



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I638005 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101129957

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08L75/04 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

C09K21/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/19 美國

61/525,455

(71)申請人：法克斯聚合物股份有限公司(美國) FRX POLYMERS, INC. (US)

美國

(72)發明人：勒貝爾 馬克 A LEBEL, MARC A. (CA)；蘭斯 珍 普魯恩 LENS, JAN-PLEUN (NL)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 1777632A

JP 11-29701A

US 4413101

US 4690964

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

具優越耐火性之熱塑性聚胺基甲酸酯

THERMOPLASTIC POLYURETHANES WITH EXCEPTIONAL FIRE RESISTANCE

(57)摘要

此處描述包含膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，或含膦酸酯之共聚物之熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)配製物，其展現包括光學透明度及熔融流動之優異性質組合，且不會顯著降低其它重要物理或機械性質及優異耐火性。

Thermoplastic polyurethanes (TPUs) formulations including phosphonate oligomers, phosphonate co-oligomers, phosphonate polymers, or phosphonate containing copolymers which exhibit an excellent combination of properties including optical transparency and melt flow without significant reduction in other important physical or mechanical properties and exceptional fire resistance are described herein.

合成。其它添加劑亦可於合成期間存在。因此，具有極大數量之可藉由改變反應物之化學結構及TPU之分子量範圍與極大各種不同TPU而合成之可能組合，其中，聚合物之結構被操縱以達成用於特別應用之所欲性質組合。

【發明內容】

發明概要

[0002]具優越耐火性之熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)及透明TPU已藉由配製具有優越性質組合之具有膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物之摻合物而發展出。此等包括顯著之耐火性、光學透明性，及熔融流，且於其它重要物理或機械性質無顯著降低。此等配製物避免使用會瀝濾於環境之有毒的鹵化耐火性添加劑及其它小分子之耐火性添加劑。此性質組合尚未藉由過去之合成方式或組成物以成本有效方式於TPU達成。

圖式說明：不適用

【實施方式】

詳細說明

[0003]於說明本組成物及方法前，其等並未被限於所說明之特別組成物、方法，或方案，因為此等會改變。亦需瞭解說明中使用之用辭僅係用於說明特別型式或實施例，且非意欲限制其範圍，其係僅以所附之申請專利範圍作限制。

[0004]亦需注意於此處及於所附申請專利範圍中使用時，除非內容中明確地作其它指示，單數型式“一個”、

“一”，及“此者”係包含複數個提及者。除非其它定義，此處使用之所有技術性及科學性用辭具有與熟習此項技藝者普遍瞭解般相同之意義。雖然與此處所述者相似或相等之任何方法及材料可用於實施或測試所揭露之實施例，但較佳之方法、裝置，及材料現將被說明。

[0005]“選擇性”或“選擇性地”意指其後述及之事項或狀況可發生或不發生，且此說明包括此事件發生之情況或未發生之情況。

[0006]“實質上無”意指於某些實施例，其後述及之事項至多會發生少於10%之時間或其後述及之組份會至多為總組成物之約少於10%，且於其它，係至多約少於5%，且於其它，係至多約少於1%。

[0007]“烷基”或“烷基基團”之用辭係指具有1至20個碳原子之一分支或未分支之烴或基團，不受限地諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。“環烷基”或“環烷基基團”係其中所有或一些碳係以一環配置之分支或未分支之烴，不受限地諸如環戊基、環己基、甲基環己基等。“較低烷基”一辭包括具有1至10個碳原子之一烷基基團。

[0008]“芳基”或“芳基基團”一辭係指由一或多個稠合環所構成且其中至少一環於性質上係芳香族之單價芳香族烴基或基團。芳基可不受限地包括苯基、萘基、聯苯基環系統等。芳基基團可為未經取代或以不受限地包括烷基、

烯基、鹵化物、苯甲基、烷基或芳香族醚、硝基、氰基等及其等之組合的各種取代基取代。

[0009]“取代基”係指一化合物中替代一氫的一分子基團，且可不受限地包括三氟甲基、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、芳香族或芳基、鹵化物(F、Cl、Br、I)、 C_1 - C_{20} 烷基醚、苯甲基鹵化物、苯甲基醚、芳香族或芳基醚、羥基、烷氧基、胺基、烷基胺基(-NHR')、二烷基胺基(-NR'R'')，或不會干擾二芳基烷基磷酸酯形成之其它基團。

[0010]於此處定義時，一“芳基醇”或一“芳基醇基團”係於芳基環上具有一羥基(OH)基團取代基之一芳基基團。芳基醇之非限制性例子係酚、萘等。廣泛之各種芳基醇可用於本發明實施例且係可購得。

[0011]“烷醇”或“烷醇基團”之用辭係指含有具有至少一羥基基團取代基之具1至20個碳原子或更多之一烷基之一化合物。烷醇之例子不受限地包含甲醇、乙醇、1-及2-丙醇、1,1-二甲基乙醇、己醇、辛醇等。烷醇基團可選擇性地以如上所述之取代基取代。

[0012]“烯醇”或“烯醇基團”係指含有具至少一羥基基團取代基之具2至20個碳原子或更多之烯的一化合物。羥基可以任一異構物結構(順式或反式)配置。烯醇可進一步以一或多個如上所述之取代基取代，且於本發明之某些實施例可被用以替代烷醇。烯醇係熟習此項技藝者已知，且許多係可輕易購得。

[0013]“阻燃”、“耐燃”、“耐火”或“耐火性”之用辭於此

處使用時意指組成物展現至少27之限氧指數(LOI)。“阻燃”、“耐燃”、“耐火”或“耐火性”亦可藉由依據UL測試(標準94)之燃後時間而測試。於此測試，受測材料係以十件測試樣本獲得之結果為基準分類成UL-94 V-0、UL-94 V-1，及UL-94 V-2。簡言之，此等UL-94-V分類之每一者的標準係如下：

[0014] UL-94 V-0：於移除點火火焰後每一樣本之總火焰燃燒不應超過10秒，且5個樣本之總火焰燃燒不應超過50秒。無測試樣本釋放點燃吸收性脫脂棉之任何滴液。

[0015] UL-94 V-1：於移除點火火焰後每一樣本之總火焰燃燒不應超過30秒，且5個樣本之總火焰燃燒不應超過250秒。無測試樣本釋放點燃吸收性脫脂棉之任何滴液。

[0016] UL-94 V-2：於移除點火火焰後每一樣本之總火焰燃燒不應超過30秒，且5個樣本之總火焰燃燒不應超過250秒。測試樣本可釋放點燃吸收性脫脂棉之火焰滴液。

[0017] 耐火性亦可藉由，例如，於Fire Retardancy of Polymeric Materials (C.A. Wilkie, A.B. Morgan)，第14章 "Fundamentals of Fire Testing and What Tests Measure"，CRC Press，Boca Raton，第2版，(2010)所述般之測量表面延燒而測試。此等測試方法提供一種用於測量及比較材料於曝露於一指定量的輻射熱能量的表面燃燒性，以測量材料曝露於火焰時之表面燃燒性之實驗室測試程序。此測試係使用儘可能代表欲被評估之材料或總成之小樣本進行。火焰沿表面行進之速率係依測試下之材料、產品或組成之

