



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201520271 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：103135512

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08L75/04 (2006.01)

C08L67/00 (2006.01)

C08L85/02 (2006.01)

C08K3/32 (2006.01)

C09K21/04 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

(30)優先權：2013/10/14 美國

61/890,409

(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：藍志元 LAN, ZHIYUAN (CN)；孫 秀東 SUN, XIUDONG (US)；蘭斯 珍 普魯

恩 LENS, JAN-PLEUN (NL)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 66 頁

(54)名稱

用於擠製或射出成型之防火熱塑性彈性體

FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC ELASTOMERS FOR EXTRUSION OR INJECTION MOLDING

(57)摘要

揭露新組成物，其係由用於熱塑性彈性體之防火劑混合物所組成，且添加亞膦酸鹽及膦酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，及選擇性之另外防火劑。此等組成物展現加工特性、熱性質及機械性質之優異組合，且係防火性。進一步揭露自此等材料製成之製造物件，諸如，包含此等組成物之纖維、膜、經塗覆之基材、成型物、發泡體、纖維強化物件、電線，及電纜，或此等之組合。

Disclosed are new compositions consisting of mixtures of flame retardants for thermoplastic elastomers with the addition of phosphinate salt and phosphonate oligomers, polymers or copolymers, and optionally additional flame retardants. The compositions exhibit an excellent combination of processing characteristics, thermal and mechanical properties, and are flame retardant. Further disclosed are articles of manufacture produced from these materials, such as fibers, films, coated substrates, moldings, foams, fiber-reinforced articles, wires, and cables including these compositions, or any combination thereof.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於擠製或射出成型之防火熱塑性彈性體

FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC ELASTOMERS
FOR EXTRUSION OR INJECTION MOLDING

【技術領域】

相關申請案之對照參考資料

[0001]本申請案主張於2013年10月14日申請之名稱爲“用於擠製或射出成型之防火熱塑性彈性體”之美國臨時案第61/890,409號案之優先權，此案在此完整地併入以供參考。

政府利益：不適用

共同研究合約之各方：不適用

光碟上提交之資料併入以供參考：不適用

[0002]本發明係有關於用於擠製或射出成型之防火熱塑性彈性體。

【先前技術】

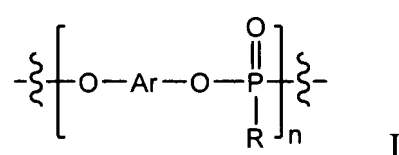
背景：不適用

【發明內容】

發明概要

[0003]於某些實施例，一塑膠成型組成物可包含一熱塑性彈性體、一亞磷酸鹽、一磷酸酯組份(其包含一寡聚物磷酸酯、聚磷酸酯，或共聚磷酸酯)、一金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，及三聚氰胺衍生物。

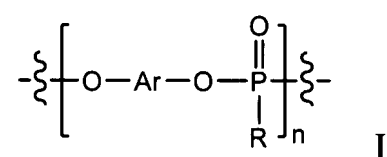
[0004]各種實施例係有關於一塑膠成型組成物，其含有一熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)，約2重量%至約25重量%之亞膦酸鹽，及約1重量%至約15重量%之一膦酸酯組份，其係選自由寡聚物膦酸酯、聚膦酸酯，及共聚膦酸酯所組成之族群，其中，塑膠成型組成物具有約0.5重量%至約5重量%之磷含量。於某些實施例，膦酸酯組份可為具有化學式I之單元的聚合物或寡聚物：



其中，Ar係一芳香族基團；R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基；且n係從1至約20之整數。於某些實施例，-O-Ar-O-可自選自由間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類(諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚)、酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，及此等之組合組成之族群的一化合物衍生。於某些實施例，膦酸酯組份係具有約95%比5%至約40%比60%之膦酸酯比碳酸酯的比率之一共聚膦酸酯。於某些實施例中之亞膦酸鹽可為二乙基亞膦酸鋁。於特別實施例，組成物可包含約0.1重量%至約30重量%之一含有三聚氰胺之組份，諸如，三聚氰胺三聚氰酸酯、三聚氰胺聚膦酸酯，及此等之組合。於某些實施例，組成物可進一步含有金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，且於另外實施例，組成物可包含，例如，玻璃纖維、碳纖維、無機纖

維、有機纖維、填料、界面活性劑、有機黏結劑、聚合物黏結劑、交聯劑、偶合劑、防滴落劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、抗水解劑，或此等之組合。其它實施例包含含有此等組成物之製造物件，且於各種實施例，此物件可為一纖維、一膜、一擠製片材、一塗層、一黏著劑、一成型物、一發泡體、一纖維強化物件，或一電線或電纜之一部份。

[0005]各種其它實施例係有關於一塑膠成型組成物，其包含一熱塑性聚酯彈性體(TPE-E)，約5重量%至約25重量%之亞磷酸鹽，約2重量%至約15重量%之選自由寡聚物磷酸酯、聚磷酸酯，及共聚磷酸酯所組成之族群的一磷酸酯組份，及約0.1重量%至約30重量%之一金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物。於某些實施例，金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物可為氫氧化鋁。於特別實施例，磷酸酯組份可為具有化學式I之單元的一聚合物或寡聚物：



其中，Ar係一芳香族基團；R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基；且n係從1至約20之整數。於某些實施例，-O-Ar-O-可為自選自由間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類(諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚)、酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，及此等之組合所組成之族群的一

化合物衍生。於某些實施例，磷酸酯組份係具有約 95%比5%至約40%比60%之磷酸酯比碳酸酯的比率之一共聚磷酸酯。亞磷酸鹽於某些實施例可為二乙基亞磷酸鋁。於某些實施例，組成物可包含約0.1重量%至約10重量%之一含有三聚氰胺之組份，諸如，三聚氰胺三聚氰酸酯、三聚氰胺聚磷酸酯，及此等之組成。於某些實施例，組成物可進一步包含玻璃纖維、碳纖維、無機纖維、有機纖維、填料、界面活性劑、有機黏結劑、聚合物黏結劑、交聯劑、偶合劑、抗滴落劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、抗水解劑，或此等之組合。另外實施例係有關於含有此等組成物之製造物件，且於某些實施例，物件可為一纖維、一膜、一擠製片材、一塗層、一黏著劑、一成型物、一發泡體、一纖維強化物件，或一電線或電纜之一部份。

