



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 101906222 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201010200572. 6

GB 521764 A, 1940. 05. 30,

(22) 申请日 2010. 06. 03

US 4632865 A, 1986. 12. 30,

US 2894926 A, 1959. 07. 14,

(30) 优先权数据

09007437. 8 2009. 06. 04 EP

审查员 苗文俊

(73) 专利权人 阿玛赛尔企业有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 H·匡特 J·韦丁格 C·佐纳

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生 谢喜堂

(51) Int. Cl.

C08L 11/00 (2006. 01)

C08K 5/02 (2006. 01)

F16L 59/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101250291 A, 2008. 08. 27,

CN 101250291 A, 2008. 08. 27,

CN 101347276 A, 2009. 01. 21,

CN 1746211 A, 2006. 03. 15,

RU 2034884 C1, 1995. 05. 10,

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

阻燃弹性泡沫材料

(57) 摘要

本发明涉及具有提高的阻燃性质和发烟减少的可膨胀可交联的弹性体材料,这种材料的制造和使用。所述材料包含聚氯乙烯作为主要的聚合物成分,还包含氯化石蜡,所述材料进行膨胀,最终密度小于 200 千克 / 立方米。

1. 一种膨胀交联的弹性体材料,以总聚合物含量为基准计,其包含 50-100 重量 % 的聚氯丁烯和大于 25 重量 % 的氯代石蜡烃以及 100-500 重量 % 的填料。
2. 如权利要求 1 所述的材料,其特征在于,以所述聚氯丁烯的重量为基准计,该聚氯丁烯可以与最多 50 重量 % 的一种或多种另外的弹性体或热塑性材料掺混。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的材料,其特征在于,所述材料包含填料和添加剂。
4. 如权利要求 3 所述的材料,其特征在于,所述材料进行膨胀,形成主要包含闭孔的泡沫材料。
5. 如权利要求 4 所述的材料,其特征在于,所述材料进行膨胀,形成的最终密度小于 200 千克 / 立方米。
6. 一种制造如权利要求 1-5 中任一项所述的材料的方法,其特征在于,所述方法包括一步混合和一步成形过程。
7. 如权利要求 1-5 中任一项所述的材料用于要求对温度和 / 或噪声进行防护方面的应用。
8. 如权利要求 1-5 中任一项所述的材料用于绝热和 / 或隔音和 / 或消音和 / 或振动衰减方面的应用。
9. 如权利要求 1-5 中任一项所述的材料用于在结构、船舶、容器和管道的内侧和外侧进行绝热方面的应用。

阻燃弹性泡沫材料

发明领域

[0001] 本发明涉及具有高阻燃性质且发烟少的可膨胀、可交联弹性体材料,以及制造这种材料的方法和这种材料的应用。

技术背景

[0002] 阻燃性及其相关问题在弹性体开发领域中发挥着重要作用。人们已经在选择和生产阻燃橡胶基底方面作出了许多努力,突出的例子有 PVC 或氯丁二烯 (CR)。后者经常用作阻燃粘合剂 (如 JP 11346416),涂料 (如 DE 2453238) 或者为相同目的用作浸渍剂 (如 JP 62167334)。要使弹性体泡沫材料具有阻燃性或至少减小其可燃性的一个特别挑战在于,泡沫单元中包含的空气以及薄的单元壁都将加速火焰传播。还使用氯丁二烯来减小可燃性,例如对现有泡沫材料进行浸渍 (如 GB977929) 或者用作发泡的 CR 胶乳、乳液等 (如 JP 61272248、JP 10060151,据称后者也适合于绝热)。但是这些方法将导致非挠性材料和/或机械强度弱的复合物。具有较好的机械性质以及 CR 的一般性质的发泡纯橡胶是很少见的;在一些情况中,CR (以及其他聚合物和填料) 只用作大体量的橡胶基底,只在与火焰接触时才形成泡沫材料 (所谓“膨大”,如 DE 4135678、UA 61419、UA 78131),在其他情况中,泡沫材料的制造非常复杂、花费巨大,原因在于使用聚合反应 (JP 6041341,但是甚至未提及阻燃性质) 或者通过使用复杂配方和膨胀方法 (JP 60186543 和 JP60186544;基于关键化学试剂如异氰酸酯) 进行。