物理及熱性質、樣本放置方法及位向、火焰或熱曝露之型式及程度、空氣可用性，及圍繞外殼性質而定。若不同測試條件被取代或最終使用條件被改變，可能無法總可藉由此測試或自此測試預測被測量之火焰測試反應特性之改變。因此，此等結果僅可對於此程序所述之火焰測試曝露條件有效。

[0018]典型之表面火焰延燒測試係ASTM E-162及ASTM E-84測試。ASTM E162被發展成作為替代E84之一種不昂貴且更方便之火焰延燒測試。E 84規定之通道構成一種昂貴且笨重之裝置物件。ASTM輻射板測試具有優於E84之多種優點。E162之樣品尺寸係6 x 18-英吋，而E84需要20-英吋x 25-英吋長的樣品，此係相當大之處理尺寸。但是，需注意E162需要(4)個樣品，而E84僅需1個。

[0019]以E162測試，火焰延燒指數(Is)係自火焰延燒因數(Fs)乘以放熱因數(Q)而衍生出。Fs表示火焰前沿燒掉樣本之速度，且Q表示於燃燒樣器上產生之熱。結果係分類為A類分級，其係於火焰延燒指數低於25時獲得。B類分級係於火焰延燒指數於26與75之間時獲得，且最低分級，C類分級，係於火焰延燒指數係於76與100之間時獲得。

[0020]E84測試使用一相似分類系統，但火焰延燒指數係以於焰舌位置對時間之曲線下的面積為基準計算。另外，通道之廢氣管通內之煙霧濃度被決定且以煙霧擴散指數(SDI)表示。此數值係以對紅橡木地板面積(其藉由定義具有100之SDI)正規化之光穿透率對時間之區線下的面積為

基準。於所有分類情況(A、B，或C)，SDI需為450或更少。

[0021]“水解穩定性”一辭於此處使用時係以聚合物於水沸騰測試中耐水解的能力而定義。耐水解能力可藉由於曝露後之相對黏度變化而測量，其係分子量改變之指示。例如，一淨樹脂樣品可於迴流條件下於常壓置於純水(三重式蒸餾)內持續最高達168小時。樣品可被週期性地移除，且相對黏度(η_{rel})可藉由將樣品以0.5克聚合物/公升之濃度溶於25°C之二氯甲烷內，且以Ubbelohde黏度計測量此溶液而決定。水沸騰後於 η_{rel} 值之顯著改變係指示聚合物由於水解而於分子量之改變。具有良好水解穩定性之聚合物於此測試結果於 η_{rel} 不會展現顯著改變。

[0022]“分子量”於此處使用時可藉由相對黏度(η_{rel})及/或膠透層析術(GPC)決定。聚合物之“相對黏度”係藉由將一已知量之聚合物溶於一溶劑及將此溶液及淨溶劑於固定溫度行經一特別設計之毛細管(黏度計)所花的時間而測量。相對黏度係指示聚合物分子量之測量。亦已知相對黏度降低係指示分子量降低，且分子量降低造成諸如強度及韌性之機械性質損失。GPC提供有關於聚合物之分子量及分子量分佈之資訊，且典型上係自使用具已知分子量之聚苯乙烯(PS)樣品決定之一校正線獲得。已知聚合物之分子量分佈對於諸如熱氧化穩定性(由於不同量之端基團)、韌性、熔融流，及耐火性之性質係重要，例如，低分子量之聚合物於燃燒時滴下更多。

[0023]“韌性”一辭於此處使用時係於一膜或一模製樣

本上量化決定。

[0024]“透明度”、“光學透明度”，及“光穿透率”之用辭於此處使用時係意欲描述可通過一特定樣品之厚度的可見光(波長範圍約300 nm至700 nm)之量，通常係以少於100%之百分率呈現。透明度典型上係使用一可見光光譜儀藉由將樣品置於光束而測量，且通過光之量被記錄。

[0025]熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)係一類具有包括彈性、透明度、韌性，及對油、脂及磨耗之耐性，及似熱塑性之加工性的許多有用性質之胺基甲酸酯塑料。TPU之製造、性質，及應用之概論係於，例如，Plastics Handbook (G. Becker, D. Braun)，第7冊，"Polyurethane"，Munich，Vienna，Carl Hanser Publishing，1983提供。TPU係由以自用於其合成之單體衍生之硬及軟區段所組成之線性區段式嵌段共聚物所構成之熱塑性彈性體。聚胺基甲酸酯一般係藉由於催化劑存在中使二官能性異氰酸酯化合物、寡聚物，或聚合物與二官能性之羥基化合物、寡聚物，或聚合物或其等之組合反應而合成。其它添加劑亦可於合成期間存在。因此，具有極大數量之可藉由改變反應物之化學結構及TPU之分子量範圍與極大各種不同TPU而合成之可能組合，其中，聚合物之結構被操縱以達成用於特別應用之所欲性質組合。

[0026]本發明之實施例包括由上述所包括之任何TPU，及自化合物、寡聚物，或聚合物之任何組合製備之TPU。例如，於某些實施例，TPU可自芳香族(其不受限制

地包括二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)或甲苯二異氰酸酯(TDI))或脂族(其不受限制地包括六亞甲基二異氰酸酯(HDI)或異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI))之二官能性異氰酸酯(即，二異氰酸酯類)製備。於其它實施例，二官能性異氰酸酯亦可為聚合物，且可包括，例如，聚合物二苯基甲烷二異氰酸酯，其係具有二、三，及四或更多個異氰酸酯基團之分子的摻合物，具有2.7之平均官能性。於某些實施例，二異氰酸酯可藉由使其與多元醇部份反應而改質形成預聚物。“真正預聚物”係於異氰酸酯對羥基之化學計量比率等於2:1時形成，且“準預聚物”係於異氰酸酯對羥基基團之化學計量比率大於2:1時形成。此等預聚物可曝露於水分，使異氰酸酯轉化成胺基基團，其於後係與剩餘異氰酸酯基團反應，形成尿素連接。

[0027]用於合成TPU之其它單體一般係二官能性之羥基化合物(即，二醇)、寡聚物，或聚合物。用於製造TPU之普遍使用的單體二醇之例子不受限制地包括1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、丙三醇，三甲基醇丙烷。聚合物二醇(即，多元醇)亦可用於製造TPU，且通常係藉由將氧化丙烯及/或氧化乙烯以鹼催化加成至含羥基或胺之起始劑上，或藉由二醇(諸如，乙二醇或二丙二醇)將二酸(諸如，己二酸)聚酯化而形成。最普遍之多元醇係聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇，及聚酯多元醇。多元醇之分子量可涵蓋從寡聚物至高分子量聚合物之廣泛範圍。

