



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103154137 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201180039532. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 05. 24

C08L 75/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/00 (2006. 01)

61/355, 256 2010. 06. 16 US

C08K 5/52 (2006. 01)

H01B 3/30 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01B 7/295 (2006. 01)

2013. 02. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/037648 2011. 05. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02011/159435 EN 2011. 12. 22

(71) 申请人 联合碳化化学及塑料技术有限责任
公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M. 芒德拉 G. D. 布朗

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 吴培善

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

具有改善的应变发白和刮擦发白性能的聚氨酯 / 聚烯烃共混物

(57) 摘要

组合物, 优选无卤阻燃剂组合物, 包含: 基于组合物的重量按重量百分数计, A. 1~90% 的 TPU 聚合物, B. 1~90% 的聚烯烃聚合物, 优选极性聚烯烃聚合物, C. 1~60% 的基于磷的泡沸阻燃剂, D. 0. 5~25% 的液体磷酸酯改性剂, 例如双酚-A-多磷酸酯, 以及 E. 任选的添加剂和 / 或填料。所述组合物显示优异的应变发白和刮擦发白性能与优异的燃烧性能、优良的挠性和拉伸性以及包括改善的表面平滑度在内的优良制造挤出特性的组合。

1. 组合物,其包含:基于组合物的重量按重量百分数计,
 - A. 1~90% 的 TPU 聚合物,
 - B. 1~90% 的聚烯烃聚合物,
 - C. 1~60% 的基于磷的泡沸阻燃剂,
 - D. 0.5~25% 的液体磷酸酯改性剂,以及
 - E. 任选的添加剂和 / 或填料。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述 TPU 聚合物是基于聚醚的聚氨酯或者基于聚酯的聚氨酯中的至少一种。
3. 权利要求 2 的组合物,其中所述聚烯烃聚合物是极性聚合物。
4. 权利要求 3 的组合物,其中所述极性聚合物是乙烯 / 丙烯酸 (EAA) 共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸 (EMA) 共聚物、乙烯 / 丙烯酸酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯 / 乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物、聚 (乙烯 - 共聚 - 乙烯基三甲氧基硅烷) 共聚物,以及马来酸酐 - 或硅烷 - 接枝的烯烃聚合物中的至少一种。
5. 权利要求 4 的组合物,其中所述基于磷的泡沸阻燃剂包含贡献氮的组分。
6. 权利要求 1 的组合物,其中所述液体磷酸酯改性剂是双酚 -A- 多磷酸酯 (BAPP)、间苯二酚二苯基磷酸酯 (RDP)、磷酸三 (甲苯酯) (TCP) 中至少一种。
7. 权利要求 1 的组合物,其还包含硅烷和官能化聚合物的一种或多种。
8. 权利要求 7 的组合物,其中所述官能化聚合物是 MAH-g-EVA。
9. 权利要求 1 的组合物,其还包含炭黑。
10. 包含权利要求 1 的组合物的制品。
11. 权利要求 10 的制品,其呈线材或缆线的形式。
12. 权利要求 11 的制品,其中所述组合物构成所述线材或缆线的一层。

具有改善的应变发白和刮擦发白性能的聚氨酯 / 聚烯烃共混物

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性聚氨酯 (TPU) / 聚烯烃 (PO) 共混物。一方面, 本发明涉及包含多磷酸酯型泡沸阻燃剂的这种共混物, 而另一方面, 本发明涉及进一步包含液体磷酸酯改性剂的这种共混物。

背景技术

[0002] 由于聚烯烃聚合物具有相对低的成本以及优良的物理和化学性质, 聚烯烃聚合物被广泛用于构建线材和缆线覆盖套 (covering), 例如半导体护罩、绝缘层、防护套等。尽管它们通常具有优良的机械性质, 但是更好的机械性质是令人期望的, 通过用 TPU 替换一些聚烯烃内容物, 显著地改善了机械性质, 例如, 伸长率大于 (>) 400% 和拉伸强度 >1200psi, 与之相比仅仅聚烯烃的伸长率为 100% 和拉伸强度小于 (<) 1000psi。此外, 引入 TPU/ 聚烯烃共混物组分的组合物显示改善的挠性和较高的变形温度, 这是某些线材和缆线应用中所需的。

[0003] 而且, 与仅仅 TPU 的相当组合物相比, TPU/ 聚烯烃共混物显示改善的带挤出性能, 表明用于挤出应用诸如线材和缆线用途的熔体流变学 / 制造能力得到改善。通过将低成本的聚烯烃与 TPU 共混, 显著降低了塑料成本, 同时针对 TPU 和聚烯烃二者终端用途允许新的配制宽度 (formulation latitude)。TPU/ 聚烯烃共混物作为无卤阻燃配制物 (具体而言, 基于磷的泡沸) 的基础树脂系统具有优良的效用。

[0004] 然而, 使用 TPU/ 聚烯烃基础树脂的无卤阻燃组合物通常显示差的应变发白和刮擦发白性能。挑战是, 在未显著牺牲总体性能平衡的条件下改善这些阻燃组合物的应变发白和刮擦发白性能。

发明内容

[0005] 本发明的 TPU/ 聚烯烃共混物显示优异的应变发白和刮擦发白性能, 通过加入 0.5~25 重量 % (wt%) 液体磷酸酯改性剂 (诸如双酚-A-多磷酸酯 (BAPP) 等) 将多磷酸酯型泡沸阻燃剂与之组合。

[0006] 在一实施方案中, 本发明是组合物, 其包含: 基于组合物的重量按重量百分数计,

[0007] A. 1~90% 的 TPU 聚合物,

[0008] B. 1~90% 的聚烯烃聚合物,

[0009] C. 1~60% 的基于磷的泡沸阻燃剂,

[0010] D. 0.5~25% 的液体磷酸酯改性剂, 以及

[0011] E. 任选的添加剂和 / 或填料。

[0012] 在一实施方案中, 组合物是无卤素的。在一实施方案中, 所述 TPU 是基于聚醚的聚氨酯或者基于聚酯的聚氨酯中的至少一种。在一实施方案中, 所述聚烯烃聚合物是极性聚烯烃聚合物。

[0013] 优选的实施方案的详细描述

[0014] 定义

[0015] 除非相反地指出,除非上下文暗示或现有技术惯例,否则所有的份和百分比均基于重量,而且所有的测试方法是与本公开的申请日同步的。针对美国专利实践的目的,任何引用的专利、专利申请或专利公开的内容,通过引用来全部地引入(或其等价的 US 同族也通过引用来引入),特别是关于本领域的定义(就定义范围而言,不得与在本公开中所具体提供的任何定义不一致)和常识的披露。

