

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510121081.1

[51] Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)
C08K 5/5399 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1817956A

[22] 申请日 2005.12.21

[21] 申请号 200510121081.1

[71] 申请人 肖其海

地址 525000 广东省茂名市官渡路北巷49号

共同申请人 肖德泉

[72] 发明人 肖其海 肖德泉

[74] 专利代理机构 茂名市穗海专利事务所

代理人 李好琚

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料及其制备方法

[57] 摘要

一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料及其制备方法，由热塑性弹性体树脂混合物58~64份、氮磷复合阻燃剂30~35份、分散剂3~6份、润滑剂3~5份、抗氧剂0.2~0.5份经高速混合机高速混合、双螺杆配混挤出机挤出成条状，冷却切粒而得；热塑性弹性体树脂混合物由聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体、聚丙烯均聚物(PP)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)组成。本发明由于不含卤素和铅、镉、汞、六价铬、聚溴联苯、聚溴二苯醚等有害物质，在加工过程中没有有害气体逸出，即使在燃烧的过程中也不会产生有毒的卤化氢气体污染环境，提高了电线产品的安全性，用其生产电线不仅成本低，且物理性能好，很好地提升了产品的质量。

1、一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料，其特征是电线料原料组分及含量（重量份）如下：

热塑性弹性体树脂混合物 58~64 份、氮磷复合阻燃剂 30~35 份、分散剂 3~6 份、润滑剂 3~5 份、抗氧剂 0.2~0.5 份；

其中热塑性弹性体树脂混合物由聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体、聚丙烯均聚物(PP)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)组成，其重量配比为聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体：聚丙烯均聚物(PP)：乙烯-辛烯共聚物(POE)：乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)= (9~12)：(4.9~5.5)：1：3.3。

2、根据权利要求1所述的一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料，其特征是分散剂由乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物和聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物组成，其重量配比为乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物：聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物=3~5：1。

3、根据权利要求1所述的一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料，其特征是抗氧剂由1010和168组成，其重量配比为1010：168=3：5。

4、权利要求1所述一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料的制备方法，其特征是包括如下步骤：

(1)、将氮磷复合阻燃剂进行干燥，使其含水量小于0.2%，干燥温度为80~100°C；

(2)、将步骤(1)所得的氮磷复合阻燃剂投入高速混合机内，加入偶联剂KH570在常压下进行偶联处理，偶联剂的用量为氮磷复合阻燃剂重量的1~

2%，偶联处理温度 70~120°C、时间 10~15 分钟；

(3)、将步骤(2)所得在烘箱内烘 2~3 小时得改性氮磷复合阻燃剂，烘箱温度 100~120°C；

(4)、按重量配比为聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体：聚丙烯均聚物(PP)：乙烯-辛烯共聚物(POE)：乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)=(9~12)：(4.9~5.5)：1：3.3 投料进行混合处理，得热塑性弹性体树脂混合物；

(5)将热塑性弹性体树脂混合物 58~64 份、氮磷复合阻燃剂 30~35 份、分散剂 3~6 份、润滑剂 3~5 份、抗氧剂 0.2~0.5 份按配比、顺序投入到高速混合机内，常温高速混合 5~10 分钟，出料待用；

(6)、将步骤(5)所得的料在双螺杆配混挤出机中加热挤出条状，经冷却切粒而得。

一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种电线料的生产方法，特别是一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料及其制备方法。