[0028]用於合成TPU之催化劑不受限制地包括胺化合

物及有機金屬錯合物。胺催化劑之例子包括三級胺催化劑，不受限制地諸如，三伸乙二胺(亦稱為1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷)、二甲基環己胺(DMCHA)，及二甲基-乙醇胺(DMEA)。以汞、鉛、錫(二月桂酸二丁基錫)、鉍(辛酸)，及鋅為主之有機金屬化合物亦可被作為聚胺基甲酸酯催化劑。諸如辛癸酸苯基汞之汞羧酸鹽係特別有效之催化劑。鉍及鋅之羧酸鹽亦已被作為合成TPU之催化劑。烷基錫羧酸鹽、氧化物，及硫醇氧化物被使用，其不受限制地包括二月桂酸二丁基錫、二基錫硫醇，及二丁基錫氧化物。

[0029]TPU可連續或不連續地製造。可熱塑性加工之聚胺基甲酸酯彈性體可藉由階段式(預聚合物投配方法)或藉由一階段將所有組份同時反應(一次投配方法)組成。最佳之已知製造方法係帶材方法及擠塑方法。

[0030]數種TPU係可購得，其不受限制地包括Elastollan(BASF & Elastogran)、Pearlthane(Merquinsa)、Desmopan(Bayer)、Estane(Lubrizol)、Pellethane(Lubrizol)、New power industrial limited(New power®)、Irogran(Huntsman)、Exelast EC(Shin-Etsu Polymer Europe B.V.)、Laripur(COIM SpA)、Avalon(Huntsman)，及Isothane(Greco)。

[0031]現今可用之耐火性TPU需要鹵化單體，諸如，鹵化二醇，或鹵化添加劑或小分子，其等可隨時間自TPU瀝出以達成耐火性。因此，此等TPU並非對環境友善。

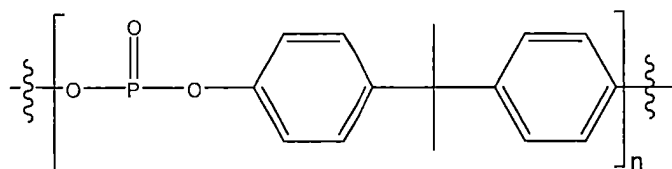
[0032]本發明之實施例係有關於耐火性TPU、組成物、

製造物件，及含有此等TPU之其它產物，及製造此等TPU及此等組成物之方法。各種實施例係有關於以含有膦酸酯組份之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物配製之TPU，且於某些實施例，TPU可以含有含芳基組份之膦酸酯組份(即，“芳基膦酸酯”)之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡物、膦酸酯聚合物，及共聚物配製。本發明之組成物可包括TPU，及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物，其等被組合形成一組成物，其中，非共價之離子性交互作用使TPU及膦酸酯組份保持在一起。於其它實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物可於製備TPU期間藉由與TPU上之官能基團結合或使TPU鏈交聯或藉由併納於TPU之主鏈內而與TPU共價附接。

[0033]一些實施例之方法包含藉由普遍用於塑料產業之無數混合方法之任何者將聚胺基甲酸酯及聚胺基甲酸酯先質與含有膦酸酯組份之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及共聚物以熔融物混合。含有含膦酸酯組份之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡物、膦酸酯聚合物，及共聚物之耐火性TPU展現包括良好熔融加工性及光學透明度之性質組合，且不會顯著降低彈性體性質及抗拉強度、韌性，及斷裂伸長率，此等係優於現今可用TPU之性質的改良，且提供較少環境衝擊。於特別實施例，本發明之TPU配製物可具有至少40%，或約40%至約100%，約50%至約95%，約60%至約90%，約65%至約85%，或約70%至

約80%，或此等例示範例間之任何數值之光學透明度。

[0034] 膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物係文獻已知，且任何此等膦酸酯可用於本發明實施例。例如，於各種實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可為線性、分支，或超分支，且於某些實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可含有官能性端基團，不受限制地諸如，酚、膦酸酯、酯、碳酸酯、環氧、乙烯基等。於特別實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可主要係以羥基終結之聚膦酸酯或寡聚膦酸酯、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯)，及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，諸如，於美國專利第6,861,499；7,449,526；7,645,850；7,816,486；及7,838,604中所述者，此等之每一者在此全部併入本案以為參考資料。於某些實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物s可包含一或多個具如下通式之結構單元：



其中，n係最高達約90之整數。於某些實施例，此等分支或線性之聚膦酸酯或共聚膦酸酯亦可包括一或多個碳酸酯結構單元。包含至少一芳基基團之此等膦酸酯在此會被稱為芳基膦酸酯。

[0035]線性或分支之聚膦酸酯或共聚膦酸酯可藉由此項技藝所知之任何方法製備。但是，製備聚膦酸酯或共聚膦酸酯之方法會影響最終混合物之性質。例如，於某些實施例，聚膦酸酯組份可藉由使一或多種聚苯基膦酸酯(DPP)及一或多種芳香族二羥基化合物(諸如，雙酚A(BPA))聚合而製備。使用之DPP及芳香族二羥基化合物可藉由任何方法製備，及藉由任何方法組合形成聚膦酸酯。另外，諸如分支劑及催化劑之其它組份可用於此方法。

[0036]於各種實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可具有大於500克/莫耳之重量平均分子量。例如，於某些實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可具有從約1,000克/莫耳至約140,000克/莫耳之重量平均分子量，且於其它實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可具有從約1,500克/莫耳至約90,000克/莫耳，約10,000克/莫耳至約80,000克/莫耳之重量平均分子量，或於此等範圍內之任何重量平均分子量。此等膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物一般係可溶於，例如，二氯甲烷；但是，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物亦可為水解穩定且不溶於，例如，二氯甲烷。可溶性或不可溶之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可被包含於本發明所包含之配製物內，且於某些實施例，可

溶性及不可溶性之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可被包含於本發明之TPU配製物內。

[0037]於各種實施例，包含於TPU配製物內之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可以從約5重量%至約50重量%，約10重量%至約40重量%，約15重量%至約25重量%等，或於此等間之任何重量百分率之充填量存在。例如，於特別實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可以5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%，或50重量%之填充量包含於TPU配製物內。

[0038]包含TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物之TPU組份可為此項技藝已知之任何TPU，其不受限制地包括上述者。例如，實施例所包含之TPU可包括芳香族二異氰酸酯，不受限制地諸如，二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及甲苯二異氰酸酯(TDI)，或脂族二異氰酸酯，不受限制地諸如，六亞甲基二異氰酸酯(HDI)及異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)，或具有二、三，及四或更多個異氰酸酯基團之聚合物異氰酸酯；及二醇，其不受限制地包括1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、丙三醇，及三甲基醇丙烷，或藉由將氧化丙烯及/或氧化乙烯以鹼催化加成至含羥基或胺之起始劑或諸如己二酸之二酸與諸如乙二醇或二丙二醇之二醇的聚酯化而形成

之多元醇。於特別實施例，多元醇組份可為聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇，或聚酯多元醇。更特別之TPU包括可購得之TPU，其不受限制地包括Elastollan(BASF & Elastogran)、Pearlthane(Merquinsa)、Desmopan(Bayer)、Estane(Lubrizol)、Pellethane(Lubrizol)、New power industrial limited(New power®)、Irogran (Huntsman)、Exelast EC(Shin-Etsu Polymer Europe B.V.)、Laripur(COIM SpA)、Avalon(Huntsman)，及Isothane(Greco)。