【圖式簡單說明】

圖式簡要說明：不適用

【實施方式】

詳細說明

[0006]本揭露內容不限於所述之特別系統、裝置，及方法，因為此等可改變。說明中使用之術語僅係用於說明特別型式或實施例之目的，且不打算限制範圍。

[0007]於此文件中使用時，除非上下文明確作其它指示，單數型式“一個”、“一”及“該”包含複數個提及物。除非其它定義，此處使用之所有技術及科學術語具有與熟習此項技藝者普遍瞭解般之相同意義。此揭露內容並不被闡釋為承

認此揭露內容中描述之實施例由於先前發明而無權使此揭露內容提前。於此文件中使用時，術語“包含”意指“不受限地含有”。

[0008]爲了本申請案之目的，下列術語需具有如下所示之個別意義。

[0009]“選擇性”或“選擇性地”意指其後描述之事件或情況可能發生或可能未發生，且此說明係包含事件發生之情況及未發生之情況。

[0010]“實質上無”係意指，於某些實施例，其後描述之事件可發生此段時間之至多約少於10%或其後描述之組份可爲總組成物之至多約少於10%，且於其它者，係至多約少於5%，且於其它者，係至多約少於1%。

[0011]術語“脂族二醇”係意指包含具有至少二個結合之羥基取代的任何脂族或主要係脂族之化合物。脂族二醇可包含具有羥基末端基團之遠螯酯寡聚物或具有羥基末端基團之任何遠螯寡聚物、二醇單體，諸如，1,4-環己基二甲醇、1,4-丁烷二醇、1,3-丙烷二醇，及乙二醇。二醇官能性可以一三甲基矽烷基基團之型式保護。

[0012]術語“芳香族二醇”係意指包含具有至少二個結合羥基取代基之任何芳香族或主要係芳香族之化合物。於某些實施例，芳香族二醇可具有二或更多個酚性羥基基團。芳香族二醇之例子不受限地包含4,4'-二羥基聯苯、氫醌、間苯二酚、甲基氫醌、氯氫醌、乙醯氧基氫醌、硝基氫醌、1,4-二羥基萘、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、

2,7-二羥基萘、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)甲烷、雙(4-羥基-3-甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3-氯苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、雙(4-羥基苯基)酮、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)酮、雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)酮、雙(4-羥基苯基)硫化物及雙(4-羥基苯基)砜、酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、4,4'-二羥基二苯基醚，及1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。於某些實施例，可使用單一芳香族二醇，且於其它實施例，此等芳香族二醇之各種組合物可併入聚酯內。於某些實施例，芳香族二醇可為雙酚A、雙酚F、氫醌、間苯二酚、2,6-二羥基萘、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(TMC雙酚)及雙(4-羥基苯基)砜，可被使用。於另外實施例，二醇官能性可呈三甲基矽烷基基團之型式。

[0013] 聚酯可使用二碳酸或二碳酸衍生物及二醇或使用AB單體而合成。術語“AB單體”係意指包含可反應形成聚酯之任何二官能性單體。例子不受限地包含具有一羥基或受保護之羥基基團及一羧酸、酯、酸鹵化物或其它羧酸衍生物基團之至少一每一者的羥基羧酸類或其等之衍生物(例如，酸鹵化物類、酯類、酐類)。例子可不受限地包含對羥基苯甲酸、間羥基苯甲酸、2-羥基-6-萘甲酸、2-羥基-3-

萘甲酸、1-羥基-4-萘甲酸、4-羥基-4'-羧二苯醚、2,6-二氯-對羥基苯甲酸、2-二氯-對羥基苯甲酸、2,6-二氟-對羥基苯甲酸，及4-羥基-4'-聯苯基羧酸。如同芳香族及脂族二醇，此等化合物可個別或以二或更多種不同芳香族羥基羧酸之組合使用。於某些實施例，芳香族羥基羧酸可為對羥基苯甲酸、2-羥基-6-萘甲酸，或其等之組合。另外之AB單體可包含環狀內酯類，諸如，己內酯及其它者；交酯類，諸如，丙交酯及其它者。AB單體可單獨、彼此組合使用，或與用於聚酯合成之其它單體組合使用。

[0014]術語“二羧酸”係意指包含具有至少二個結合之羧酸取代或羧基團衍生物(諸如，酞類、酯類、酸鹵化物類等)之任何芳香族或脂族化合物。二羧酸可包含脂族二羧酸(例如， C_{4-40} 脂族二羧酸，諸如，丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二羧酸、十二烷二羧酸、十六烷二羧酸，或二聚物酸，諸如， C_{4-14} 二羧酸)，脂環狀二羧酸(例如， C_{5-12} 脂環狀二羧酸，諸如，六氫酞酸、六氫異酞酸，或六氫對苯二甲酸)，除了對苯二甲酸以外之芳香族二羧酸(例如， C_{8-16} 芳香族二羧酸，諸如，酞酸、異酞酸；萘二羧酸，諸如，2,6-萘二羧酸；及4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯氧醚二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸，或4,4'-二苯酮二羧酸)，其等之反應衍生物，或其等之組合。反應衍生物可為能形成酯之衍生物，例如，較低烷基酯(例如，酞酸或異酞酸之 C_{1-4} 烷基酯，諸如，酞酸二甲酯或異酞酸二甲酯(DMI)；酸鹵化物；

酸酐；及能形成酯之衍生物，諸如，二羧酸或二醇之經烷基、烷氧基或鹵素取代之化合物。

[0015]術語“烷基”或“烷基基團”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、十四基、十六基、二十基、二十四基等。“環烷基”或“環烷基基團”係其中所有或一些碳係配置成一環的分支或未分支之烴，不受限地諸如，環戊基、環己基、甲基環己基等。術語“較低烷基”包含具有1至10個碳原子之一烷基基團。

[0016]術語“芳基”或“芳基基團”係指由一或多個稠合環組成且其中至少一環性質上係芳香族之單價芳香族烴基或基團。芳基可不受限地包含苯基、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含烷基、烯基、鹵化物、苯甲基、烷基或芳香族醚、硝基、氰基等及此等之組合的各種取代基取代。