背景技术

现有的电线料主要包括电线的外被料和绝缘料，有的电线料由 PVC 树脂和各种增塑剂、稳定剂、润滑剂、阻燃剂组成，该材料在加工过程中随着温度的提高会释放氯乙烯单体，它是一种严重危害人体健康的有毒物质；有的电线料由聚氨酯弹性体和卤素阻燃剂（如六溴环十二烷、十溴二苯醚、四溴双酚 A 等）、分散剂、润滑剂组成，该材料在燃烧中会产生大量黑烟，同时会产生大量卤化氢等有害气体和物质，污染周围的环境，给人们带来人身伤害，同时聚氨酯弹性体的价格昂贵，限制了它的使用范围；另外这些材料采用的一些助剂，大都含有铅、镉、汞、六价铬、聚溴联苯、聚溴二苯醚等有害物质，这是发达国家如欧盟、日本、美国等国明令禁止在电器及其材料中使用的物质。为了克服上述材料的缺点，人们发明了一些低烟无卤阻燃材料用作电缆料、电线料等，其有不同的特点，如专利申请号“CN200410013782.9”提供了“低烟无卤无毒环保型电缆材料的配方和生产工艺方法”，由乙烯-醋酸乙烯 68 公斤、其中醋酸乙烯含量 28%，高密度聚乙烯 52 公斤、水滑石 108 公斤、活化处理的，粒径小于 2 微米，高纯消烟剂 4 公斤、粒径小于 3 微米的，红磷 8.5 公斤、微化处理，主抗氧剂 1 公斤、辅抗氧剂 1 公斤、硅烷偶联剂 3 公斤、聚乙烯蜡 1 公斤、白油 4 公

斤加工配制而成。专利申请号“CN200510038048.2”提供的一种低烟无卤阻燃电缆料包括甲基乙烯基硅橡胶、乙烯/乙烯丙烯酸丁脂共聚物、界面相容剂、氢氧化铝、氢氧化镁、碳阻燃体系和拉氧润滑，其重量配比甲基乙烯基硅橡胶 15%、乙烯/乙烯丙烯酸丁脂共聚物 25-30%、界面相容剂 5%、氢氧化铝 20-25%、氢氧化镁 10-15%、碳阻燃体系 13%和拉氧润滑 5%。专利申请号“CN02111063.8”涉及一种低烟无卤阻燃聚烯烃电缆料及其制备方法，该电缆料的原料包括以下组分及含量(重量份)：乙烯-醋酸乙酸共聚物 65~75，高密度聚乙烯 25~35，阻燃剂 A90~140，阻燃剂 B7~10，相容剂 15~30，抗氧剂 A1~2.5，抗氧剂 B1~2.5，润滑剂 1~1.5，交联剂 4~5；该电缆料的制备方法包括配料、混合、造粒、干燥等工艺步骤；与现有技术相比，本发明具有机械及加工性能好、耐温等级高、燃烧时不易滴落等优点。

发明内容

本发明的目的是提供一种新的低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料及其制备方法，提高电线产品的安全性和物理性能，提升产品质量，无卤化氢有毒气体污染。

本发明的目的可以通过如下技术措施来实现：本低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电线料由热塑性弹性体树脂混合物和氮磷复合阻燃剂、分散剂、润滑剂、抗氧剂组成，经高速混合、挤出、切粒为成品。电线料原料组分及含量（重量份）如下：

热塑性弹性体树脂混合物 58~64 份、氮磷复合阻燃剂 30~35 份、分散剂 3~6 份、润滑剂 3~5 份、抗氧剂 0.2~0.5 份；

所述的热塑性弹性体树脂混合物由聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶

(EPDM)热塑性弹性体、聚丙烯均聚物(PP)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)组成,其重量配比为聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体:聚丙烯均聚物(PP):乙烯-辛烯共聚物(POE):乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)=(9~12):(4.9~5.5):1:3.3;

所述的氮磷复合阻燃剂为改性氮磷复合阻燃剂,是经偶联剂处理过的氮磷复合阻燃剂。氮磷复合阻燃剂是多聚磷酸铵,分子量大于10万;

所述的分散剂由乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物和聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物组成,其重量配比为乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物:聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物=3~5:1;

所述的润滑剂为硅酮类或酰胺类化合物;

所述的抗氧剂由1010和168组成,其重量配比为1010:168=3:5。

本发明电线料的制备方法,包括如下步骤:

(1)、将氮磷复合阻燃剂进行干燥,使其含水量小于0.2%,干燥温度为80~100°C;