[0016] 在本公开中的数值范围是近似的,因此,其可以包括该范围以外的值,除非另有说明。如果在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔,则数值范围包括以 1 个单位增加的从该较低值到该较高值(包括该较低值和该较高值在内)的所有数值。作为一个例子,如果组成、物理或其它性能,例如,如分子量、重量百分比等是从 100 到 1,000,则意味着明确地列举了所有的单个数值,如 100、101、102 等,以及所有的子范围,如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的范围,酌情将 1 个单位视为 0.0001, 0.001, 0.01 或 0.1。对于包含小于 10 的个位数(例如 1 至 5)的范围,通常将 1 个单位视为 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为是清楚地记载在本公开中。在本公开之内,数值范围尤其提供了在本发明的组合物中的各种组分的量。

[0017] “线材”和类似术语是指:单股的导电性金属如铜或铝,或单股的光纤。

[0018] “缆线”和类似术语表示:在鞘例如绝缘覆盖套或保护性外套内的至少一根线材或光纤。通常,缆线是典型地在共同绝缘套和/或保护套内所捆绑在一起的两根或更多根线材或光纤。鞘内部的单根线材或纤维可以是裸露的、包覆的或绝缘的。组合缆线可以同时包含电线和光纤。缆线等能够被设计用于低、中和高电压应用。典型的缆线设计阐述于 USP5,246,783, 6,496,629 和 6,714,707。

[0019] “组合物”和类似的术语是指两种或更多种组分的混合物或者共混物。

[0020] “聚合物共混物”和类似术语是指两种或更多种聚合物的混合物。这样的共混物可以或者可以不混溶。这样的共混物可以或可以没有相分离。这样的共混物可以或可以不含有一个或多个域结构,所述域结构根据透射电子光谱、光散射、x-射线散射和本领域已知的任何其他方法测定。

[0021] “聚合物”和类似术语表示:通过将相同或不同类型的单体进行反应(即聚合)所制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物和互聚物。

[0022] “互聚物”表示通过至少两种不同的单体的聚合所制备的聚合物。这种上位术语包括:共聚物(其通常用来表示由两种不同的单体所制备的聚合物),和由多于两种不同单体所制备的聚合物(例如,三元共聚物、四元共聚物等)。

[0023] “聚烯烃”、“基于烯烃的聚合物”和类似术语是指:基于聚合物的总重量计,以聚合的形式含有过半数(majority)重量百分比的烯烃例如乙烯或丙烯的聚合物。基于烯烃的聚合物的非限制性例子包括基于乙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物。

[0024] “无卤”和类似术语是指组合物没有或基本上没有卤素含量,即通过离子色谱法(IC)或类似分析法测定,包含小于 2000mg/kg 的卤素。低于上述量的卤素含量被认为对于许多产品(例如线材或缆线覆盖套)的效能而言是无关紧要的。

[0025] “环境条件”和类似术语是指温度为 23℃和在大气压下。

[0026] “催化量”是指促使乙烯-乙烯基硅烷聚合物以可检测到的水平（优选商业上可接受的水平）交联所需的催化剂的量。

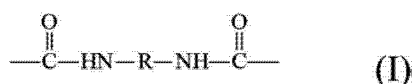
[0027] “交联”、“固化”和类似术语是指在将聚合物成型为制品之前或之后，使聚合物进行或经历引起交联的处理，并且聚合物具有小于或等于 90 重量%的二甲苯或十氢化萘可提取物（即凝胶含量大于或等于 10 重量%）。

[0028] 热塑性聚氨酯 (TPU)

[0029] 用于本发明实践的热塑性聚氨酯是多异氰酸酯（通常是二异氰酸酯）、一种或多种聚合二醇和任选一种或多种双官能扩链剂的反应产物。此处所用的“热塑性”描述聚合物 (1) 具有拉伸超过其原长并且在松开时基本上缩回至其原长的能力，以及 (2) 当受热时软化并且在冷却至室温时基本上返回至其原来状态。

[0030] 所述 TPU 可通过预聚物法、准预聚物法 (quasi-prepolymer) 或者一步法制备。异氰酸酯形成 TPU 中的硬链段，并且该异氰酸酯可以是芳族、脂肪族、或脂环族异氰酸酯以及两种或更多种这些化合物的组合。衍生自二异氰酸酯 (OCN-R-NCO) 的结构单元的非限制实例由式 (I) 表示：

[0031]



[0032] 其中 R 是亚烷基、亚环烷基或亚芳基。美国专利 4385133、4522975 和 5167899 中可以发现这些二异氰酸酯的代表性实例。合适的二异氰酸酯的非限定性实例包括 4,4'-二-异氰酸根合二苯基-1-甲烷、对-亚苯基-二-异氰酸酯、1,3-二(异氰酸根合甲基)-环己烷、1,4-二异氰酸根合-环己烷、六亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷、2,4-甲苯二异氰酸酯和 4,4'-二异氰酸根合二苯甲烷。

[0033] 聚合二醇形成所得到的 TPU 中的软链段。聚合二醇的分子量（数均）范围为例如从 200 到 10000g/mol。可以使用多于一种的聚合二醇。合适的聚合二醇的非限定实例包括聚醚二醇（产生“聚醚 TPU”）；聚酯二醇（产生“聚酯 TPU”）；羟基封端的聚碳酸酯（产生“聚碳酸酯 TPU”）；羟基封端的聚丁二烯；羟基封端的聚丁二烯-丙烯腈共聚物；羟基封端的二烷基硅氧烷和氧化烯（例如环氧乙烷、环氧丙烷）的共聚物；天然油二醇，及它们的任意组合。一种或多种上述聚合二醇可以与胺封端的聚醚和/或氨基封端的聚丁二烯-丙烯腈共聚物混合。

[0034] 双官能扩链剂可以是在链中具有 2~10（包括 2 和 10）个碳原子的脂族直链和支链二醇。该二醇的示范性实例是乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等；1,4-环己烷二甲醇；对苯二酚二（羟乙基）醚；环己二醇（1,4-、1,3-和 1,2-异构体）、异丙叉二（环己醇）；一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺等；以及上述任意的混合物。如前所述，在不损害所得到的 TPU 的热塑性的情况下，有时三官能扩链剂可以代替少量（小于约 20 当量百分率）双官能扩链剂；该三官能扩链剂的示范性实例是丙三醇、三羟甲基丙烷等。