[0017]“取代基”係指取代一化合物中之一氫的一分子基團，且可不受限地包含三氟甲基、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、 C_1 - C_{20} 烷基酯、苯甲基鹵化物、苯甲醚、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'')，或不干擾有意產物形成之其它基團。

[0018]於此處定義時，“芳基醇”或“芳基醇基團”係於芳基環上具有一烴基、OH取代基之一芳基基團。芳基醇之非

限制性例子係酚、萘酚等。廣泛之各種芳基醇可用於本發明之實施例且係可購得。

[0019]術語“烷醇”或“烷醇基團”係指含有具有至少一羥基基團取代基之具有1至20個碳原子或更多之烷基的一化合物。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。

[0020]術語“烯醇”或“烯醇基團”係指含有具有至少一羥基基團取代基之具有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組態(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用以替代烯醇。烯醇係熟習此項技藝所知，且許多係可輕易購得。

[0021]於此處使用時，術語“約”意指使用之數字之數值之正負10%。因此，約50%意指45%-55%之範圍。

[0022]術語“防火性”、“耐燃性”、“耐火”或“耐火性”於此處使用時意指組成物展現至少27之限氧指數(LOI)。“防火性”、“耐燃性”、“耐火”，或“耐火性”亦可指織物組成物之火焰參考標準ASTM D6413-99、火焰持續測試NF P 92-504，用於耐燃性纖維及織物之相似標準。耐火性亦可藉由依據UL測試(主題94)測量燃燒後時間而測試。於此測試，被測試之材料係以測試樣本獲得之結果為基準分類為UL-94 V-0、UL-94 V-1及UL-94 V-2。結果係依測試樣品之厚度而定。一般，較佳防火結果係以較厚測試樣品獲得。

簡言之，此等UL-94-V分類之每一者的標準係如下：

[0023]UL-94 V-0：移除點火火焰後之最大燃燒時間需不超過10秒，且五個測試樣本之總燃燒時間(t_1+t_2)不應超過50秒。需無測試樣本釋放點燃吸收性棉毛之任何滴液。

[0024]UL-94 V-1：移除點火火焰後之最大燃燒時間需不超過30秒，且五個測試樣本之總燃燒時間(t_1+t_2)不應超過250秒。需無測試樣本釋放點燃吸收性棉毛之任何滴液。

[0025]UL-94 V-2：移除點火火焰後之最大燃燒時間需不超過30秒，且五個測試樣本之總燃燒時間(t_1+t_2)不應超過250秒。測試樣本可釋放點燃吸收性棉毛之燃燒顆粒。

[0026]耐火性亦可藉由測試燃燒後時間而測試。此等測試方法提供當曝露於規定之輻射熱能量時測量及比較材料之表面可燃性的一實驗室測試程序，以測量曝露於火焰時之材料的表面可燃性。此測試係使用對欲被評估之材料或總成具有可能程度之代表性的小樣本進行。火焰沿著表面行進之速率係依於測試下之材料、產物或總成之物理及熱性質、樣本安裝方法及方向、火焰或熱曝露之型式及量、空氣可用性，及圍繞殼體性質而定。若不同測試條件被取代或最終使用條件被改變，可能並不總是能藉由或自此測試預測被測量之火焰測試反應特性之改變。因此，結果係僅對此程序所述之火焰測試曝露條件有效。使聚酯具防火性之最先進方式係使用添加劑，諸如，經溴化之化合物或含有鋁及/或磷之化合物。與聚酯使用添加劑對自其產生之纖維的加工特性及/或機械性能具有不利作用。此外，某些

此等化合物係有毒，且會隨著時間滲入環境，使其用途係較不合意。於些國家，某些經溴化之添加劑及含鋁及/或磷之添加劑因為環境考量而係逐漸停止使用。

[0027]術語“韌性”於此處使用時係意指暗示材料於受應力或衝擊時係耐斷裂或碎裂。有各種標準化測試可用以判定材料之韌性。一般，韌性係使用一膜或一成型樣本量化。

[0028]於此處使用時，用辭“剪切時低黏度”、“剪切稀化”，或相似用辭係意指暗示當材料被熔融及接受一剪切力時，諸如，某些型式之混合器所遭遇，或當熔融物被迫施以經過具有一小孔口的一模具或主體的壓力時，黏度降低。剪切稀化行為可轉移至材料摻合物。剪切稀化可使用標準化方法測量，諸如，剪切稀化指數(STI)。STI表示於低rpm剪切時黏度對於高rpm時之黏度的比率，一般，比低旋轉速度大約十倍。例如，低剪切可為1 rpm，且高剪切可為10 rpm。STI值愈高，材料展現更多之剪切稀化。

[0029]術語“纖維”意指藉由任何已知方法自一聚合物組成物製造之具任何直徑及形狀之一單絲或多絲連續或切斷股材。

[0030]“數平均分子量”可藉由相對黏度(η_{rel})及/或凝膠滲透層析術(GPC)判定。除非其它指示，所述之數值係以聚苯乙烯標準物為基準。相對黏度(η_{rel})係指示一聚合物之分子量的測量，且一般係藉由使一已知量之聚合物溶於一溶劑且比較於一固定溫度時此溶液及淨溶劑行經一毛細管

(即，一黏度計)所花費之時間而測量。亦已知低相對黏度係指示低分子量聚合物。與相同聚合物之較高分子量樣品相比，低分子量會造成強度及韌性之機械性質較差。因此，與具有較高相對黏度之相同組成物相比，降低聚合物之相對黏度會被預期造成機械性質降低，例如，差的強度或韌性。

[0031] GPC係一種藉由尺寸分離聚合物之層析術。此技術提供有關於聚合物之分子量及分子量分佈之資訊，即，多分散性指數(PDI)。

[0032] 一“防火劑”係指抑制、避免或降低火焰擴散之任何化合物。

[0033] 一“熱塑性聚合物”係指加熱時變得更具可撓性且冷卻時回到固態之任何聚合物。

[0034] 一“亞磷酸鹽”係指亞磷酸之任何無機亞磷酸鹽、有機亞磷酸鹽、亞磷酸酯或亞磷酸的鹽類。

[0035] 本發明之各種實施例係有關於用於防火組成物之混合物的聚合物組成物，包含熱塑性聚酯彈性體(TPE-E)或熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)及亞磷酸鹽、金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，及一或多種磷酸酯組份，諸如，寡聚物磷酸酯、磷酸酯聚合物，或共聚磷酸酯。於某些實施例，金屬氫氧化物可為氫氧化鋁(ATH)。此等組成物一般提供優於包含亞磷酸鹽及其它防火添加劑之聚合物組成物的改良防火性，同時提供改良之加工性及優異之物理性質。