[0003] 由上述专利文献可知,可使用含氯丁二烯的配方来提高阻燃性质,但是这些配方具有高发烟水平,在着火时这被视作对人类的最严重威胁。关于阻燃隔绝材料的研究工作甚至更少,尤其是绝热配混物:JP 10077478 提到一种配混物 (其中 CR 是一种可能的成分),在着火时能通过形成水蒸气产生阻止火焰传播的隔绝效果,而 JP1182030 提到一种用于冲浪服的发泡的 CR,通过低传导性填料产生隔绝性质。但是,任何上述现有技术都无法获得用于工业以及一般 (如建筑物) 隔绝和屏蔽/衰减目的的合适阻燃挠性泡沫材料,尤其是考虑到实际上要求阻燃和防护性质,而且在所有公共部门都变得越来越严格了:出现了新的挑战,例如关于建筑物和构筑物隔绝的欧洲协调标准 (EN 13823,“欧洲等级”);这些标准不仅要求一般的阻燃性,还包括严刻的测试条件 (“SBI 圆角测试”) 以及通过引入生火、发烟和烟密度之类的参数为满足标准增加了额外的障碍。

发明内容

[0004] 因此本发明的主要目的是提供一种没有上述缺陷但是在经济和生态上容易制造和操作 (如安装) 的发泡的橡胶材料,要表现出极佳的隔绝性质,具有高水平的固有阻燃性、低的火焰传播水平和低的烟密度水平,从而满足相应应用领域中的现代规则。

[0005] 令人惊喜地发现,这种没有上述缺点的多用途弹性体泡沫材料可以采用数量很有限的步骤、直接从氯丁二烯、通过将其与氯代石蜡烃以及不同种类和水平的填料配混并且通过使其膨胀和交联而制造。

[0006] 本发明材料包含化合物 (A), 其为氯丁二烯橡胶 (聚氯丁烯, CR), 以聚合物总含量为基准计, 其在配方的含量最少为 50 重量%。

[0007] 聚氯丁烯橡胶可选自硫改性的、黄原酸基改性的或硫醇改性的种类, 特别优选的是硫醇改性的种类。所用聚氯丁烯的门尼粘度 (ML1+4, 在 100°C) 为 25-125 门尼单位, 特别优选为 35-45 门尼单位。

[0008] 本发明材料还包含化合物 (B), 其为所有可能链长和分子量的氯代石蜡烃 (氯化的石蜡烃), 以总聚合物含量为 100 重量%基准计算, 其含量大于 25 重量%。优选链长为 C_8-C_{50} 。特别优选的链长为 $C_{17}-C_{27}$ 。氯代石蜡烃的氯含量可以为 10-80%, 优选为 48-72%。

[0009] 本发明材料包含一种或多种填料 (C), 其可选自活性填料和惰性填料, 比如金属和非金属氧化物、炭黑、金属氢氧化物、氧化硅、碳酸盐等、及其混合物。特别优选金属氢氧化物、金属碳酸盐和金属氧化物种类的填料。以总聚合物含量为 100 重量%基准计算, 填料 (C) 的含量可以为 50-800 重量%、优选 100-500 重量%、特别优选 200-400 重量%。

[0010] 本发明材料包含合适的交联体系 (D), 比如基于硫的体系、辐射、过氧化物、或其混合物。优选的是含硫以及橡胶工业中使用的所有种类的有机加速剂的基于硫的交联体系。特别优选的是硫、二五亚甲基秋兰姆四硫化物、N-二苄基-二硫代氨基甲酸锌、N, N'-二苄基硫脲、亚乙基硫脲及二苄并噻唑基二硫化物的混合物。