[0035] 引入至聚氨酯中的扩链剂的量由下面选择决定：具体反应物组分、硬链段和软链

段的期望量、以及足以提供优良机械性质（例如模量和撕裂强度）的指数。聚氨酯组合物可以包含例如 2wt% 至 25wt%、优选 3wt% 至 20wt% 和更优选 4wt% 至 18wt% 的扩链剂组分。

[0036] 任选地，少量通常称为“链终止剂”的单羟基官能和单氨基官能的化合物可以用于控制分子量。该链终止剂的示范性实例是丙醇、丁醇、戊醇和己醇。当使用链终止剂时，链终止剂通常以少量存在，为产生聚氨酯组合物的整个反应混合物的 0.1~2wt%。

[0037] 聚合二醇与所述扩链剂的当量比可以根据 TPU 产品所需硬度而相当程度地变化。一般而言，该当量比落入约 1:1 至约 1:20 的范围内，优选约 1:2 至约 1:10 的范围内。同时，异氰酸酯当量与含活性氢物质的当量的总比例在 0.90:1 至 1.10:1 范围内，优选在 0.95:1 至 1.05:1 范围内。

[0038] 在一具体实施方式中，TPU 是基于聚醚的聚氨酯或基于聚酯的聚氨酯中的至少一种。优选基于聚醚的聚氨酯的 TPU 组合物。在一具体实施方式中，TPU 的肖氏 A 硬度为 70~95，其根据 ASTM D-1238 进行测量。

[0039] 合适的 TPU 的非限定性实例包括购自 Lubrizol Corporation 的 PELLETHANE™ 热塑性聚氨酯弹性体；购自 Noveon 的 ESTANE™ 热塑性聚氨酯、TECOFLEX™ 热塑性聚氨酯、CARBOTHANE™ 热塑性聚氨酯、TECOPHILIC™ 热塑性聚氨酯、TECOPLAST™ 热塑性聚氨酯和 TECOTHANE™ 热塑性聚氨酯；购自 BASF 的 ELASTOLLAN™ 热塑性聚氨酯和其它热塑性聚氨酯；以及购自 Bayer、Huntsman、the Lubrizol Corporation 和 Merquinsa 的商用热塑性聚氨酯。

[0040] TPU 占组合物通常至少 1wt%、更通常至少 20wt%、还更通常至少 30wt%。TPU 占组合物通常至多 90wt%、更通常至多 70wt%、还更通常至多 60wt%。

[0041] 烯烃聚合物

[0042] 这些热塑性聚合物包括烯烃均聚物和烯烃互聚物。烯烃均聚物的实例是乙烯的均聚物和丙烯的均聚物。烯烃互聚物的实例是乙烯 / α -烯烃互聚物和丙烯 / α -烯烃互聚物。 α -烯烃优选为 C_{3-20} 直链的、支化的或环状的 α -烯烃（就丙烯和高级烯烃 / α -烯烃互聚物而言，认为乙烯是 α -烯烃）。 C_{3-20} α -烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、和 1-十八烯。 α -烯烃也可以包含如环己烷或环戊烷等环状结构，从而得到如 3-环己基-1-丙烯（烯丙基环己烷）和乙烯基环己烷等 α -烯烃。尽管不是该术语标准意义的 α -烯烃，但是针对本发明目的，某些环状烯烃，如降冰片烯及其有关烯烃是 α -烯烃并且可以用来替代上述 α -烯烃中的一些或全部。类似地，苯乙烯及其有关烯烃（例如， α -甲基苯乙烯等）就本发明目的而言是 α -烯烃。说明性的聚烯烃共聚物包括乙烯 / 丙烯共聚物、乙烯 / 丁烯共聚物、乙烯 / 1-己烯共聚物、乙烯 / 1-辛烯共聚物、乙烯 / 苯乙烯共聚物等。说明性的三元共聚物包括乙烯 / 丙烯 / 1-辛烯共聚物、乙烯 / 丙烯 / 丁烯共聚物、乙烯 / 丁烯 / 1-辛烯共聚物、和乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯共聚物。所述共聚物可以是无规的或嵌段的共聚物。

[0043] 用于本发明的烯烃互聚物的更具体实例包括极低密度聚乙烯 (VLDPE)（例如，**FLEXOMER®** 乙烯 / 1-己烯聚乙烯，其由 The Dow Chemical Company 制造），均匀支化线型乙烯 / α -烯烃共聚物（例如，Mitsui Petrochemicals Company Limited 的 **TAFMER®** 和 Exxon Chemical Company 的 **EXACT®**），均匀支化基本线型乙烯 / α -烯烃聚合物（例如，**AFFINITY®** 和 **ENGAGE®** 聚乙烯，其购自 The Dow Chemical Company），和烯烃嵌

段共聚物例如描述于 USP7, 355, 089 的那些（例如，**INFUSE®**，其购自 The Dow Chemical Company）。较优选的聚烯烃共聚物是均匀支化的线型和基本线型的乙烯共聚物。基本线型乙烯共聚物是特别优选的，其更详细地描述于 USP5, 272, 236、5, 278, 272 和 5, 986, 028。

[0044] 此类热塑性聚合物的烯烃共聚物也包括丙烯、丁烯和其它基于烯烃的共聚物，例如，包含多数源自丙烯的单元和少数源自另一种 α -烯烃（包括乙烯）的单元的共聚物。用于本发明实践的示例性丙烯聚合物包括购自 The Dow Chemical Company 的 **VERSIFY®** 聚合物和购自 ExxonMobil Chemical Company 的 **VISTAMAXX®** 聚合物。

[0045] 用于本发明实践的优选烯烃聚合物是极性烯烃聚合物，即，含有一个或多个极性基团（有时称为极性官能团）的烯烃聚合物。对本发明而言，“极性基团”是给本来基本上非极性的烯烃分子赋予键偶极矩 (bond dipole moment) 的任何基团。示例性的极性基团包括羰基、羧酸基团、羧酸酐基团、羧酸酯基团、乙烯基酯基团、环氧基团、磺酰基团、腈基团、酰胺基团、硅烷基团等。可将这些基团或者通过接枝或者通过共聚引入烯烃聚合物中。说明性的极性烯烃聚合物包括乙烯 / 丙烯酸 (EAA)、乙烯 / 甲基丙烯酸 (EMA)、乙烯 / 丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯、乙烯 / 乙酸乙烯酯 (EVA)、聚（乙烯 - 共聚 - 乙烯基三甲氧基硅烷）共聚物和马来酸酐 - 或硅烷 - 接枝的烯烃聚合物。优选的极性烯烃聚合物包括 DuPont ELVAX 乙烯乙酸乙烯酯 (EVA) 树脂，得自 The Dow Chemical Company 的 AMPLIFY 乙烯丙烯酸乙酯 (EEA) 共聚物，得自 The Dow Chemical Company 的 PRIMACOR 乙烯 / 丙烯酸共聚物，和得自 The Dow Chemical Company 的 SI-LINK™ 聚（乙烯 - 共聚 - 乙烯基三甲氧基硅烷）共聚物。