[0036] TPE-E可為具有其中一聚酯硬嵌段係經由一酯

鍵與一聚酯軟嵌段結合之一結構的一嵌段共聚物。於某些實施例，依據此種軟性嵌段，TPE-E可為以聚醚為主。於其它實施例，依據此種軟性嵌段，TPE-E可為以聚酯為主。

[0037]於某些實施例，TPE-E可為由“芳香族聚酯”組成。一芳香族聚酯可具有至少一芳香族單體組份。芳香族單體組份可包含一芳香族二醇及其一反應衍生物、一芳香族二羧酸及對苯二甲酸(及此一芳香族二羧酸之一反應衍生物)、一芳香族羧基羧酸[例如，羧基苯甲酸、羧基萘甲酸、4-羧基-4'-羧基-聯苯，及此一羧基羧酸之一衍生物(例如，一經烷基、烷氧基，或鹵素取代之化合物)]，或其等之組合。於芳香族聚酯，一可共聚合之單體(包含一可共聚合之單體及另外之1,4-丁二醇、對苯二甲酸等)可組合地使用。

[0038]於某些實施例，芳香族聚酯可使用芳香族單體組份之至少一者作為一單體組份。芳香族聚酯可為一完全芳香族聚酯(例如，一芳香族二羧酸與一芳香族二醇之一聚酯，及一芳香族羧基羧酸之一聚酯)，或可為一芳香族二羧酸與一非芳香族二醇(例如，1,4-丁二醇，及一脂族二醇或一脂環狀二醇)之一聚酯，一非芳香族二羧酸(例如，一脂族二羧酸)與一芳香族二醇之一聚酯，及一芳香族羧基羧酸與一非芳香族羧基羧酸(例如，一脂族羧基羧酸，諸如，乙醇酸或羧基己酸)之一聚酯。

[0039]於某些實施例，一結晶性芳香族聚酯可為硬聚酯。結晶性芳香族聚酯可為一聚丙烯酸烷二酯及一液晶聚酯。聚丙烯酸烷二酯可為一聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯及一經改質之

聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯。聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯可為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘酸乙二酯、聚萘酸丁二酯，或此等之組合。經改質之聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯可為經改質之聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯。經改質之聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯可藉由共聚合反應與一可共聚合之組份共價結合。經改質之聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯可與約1莫耳%至約30莫耳%之一可共聚合之組份，約3莫耳%至約25莫耳%，約5莫耳%至約20莫耳%，約10莫耳%至約15莫耳%，或此等範圍之任何者之間的數值共價結合。可共聚合之組份可為一可共聚合之單體，諸如，異酞酸。液晶聚酯可為聚對苯二甲酸丁二酯等。

[0040]於某些實施例，構成以聚酯為主之彈性體的軟嵌段之一軟聚酯可比構成硬嵌段之硬聚酯更軟。於某些實施例，軟聚酯可包含自至少一脂族單體組份，例如，一脂族二醇(例如，1,4-丁二醇，一脂族二醇，及其一反應衍生物)、一脂族二羧酸(例如，一脂族二羧酸及其一反應衍生物)、一脂族羥基羧酸(例如，乙醇酸及羥基己酸)，及一內酯獲得之一聚酯。於某些實施例，脂族單體組份可與一可共聚合之單體組合使用。可共聚合之單體可為一非芳香族單體組份(例如，一脂環狀二醇或一脂環狀二羧酸及其一反應衍生物)。

[0041]於某些實施例，軟聚酯可為一非結晶性聚酯。非結晶性聚酯可為一脂族二羧酸與一脂族二醇之一脂族聚酯，及一聚內酯(此內酯之一開環聚合物)。

[0042]於某些實施例，以聚醚為主之彈性體的軟鏈段可具有至少一聚醚單元。聚醚可為具有一聚氧伸烷基單元之一脂族聚醚(例如，聚氧伸烷基二醇或聚C₂₋₆伸烷基二醇)，使用此聚醚獲得之一聚酯，或此等之組合。於某些實施例，軟鏈段可為聚C₂₋₄伸烷基二醇，諸如，聚氧乙二醇、聚氧丙二醇，或聚氧四伸甲基二醇。使用此聚醚獲得之聚酯可包含此聚醚(例如，聚氧伸烷基二醇)、一二羧酸(通常係一芳香族二羧酸，例如，一脂族或脂環狀二羧酸及其一反應衍生物)等之一聚酯。於某些實施例，聚酯軟嵌段可具有至少一選自由一聚醚單元。一脂族聚醚單元、藉由使用一脂族聚醚獲得之一聚酯單元，及一脂族聚酯單元所組成族群之單元。

[0043]TPE-E之例子可包含一以聚酯為主(以 聚酯聚酯為主)之熱塑性彈性體及一以聚醚為主(聚酯聚醚為主)之熱塑性彈性體。以聚酯為主之彈性體可包含含有一芳香族結晶性聚酯之一鏈段及含有一脂族聚酯之一軟鏈段的一嵌段共聚物。芳香族結晶性聚酯可為一聚丙烯酸C₂₋₄烷二酯(例如，具有一聚對苯二甲酸丁二酯單元之均聚物，或具有一可共聚合之組份(諸如，乙二醇或異酞酸)之一共聚物)或一液晶聚酯。含有一脂族聚酯之軟鏈段可為一C₂₋₆伸烷基二醇(諸如，聚己二酸乙二酯或聚己二酸丁二酯)及一C₆₋₁₂烷二羧酸之一聚酯。以聚醚為主之彈性體可包含含有芳香族結晶性聚酯或液晶聚酯之一硬鏈段及可含有一聚醚之一軟鏈段的一嵌段共聚物。於某些實施例，聚醚可為一聚氧C₂₋₄伸烷