[0039]包含TPU及一或多種膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物(諸如，如上所述者)之組成物一般展現優異之耐火性、透明度，及熔融加工性，且此性質組合係於未顯著改變TPU之包含良好可撓性及韌性之機械性質而達成。特別地，具有TPU之此一或多種之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物造成實質上未損及透明度，同時提供良好耐燃性。一般，具良好耐燃性之習知技藝化合物發展出於本發明組成物未觀察到之混濁或一些不透明性。因此，僅含有TPU及一或多種膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的組成物僅可作為製造物件之工程聚合物。

[0040]於其它實施例，包含TPU及一或多種膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的組合之此等組成物可進一步包含一或多種添加劑，不受限制地諸如，抗氧化劑、防滴劑、另外之阻燃性、UV穩

定劑、玻璃、碳、芳香族聚醯胺、石墨、潤滑劑、連續纖維，或短切纖維。其它實施例包含含有至少一含有TPU及一或多種膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的組成物及至少一其它聚合物、寡聚物，或單體混合物之聚合物組成物。此等實施例之此其它聚合物、寡聚物，或單體混合物可包含或部份包含意欲產生下列族群之寡聚物或聚合物之單體：聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯(polyarylate)、聚(芳醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚醚、聚苯醚、纖維素聚合物、苯并噁吡、水解穩定之聚膦酸酯，或此等之組合。

[0041]於另外實施例，TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物可包含一或多種有機鹽。“有機鹽”於此處使用時包含藉由有機酸及有機鹼間之反應而形成之任何化合物。例示之有機鹽不受限制地包括2,5-二氯苯磺酸鈉、2,4,5-三溴苯磺酸鈉、對-碘苯磺酸鈉、2,4-二溴-5-氯苯磺酸鈉、2,5-二氯苯磺酸鈣、2,5-二氯苯-1,3-二磺酸二鈉、4,4'-二溴二苯基-3-磺酸鈉、1,4-二氯萘-x,y-二磺酸二鈉、2,2-二氯-1,1-雙(4'-氯苯基)亞乙基-3',3"-二磺酸二鈉、2,4-二硝基苯磺酸鈉、2-氯-5-硝基苯磺酸鈣、3-(三氯甲基)苯磺酸鈣、3-溴-5-(三氯甲基)苯磺酸鈉、2,4,5-三氯苯磺酸鋰、對-溴苯磺酸鋰、2,4,5-

三氯苯磺酸鋇、4-氯-3-硝基苯磺酸鉀、2,4,5-三氯苯磺酸鎂、2,4,5-三氯苯磺酸鋁、2-氯-4-氰基苯磺酸鈉、3-氯-4-甲基苯磺酸鈣、4-氯-3-甲基苯磺酸鈉、3,5-二氯-2-甲基苯磺酸鈉、3-(三氟甲基)-5-(*ar*-五氯苯甲基)苯磺酸鈉、2-氯-4-(三氟乙基)苯磺酸鈉鹽、4'-溴- α, α' -二氯二苯乙烯磺酸鈉、四(4-氯苯基)亞乙基-3-磺酸鉀、4,2',3',4',5',6',4''-七氯三苯基甲烷-3-磺酸鈉、1,1,1-三氯-2-(4'-氰基苯基)-2-(4-氯苯基)乙烷磺酸二鈉、2,2-雙(4'-氯苯基)-六氟丙烷-3'-磺酸鈉、9,10-二氯蒽磺酸鋰、1,3,6,8-四氯芘-4-磺酸鈉、2,3-二氯苯磺酸鈉、2,3,4-三氯苯磺酸鈉、五氯苯磺酸鈉、2,3,5,6-四氯苯磺酸鈉、2,3,4,5-四溴苯磺酸鈉、2,4,6-三氯苯-1,3,5-三磺酸三鈉、對-氟苯磺酸、2,3,4,5-四氟苯磺酸、全氟苯磺酸、對-氯苯磺酸、2,4-二氯苯磺酸、對-溴苯磺酸、2,5-二溴苯磺酸、2-溴-4-氯苯磺酸、2-氯-4-溴苯磺酸、2-溴-5-氯苯磺酸、2-氯-5-溴苯磺酸、2,3,4-三氯苯磺酸、2,4,6-三氯苯磺酸、2,3,4,5-四氯苯磺酸、2,3,5,6-四氯苯磺酸、2,3,4,6-四氯苯磺酸、五氯苯磺酸、1-氯萘-*x*-磺酸、1,*x*-二氯萘-*y*-磺酸、1-溴萘-*x*-磺酸、4,5-二氯苯-1,3-二磺酸，及其等之組合。於其它實施例，有機鹽可為寡聚或聚合磺酸之鈉或鈣鹽，不受限制地諸如，每5.4個苯基環含有一個磺酸鹽基團之聚(單氯苯乙烯)磺酸之鈉或鈣鹽。於特別實施例，有機鹽可為二苯基砷磺酸鉀(KSS)及三氯苯磺酸鈉(STB)、全氟丁烷磺酸鉀(KPFBS)、對-甲苯磺酸鈉鹽(NaTS)、聚(苯乙烯磺酸鈉鹽)及相似鹽、2,4,5-三氯苯鉀、2,4,5-三氯苯磺酸鉀，

及其等之組合。已知可於聚合物技藝使用之此等有機鹽之量係此項技藝已知，且足以提供耐燃性之有機鹽的任何濃度可用於實施例。例如，於某些實施例，有機鹽可以約0.01重量%至約1.0重量%提供。

[0042]於另外實施例，共添加劑可與有機鹽一起提供以改良，例如，形成聚合物之清晰度及/或加工性。提供此等性質之共添加劑的例子不受限制地包括八苯基環四矽氧烷、聚(甲基矽氧烷)、聚(甲基苯基矽氧烷)、鹵化有機添加劑，諸如，四溴苯、六氯苯，及六溴苯，及聯苯，諸如，2,2'-二氯聯苯、2,4'-二溴聯苯、2,4'-二氯聯苯、六溴聯苯、八溴聯苯、十溴聯苯，及含有2至10個鹵素原子之鹵化二苯醚。一般，需要小量之此等共添加劑以產生所欲結果。例如，於各種實施例，少於1.0重量%或少於0.5重量%之此等共添加劑可於聚合物組成物中提供。

[0043]於其它實施例，TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物可包含另外組份，包含，例如，強化材料。例如，於某些實施例，本發明之TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物及包含一或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物可與單向機織之連續或短切玻璃纖維、碳、陶瓷，或有機纖維組合製成預浸體及經纖維強化之複合物，其等可用於，例如，層合物。

[0044]包含TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物及一或多種其它聚合物

之聚合物組成物展現優異性質組合，包括良好機械性質及優異耐火性。例如，如上所述之此等組成物可展現至少約27，從約27至約40或約28至約35等或於此等例示範圍內之任何特別數值之限氧指數。