[0011] 本发明材料还包含合适的发泡体系 (E), 其可导致形成开孔和闭孔结构以及混合的孔结构。优选的是形成闭孔结构的添加剂。发泡体系 (E) 可以由在指定温度下形成气体的化学试剂组成, 或者可以通过机械方法如压力将气体 (如氮气、二氧化碳、蒸汽) 引入配混物的物理发泡体系, 或者是这两种方法的组合。用于膨胀的化学试剂 (E) 可以是释放 CO_2 的化学试剂 (如碳酸盐、氨基甲酸盐、碳酰胺等)、水或释放水的化合物 (包括结晶水和内部螯合水)、释放氮的化学试剂 (如偶氮化合物、叠氮化物、酰肼)、膨胀微球和中空球 (一般含有可膨胀气体或液体)、膨胀粘土和石墨及类似颗粒等、及其任意混合物。

[0012] 本发明材料还可包含阻燃剂 (F) 及其混合物, 如同橡胶和塑料工业中所使用, 比如卤素化合物、金属氧化物和氢氧化物、金属硫化物、磷和基于磷的化合物、基于三聚氰胺的配混物、及其混合物。优选的一类阻燃剂是溴化的有机物, 其可以与三氧化铋之类的增效剂组合。

[0013] 本发明材料可包含增塑剂 (G) 以提高配混和制造性质, 以总聚合物含量为 100 重量%基准计算, 其含量为 0-200 重量%。

[0014] 适用于本发明的弹性体组合物可以通过任何常规过程制备, 例如通过将各成分在内部混合机中或在研磨机上混合。

[0015] 本发明材料还可包含用于提高其制造、应用、形态和性能性质的任何添加剂 (H), 比如抑制剂、延迟剂、加速剂、稳定剂 (如热、紫外)、着色剂等。添加剂 (H) 还可选自膨大添加剂种类, 如膨胀石墨、蛭石、珍珠岩等, 使得所述材料在着火时自行膨大, 用以保护例如墙壁和隔板穿透结构。添加剂 (H) 还可包括在着火时能产生自行陶瓷化效果的物质, 用以保护线缆、管道、穿墙结构等, 例如硼化合物、含硅化合物等。

[0016] 本发明材料可包含另外的聚合物或聚合物配混物 (I), 它们可与橡胶配混物混合, 获得橡胶或橡胶 / 塑料掺混物, 比如有机橡胶、硅酮、热塑性弹性体、热塑性材料和热固性材料、及其混合物。

[0017] 本发明材料还可包含纤维或短切纤维或纸浆作为填料 (C) 和增强剂 (J), 如玻璃纤维、聚芳酰胺纤维、聚酯纤维等、及其混合物。

[0018] 本发明材料的一个主要优点是, 适合于要求低火焰传播和发烟少的“欧洲等级”应用 (见表 3, FIGRA/SMOGR), 这种适宜性是所述材料固有的, 即, 并非通过外部手段获得, 而是由其本身配方产生。

[0019] 本发明材料的另一个优点是, 不需要溴化的阻燃剂来实现所要求的耐燃性。溴化的阻燃剂对于环境问题是危险的, 在着火时会产生有毒烟雾。因此已经部分禁用溴化的阻燃剂。

[0020] 本发明材料的一个基本优点是, 其优选的组合物中不含纤维和 PVC, 人们正在就环境和健康问题对这两种物质进行调查和讨论。

[0021] 本发明材料的另一个优点是, 不需要使用邻苯二甲酸酯作为增塑剂, 对于该物质尚存在讨论, 而且已经因为相同原因被部分禁用。

[0022] 本发明材料的另一个优点是, 可以通过使所述材料膨胀成从完全开孔到完全闭孔的合适泡沫单元结构, 使其性质适应所需的性质曲线 (涉及机械、衰减、隔绝等)。这可以通过改进交联体系、发泡剂和基底基质实现。