基二醇，諸如，聚四伸甲基醚二醇。聚四伸甲基醚二醇之例子不受限地包含一聚氧伸烷基二醇與一二羧酸之一聚酯。

[0044]於某些實施例，TPE-E可包含(1)一聚丙烯酸烷二酯硬嵌段及(2)包含聚己內酯、具有一氧C₂₋₆伸烷基單元(例如，一聚C₂₋₆伸烷基二醇)之一脂族聚醚、一脂族聚酯，或此等之組合的一聚酯軟嵌段之一嵌段共聚物。

[0045]於TPE-E，硬鏈段對軟鏈段之重量比率可為約10/90至約90/10，約20/80至約80/20，約30/70至約70/30，約40/60至約60/40，或此等範圍之任何者之間的比率。

[0046]熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)係由線性鏈段嵌段共聚物所組成之熱塑性彈性體，此等線性鏈段嵌段共聚物係由自用於其合成之單體衍生的硬及軟鏈段組成。聚胺甲酸酯一般係藉由於一催化劑存在中使一二官能性異氰酸酯化合物、寡聚物，或聚合物與一二官能性羥基化合物、寡聚物，或聚合物或此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，具有可藉由改變反應物之化學結構及TPU之分子量範圍而合成的大量可能組合，及大量各種不同TPU，其中，聚合物結構係經操作以達成用於特別應用之所欲性質組合。TPU展現許多有用性質，包含彈性、透明性、韌性，及對油、油脂及磨耗之抗性，及如熱塑性之加工性。TPU之製造、性質及應用的概述係於，例如，Plastics Handbook(G. Becker，D. Braun)，第7冊"Polyurethane"，Munich，Vienna，Carl Hanser Publishing，1983中提供。

[0047]本發明之實施例包含如上說明所包含之任何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可為自芳香族(不受限地包含二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)或甲苯二異氰酸酯(TDI))或脂族(不受限地包含六伸甲基二異氰酸酯(HDI)或異弗爾酮二異氰酸酯(IPDI))之二官能性異氰酸酯類(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含，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之平均官能度。於某些實施例，二異氰酸酯可藉由使其等與一多元醇部份反應形成一預聚物而改質。一“真預聚物”係於異氰酸酯對羥基之化學計量比率等於2:1時形成，且一“假類預聚物”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。此等預聚物可被曝露於水分使異氰酸酯轉化成胺基基團，此等於其後與剩餘之異氰酸酯基團反應形成一尿素連結。

[0048]用於合成TPU之其它單體一般係一二官能性羥基化合物(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地包含1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、丙三醇，及三羥甲基丙烷。聚合物二醇(即，多元醇)亦可用於製造TPU，且通常係藉由環氧丙烷及/或環氧乙烷鹼催化加成至一含有羥基或胺之起始劑上，或藉由二酸(諸如，己二醇)與二醇(諸如，乙二醇或二丙二醇)之聚酯化而形成。最普遍之多元醇係聚醚多元醇類、聚

碳酸酯二醇類，及聚酯多元醇類。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。

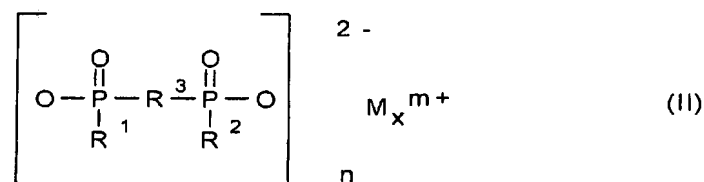
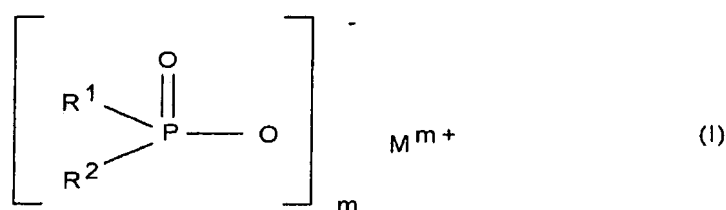
[0049]用於合成TPU之催化劑不受限地包含胺化合物及有機金屬錯合物。胺催化劑之例子包含三級胺催化劑，不受限地諸如，三仲乙基二胺(亦稱為1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷)、二甲基環己胺(DMCHA)，及二甲基乙醇胺(DMEA)。以汞、鉛、錫(二月桂酸二丁基錫)、鉍(辛酸鉍)，及鋅為主之有機金屬化合物亦可作為聚胺甲酸酯催化劑。諸如新癸酸苯基汞之羧酸汞係特別有效之催化劑。羧酸鉍及羧酸鋅亦已被作為合成TPU之催化劑。烷基錫之羧酸鹽、氧化物及硫醇鹽氧化物被使用，其不受限地包含二月桂酸二丁基錫、硫醇二辛基錫，及氧化二丁基錫。

[0050]TPU可連續或不連續地製造。可熱塑性加工之聚胺甲酸酯彈性體可藉由一步驟一步驟地(預聚物給料方法)或藉由於一階段(單發給料方法)使所有組份同時反應而構成。最佳之已知製造方法係帶材方法及擠壓方法。

[0051]本發明各種實施例之組份可為此項技藝所知之任何TPU，不受限地包含如上所述者。例如，實施例所包含之TPU可包含芳香族二異氰酸酯類，不受限地諸如，二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及甲苯二異氰酸酯(TDI)，或脂族二異氰酸酯類，不受限地諸如，六伸甲基二異氰酸酯(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類，及二醇類，其不受限地包含1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、丙三醇，及

經甲基丙烷，或藉由使環氧丙烷及/或環氧乙烷鹼催化加成至一含羥基或胺之起始劑或二酸(諸如，乙二酸)與二醇(諸如，乙二醇或二丙二醇)之聚酯化而形成之多元醇類。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包含可購得之TPU，其不受限地包含 Elastollan(BASF & Elastogran)、Pearlthane(Merquinsa)、Desmopan(Bayer)、Estane(Lubrizol)、Pellethane(Lubrizol)、New power industrial limited(New power®)、Irogran(Huntsman)、Exelast ECShin-Etsu Polymer Europe B.V.)、Laripur(COIM SpA)、Avalon(Huntsman)及 Isothane(Greco)。

[0052]於某些實施例，用於包含TPE-E及TPU之熱塑性彈性體之一防火混合物可包含具化學式(I)或(II)之一亞膦酸之鹽(亦稱為亞膦酸鹽)