[0045]其它實施例係有關於製備如上所述之TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的組成物之方法。此等實施例一般包含使TPU與一或多種膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物混合之步驟。TPU及膦酸酯寡聚物、共寡聚物、聚合物，或共聚物可使用此項技藝已知之任何混合技術混合，不受限制地諸如，熔融混合、溶劑混合、乾燥粉末或丸粒混合等。

[0046]於某些實施例，此等方法可進一步包含使用各種方法之任何者將TPU及一或多種膦酸酯寡聚物、共寡聚物、聚合物，或共聚物之混合物加工之步驟。此等方法包括，例如，加熱、熔融、摻合、混合、組合、軋製、擠塑、共同擠塑、丸粒化、模製、旋轉鑄製、壓延、燒結等，及此等之組合，或其它加工方法。此加工可造成呈此項技藝所知之任何型式的TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的混合物，例如，黏著劑、塗覆物、膜、纖維、發泡體、片材、模製物等。於其它實施例，此等方法可包含將TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的混合物與一或多種諸如強化材料之另外組份組合。此等經

強之化材料可包含與連續或短切玻璃纖維、碳、陶瓷，或有機纖維組合之TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有一或或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物，以製造經纖維強化之預浸體，及於某些實施例，可用於層合物之經纖維強化之複合物。

[0047]本發明之另外實施例包含自TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有一或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物製成之製造物件。此等製造物件包含於塑料、金屬、陶瓷，或木材產品上之塗覆物，或實施例之材料及配製物可用於製造塗覆物、獨立式膜、纖維、發泡體、模製物件，及經纖維強化之複合物。

[0048]於某些實施例，膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可具有反應性端基團，諸如，羥基、酚、膦酸酯、酯、碳酸酯、環氧化物、乙烯基、乙烯酯、異丙烯基、異氰酸酯，及此等之組合。此等材料係描述於於2012年7月5日公開之名稱為“寡聚物膦酸酯及包含此等之組成物”之美國公開申請案第2012/0172500號案。於某些實施例，於混合或摻合或加熱或此等之任何組合時，具反應性端基團之膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物可與TPU或TPU寡聚物或先質進行化學反應。

[0049]於其它實施例，可含有或不含有諸如強化材料之

組份的如上所述之TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有聚合物一或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物可用於各種應用。例如，此等組成物可用於電子用品外殼及互連件、片材模製產品、消費性產品、燈具、LED、鞋子、吹塑成型膜、雪地車履帶、車輛襯套、建築及結構應用之擠塑片材、建築及結構材料、地板、屋頂材料、擋風雨條、複合木材、衣服、家用器具、汽車內裝、海事結構、醫藥用品(一般目的之管件、醫院病床、手術罩布、創傷敷料、導管，及各種射出成型裝置)、包裝、汽車保險桿、電氣外殼面板、電腦及通訊設備包殼等。於其它實施例，上述各種實施例之材料及配製物可用於製造諸如外殼之組件，其被併納於諸如電子消費性物品(即，電視、電腦、印表機、手機、電動遊戲機、DVD播放器、立體音響，及其它相似電子物件)之製造物件內。

[0050]於其它實施例，本發明之TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有一或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物可作為反應性添加劑，且與其它聚合物、寡聚物，或單體混合物組合形成摻合物。如此，TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有一或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物可以添加劑提供或出售。此聚合物組成物可包含具有至少一商品或工程塑料之至少一本發明之TPU及膦酸酯寡聚

物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有一或多種其它聚合物或共聚物之此等配製物。此聚合物組成物可經由將構成之聚合物、寡聚物，或單體摻合、混合，或化合而製造。由於本發明之TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物的配製物，及含有一或多種其它聚合物或共聚物配製物之此等配製物，及聚合物組成物之結構及性質，形成之聚合物組成物展現優秀之耐燃性(例如，較高LOI)及熔融加工特徵。

[0051]“聚合物組成物”之辭於此處使用時係指包含與一或多種膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物膦酸酯聚合物、寡聚物、共寡聚物、聚合物，或共聚物及至少一其它聚合物、寡聚物，或單體混合物組合之至少一TPU的組成物。其它聚合物、寡聚物，或單體混合物可包含包含有意產生下列聚合物族群之單體，或由此等所部份組成，或由此等所組成者，聚合物族群係不受限制地包括聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(芳醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚醚、聚苯醚、纖維素聚合物、苯并呋喃、水解穩定性聚膦酸酯，或此等之組合。較佳地，聚合物組成物展現至少27之限氧指數。

[0052]本發明之TPU/膦酸酯聚合物、寡聚物、共寡聚物、聚合物，或共聚物的配製物，及聚合物組成物可包含其它組份，不受限制地諸如，填料，如單向機織之短切或連續玻璃、金屬、以碳為主，或陶瓷纖維，染料、抗氧化劑、另外之阻燃性、防滴劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、偶合劑、界面活性劑、濕潤劑、潤滑劑，及典型上與胺基甲酸酯及聚胺基甲酸酯使用之其它添加劑。於某些實施例，添加劑可包含著色劑、墨水、染料，及/或色料。於某些實施例，另外之耐火添加劑可被包含，不受限制地諸如，金屬氫氧化物、含氮阻燃劑(諸如，三聚氰胺氰尿酸鹽)、亞膦酸鹽、有機磷酸鹽、其它膦酸酯、有機磺酸鹽、全氟化磺酸、矽氧烷等。

[0053]本發明之TPU/膦酸酯聚合物、寡聚物、共寡聚物、聚合物，或共聚物之配製物，及聚合物組成物可作為塑料、金屬、陶瓷，或木材產品上之塗覆物，或可用以製造物件，諸如，獨立式膜、纖維、發泡劑、模製物件，及經纖維強化之複合物。此等物件可適於需要耐火性之應用。

[0054]本發明之TPU/膦酸酯聚合物、寡聚物、共寡聚物、聚合物，或共聚物之配製物，及聚合物組成物展現突出之耐燃性及良好之熔融加工性。此等改良使此等材料可用於需要突出耐燒性、高溫性能，及熔融加工性之汽車及電子業之應用。例如，其等可用於製造用於被用以製造消費性電子產品(可包含電腦、印表機、數據機、膝上型電腦、手機、電動遊戲機、DVD播放器、立體音響，及相似項目)

之廣泛的各種電子組件之模製零件。

[0055]雖然本發明已參考其某些較佳實施例作相當詳細地說明，但其它型式係可能。因此，所附申請專利範圍之精神及範圍不應被限於本說明書內所含之說明及較佳型式。本發明之各種方面會參考下列非限制性範例作例示說明。下列範例僅係用於例示說明目的，且不能解釋為以任何方式限制本發明。