[0023] 本发明材料的另一个优点是, 由于为氯丁橡胶选择了合适的聚合物, 可以通过广泛而经济的方法如硫固化和过氧化物固化使所述材料交联。

[0024] 本发明材料的一个突出优点是, 可以按经济方式以一步混合和一步成形工艺生产所述材料, 例如通过模制、挤出和其他成形方法。所述材料的制造和使用方法极具多样性。可以将所述材料作为单个物体或多层结构挤出、共挤出、层叠、模制、共模制等, 由此可以不限形状地将其应用于汽车、运输、航空、建筑物和构造物、家具、机械工程和许多其他工业中的各种表面上。

[0025] 本发明材料的另一个优点是, 可以通过工业中广泛使用的标准方法形成及改变所述材料的形状而不需要专门的设备。

[0026] 本发明材料的另一个优点是, 所述材料容易着色, 不同于主要是黑色的现有隔绝材料。

[0027] 本发明材料的一个重要优点是, 所述材料产生的气体少, 这对于例如汽车应用很重要, 而且一般对于阻燃性也很重要。

[0028] 本发明材料的另一个优点是, 所述材料能够与非常高含量的同类废弃或再循环材料掺混, 或者用非常高含量的同类废弃或再循环材料填充, 或者包含非常高含量的同类废弃或再循环材料, 而不会明显丧失其阻燃性或其他相关性质。

[0029] 本发明材料的另一个优点是, 通过选择合适的配混物, 所述材料在从非常低 (-100°C) 到非常高 (150°C) 的温度条件下都能够适应绝热应用。

[0030] 应用本发明材料的一个重要优点是, 所述材料容易胶粘、涂覆, 甚至对于本身表现出阻燃性的聚氯丁烯和 / 或基于胶乳的胶粘剂 / 涂料也是如此, 因此不会使所应用的材料防火性质变差。

[0031] 本发明材料的一个主要优点是, 所述材料的阻燃性是固有的, 这种性质存在于所述材料本身而并非通过任何其他方式带来。这有助于改进、调适和改变所述材料而不丧失重要性质。

[0032] 本发明材料产生的一个主要优点是,所述材料可以进行表面处理,例如使用各种试剂进行涂覆、焊接、编织等以及通过各种方式进行。通过这些方式,如果应用适当,更可以提高阻燃性。

实施例

[0033] 在以下实施例和对比例中,按以下方式进行弹性体加工:在内部混合机中进行加工,该内部混合机的内部容积为 5000 立方厘米;以大约 30rpm 的转速进行捏合。将批料以两道加工混合方式加工成混合物。在第一道加工中,将除了硫、加速剂和活化剂以外的所有成分加入内部混合机中,混合至温度约为 135℃,倒出、研磨、冷却至环境温度。在第二道加工中,将母料批料配混物与硫、加速剂和活化剂一起混合至 105℃,倒出、研磨、冷却至环境温度。

[0034] 这最后一道加工在实验室挤出机上进行,螺杆直径为 37.25 毫米,螺杆长度为 25D。挤出机配备有真空端口和管道模头。挤出之后,直接切割挤出的管道,铺展成片,然后转移至烘箱管线中。

[0035] 挤出的配混物的膨胀和硫化在连续烘箱管线上进行,从 120℃ 开始逐步增至 180℃。

[0036] 表 1 说明本发明实施例 4、5 和 6 以及对比例 1、2 和 3 的测试样品的弹性体组成配方。

[0037] 表 1:化学组成:所述成分以总聚合物含量为 100 重量%基准计算

[0038]

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
聚氯丁烯		83.30	95.00	79.20	83.40	83.40
聚腈丁二烯橡胶	47.60					
聚氯乙烯	52.40	16.70				
聚丁二烯			5.00	4.20		
硅酮树脂				16.60	8.30	
共聚酯					8.30	
乙烯-乙酸乙烯酯						16.60
氢氧化铝	63.80	41.70	150.00	156.60	166.60	166.60
炭黑	11.00	25.00	30.00			
碳酸钙	56.20	41.70				