其中R¹及R²係相同或不同，且係H或C₁-C₆-烷基(線性或分支)、芳基，或此等之組合；M係Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、Zn、—

經質子化之氮鹼，或此等之組合；鈣離子、鎂離子、鋁離子、鋅離子，或此等之組合； m 可為從1至4； n 可為從1至4； x 可為從1至4。於某些實施例， m 對於化學式(I)可為2或3； n 可為1或3，且 x 對於化學式(II)可為1或2。

[0053]可組合用於防火劑及安定劑之亞膦酸鹽的物理型式可依使用之聚膦酸酯的型式及所欲性質而改變。於某些實施例，亞膦酸鹽可被研磨產生細微顆粒型式而於聚膦酸酯中達成較佳分散。各種亞膦酸鹽之混合物亦可被使用。

[0054]亞膦酸之鹽可藉由任何已知方法製備。亞膦酸可於水性溶液中與金屬碳酸鹽、金屬氫氧化物，或金屬氧化物反應。亞膦酸之鹽可與其它組份藉由於混練中混合及其後熔融，於此等組份之熔融物均質化，直接添加至混練，及任何其它已知方法而添加。混練可以一混練總成進行，諸如，一雙螺桿擠壓機。

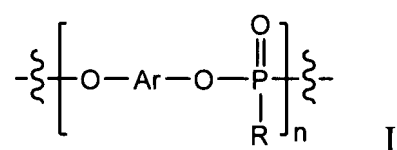
[0055]適於構成亞膦酸鹽的亞膦酸可包含，例如，二甲基亞膦酸、乙基甲基亞膦酸、二乙基亞膦酸、甲基正丙基亞膦酸、甲烷二(甲基亞膦酸)、苯-1,4-(二甲基亞膦酸)、甲基苯基亞膦酸、二苯基亞膦酸。

[0056]亞膦酸之鹽類(亞膦酸鹽)可以任何濃度包含。例如，於實施例，

[0057]本發明之實施例不受膦酸酯組份之型式所限制，且此處所述之組成物可包含聚膦酸酯、無規共聚膦酸酯、寡聚膦酸酯、共聚(膦酸酯-酯)，或共聚(膦酸酯碳酸酯)，

且於某些實施例，膦酸酯組份可具有於美國專利第6,861,499、7,816,486、7,645,850，及7,838,604號案與美國公開第2009/0032770號案中所述及主張之結構，此等案之每一者在此被完整併入以供參考。

[0058]此等膦酸酯組份可包包含自二芳基烷基膦酸酯類或二芳基芳基膦酸酯類衍生之重複單元。例如，於某些實施例，此等膦酸酯組份包含以化學式I例示之結構單元：



其中，Ar係一芳香族基團，且-O-Ar-O-可自具有一或多個選擇性經取代之芳基環的一二羥基化合物(不受限地諸如，間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚、酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，或此等之組合)衍生，R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基，且n係從1至約20，1至約10，或2至約5之整數，或此等範圍間之任何整數。

[0059]於某些實施例，膦酸酯組份可為含有化學式之結構單元的長鏈之一聚膦酸酯。於某些實施例，聚膦酸酯可具有藉由 η_{rel} 或GPC判定之約10,000克/莫耳至約100,000克/莫耳之重量平均分子量(Mw)，且於其它實施例，聚膦酸酯可具有藉由 η_{rel} 或GPC判定之從約12,000至約80,000克/莫耳之Mw。於此等實施例之數平均分子量(Mn)可為從約5,000克/莫耳至約50,000克/莫耳，或從約8,000克/莫耳至約

15,000克/莫耳，且於某些實施例， M_n 可為大於約9,000克/莫耳。此等聚膦酸酯之窄分子量分佈(即， M_w/M_n)於某些實施例可為從約2至約7，且於其它實施例係從約2至約5。於其它實施例，聚膦酸酯可具有從約1.10至約1.40之相對黏度。

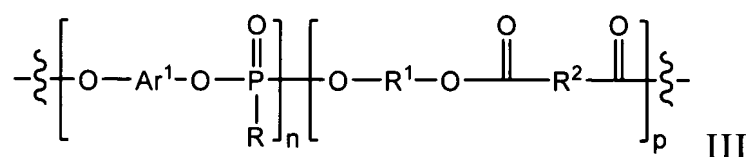
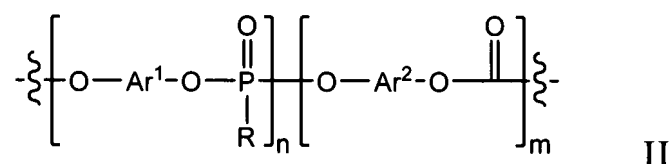
[0060]於某些實施例，膦酸酯組份可為一無規共聚(膦酸酯碳酸酯)。此等無規共聚(膦酸酯碳酸酯)可包含自至少20莫耳%之高純度二芳基烷基膦酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基膦酸酯、一或多種二芳基碳酸酯，及一或多種芳香族二氫氧化物衍生之重複單元，其中，高純度二芳基烷基膦酸酯之莫耳百分率係以轉酯化組份之總量為基準，即，全部二芳基烷基膦酸酯及全部二芳基碳酸酯為基準。如術語“無規”所指示，各種實施例之共聚(膦酸酯碳酸酯)之單體係無規地併入聚合物鏈內。因此，聚合物鏈可包含藉由一芳香族二氫氧化物連接之交替的膦酸酯及碳酸酯單體，及/或其中數個膦酸酯或數個碳酸酯單體形成寡聚膦酸酯或聚膦酸酯或寡聚碳酸酯或聚碳酸酯鏈段之各種鏈段。另外，各種寡聚或聚合膦酸酯寡聚或聚合碳酸酯鏈段之長度可於個別共聚(膦酸酯碳酸酯)內改變。

[0061]共聚(膦酸酯碳酸酯)之膦酸酯及碳酸酯的含量可於實施例間改變，且實施例不受膦酸酯及/或碳酸酯之含量或膦酸酯及/或碳酸酯之含量的範圍所限制。例如，於某些實施例，共聚(膦酸酯碳酸酯)可具有全部共聚(膦酸酯碳酸酯)之從約1重量%至約20重量%之一磷含量，其係指示膦