範例

[0056]製備摻合物：摻合物係藉由使TPU及膦酸酯寡聚物、膦酸酯聚合物，及含膦酸酯之共聚物於一30mm之Werner and Pfleider的共同旋轉雙螺桿擠塑機，型號ZS B25(L/D = 40)內人工混合及熔融混合而製備。擠塑機具有包括承接器及模具區之八個加熱區，且此等區內之溫度係設定為210-220°C。混合物係使用30T Trubor(S/N 8230-5，型號30-RS-1，1/2/oz)依序射出成型為各種測試樣本。包括模具及噴嘴之4區溫度依摻合物組成而定係於200-210°C改變。摻合物係自數種不同之可購得的TPU及如美國專利第6,861,499及7,816,486號案所述般製備之可購得的聚膦酸酯(FRX100)、膦酸酯寡聚物(OL5000)，及聚(膦酸酯共碳酸酯)(CO35，CO60)製備。使用之聚膦酸酯及膦酸酯寡聚物含有約10.4-10.7重量%之P。CO35及CO60聚(膦酸酯共碳酸酯)含有約3.7及6.4重量之P。另外特徵係顯示於表1。ESTANE® 58887、ESTANE® ETE 50DT3 (以聚醚為主之TPU)，及ESTANE® 58271(以聚酯為主之TPU)係可購自

Lubrizol Advanced Materials, Inc. 之 TPU，Elastollan® 1185A(以聚醚為主之TPU)，及Elastollan® C85A(以聚酯為主之TPU)係可購自BASF Corporation之產品，且PEARLTHANE® 16N80係可購自Merquinsa, Inc.之TPU。

表1，聚磷酸酯之特徵

	Mw	Mn	Tg	MVR (210°C, 1.2 公斤)	MVR (140°C, 1.2 公斤)	MVR (240°C, 2.16 公斤)
	[公斤/莫耳， PS]	[公斤/莫耳， PS]	[°C]	[毫升/10 分鐘]	[毫升/10 分 鐘]	[毫升/10 分鐘]
FRX100-1	48.8	10.3	99	9.7	-	-
FRX100-2	54.9	9.5	97	11.6	-	-
FRX100-3	83.3	12.5	103	7.8	-	-
OL5000	12.2	6.6	90	-	8.1	-
CO35	54.8	20.4	127	-	-	5.9
CO60	69.5	22.2	118	-	-	7.2

[0057]GPC：分子量分佈係藉由使用一射率檢測器藉由膠透層析術(GPC)測量於四氫呋喃內之~0.5(w/v)%之聚合物溶液而決定。儀器校正係以具已知分子量之線性聚苯乙烯(PS)進行。重量平均(Mw)、數平均(Mn)，及多分散性(Mw/Mn)(稱為PD)係自層析圖藉由使用WinGPC軟體而評估。

[0058]DSC：玻璃轉移溫度(Tg)係使用差式掃描量熱術(DSC)測量。材料係以10°C/分鐘之速率加熱至250°C。使樣品於此溫度保持10分鐘後，樣品之溫度以40°C/分鐘之速率減少至10°C。Tg係使用第二加熱週期(10°C/分鐘至250°C)以½ Cp方法為基準而決定。

[0059]MVR：樣品之熔融體積率(MVR)係於不同設定

溫度及重量使用 Dynisco 熔融流指數計決定。於開始測量前，樣品係於個別溫度維持6分鐘。

[0060]抗拉性質：抗拉性質係依據ISO 527-1使用ISO 3167多目的測試樣本(寬度10 mm，厚度4mm)測量。十字頭速度係500 mm/分鐘。

[0061]硬度：TPU之硬度係依據ASTM D2240於3mm厚之板材上取得儀器之起始讀數而測試。

[0062]%T：摻合物之透明度(%T)係藉由模製3mm板材及使用DataColor 650 UV-Vis光譜儀測量透明度而決定。

[0063]ASTM E-162：此測試係依據ASTM編號E-162，"使用輻射熱能源測試材料表面可燃性之標準方法"進行。6" x 18"之測試樣本於60°C預先乾燥24小時，然後，於23 +/- 3°C之控制溫度及50 +/- 5%之相對濕度調節至平衡。樣品厚度係0.33" (於0.27"厚之板上的0.056"厚之片材)。

[0064]ASTM E-84-10b：測試係依據ASTM編號E-84，"建築材料表面燃燒特性之標準測試方法"進行。測試樣品係具26-30密耳厚之TPU膜。樣品係由具24英尺總長度及2英尺寬之五個測試板材所構成。此等板材係藉由使用接觸膠合劑將聚合物黏著至1/4英寸厚之水泥板而製備。此等板材係於71+/-2°F及50 +/- 5%之相對濕度調節至平衡。為了測試，此等板材係以頭尾連接方式置於隧道爐之端緣上，且以無輔助支撐機構測試。

比較例1-2及範例1-4

具有 FRX100 及 OL5000 之 ESTANE® ETE 50DT3/

ESTANE® 58887 摻合物

[0065] 摻合物係如上所述般製備及製成測試樣本。此等摻合物之組成係於表2提供。此等材料之機械及光學性質係於表3提供。依據E162及E84測試之此等摻合物的阻燃性係個別描述於表4及5。

表2. Estane® 摻合物之組成(所有數值係以重量%)

例	ESTANE® ETE 50DT3	ESTANE® 58887	FRX100-1	FRX100-2	OL5000
CE1	20	80	0	0	0
CE2	50	50	0	0	0
EX1	16	64	20	0	0
EX2	40	40	20	0	0
EX3	16	64	0	20	0
EX4	16	64	0	0	20

表3. 表2所述摻合物之機械及光學性質

樣品	屈服抗拉強度, MPa	100%屈服之抗拉強度, MPa	斷裂抗拉強度, MPa	屈服抗拉應變, %	斷裂抗拉應變, %	肖氏硬度	光學透明度, %
CE1	N/A	14.4	42	N/A	516	81A	71
CE2	N/A	13.3	39	N/A	542	85A	73
EX1	-	-	-	-	-	88A	74
EX2	18.5	17.4	31	8.7	396	88A	75
EX3	17.7	17.3	32	10.3	388	88A	73
EX4	N/A	7.6	18	N/A	568	85A	76

表4. 表2所述樣品之E162及E84測試結果(E162測試數值係三個測量之平均)

樣品	E162 測試			E84 測試	
	火焰延燒因數	放熱	火焰延燒指數	火焰延燒指數	煙霧擴散指數
CE1	31	4.2	130	-	-
CE2	28	4.6	131	-	-
EX1	7	1.6	12	-	-
EX2	5	1.1	6	-	-
EX3	-	-	-	24	189
EX4	4	3	13	-	-

[0066]如表3及4所例示，TPU/聚磷酸酯之摻合物具有良好機械性質(表3)及優異耐火性(表4)。依使用高Mw之聚磷酸酯或低Mw之磷酸酯寡聚物而定，此材料係以高模量證實更具剛硬韌性(EX1-3)，或以低模量及高斷裂延伸率證實更具可撓性(EX4)。添加聚磷酸酯或磷酸酯寡聚物亦幾乎不會影響此等材料之硬度。

[0067]無論Mw，含有磷酸酯添加劑之所有材料於E-162測試獲得A級分級。A級分級係於火焰延燒指數低於25時獲得。B級分級係以26與75間之火焰延燒指數獲得，且最低分級，C級，係於火焰延燒指數於76與100間時獲得。因此，