[0046] 一种或多种烯烃类聚合物（包括所有上面列出的实例）的共混物也可与热塑性聚酯和聚氨酯弹性体组分组合用于本发明。

[0047] 所述聚烯烃聚合物占组合物典型地至少 1wt%、更典型地至少 20wt%、甚至更典型地至少 30wt%。所述聚烯烃聚合物占组合物不超过 90wt%、更典型地不超过 70wt%、甚至更典型地不超过 60wt%。

[0048] 基于磷的泡沸阻燃剂

[0049] 可通过引入基于磷的泡沸阻燃剂（优选无卤阻燃剂 (HFR)），赋予 TPU / 聚烯烃共混物优良的燃烧性能。这些类型的阻燃剂通常包括固体含磷填料。基于磷的泡沸阻燃剂通常还包括一种或多种贡献氮的组分，或者作为组合的磷 - 氮物质或者作为单独的组分。

[0050] 在本发明实践中使用的基于氮的泡沸阻燃剂包括但不限于磷酸酯酰胺 (phosphorus ester amide)、磷酸胺、磷酰胺、次磷酰胺、以及三聚氰胺和三聚氰胺衍生物（包括三聚氰胺多磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐和三聚氰胺氰尿酸盐），以及这些物质的两种或更多种的混合物。

[0051] 胺和哌嗪的多磷酸盐和焦磷酸盐广泛地进行使用，常常与阻燃剂诸如三聚氰胺衍生物组合使用。在一实施方案中，本发明实践中使用的泡沸阻燃剂包括 AMFINE FP-2100J，基于磷 - 氮的阻燃剂混合物，来自 Adeka Corporation。在一实施方案中，泡沸阻燃剂包括 BUDIT3167，基于磷 - 氮的阻燃剂混合物，来自 Budenheim Corporation。FP-2100J 和 BUDIT3167 通常为聚烯烃、TPU 和其它树脂系统提供优良的发泡燃烧性能。

[0052] 基于磷的泡沸阻燃剂占组合物典型地至少 1wt%、更典型地至少 5wt%、甚至更典型地至少 10wt%。聚烯烃聚合物占组合物典型地不超过 60wt%、更典型地不超过 55wt%、甚至更典型地不超过 50wt%。

[0053] 固体多磷酸盐阻燃剂诸如多磷酸铵盐或 FP-2100J 或 BUDIT3167 混合物通常引入一些粒径超过 5 微米的较大尺寸的添加剂粒子。将这些大颗粒阻燃剂引入 TPU- 聚烯烃基体中大大增大了当制造制品刮擦或应变时这些组合物显示不期望的发白的倾向。这可引起不可接受的最终用途外观,使得本来可接受的材料不满足商业用途。因此,在鉴定出降低或消除该发白行为的方式中存在高的商业兴趣。

[0054] 液体磷酸酯改性剂

[0055] 将液体磷酸酯改性剂引入包含基于磷的泡沸阻燃剂的基于 TPU/ 聚烯烃的组合物中大大地降低了应变发白或刮擦发白,同时提供总体协同性质的优点。这些液体磷酸酯改性剂不同于上述基于磷的泡沸阻燃剂并且是上述基于磷的泡沸阻燃剂的补充。这些液体磷酸酯改性剂具有非常好的与 TPU/ 聚烯烃树脂系统的相容性,并具有与基于磷的泡沸阻燃剂的燃烧协同性。本文所用的“液体磷酸酯改性剂”是指或者在环境条件下为液体或者在环境条件下为低熔点的固体但是熔点低于 150° C 的磷酸酯阻燃剂。这些改性剂包括但不限于双酚 -A- 多磷酸酯 (BAPP)、间苯二酚二苯基磷酸酯 (RDP)、磷酸三 (甲苯酯) (TCP), 以及两种或多种这些化合物的混合物。改性剂的其它实例示于下表 1 中。

[0056] 表 1 :代表性液体磷酸酯改性剂

[0057]

产品名(商业)	化学名	外观	供应商
CR-733S	三氯化磷, 聚合物 1,3-苯二酚苯基酯	浅黄色液体, 具有很小的气味	Daihachi Chemical Industry Company
CR-741	Bis-A 和苯酚的三氯化磷反应产物	透明无色至浅黄色液体	Daihachi Chemical Industry Company
PHOSFLEX 362	2-乙基己基二苯基磷酸酯	油状液体, 透明无气味	Supresta
PHOSFLEX 4	磷酸三丁酯	无色至浅黄色液体, 无气味	Supresta
TCP	磷酸三(甲苯酯)	无色至浅黄色液体, 很小的气味	Daihachi Chemical Industry Company
TXP	磷酸三(二甲苯)酯(二甲苯酚、甲酚、以及苯酚的混合磷酸酯)	无色至浅黄色液体, 很小的气味	Daihachi Chemical Industry Company
PX-200	低聚芳族磷酸酯(主要 RDP)	白色粉末和颗粒, 无气味	Daihachi Chemical Industry Company
FYROL TEP	FYROL 磷酸三乙酯	无色透明液体, 微气味	Supresta
ADK STAB FP-700	芳族多磷酸酯反应混合物	无色粘性液体; 微气味	Adeka
ADK STAB FP-600	芳族多磷酸酯反应混合物	无色粘性液体; 微气味	Adeka
REOFOS® RDP	三氯化磷, 与 1,3-苯二酚, 苯基酯 + 磷酸三苯酯的聚合物	浅黄色透明液体, 微气味	Chemtura
FYROFLEX BDP	双酚 A 二(磷酸二苯酯) + 磷酸三苯酯	无色至浅黄色液体; 微气味	Supresta

[0058] 除了刮擦发白改善之外, 液体磷酸酯改性剂提供协同益处。经塑化机制和熔体粘度降低, 材料挠性和制造挤出得到改善, 同时该含磷成分有贡献于阻燃功能。这种燃烧贡献使得颗粒阻燃剂相应减少, 这进一步有益于发白、挠性和物理性质。这对于要求高阻燃性、优良挠性、以及拉伸强度和伸长率的优良平衡的组合的组合物是尤其有利的。制造制品的表面平滑度通常也存在显著的改善。作为选择的途径, 诸如使用多元醇改性剂作为增塑剂不能获得本发明的协同益处。当使用多元醇改性剂时, 阻燃剂贡献的缺少要求必需较高载