酸酯含量，且於其它實施例，本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)之磷含量可為全部聚合物之從約2重量%至約10重量。

[0062]各種實施例之共聚(磷酸酯碳酸酯)展現高分子量及窄分子量分佈(即，低多分散性)。例如，於某些實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有藉由 η_{rel} 或GPC判定係約10,000克/莫耳至約100,000克/莫耳之重量平均分子量(Mw)，且於其它實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有藉由 η_{rel} 或GPC判定係從約12,000至約80,000克/莫耳之Mw。此等實施例中之數平均分子量(Mn)可為從約5,000克/莫耳至約50,000克/莫耳，或從約8,000克/莫耳至約15,000克/莫耳，且於某些實施例，Mn可為大於約9,000克/莫耳。此等共聚(磷酸酯碳酸酯)之窄分子量分佈(即，Mw/Mn)於某些實施例可為從約2至約7，且於其它實施例可為從約2至約5。於其它實施例，無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有從約1.10至約1.40之相對黏度。

[0063]於其它實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)、共寡聚(磷酸酯碳酸酯)，或共寡聚(磷酸酯-酯)可具有不受限地諸如個別為化學式II及III之結構的結構：

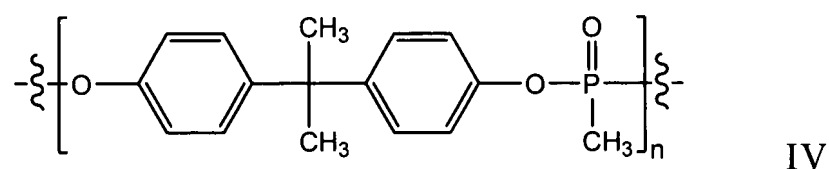


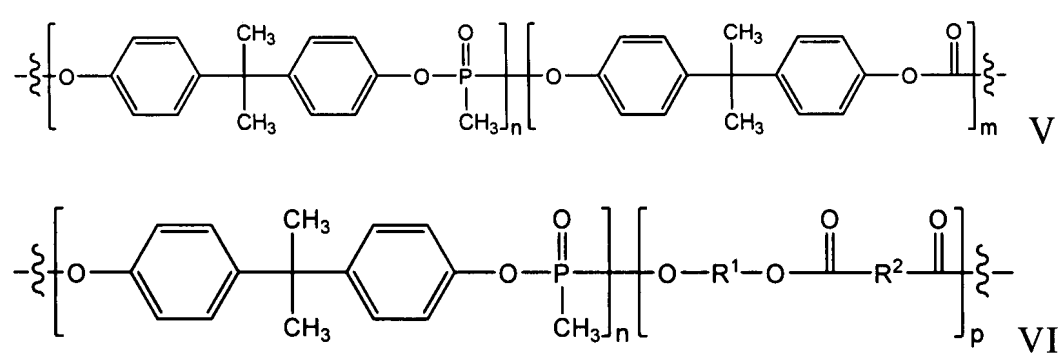
及此等之組合，其中，Ar、Ar¹，及Ar²每一者獨立地係一

芳香族基團，且-O-Ar-O-可自具有一或多個選擇性經取代之芳基環的一二羥基化合物(不受限地諸，間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚、酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，或此等之組合)衍生，R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基，R¹及R²係脂族或芳香族烴，且每一m、n，及p可為相同或不同，且可獨立地為從1至約20，1至約10，或2至約5之整數，或此等範圍間之任何整數。於某些實施例，每一m、n及p係約相等，且一般係大於5或少於15。

[0064]如術語“無規”所指示，各種不同實施例之“無規共寡聚(膦酸酯碳酸酯)”或“無規共寡聚(膦酸酯-酯)之單體係無規地併入聚合物鏈內，使得寡聚物膦酸酯鏈可包含交替式之膦酸酯及碳酸酯或酯類單體，或其中數個膦酸酯或碳酸酯或酯單體係藉由一芳香族二氫氧化物連接之短鏈鏈段。此等鏈段之長度可於個別無規共寡聚(膦酸酯碳酸酯)或共寡聚(膦酸酯-酯)內改變。

[0065]於特別實施例，Ar、Ar¹，及Ar²可自雙酚A衍生，且R可為一甲基基團，其提供具有反應性端基團之聚膦酸酯、寡聚物膦酸酯、無規及缺段共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，及共寡聚(膦酸酯-酯)。此等化合物可具有不受限地諸如化學式IV、V，及VI之結構的結構：





及此等之組合，其中， m 、 n 、 p ，及 R^1 與 R^2 之每一者係如上述所定義。此等共寡聚(磷酸酯-酯)或共寡聚(磷酸酯碳酸酯)可為嵌段共寡聚(磷酸酯-酯)、嵌段共寡聚(磷酸酯碳酸酯)，其中，每一 m 、 n ，及 p 係大於約1，且共聚物含有不同之重複磷酸酯及碳酸酯嵌段或磷酸酯及酯嵌段。於其它實施例，寡聚物共寡聚(磷酸酯-酯)或共寡聚(磷酸酯碳酸酯)可為無規共聚物，其中，每一 m 、 n ，及 p 可改變，且可為從 n 係從1至約30，從1至約20，1至約10，或2至約5之整數， m 、 n ，及 p 之總和係從1至約20，1至約10，或2至約5之整數，或此等範圍間之任何整數。

[0066]於某些實施例，雙酚A可為用於製備磷酸酯組份之唯一(即，100%)雙酚，且於其它實施例，雙酚A可構成約5%至約90%，約10%至約80%，約20%至約70%，約30%至約60%，約40%至約50%，或此等範圍之任何者之間的值，且剩餘係另外雙酚，諸如，上述雙酚之任一者或多者。

[0067]磷酸酯組份之磷含量可藉由用於寡聚物磷酸酯、聚磷酸酯，或共聚磷酸酯中之雙酚的分子量(MW)控制。較低分子量之雙酚可產生具有較高磷含量之一寡聚物磷酸酯、聚磷酸酯，或共聚磷酸酯。雙酚類，諸如，間苯二酚、氫