依據此測試，比較例1及2甚至未能獲得分級。

[0068]範例3係依據E84測試，其中，如E-162測試般之相似分級被使用。另外，煙霧擴散指數被測量，其對於A、B或C級之分級需低於450。範例3之測試數據顯示此材料係充份落於依據E84測試之A級分級。

[0069]極驚人地，此材料之光學透明度於添加聚磷酸酯或磷酸酯寡聚物時未減少。因此，此等材料維持透明，具有可調整之機械性質及優異FR性質。此性質組合以前尚未以使用阻燃添加劑之TPU達成。

範例5-6

具FRX100之Elastollan® 1185A摻合物

[0070]另外之摻合物係使用一不同TPU來源(表5)及改變聚磷酸酯之量而製造。此等數據確認於添加20重量%之聚磷酸酯至TPU時係A級分級。於10%，獲得B級分級。於此二種情況，TPU之光學透明度維持不變，且具有聚磷酸酯之摻合物係透明。

表5，具10及20重量%之聚磷酸酯的TPU樣品之%T及E162測試結果

樣品	Elastollan® 1185A，重量 %	FRX100-2 ，重量%	光學透明 度，%	E162 測試		
				火焰延 燒因數	放熱	火焰延 燒指數
EX5	90	10	70	9	5	43
EX6	80	20	64	5	3	15

範例7-12

具OL5000及FRX100之以聚酯為主之TPU摻合物

[0071]範例1-6皆係用以聚醚為主之TPU製造。另外，數種摻合物係用以聚酯為主之TPU製造，以確認於將聚膦酸酯或膦酸酯寡聚物添加至此等型式之TPU時是否可能維持透明度。結果係顯示於表6，且證實當與聚膦酸酯或膦酸酯寡聚物摻合時亦可能獲得透明之以聚酯為主之TPU的摻合物。即使添加最高達40重量%之聚膦酸酯亦不會造成光學透明度大量減少。

表6，具有不同量之聚膦酸酯的以聚酯為主之TPU之硬度及%T

樣品	Estane® 58271， 重量%	Elastollan® C85A10US ，重量%	FRX100-3 ，重量%	OL5000 ，重量%	肖氏硬 度	光學透 明度，%
EX7	80	-	-	20	87A	77
EX8	80	-	20	-	88A	73
EX9	60	-	40	-	89A	72
EX10	-	80	-	20	88A	75
EX11	-	80	20	-	90A	68
EX12	-	60	40	-	90A	69

範例13-16

具聚(膦酸酯共碳酸酯)之以聚醚及聚酯為主之TPU摻合物

[0072]最後，聚酯TPU及聚醚TPU二者之摻合物係以聚(膦酸酯共碳酸酯)製造(表7)。與具有相對較高膦酸酯連接量(CO60)之聚(膦酸酯共碳酸酯)摻合之以聚酯及聚醚為主之TPU二者顯示與和聚膦酸酯摻合之TPU相似之高穿透率值。具有相對較低膦酸酯連接量(CO35)之聚(膦酸酯共碳酸酯)仍係透明，但%T從70降至40%。此等結果亦證實於此等型式之聚合物之主鏈中之高含量膦酸酯基團對於此等材料

與TPU之最終摻合物的%T具正面作用之不可預期行為。

表7，具不同量之聚(膦酸酯共碳酸酯)的TPU之硬度及%T

樣品	Elastollan® 1185A， 重量%	Elastollan® C85A10US ，重量%	CO35 ，重量 %	CO60， 重量%	肖氏硬 度	光學透 明度，%
EX13	80	-	20	-	84A	42
EX14	80	-	-	20	89A	70
EX15	-	80	20	-	79A	41
EX16	-	80	-	20	80A	70

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101129957

※申請日：101.8.17

※IPC 分類：

C08L 75/64 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

21/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具優越耐火性之熱塑性聚胺基甲酸酯

THERMOPLASTIC POLYURETHANES WITH EXCEPTIONAL FIRE RESISTANCE

二、中文發明摘要：

此處描述包含膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，或含膦酸酯之共聚物之熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)配製物，其展現包括光學透明度及熔融流動之優異性質組合，且不會顯著降低其它重要物理或機械性質及優異耐火性。

三、英文發明摘要：

Thermoplastic polyurethanes (TPUs) formulations including phosphonate oligomers, phosphonate co-oligomers, phosphonate polymers, or phosphonate containing copolymers which exhibit an excellent combination of properties including optical transparency and melt flow without significant reduction in other important physical or mechanical properties and exceptional fire resistance are described herein.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

相關申請案之對照參考資料：

[0001]本申請專利範圍案請求於2011年8月19日申請專利範圍之名稱為“具優越耐火性之熱塑性聚胺基甲酸酯”之美國臨時申請案第61/525,455號案之優先權，此案於此處被全部併入以為參考之用。

政府利益：不適用

共同研究合約方：不適用

以光碟呈送資料而併入以供參考：不適用

背景：不適用

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於具優越耐火性之熱塑性聚胺基甲酸酯。

【先前技術】

熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)係一類具有包括彈性、透明度、韌性，及對油、脂及磨耗之耐性，及似熱塑性之加工性的許多有用性質之胺基甲酸酯塑料。TPU之製造、性質，及應用之概論係於，例如，Plastics Handbook (G. Becker, D. Braun)，第7冊，"Polyurethane"，Munich，Vienna，Carl Hanser Publishing，1983提供。TPU係由以自用於其合成之單體衍生之硬及軟區段所組成之線性區段式嵌段共聚物所構成之熱塑性彈性體。聚胺基甲酸酯一般係藉由於催化劑存在中使二官能性異氰酸酯化合物、寡聚物，或聚合物與二官能性之羥基化合物、寡聚物，或聚合物或其等之組合反應而

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包含熱塑性聚胺基甲酸酯，及5重量%至50重量%之一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物係選自由膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物或其等之任意組合所構成之族群，其中該組成物對於一3mm板材具有至少40%之光學透明度，及其中在使用聚苯乙烯標準物下，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物具有從1,000克/莫耳至140,000克/莫耳之重量平均分子量。
2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該組成物滿足依據ASTM E162或ASTM E84測試之A級要求。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含一或多種選自由抗氧化劑、阻燃性添加劑、防滴劑、UV穩定劑、墨水、染料、色料、有機鹽，及其等之組合所構成族群之添加劑。
4. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含選自由連續或短切玻璃纖維、連續或短切碳纖維、連續或短切陶瓷纖維、纖維質有機材料，及其等之組合所構成族群之一強化材料。
5. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含一或多種選自由聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯(polyarylate)、聚(芳醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙

第 101129957 號專利申請號 申請專利範圍替換本 107 年 5 月 25 日

馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚苯醚、纖維素聚合物、苯并呋喃、水解穩定之聚膦酸酯，及其等之組合所構成族群之另外聚合物。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含一或多種選自由聚酯、聚醚及其等之組合所構成族群之另外聚合物。
7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物包含一或多種選自由羥基、酚、膦酸酯、酯、碳酸酯、環氧化物、乙烯基、乙烯酯、異丙烯基、異氰酸酯，及此等之組合所構成族群之官能性端基團。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物包含主要以羥基終結之聚膦酸酯、主要以羥基終結之寡聚膦酸酯、主要以羥基終結之無規共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，或主要以羥基終結之嵌段共寡聚(膦酸酯)或共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，及其等之組合。
9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該組成物展現至少27之限氧指數。
10. 一種經強化的材料，包含熱塑性聚胺基甲酸酯、5重量%至50重量%之一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物係選自由膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物或其等之任意組合所構成之族群，及一強化材料，其中該經強