量的固体磷酸酯阻燃剂,这与优选的磷酸酯改性剂相比,显著地损害挠性和拉伸性质二者。

[0059] 液体磷酸酯改性剂占组合物通常至少 7wt%、更典型地至少 10wt%、甚至更典型地至少 12wt%。液体磷酸酯改性剂占组合物通常不超过 25wt%、更典型地不超过 20wt%、甚至更典型地不超过 15wt%。

[0060] 在一实施方案中,液体磷酸酯改性剂与一种或多种偶联剂或者偶联剂助剂诸如硅烷(游离形式或者作为填料表面改性剂)和/或官能化聚合物例如马来酸酐接枝的 EVA 组合使用。优选的偶联剂或偶联剂助剂的实例是 DuPont FUSABOND MC250(MAH-g-EVA) 和 Dow Corning Z-6020 硅烷(氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷+甲氧基硅烷)。这些额外的偶联剂/助剂以已知方式和已知量与磷酸酯改性剂组合使用,从而进一步提高发白性能和/或物理性质。

[0061] 添加剂和填料

[0062] 本发明组合物还可包含添加剂和/或填料。代表性的添加剂包括但不限于抗氧化剂、固化剂、交联助剂、促进剂和延缓剂、加工助剂、偶联剂(除了液体磷酸酯偶联剂之外的)、着色剂、紫外光稳定剂(包括 UV 吸收剂)、抗静电剂、成核剂、增滑剂、增塑剂、润滑剂、粘度控制剂、增粘剂、抗粘连剂、表面活性剂、增量油、酸清除剂和金属钝化剂。这些添加剂通常以常规方式和常规用量使用,例如 0.01wt% 或更小至 10wt% 或更多,基于组合物的重量。

[0063] 代表性填料的实例包括但不限于:各种炭黑,金属氢氧化物,例如氢氧化镁、氢氧化钾和氢氧化铝;金属碳酸盐,诸如碳酸镁和碳酸钙;金属硫化物和硫酸盐,诸如二硫化钼和硫酸钡;金属硼酸盐,诸如硼酸钡、偏硼酸钡、硼酸锌和偏硼酸锌;无水金属,诸如无水铝;粘土,诸如硅藻土、高岭土和蒙脱土;碳酸钙镁石;Celite;石棉;碾碎矿物;以及锌钡白。这些填料通常以常规方式和常规用量使用,例如 5wt% 或更小至 50wt% 或更多,基于组合物的重量。

[0064] 炭黑的代表性实例包括 ASTM 等级 N110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990 和 N991。这些炭黑具有 9 至 14g/kg 范围的碘吸收和 10 至 150cm³/100g 范围的平均孔体积。通常,采用较小粒度的炭黑,条件是成本允许。在聚合物组合物中可包含炭黑 1~5wt%,优选 2~3wt%,以提供优良的 UV 耐候性。用于线材和缆线护套配混物以达到优良耐候性的一种优选炭黑是 N110 型炭黑。

[0065] 适宜的 UV 光稳定剂包括受阻胺光稳定剂(HALS)和 UV 光吸收剂(UVA)。可用于本发明组合物的代表性 HALS 包括但不限于 TINUVIN XT850、TINUVIN622、**TINUVIN® 770**、**TINUVIN® 144**、**SANDUVOR® PR-31** 和 Chimassorb119FL。**TINUVIN® 770** 是癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)酯,分子量为约 480g/mol,可商购自 Ciba, Inc.(现为 BASF 的一部分),并且具有 2 个仲氨基。**TINUVIN® 144** 是二(1,2,2,6,6-五甲基-哌啶-4-基)-2-正丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯,分子量为约 685g/mol,包含叔胺,也可从 Ciba 获得。**SANDUVOR® PR-31** 是丙二酸[(4-甲氧基苄基)-亚甲基]-二-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯,分子量为约 529g/mol,包含叔胺,可从 Clariant Chemicals(India)Ltd. 获得。**Chimassorb® 119FL** 或者 **Chimassorb® 119** 是 10wt% 的琥珀酸二甲酯聚合物与 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶

乙醇和 90wt% 的 N,N'''-[1,2-乙二基二[[[4,6-二[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]亚氨基]-3,1-丙二基]]二[N'N''-二丁基-N'N''-二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)]-1,可商购自 Ciba, Inc。代表性 UV 吸收剂(UVA)包括苯并三唑类型诸如 Tinuvin® 326 和 Tinuvin® 328,可商购自 Ciba, Inc。HALS 和 UVA 添加剂的共混物也是有效的。

[0066] 在一些实施方案中,光稳定剂的存在量为 0.1~5.0 重量%,基于组合物的总质量。例如,本发明组合物的实施方案可包括 0.25~3.0 重量%光稳定剂。出于本公开的目的,这些光稳定剂范围不包括 TiO₂,尽管 TiO₂ 可用作组合物中的光稳定剂。

[0067] 抗氧化剂的实例如下,但不限于:受阻酚,如四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化-肉桂酸酯)]甲烷;二[(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧基乙基)]硫醚、4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、和硫基二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯,如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苄基)酯和二叔丁基苄基-亚膦酸酯;硫代化合物,如硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、和硫代二丙酸二硬脂基酯;各种硅氧烷;聚合的 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、n,n'-二(1,4-二甲基戊基-对苯二胺)、烷基化的二苯胺、4,4'-二(α,α-二甲基苄基)二苯胺、二苯基-对苯二胺、混合的二芳基-对苯二胺、和其它受阻胺抗降解剂或稳定剂。抗氧化剂的使用量可以为 0.1wt% 至 5wt%,基于组合物的重量。

[0068] 加工助剂的实例包括但不限于,羧酸的金属盐,如硬脂酸锌或硬脂酸钙;脂肪酸,如硬脂酸、油酸、或芥酸;脂肪酰胺,如硬脂酰胺、油酰胺、芥酸酰胺、或 N,N'-亚乙基双硬脂酰胺;聚乙烯蜡;氧化的聚乙烯蜡;环氧乙烷的聚合物;环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物;植物蜡;石油蜡;非离子型表面活性剂;有机硅流体和聚硅氧烷。加工助剂的使用量可以为 0.05wt% 至 5wt%,基于组合物的重量。

[0069] 组合物

[0070] 本发明的组合物是热塑性,即,能通过升高温度进行反复熔融以及通过降低温度进行反复固化。热塑性材料是加热时其变化是基本上物理的而不是化学的那些材料。它们主要是二维或一维分子结构。此外,本发明的组合物是阻燃的并优选是无卤的。