[0039]

氯代石蜡烃	56.20	45.80		45.80	45.80	45.80
三氧化铋	6.20	5.70	12.00	3.30	1.70	1.70
邻苯二甲酸二异壬酯	11.40					
磷酸二苯基甲苯酯			42.00			
十溴二苯醚	12.40	21.60				
硼酸锌		11.70				
偶氮二甲酰胺	43.30	33.30	38.00	33.30	39.20	39.20
氧化锌	2.40	0.42	0.50	0.42	0.42	0.42
硫	0.20	0.42	0.50	0.42	0.42	0.42
二亚戊基秋兰姆四硫化物	0.26					
二丁基二硫代氨基甲酸锌		0.14	0.17	0.14	0.14	0.14
亚乙基硫脲		0.16	0.19	0.16	0.16	0.16
二甲基二硫代氨基甲酸锌	0.46					

[0040] 表 2 描述使用的原料及其来源。

[0041] 表 2 :使用的化学试剂

[0042]

化学试剂	商品名	供应商
聚氯乙烯	Denka M-30	Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaischa
聚腈丁二烯橡胶	Nipol DN 300W 80	Zeon Chemicals
聚氯乙烯	Evipol SH 5730	Ineos
聚丁二烯	BR 9000	NGS Elastomer GmbH

硅酮树脂	Resin Modifier 4-7081	Dow Corning
共聚酯	Griltex P-1533 EP	EMS-Griltech
乙烯-乙酸乙烯酯	Elvax 250	DuPont Elastomers
氢氧化铝	Martinal 107LE	Martinswerk GmbH
炭黑	Nhumo N 660	NHumo
碳酸钙	Omya BSH	Omya
氯代石蜡烃	Chlorparaffin 137	Leuna Tenside GmbH
三氧化锑	Antimontrioxid	GMS-Chemie Handelsgesellschaft m. b. H.
邻苯二甲酸二异壬酯	Palatinol N	BASF
磷酸二苯基甲苯酯	Disflamoll DPK	Lanxess

[0043]

十溴二苯醚	Saytex 102E	Albemarle
硼酸锌	ZB 467	Great Lakes Manufacturing Ltd
偶氮二酰胺	Tracel K 3/95	Tramaco
硫	Rubersul 700	Nasika Products S.A.
二亚戊基秋兰姆四硫化物	Nasika DPTT-70	Nasika Products S.A.
二丁基二硫代氨基甲酸锌	Nasika ZDBC-75	Nasika Products S.A.
亚乙基硫脲	Nasika ETU-75	Nasika Products S.A.
二乙基二硫代氨基甲酸锌	nasika ZDEC-70	Nasika Products S.A.

[0044] 在加工、膨胀和硫化之后对所有配混物进行物理测试。所得泡沫材料（片材）的性质按照以下测试方案测量：

[0045] 密度按照 ISO 845；LOI 按照 ISO 4589；热导率按照 EN 12667；可燃性以及热释放总量（THR）、着火速率（FIGRA）、发烟速率（SMOGRA）和发烟总量（TSP）的确定按照 EN 13823；可燃性分级按照 EN 13501。表 3 说明分析数据，尤其是来自耐火测试的数据。

[0046] 表 3 :物理数据

[0047]

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
壁厚 (片材)	25mm	25mm	25mm	25mm	25mm	25mm
密度 [kg/m ³]	46	82	80	75	76	73
LOI	39.2	53.7	39.9	59.0	59.3	59.2
0℃时的热导率 [W/mK]	0.034	0.038	0.038	0.037	0.035	0.036
THR[MJ]	3.7	2.5	1.9	2.1	1.4	1.2
FIGRA[W/s]	221	55	179	107	96	85
SMOGR[m ² /s]	1980	1300	615	172	164	142
TSP[m ²]	316	260	199	85	111	83
分类	C-S3-d0	B-S3-d0	C-S3-d0	B-S2-d0	B-S2-d0	B-S2-d0