第 101129957 號專利申請號 申請專利範圍替換本 107 年 5 月 25 日

化的材料對於一3mm板材具有至少40%之光學透明度，及其中在使用聚苯乙烯標準物下，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物具有從約1,000克/莫耳至約140,000克/莫耳之重量平均分子量。

11. 如申請專利範圍第10項之經強化的材料，其中，包含一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物之共寡聚物、一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物之聚合物，或一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物之共聚物。
12. 如申請專利範圍第10項之經強化的材料，進一步包含一或多種選自由短切或連續之玻璃、金屬、碳，或陶瓷纖維、填料、界面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、潤滑劑、偶合劑、防滴劑、UV穩定劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、潤滑劑、芳香族聚醯胺，及其等之組合所構成族群之添加劑。
13. 如申請專利範圍第10項之經強化的材料，進一步包含選自由連續或短切玻璃纖維、連續或短切碳纖維、連續或短切陶瓷纖維、纖維質有機材料，及其等之組合所構成族群之一強化材料。
14. 如申請專利範圍第10項之經強化的材料，進一步包含一或多種選自由聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(芳醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚苯醚、纖維素聚合

第 101129957 號專利申請號 申請專利範圍替換本 107 年 5 月 25 日

物、苯并呋咁、水解穩定之聚膦酸酯，及其等之組合所構成族群之另外聚合物。

15. 如申請專利範圍第10項之經強化的材料，進一步包含一或多種選自由聚酯、聚醚及其等之組合所構成族群之另外聚合物。
16. 如申請專利範圍第10項之經強化的材料，其中，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物係選自由膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物所構成之族群。
17. 一種製造物件，包含熱塑性聚胺基甲酸酯，及5重量%至50重量%之一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物係選自由膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物或其等之任意組合所構成之族群，其中該製造物件對於一3mm板材具有至少40%之光學透明度，及其中在使用聚苯乙烯標準物下，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物具有從約1,000克/莫耳至約140,000克/莫耳之重量平均分子量。
18. 如申請專利範圍第17項之物件，其中，該製造物件係選自電子用品外殼、互連件、片材模製產品、消費性產品、燈具、發光二極體(LED)、鞋子、吹塑成型膜、雪地車履帶、車輛襯套、建築及結構應用之擠塑片材、建築及結構材料、地板、屋頂材料、擋風雨條、複合木材、衣服、家用器具、汽車內裝、海事結構、醫藥管件、醫院病床、手術罩布、創傷敷料、導管、包裝、汽車保險桿、

第 101129957 號專利申請號 申請專利範圍替換本 107 年 5 月 25 日

電氣外殼面板、電腦及通訊設備包殼、用於電子消費性物品之外殼。

19. 如申請專利範圍第17項之物件，進一步包含一或多種選自由抗氧化劑、防滴劑、UV穩定劑、有機鹽、玻璃、碳、芳香族聚醯胺、石墨、潤滑劑、連續纖維、短切纖維，及其等之組合所構成族群之添加劑。
20. 如申請專利範圍第17項之物件，進一步包含選自由連續或短切玻璃纖維、連續或短切碳纖維、連續或短切陶瓷纖維、纖維質有機材料，及其等之組合所構成族群之一強化材料。
21. 如申請專利範圍第17項之物件，進一步包含一或多種選自由聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(芳醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酐、液晶聚合物、聚苯醚、纖維素聚合物、苯并𠵼、水解穩定之聚膦酸酯，及其等之組合所構成族群之另外聚合物。
22. 如申請專利範圍第17項之物件，進一步包含一或多種選自由聚酯、聚醚及其等之組合所構成族群之另外聚合物。
23. 一種製造聚合物組成物之方法，該方法包含將熱塑性聚胺基甲酸酯與5重量%至50重量%之一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物混合，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物

第 101129957 號專利申請號 申請專利範圍替換本 107 年 5 月 25 日

係選自由膦酸酯寡聚物、膦酸酯共寡聚物、膦酸酯聚合物，及膦酸酯共聚物或其等之任意組合所構成之族群，其中該聚合物組成物對於一 3mm 板材具有至少 40% 之光學透明度，及其中在使用聚苯乙烯標準物下，該芳基膦酸酯寡聚物或聚合物具有從約 1,000 克/莫耳至約 140,000 克/莫耳之重量平均分子量。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，混合包含熔融混合、溶劑混合、乾燥粉末或丸粒混合，或此等之組合。
25. 如申請專利範圍第 23 項之方法，進一步包含將該經混合之熱塑性聚胺基甲酸酯及一或多種芳基膦酸酯寡聚物或聚合物加工。
26. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，加工包含擠塑、共同擠塑，或此等之組合。
27. 如申請專利範圍第 23 項之方法，進一步包含將該經混合之熱塑性聚胺基甲酸酯及芳基膦酸酯寡聚物或聚合物與一或多種選自由短切或連續之玻璃、金屬、碳，或陶瓷纖維、填料、界面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、潤滑劑、偶合劑、防滴劑、UV 穩定劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、潤滑劑、芳香族聚醯胺，及其等之組合所構成族群之添加劑組合。
28. 如申請專利範圍第 23 項之方法，進一步包含將該經混合之熱塑性聚胺基甲酸酯及芳基膦酸酯寡聚物或聚合物與一或多種選自由聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙

第 101129957 號專利申請號 申請專利範圍替換本 107 年 5 月 25 日

烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(芳醚)、聚
 乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙
 馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚苯醚、纖維
 素聚合物、苯并噁咭、水解穩定之聚磷酸酯，及其等之
 組合所構成族群之另外聚合物組合。

29. 如申請專利範圍第23項之方法，進一步包含一或多種選
 自由聚酯、聚醚及其等之組合所構成族群之另外聚合
 物。

30. 如申請專利範圍第23項之方法，進一步包含將該經混合
 之熱塑性聚胺基甲酸酯及芳基磷酸酯寡聚物或聚合物
 加工形成選自由獨立式膜、黏著劑、纖維、發泡體、預
 浸體、模製物件，及經纖維強化之複合物所構成族群之
 一製造物件。

31. 如申請專利範圍第23項之方法，其中，加工包含選自由
 加熱、熔融、摻合、混合、組合、軋製、擠塑、共同擠
 塑、丸粒化、模製、旋轉鑄製、壓延、燒結，及此等之
 組合所構成族群之步驟。

32. 如申請專利範圍第23項之方法，進一步包含以該經混合
 之熱塑性聚胺基甲酸酯及芳基磷酸酯寡聚物或聚合物
 塗覆選自由塑料、金屬、陶瓷、木材產品、纖維、單向
 或機織之織物，或其等之組合所構成族群之一基材。