[0071] 本发明的组合物也可包含相对少量的其它聚合物,例如,低于组合物的 10wt%,优选低于组合物的 8wt%,更优选低于组合物的 6wt%。示例性的其它聚合物包括聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯等。可引入这些聚合物组分,从而通过促进燃烧性能、机械韧性、挠性或其它关键性质以进一步提高组合物的总体性质平衡。

[0072] 配混

[0073] 组合物的配混可通过本领域技术人员已知的标准设备进行。配混设备的实例包括间歇式密炼机,例如 BANBURY™ 或 BOLLING™ 密炼机。或者,可以使用连续的单螺杆或双螺杆混合机,例如 FARREL™ 连续混合机、WERNER AND PFLEIDERER™ 双螺杆混合机、或 BUSS™ 捏合连续挤出机。所用混合机的种类、以及混合机的运行条件将会影响组合物的性质例如粘度、体积电阻率和挤出表面光滑度。

[0074] 包括含有本发明组合物的绝缘层的缆线可使用各种挤出机例如单或双螺杆类型挤出机制备,并应具有在任意适用于热塑性聚合物挤出的装置上的挤出能力。常规的挤出

机的描述可参见 USP4, 857, 600。共挤出和挤出机的实例因此可参见 USP5, 575, 965。典型的挤出机具有在其上游端的料斗和在其下游端的模头。聚合物配混物的颗粒通过料斗进料至含有带螺旋刮板的螺杆的挤出机机筒中。挤出机机筒和螺杆的长径比通常为约 15:1 至约 30:1。在下游端, 螺杆末端与模头之间通常存在粉碎机板 (breaker plate) 支撑的滤网组合。挤出机的螺杆部分通常分成三区, 固体进料区、压缩或熔融区和计量或泵送区。聚合物的颗粒通过进料区进入压缩区, 其中减小螺杆通道的深度以压缩物质, 并且通过来自挤出机机筒的热输入和通过螺杆产生的摩擦剪切热以熔融热塑性聚合物。大多数挤出机沿着机筒轴从上游到下游具有多个机筒加热区 (多于两个)。各加热区通常具有单独的加热器和加热控制器以允许沿着机筒的长度建立温度分布。在十字头和模头组件中存在额外的加热区, 在此挤出机螺杆产生的压力引起熔体流动和成形为线材和缆线产品, 其通常垂直于挤出机机筒的方向移动。在成形后, 热塑性挤出生产线通常具有水槽, 以使聚合物冷却和固化成最终的线材或缆线产品, 然后具有卷轴 (reel take-up) 系统以收集长长度的该产品。存在线材和缆线制造方法的多种变体, 例如存在可供选择的螺杆设计类型 (诸如阻挡混合机 (barrier mixer) 或其它类型), 以及可供选择的加工装置 (诸如产生排出压力的聚合物齿轮泵)。本公开中概括的组合物通常可在适用于挤出线材和缆线组合物的任意制造设备上加工。

[0075] 本发明的另一方面提供制品。这包括包含本发明组合物的组件。具体而言, 制品包括由上述组合物构成的组件。

[0076] 在一些实施方案中, 制品包括金属导体和在该金属导体上的涂层, 以提供能进行低压通讯信号的电传送的“绝缘”线材或者用于宽范围的电力传送应用。本申请所用的“金属导体”是用于传送电力和 / 或电信号的至少一种金属组件。线材和缆线的挠性常常是令人期望的, 因此, 金属导体可具有实心横截面或者可优选由较小的线料构成, 所述较小线料针对给定的总导体直径提供提高的挠性。缆线常常由几个组件构成, 例如多个绝缘线材形成内芯, 然后被缆线鞘系统包围, 提供保护和装饰外观。缆线鞘系统可以引入金属层诸如箔或盔甲, 并且通常在表面上具有聚合物层。引入至保护 / 装饰缆线鞘中的一个或多个聚合物层常常称为缆线“护套”。对于一些缆线, 该鞘仅仅是包围缆线芯的聚合物护套层。也存在具有仅一层包围导体的聚合物的一些缆线, 所述聚合物起到绝缘和护套二种作用。本发明的组合物可用作在全部范围的线材和缆线产品中的任一聚合物组件, 包括电缆线以及金属和光纤通讯应用。所述组合物可以是本申请所公开的任一组合物。此处所用的“在…上”包括涂层与金属导体之间直接接触和间接接触。“直接接触”是这样的配置, 其中涂层与金属导体紧挨着, 在涂层与金属导体之间没有介入层和 / 或没有介入材料。“间接接触”是这样的配置, 其中一个或多个介入层和 / 或一种或多种介入材料位于金属导体与涂层之间。所述涂层可以完全或者部分包覆或其它方式环绕或包住金属导体。所述涂层可以是环绕金属导体的唯一组件。作为选择, 所述涂层可以是包住金属导体的多层护套或鞘中的一层。

[0077] 在另一实施方案中, 组合物可用作引入传输光能的光纤的光纤缆线中的层或组分。这些缆线通常用于通讯应用中, 并能传输大量数据。对于光缆护套, 聚合物涂层提供许多与基于金属的缆线相同的保护益处, 提供具有优良装饰外观的坚固保护层, 并具有任何需要的阻燃水平。对于光纤缆线, 涂层材料的电性质是较不重要的。

[0078] 在一实施方案中,制品是涂布金属导体。适宜的涂布金属导体的非限制性实例包括软性布线,诸如电子消费品用软性布线;电缆;手机和/或电脑充电线;电脑数据线;电线;设备用线材料(appliance wiring material);以及电子消费品附件用线。

[0079] 下面实施例示例说明了本发明的各种实施方案。所有的份数和百分数均按重量计,除非另有指出。

具体实施方式

[0080] 实验规程

[0081] 熔体混合/熔体配混:

[0082] 树脂批料使用装备凸轮刀片的 BRABENDER™ 型 PREP MIXER® 实验室电间歇混合器制备。PREP MIXER® 是 C. W. Brabender 的最大混合器/测量头,其是由两个加热区组成的 3 片设计,依据混合器刀片的构造,容量为 350/420ml。插入凸轮刀片的净室体积是 420ml,并且使用下面计算式针对组合物的密度校正批料尺寸,以提供混合碗的正确填充:

[0083] 批料重量 = 计算 SG*316.5

[0084] 这对应于约 75% 的填充因子(提供优良的混合作用)。对于该研究中的组合物,这提供约 360~400 克(g)范围内的批料尺寸。凸轮刀片设计为中等剪切速率刀片,对测试样品强加研磨、混合和剪切力的组合,交替性压缩和释放室内的材料。对于这种具体的混合器,齿轮偏移是 3:2 主动刀片与被动刀片齿轮比(对于主动刀片的每 3 转,存在被动刀片的 2 转)。这两种刀片之间的差异是主动刀片直接被驱动马达带动而被动刀片在混合碗中建造的传动装置上转动。

[0085] 每次混合试验始于首先将基础树脂加入混合碗中同时刀片以 15 转/分钟(rpm)转动。两个区的工艺温度设置点均为 170° C 或 180° C,取决于配混物的熔融温度。转速然后增至 40rpm 直至达到完全熔化。混合速度降至 20rpm 以加入剩余的配制物成分(包括抗氧化剂和其它液体组分)。一旦装入了所有的添加剂,降低冲压臂关闭组件(ram arm closure assembly)并且将混合速度升至 40rpm。混合周期的持续时间为 3 分钟。一旦混合试验完成,使用镊子从混合器中取回熔融材料并进行收集。然后将熔融材料置于两片 MYLAR® 聚酯片材之间,在室温压塑成扁平的饼。使用铜器具和黄铜刷拆开和清洗混合器。冷却样品稍后切成小方块和条带,以用于使用 #3 Armature Greenard Arbor 压机和大的切刀进行试板制备和造粒。用铜和黄铜的器具和刷拆开和清洗混合器。

[0086] 试板制备

[0087] 使用人工方式操作的 Greenard HYDROLAIR™ 蒸汽压机(具有骤冷能力)压塑样品。对于每个样品制备一个 8x8x75 密耳试板。将压机预热至 180° C(±5° C)。预称量 85 克材料,并将其在由经脱模处理的 MYLAR 膜和铝片制成的模具组件之间置于 50 密耳不锈钢试板的中央。然后以 500 磅/平方英寸(psi)将填充的模具置于压机中保持 3 分钟,而后将压机升至 2,200psi 另外保持 3 分钟。蒸汽/水转换在该 3 分钟标记之前的 15 秒发生,并在高压设置下将样品骤冷 5 分钟。

[0088] 造粒

[0089] 样品使用 Thomas Whiley ED Model 4 刀碾磨机造粒。碾磨机由具有 4 个固定刀片的研磨室和具有 4 个可调节刀片的转子组成,所述转子与固定刀片边抵着边地进行工作用

于研磨物质。固定刀片与切割刀片之间的间隙大小是可调节的,对于这些试验设置为0.030英寸。产品接收器位于仪器的基部,收集变小的粒子。筛避免了大块物质从研磨室排出,并且仅允许正确粒度的磨碎物质通过筛落入产品接收器。使用6mm筛。粗制物保留在研磨室中用于额外的研磨,直至其小至足以通过筛。转动头的操作速度设置在1,200rpm,其是该型号的最大速度。然后收集粒料,用于挤出或试板制备。

[0090] 材料干燥

[0091] 在实验室挤出或者其它试样制备之前,在85°C高真空(<2.0英寸Hg)下真空干燥粒料至少6小时。这除去了可能引起多孔或者材料劣化的游离湿气。干燥之后,将材料置于密闭的箔袋中,使其冷却至室温,然后进行实验室挤出工作。

[0092] BRABENDER 带式挤出

[0093] 具有1"x0.020"衣架狭缝"型带状模头的3机筒区、25:1L/D, 3/4"BRABENDER挤出机与3:1压缩比计量螺杆一起使用。未使用粉碎机板或筛网组。采用约1米(m)床长的涂覆特氟龙的传送带,其能以约1m/min运行。从进料喉至模头的区温度分别设置在170°C、175°C、180°C和180°C。

[0094] 挤出已真空干燥的样品,螺杆速度始于20rpm。在移动的传送带上收集带状样品。调节螺杆速度和传送带速度,以获得约0.018"的带厚。收集约6米的带状样品,用于进一步测试和评价。

[0095] 拉伸试验

[0096] 挤出的带通常用于制备拉伸试验试样。带状样品首先在73.4°F(+/-3.6F)、50%(+/-5%)相对湿度(RH)在受控的环境中调理40小时。调理之后,使用手扳压机和ASTM-D638型IV拉伸条模头切割试样(提供4.5"总的狗骨试样长度,0.250'宽测试区)。

[0097] 拉伸试验在INSTRON RENEW™420165/16和420265/16设备上,其采用具体2速规程以提供割线模量然后拉伸和断裂伸长率测量。基于时间的位移法用于测定割线模量应变水平,以消除在用于模量试验的低延伸水平时伸长计滑动和差的分辨率的现有困难。对于ASTM型IV狗骨,假定在2.0"有效长度(50mm)发生应变。因此,1%应变增量对应于0.50mm爪移动。以50mm/min测试速度,该应变水平等于0.01分钟=0.6秒。为了消除在试样中的"启动"噪音和前张力(pre-tension),用下面方法计算割线模量:"初始负荷"在0.4秒,1%负荷测量在1秒,2%负荷在1.6秒,以及5%负荷在3.4秒。1%割线负荷等于1秒负荷减去0.4秒负荷;2%割线负荷等于1.6秒负荷减去0.4秒负荷,等等。该负荷然后用于标准割线模量计算中;例如,2%割线模量=(2%割线负荷)测量试样横截面)。在18秒(30%伸长率),测试速度自动升至500mm/min然后有效地完成拉伸测试至测试的断裂部分。5个重复试样在1%割线模量上的标准偏差通常小于使用基于时间的应变方法的平均值的5%。用于该测试的INSTRON程序基于2.0"有效应变长度(IV型狗骨),因此对于各测试运行,所有的值自动算得。

[0098] 小型-线材生产线

[0099] 将具有0.05英寸尖端和0.08模头的3机筒区、25:1L/D, 3/4"BRABENDER挤出机与3:1压缩比计量螺杆一起使用。未使用粉碎机板或筛网组。裸露铜导体是18AWG/41线,标称直径0.046英寸。对于包括模头在内的所有区,设置区温度为180°C。涂覆线材的样品立即在离模头4英寸的水槽中冷却。

[0100] 真空干燥的样品用 25 - 30rpm 范围的螺杆速度挤出。在移动的传送带上收集涂覆线材的样品。传送带的速度设置为 15 英尺 / 分钟。调节螺杆速度以获得目标直径 0.085 英寸,这给出线材涂层厚度约 0.020 英寸或者 20 密耳。对于每个样品,收集最小 60 英尺线材涂覆样品,用于进一步测试和评价。