(2)、将步骤(1)所得的氮磷复合阻燃剂投入高速混合机内,加入偶联剂KH570在常压下进行偶联处理,偶联剂的用量为氮磷复合阻燃剂重量的1~2%,偶联处理温度70~120°C、时间10~15分钟;

(3)、将步骤(2)所得在烘箱内烘2~3小时得改性氮磷复合阻燃剂,烘箱温度100~120°C;

(4)、按上述配比将聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体、聚丙烯均聚物(PP)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)进行混合处理,得热塑性弹性体树脂混合物。

(5)按上述配比将热塑性弹性体树脂混合物、偶联处理过的氮磷复合阻

燃剂、分散剂、润滑剂、抗氧剂按顺序投入到高速混合机内，常温高速混合 5~10 分钟，出料待用；

(6)、将步骤(5)所得的料在双螺杆配混挤出机中加热挤出条状，经冷却切粒而得。

本发明的有益效果：由于不含卤素和铅、镉、汞、六价铬、聚溴联苯、聚溴二苯醚等有害物质，在加工过程中不会有有毒、有害气体逸出，即使在燃烧的过程中也不会产生有毒的卤化氢气体污染环境，提高了电线产品的安全性，符合欧盟的 Rosh 指令和日本 Jis、美国 UL 标准对电器材料的要求。本发明的材料成本仅为聚氨酯弹性体电线料成本的一半左右，用其生产电线不仅成本低，且物理性能好，很好地提升了产品的质量。

本发明所用的阻燃剂为氮磷复合阻燃剂，其可在燃烧时发泡、膨胀，并在树脂表面形成一薄碳层，有效地隔绝了与空气的接触，大大提高了阻燃性能。

具体实施方式

实施例采用的聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体为南京奥普特公司生产的 6075；聚丙烯均聚物(PP)为茂名乙烯公司生产的 T30S；乙烯-辛烯共聚物(POE)为日本三井公司生产的 DF805；乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为 EXXON 公司生产的 0328；分散剂的乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物为宁波能之光公司生产的 MC328,聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物为自制产品；氮磷复合阻燃剂选用杭州捷而思公司生产的 PNP1；润滑剂硅酮类化合物为重庆同力公司生产的 Lys1-100，酰胺类化合物为苏州国光公司生产的 TAS-2A；抗氧剂为汽巴公司生产的 1010、168 组成。

实施例一：

(1)、将氮磷复合阻燃剂 PNP1 放进干燥箱加热至 85°C 进行干燥，使其含水量小于 0.2%，将其投入高速混合机内，加入 PNP1 重量 1% 的偶联剂 KH570 在常压、温度 75°C 进行偶联处理 15 分钟，再在温度 100°C 烘箱内烘 3 小时得改性氮磷复合阻燃剂；

(2)、按重量配比聚丙烯均聚物 (PP)/三元乙丙橡胶 (EPDM) 热塑性弹性体：聚丙烯均聚物 (PP)：乙烯-辛烯共聚物 (POE)：乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)=10：5：1：3.3 将物料混合成为热塑性弹性体树脂混合物；

(3)、按乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物：聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物=3：1 配制成分散剂；

(4)、按重量配比为 1010：168=3：5 配制成抗氧化剂；

(5)、将热塑性弹性体树脂混合物 6.1 公斤、改性氮磷复合阻燃剂 3.4 公斤、分散剂 0.4 公斤、Lys1-100 润滑剂 0.15 公斤、抗氧化剂 0.04 公斤按顺序投入到高速混合机内，常温高速混合 6 分钟出料待用；

(6)、加热牌号为 TE60 的双螺杆配混挤出机，各区的加热温度分别为：I 区 150~160°C、II 区 190~200°C、III 区 190~195°C、IV 区 190~195°C、V 区 185~190°C、VI 区 180~185°C、VII 区 180~185°C、VIII 区 175~180°C。将待用料投入挤出机内，在螺杆转速 80r/min，喂料速度 8r/min 下挤成条状，经冷却，切粒为成品。材料性能见下表：

