降、阻燃效果不理想等问题而提供一种高阻燃无卤、机械性能优良的低烟无卤阻燃电缆料及其制备方法，具有阻燃性能好、工艺简单、加工效率高等优点，并可满足大规模工业化生产的需求。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案来实现：

一种低烟无卤阻燃电缆料，由包含以下重量份的组分制成：

基础树脂 100 份，

阻燃剂 80 份，

偶联剂 0.2-4 份，
抗氧剂 1-4 份，
阻燃协效剂 5-20 份，
相容剂 2-10 份，
润滑剂 0.2-4 份。

[0007] 优选的，所述基础树脂为线性低密度聚乙烯 LLDPE 与乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物 EVA 按任意比例复配的混合物。

[0008] 优选的，所述线性低密度聚乙烯与乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物的配比优选为 1:1~4:1。

[0009] 优选的，所述乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物的醋酸乙烯含量为 12-20%，熔融指数为 1.0-2.0 g/10min。

[0010] 优选的，所述阻燃剂选自氢氧化铝、氢氧化镁中的一种或两种。

[0011] 优选的，所述偶联剂选自单烷氧基钛酸酯、钛酸四异丙酯中的一种或两种。

[0012] 优选的，所述抗氧剂为 1,1,3- 三(2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基) 丁烷或四 [
 β -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基)丙酸酯] 季戊四醇酯分别与硫代二丙酸二月桂酯按 1:1 复配的混合物。

[0013] 优选的，所述阻燃协效剂为硼酸锌、滑石粉、三氧化钼按 1:10:1 复配的混合物。

[0014] 优选的，所述相容剂选自聚乙烯接枝马来酸酐、乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐中的一种或两种。

[0015] 优选的，所述润滑剂选自硬质酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸钡、聚乙烯蜡中的一种或几种。

[0016] 一种低烟无卤阻燃电缆料的制备方法，包括以下步骤：

将偶联剂 0.2-4 重量份用无水乙醇溶解，均匀喷淋到 80 重量份阻燃剂中，室温下，采用高速混合机，1500 r/min 混合 20-30 min；混合均匀后，加入基础树脂 100 重量份、抗氧剂 1-4 重量份、阻燃协效剂 5-20 重量份、相容剂 2-10 重量份、润滑剂 0.2-4 重量份，70-90 °C 下，500-2000 r/min 高速混合 30-60 min；混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒，即可得到产品。

[0017] 优选的，所述双螺杆造粒机从 1 区到模头的温度设定分别为：135-140 °C，140-150 °C，150-160 °C，160-170 °C，160-170 °C，160-165 °C。

[0018] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

由于采用上述技术方案，特别是阻燃协效剂的使用，本发明低烟无卤阻燃电缆料的加工性能以及自熄性能明显提高。硼酸锌的组成为 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ，它在 300 °C 以下是稳定的，加热到 300 °C 以上时会释放出结晶水，吸收热量，从而抑制燃烧反应；滑石粉可提高电缆料的耐热性，改善其加工性能，更可以提高电缆的尺寸稳定性及电缆的硬度和刚性；三氧化钼对烟密度影响较大，可以实现抑烟的效果。通过偶联剂和相容剂的作用，使得本发明低烟无卤阻燃电缆料具有良好的加工性能和低烟阻燃性能。

具体实施方式

[0019] 下面结合各实施例详细描述本发明。

[0020] 实施例 1

将阻燃剂(氢氧化镁)80 重量份放入高速混合机中,将 1 重量份单烷氧基钛酸酯用 1 重量份无水乙醇溶解,均匀的喷淋到氢氧化镁中,在室温下,1500 r/min 混合 20 min;混合均匀后,将如下组分放入高速混合机,70℃下,1500 r/min 高速混合 30min,混合均匀:

基础树脂 100 重量份(LLDPE50 重量份,VA 含量 15%、MFR1.0 的 EVA50 重量份)、抗氧剂 2 重量份(1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷 1 重量份,硫代二丙酸二月桂酯 1 重量份)、阻燃协效剂 12 重量份(硼酸锌 1 重量份,滑石粉 10 重量份,三氧化钼 1 重量份)、相容剂(聚乙烯接枝马来酸酐)10 重量份、润滑剂(硬脂酸镁)1 重量份。

[0021] 将混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒,即可得到产品。双螺杆挤出机从 1 区到模头的温度设定分别为:135℃,145℃,155℃,165℃,165℃,160℃。将制备得到的产品进行性能测试,测试结果:本实例所制备的电缆料,其熔体流动速率为 2.0g/10min,拉伸强度为 13Mpa,断裂伸长率 470%,氧指数 30%,烟密度(无焰)119Dm,燃烧试验通过 UL-94 V-0 级。

[0022] 实施例 2

将阻燃剂(氢氧化镁 50 重量份,氢氧化铝 30 重量份)放入高速混合机中,将 1 重量份钛酸四异丙酯用 1 重量份无水乙醇溶解,均匀的喷淋到阻燃剂中,在室温下,1500 r/min 混合 30 min;混合均匀后,将如下组分放入高速混合机,90℃下,1000 r/min 高速混合 60 min,混合均匀:

基础树脂 100 重量份(LLDPE80 重量份,VA 含量 18%、MFR1.5 的 EVA20 重量份)、抗氧剂 2 重量份(四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯 1 重量份,硫代二丙酸二月桂酯 1 重量份)、阻燃协效剂 12 重量份(硼酸锌 1 重量份,滑石粉 10 重量份,三氧化钼 1 重量份)、相容剂(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐)10 重量份、润滑剂(硬脂酸锌)1 重量份。

[0023] 将混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒,即可得到产品。双螺杆挤出机从 1 区到模头的温度设定分别为:140℃,150℃,160℃,160℃,170℃,165℃。将制备得到的产品进行性能测试,测试结果:本实例所制备的电缆料,其熔体流动速率为 1.9g/10min,拉伸强度为 11Mpa,断裂伸长率 420%,氧指数 29%,烟密度(无焰)116Dm,燃烧试验通过 UL-94 V-0 级。

[0024] 实施例 3

将阻燃剂(氢氧化铝)80 重量份放入高速混合机中,将 1 重量份钛酸四异丙酯用 1 重量份无水乙醇溶解,均匀的喷淋到阻燃剂中,在室温下,1500 r/min 混合 25 min;混合均匀后,将如下组分放入高速混合机,90℃下,1000 r/min 高速混合 50 min,混合均匀:

基础树脂 100 重量份(LLDPE60 重量份,VA 含量 18%、MFR1.5 的 EVA40 重量份)、抗氧剂 2 重量份(四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯 1 重量份,硫代二丙酸二月桂酯 1 重量份)、阻燃协效剂 12 重量份(硼酸锌 1 重量份,滑石粉 10 重量份,三氧化钼 1 重量份)、相容剂(聚乙烯接枝马来酸酐)10 重量份、润滑剂(聚乙烯蜡)1 重量份。

[0025] 将混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒,即可得到产品。双螺杆挤出机从1区到模头的温度设定分别为:140℃,150℃,160℃,160℃,170℃,165℃。将制备得到的产品进行性能测试,测试结果:本实例所制备的电缆料,其熔体流动速率为2.0g/10min,拉伸强度为12.8Mpa,断裂伸长率456%,氧指数30%,烟密度(无焰)125Dm,燃烧试验通过UL-94 V-0级。

[0026] 实施例4

将阻燃剂(氢氧化镁)80重量份放入高速混合机中,将0.2重量份单烷氧基钛酸酯用0.2重量份无水乙醇溶解,均匀的喷淋到阻燃剂中,在室温下,1500r/min混合22min;混合均匀后,将如下组分放入高速混合机,80℃下,500r/min高速混合45min,混合均匀:

基础树脂100重量份(LLDPE 99重量份,VA含量12%、MFR2.0的EVA 1重量份)、抗氧剂1重量份(四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯0.5重量份,硫代二丙酸二月桂酯0.5重量份)、阻燃协效剂5重量份(硼酸锌5/12重量份,滑石粉50/12重量份,三氧化钼5/12重量份)、相容剂(聚乙烯接枝马来酸酐)2重量份、润滑剂(硬质酸钙)0.2重量份。

[0027] 将混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒,即可得到产品。双螺杆挤出机从1区到模头的温度设定分别为:135℃,140℃,150℃,160℃,160℃,160℃。将制备得到的产品进行性能测试,测试结果:本实例所制备的电缆料,其熔体流动速率为2.0g/10min,拉伸强度为12.2Mpa,断裂伸长率420%,氧指数29%,烟密度(无焰)127Dm,燃烧试验通过UL-94 V-0级。

[0028] 实施例5

将阻燃剂(氢氧化镁20重量份,氢氧化铝60重量份)放入高速混合机中,将4重量份钛酸四异丙酯用4重量份无水乙醇溶解,均匀的喷淋到阻燃剂中,在室温下,1500r/min混合26min;混合均匀后,将如下组分放入高速混合机,85℃下,800r/min高速混合55min,混合均匀:

基础树脂100重量份(LLDPE 1重量份,VA含量20%、MFR1.5的EVA 99重量份)、抗氧剂4重量份(1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷2重量份,硫代二丙酸二月桂酯2重量份)、阻燃协效剂9重量份(硼酸锌0.75重量份,滑石粉7.5重量份,三氧化钼0.75重量份)、相容剂(聚乙烯接枝马来酸酐)5重量份、润滑剂(硬脂酸钡)2重量份。

[0029] 将混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒,即可得到产品。双螺杆挤出机从1区到模头的温度设定分别为:140℃,150℃,160℃,170℃,170℃,165℃。将制备得到的产品进行性能测试,测试结果:本实例所制备的电缆料,其熔体流动速率为1.9g/10min,拉伸强度为12.0Mpa,断裂伸长率410%,氧指数30%,烟密度(无焰)132Dm,燃烧试验通过UL-94 V-0级。

[0030] 实施例6

将阻燃剂(氢氧化镁)80重量份放入高速混合机中,将2.5重量份单烷氧基钛酸酯用2.5重量份无水乙醇溶解,均匀的喷淋到阻燃剂中,在室温下,1500r/min混合28min;混合均匀后,将如下组分放入高速混合机,75℃下,2000r/min高速混合40min,混合均匀:

基础树脂100重量份(LLDPE 75重量份,VA含量16%、MFR1.5的EVA 25重量份)、抗氧

剂 3 重量份(1,1,3- 三(2- 甲基 -4- 羟基 -5- 叔丁基苯基)丁烷 1.5 重量份, 硫代二丙酸二月桂酯 1.5 重量份)、阻燃协效剂 20 重量份(硼酸锌 20/12 重量份, 滑石粉 200/12 重量份, 三氧化钼 20/12 重量份)、相容剂(乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐) 8 重量份、润滑剂(聚乙烯蜡) 4 重量份。

[0031] 将混合均匀的物料取出后经双螺杆挤出机挤出造粒, 即可得到产品。双螺杆挤出机从 1 区到模头的温度设定分别为 :140°C, 145°C, 155°C, 165°C, 165°C, 160°C。将制备得到的产品进行性能测试, 测试结果 :本实例所制备的电缆料, 其熔体流动速率为 2.3g/10min, 拉伸强度为 14.0Mpa, 断裂伸长率 470%, 氧指数 32%, 烟密度(无焰) 109Dm, 燃烧试验通过 UL-94 V-0 级。

[0032] 以上公开的仅为本申请的几个具体实施例, 但本申请并非局限于此, 任何本领域的技术人员能思之的变化, 都应落在本申请的保护范围内。