[0101] 拉伸应变发白

[0102] 在 RENEW™420165/16 型上拉 3 英寸带状试样用于拉伸应变发白比较。将试样以 20 英寸 / 分钟应变速率的速度拉至 300% 伸长率。在精确测量应变的测试期间使用接触模式伸长计。相对于对照样品,用视觉检查来评级带状试样。至少 2 个不同人检查样品,然后将分析合并。给出 1~10 的评级。越高的评级等于减少的发白或者更好的发白性能。

[0103] Texas A&M 刮擦测试仪

[0104] 耐刮擦测试使用 Texas A&M 刮擦测试仪进行。在刮擦之前,使用双面胶将测试样品粘附于钢板。为了提高各样品之间的差异,采用改编的 ASTM 标准 D7027-05 测试规程。用于该研究的测试参数是:刮擦速度 100mm/s,刮擦长度 50mm,线性增加负荷 1 - 10N,以及数据采集率 1000 点 / 秒。

[0105] 刮擦的数字图像使用 EPSON **PERFECTION®** 4990Photo 平板车扫描仪获得。样品按在灰度下设置以 2400dpi 分辨率扫描,未进行图像修改。刮擦期间,同时记录法线和切线负荷,并且在稍后与刮擦图像关联。对各样品进行刮擦,以制得 3 个可重复的刮擦,其中刮擦的可重复性定义为具有相同的初始和最终负荷并且保持裸眼观察到的视觉相似度。分析各样品的一种代表性刮擦用于比较这些样品。

[0106] 表 2 提供在下面报告的实施例中使用的材料的说明:

[0107] 表 2 :实施例中所用的材料

[0108]

原材料	说明	目的用途
DOW TPU 2355-75A	聚氨酯, 来自亚甲基二苯基二异氰酸酯、1,4-丁二醇和己二酸酯多元醇(由 1,4-丁二醇和己二酸制得)	基础树脂
DOW TPU 2355-80A	聚氨酯, 来自亚甲基二苯基二异氰酸酯、1,4-丁二醇和己二酸酯多元醇(由 1,4-丁二醇和己二酸制得)	基础树脂
ELVAX 40L-03	乙烯/乙酸乙烯酯共聚物	次要树脂/偶联剂

[0109]

原材料	说明	目的用途
(40%VA, 3MI)		
ELVAX 265 (28%VA/, 3 MI)	乙烯/乙酸乙烯酯共聚物	次要树脂/偶联剂
DOW CORNING Z-6020(R) 硅烷	氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷 + 甲氧基硅烷	偶联剂
T-1166FM/ACM AMFINE FP-2100 (未处理)	多磷酸铵盐、哌嗪多磷酸盐和三聚氰胺焦磷酸盐的混合物(未表面处理)	泡沸阻燃剂填料
AMFINE FP-2200	多磷酸铵盐、哌嗪多磷酸盐和三聚氰胺焦磷酸盐的混合物(已表面处理)	泡沸阻燃剂填料
REOFOS BAPP	双酚 A 二磷酸酯(三氯化磷, 与双酚 A 和苯酚的反应产物 + 磷酸三苯酯)	阻燃剂填料(液体)
DQNA-0013, 炭黑 MB	乙烯 乙酸乙烯酯炭黑(40%)母料	UV 稳定剂/FR 协同剂
CIBA IRGAFOS 168	亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯	抗氧化剂
CIBA IRGANOX 1010	四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯))甲烷	抗氧化剂

[0110] 表 3 报告了发明实施例 1-3 的组合物, 表 4 报告了在这些组合物上进行的拉伸和伸长率测试结果。

[0111] 表 3 :比较实施例和发明实施例 1-3 的组合物

[0112]

	比较实施例	发明实施例 1	发明实施例 2	发明实施例 3
Dow TPU2355-80AE	36.71	40.55	39.70	39.70
Elvax40L-03(40%VA, 3MI)	9.67	7.16	7.01	7.01
Elvax265(28%VA/, 3MI)	6.32	0.00	0.00	0.00

[0113]

DQNA-0013, 炭黑 MB	1.00	1.00	1.00	1.00
Reofos BAPP	0.00	10.00	12.50	15.00

Amfine FP-2200	46.00	41.00	39.50	37.00
Irgafox168	0.10	0.10	0.10	0.10
Irganox1010	0.20	0.20	0.20	0.20

[0114] 表 4 :比较实施例和发明实施例 1-3 的拉伸和伸长率测试结果

[0115]

	比较实施例	发明实施例 1	发明实施例 2	发明实施例 3
屈服强度 (psi)	1074	1283	1239	1292
峰值拉伸强度 (psi)	1440	1283	1257	1292
断裂伸长率 (%)	454	326	276	333
1% 割线模量 (psi)	7800	6395	6180	4996
2% 割线模量 (psi)	7390	5997	5827	4708
5% 割线模量 (psi)	6321	5198	5028	4116
实验室挤出机 (psi)	5150	3150	3300	2530
应变发白 (10 最佳)	5	7	8	9

[0116] 表 5 报告了比较实施例和发明实施例 4 的组合物,以及表 6 报告了在这些组合物上进行的拉伸和伸长率测试结果。

[0117] 表 5 :发明实施例 4 和 5 的组合物

[0118]

	发明实施例 4	发明实施例 5
Dow TPU2355-75A	41.40	40.55
Elvax40L-03(40%VA, 3MI)	7.31	7.16
BAPP	10.00	10.00
DOW CORNING Z-6020(R) 硅烷		1.00
T-1166FM/ACM Amfine FP-2100(未处理)	40.00	40.00
MB0013 炭黑	1.00	1.00
Irgafox168	0.10	0.10

Irganox1010	0.20	0.20
-------------	------	------

[0119]

[0120] 表6:发明实施例4和5的伸长和伸长率测试结果

[0121]

	发明实施例4	发明实施例5
屈服强度(psi)	656	871
峰值拉伸强度(psi)	1863	871
断裂伸长率(%)	541	178
1%割线模量(psi)	4519	4489
2%割线模量(psi)	4230	4180
5%割线模量	3664	3598
应变发白等级(10 最佳)	6	9
刮擦发白等级(10 最佳)	5	9
带挤出运行		
头压	3900	1130
挤出机安培	3.2	2

[0122] 尽管已经通过之前优选实施方式的说明详细描述本发明,但是这些细节的主要目的是用于示例说明。本领域熟练技术人员可以在不脱离本发明的精神和所附权利要求的范围的情况下作出许多变化和改变。