熔体流动速率 g/10min	密度 g/cm ³	硬度邵 A	拉伸断裂强度 MPa	拉伸断裂伸长率%	燃烧性能 UL94 标准
0.5	1.12	90	10.75	大于 200	V-0

实施例二：

(1)、将氮磷复合阻燃剂 PNP1 放进干燥箱加热至 95°C 干燥至含水量小于 0.2%，投入高速混合机，加入 PNP1 重量 1.5% 的偶联剂 KH570 在常压、

温度 95°C 进行偶联处理 13 分钟，再在温度 110°C 烘箱内烘 2.5 小时得改性氮磷复合阻燃剂；

(2)、按重量配比聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体：聚丙烯均聚物(PP)：乙烯-辛烯共聚物(POE)：乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)=10.5：5.2：1：3.3 将物料混合成为热塑性弹性体树脂混合物；

(3)、按乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物：聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物=4：1 配制成分散剂；

(4)、按重量配比为 1010：168=3：5 配制成抗氧剂；

(5)、将热塑性弹性体树脂混合物 5.9 公斤、改性氮磷复合阻燃剂 3.5 公斤、分散剂 0.6 公斤、TAS-2A 润滑剂 0.25 公斤、抗氧剂 0.04 公斤按顺序投入到高速混合机内，常温高速混合 8 分钟出料待用；

(6)、加热牌号为 TE60 的双螺杆配混挤出机，各区的加热温度分别为：I 区 150~160°C、II 区 190~200°C、III 区 190~195°C、IV 区 190~195°C、V 区 185~190°C、VI 区 180~185°C、VII 区 180~185°C、VIII 区 175~180°C。将待用料投入挤出机内，在螺杆转速 100r/min，喂料速度 11r/min 下挤成条状，经冷却，切粒为成品。材料性能见下表：

熔体流动速率 g/10min	密度 g/cm ³	硬度 邵 A	拉伸断裂强度 MPa	拉伸断裂伸长率%	燃烧性能 UL94 标准
0.4	1.05	92	11.2	大于 200	V-0

实施例三：

(1)、将 PNP1 在 105°C 干燥至含水量小于 0.2%，投入高速混合机与其重量 2%的 KH570 在常压、温度 120°C 进行偶联处理 10 分钟，在温度 120°C 烘 2 小时得改性氮磷复合阻燃剂；

(2)、按重量配比聚丙烯均聚物(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体

: 聚丙烯均聚物 (PP) : 乙烯-辛烯共聚物 (POE) : 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)=12 : 5.5 : 1 : 3.3 将物料混合成为热塑性弹性体树脂混合物;

(3)、按乙烯-醋酸乙烯共聚物的马来酸酐接枝物 : 聚丙烯均聚物的马来酸酐接枝物=5 : 1 配制成分散剂;

(4)、按重量配比为 1010 : 168=3 : 5 配制成抗氧化剂;

(5)、将热塑性弹性体树脂混合物 6.2 公斤、改性氮磷复合阻燃剂 3.3 公斤、分散剂 0.5 公斤、TAS-2A 润滑剂 0.22 公斤、抗氧化剂 0.04 公斤按顺序投入到高速混合机内, 常温高速混合 10 分钟出料待用;

(6)、加双螺杆配混挤出机, 各区的加热温度分别为: I 区 150~160°C、II 区 190~200°C、III 区 190~195°C、IV 区 185~190°C、V 区 185~190°C、VI 区 180~185°C、VII 区 175~180°C、VIII 区 175~180°C。将待用料投入挤出机内, 在螺杆转速 110r/min, 喂料速度 14r/min 下挤成条状, 经冷却, 切粒为成品。材料性能见下表:

熔体流动速率 g/10min	密度 g/cm ³	硬度邵 A	拉伸断裂强度 MPa	拉伸断裂伸长率%	燃烧性能 UL94 标准
0.6	1.10	91	11.52	大于 200	V-0