醌，或此等之組合，或相似低分子量之雙酚，可用於製造具高磷含量之寡聚物膦酸酯或聚膦酸酯。膦酸酯寡聚物、膦酸酯，或共聚膦酸酯之以重量百分率表示之磷含量範圍可為從約2%至約18%，約4%至約16%，約6%至約14%，約8%至約12%，或此等範圍之任何者之間的數值。於某些實施例，自雙酚A或氫醌製備之膦酸酯寡聚物、聚膦酸酯，或共聚膦酸酯可個別具有10.8%及18%之磷含量。與膦酸酯寡聚物及聚膦酸酯相比，膦酸酯共聚物可具有較小量之磷含量。於某些實施例，含有膦酸酯及碳酸酯組份之以雙酚A為主之共聚膦酸酯，其中，膦酸酯組份係自與膦酸酯及碳酸酯起始組份之總量相比為20%之濃度的甲基二苯基膦酸酯衍生，可具有約2.30%之磷，約2.35%之磷，約2.38%之磷，約2.40%之磷，或此等數值之任何者之間的範圍(包含端點)。

[0068]特別有關於共寡聚(膦酸酯-酯)、共寡聚(膦酸酯碳酸酯)、嵌段共寡聚(膦酸酯-酯)，及嵌段共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，雖不欲受理論限制，含有無論是以碳酸酯嵌段或任意配置之碳酸酯單體的碳酸酯組份之寡聚物可提供優於僅自膦酸酯衍生之寡聚物的改良韌性。此等共寡聚物亦可提供優於膦酸酯寡聚物之較高玻璃轉化溫度， T_g ，及較佳熱安定性。

[0069]某些實施例之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)可自至少20莫耳%之二芳基烷基膦酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基膦酸酯、一或多種二芳基碳酸酯，及一或多種芳香族二

氫氧化物合成，其中，高純度二芳基烷基膦酸酯之莫耳百分率係以轉酯化組份之總量為基準，即，全部之二芳基烷基膦酸酯及全部之二芳基碳酸酯。同樣地，某些實施例之共寡聚(膦酸酯-酯)可自至少20莫耳%之二芳基烷基膦酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基膦酸酯、一或多種二芳基酯，及一或多種芳香族二氫氧化物合成，其中，二芳基烷基膦酸酯之莫耳百分率係以轉酯化組份之總量為基準。

[0070]寡聚物膦酸酯、無規或嵌段共聚物(膦酸酯碳酸酯)及共寡聚(膦酸酯-酯)之膦酸酯及碳酸酯含量可於實施例間改變，且實施例係不受膦酸酯及/或碳酸酯含量或膦酸酯及/或碳酸酯含量之範圍所限制。例如，於某些實施例，共寡聚(膦酸酯碳酸酯)或共寡聚(膦酸酯-酯)可具有總寡聚物之從約1重量%至約12重量%之磷含量，且於其它實施例，磷含量可為總寡聚物之從約2重量%至約10重量%。

[0071]於某些實施例，寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯-酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)之分子量(藉由以聚苯乙烯校正為基準之凝膠滲透層析術判定之重量平均分子量)範圍可為從約500克/莫耳至約18,000克/莫耳，或此範圍內之任何數值。於其它實施例，分子量範圍可為從約1500克/莫耳至約15,000克/莫耳，約3000克/莫耳至約10,000克/莫耳，或此等範圍內之任何數值。於其它實施例，分子量範圍可為從約700克/莫耳至約9000克/莫耳，約1000克/莫耳至約8000克/莫耳，約3000克/莫耳至約4000克/莫耳，或此等範圍內之任何數值。

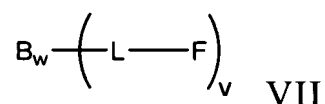
[0072]各種實施例之超分支寡聚物具有一高度分支之結構及一高度之官能性(即，化學反應性)。此等超分支寡聚物之分支結構產生高濃度之端基，於接近每一分支端部者，其可包含一反應生官能基團，諸如，羥基端基、環氧端基、乙烯基端基、乙烯基酯端基、異丙烯基端基、異氰酸酯端基等。於某些實施例，與線性寡聚物磷酸酯相比時，超分支寡聚物可具有獨特化學及物理性質組合。例如，高分支度可避免結晶化且會使鏈糾纏不可能，使得超分支寡聚物能展現於有機溶劑中之可溶性與低溶液黏度及低熔融黏度，特別是於剪切時。

[0073]於某些實施例，超分支寡聚物可含有未被較佳(即，絕對規則)配置之分支。例如，於單一超分支寡聚物上之各種分支可具有不同長度、官能性團組成等，及此等之組合。因此，於某些實施例，本發明之超分支寡聚物可具有寬的分子量分佈。於其它實施例，本發明之超分支寡聚物可被較佳分支，包含接近相同之分支，且具有單分散之分子量分佈。

[0074]本發明之超分支寡聚物的分支度可定義為每一分子之數平均分支基團分率，即，端基加上分支單體單元對端基、分支單體單元，及線性單體單元之總數量的比率。對於線性寡聚物，以每一分子之數平均分支基團分率定義之分支度係0，且對於理想之樹枝狀聚合物，分支度係1。超分子寡聚物可具有於線性寡聚物與理想樹枝狀聚合物者之間的中間之分支度。例如，超分支寡聚物之分支度可為

從約0.05至約1，約0.25至約0.75，或約0.3至約0.6，且於某些實施例，超分支寡聚物可具有約0.5之數平均分支基團分率。

[0075]本發明之超分支寡聚物一般可以下列結構化學式VII表示：



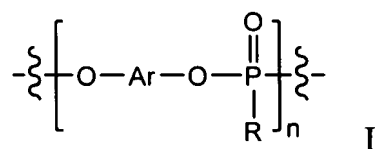
其中，B係超分支寡聚物，且w係分支數，v係不是0之整數，L係一連接基團，且F係一反應基團。

[0076]連接基團(L)可為能與用於上述寡聚磷酸酯、共寡聚(磷酸酯-酯)，或共寡聚(磷酸酯碳酸酯)之單體的化學性相容之任何部份。例如，於某些實施例，L可為自包含單芳基基團、二芳基基團、三芳基基團、四芳基基團等之一芳基或雜芳基基團衍生之任何單元。於其它實施例，L可為使一官能基團(F)與超分支寡聚物直接連接之一共價鍵，且於其它實施例，L可為一C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯，或C₂-C₁₀炔，其可為分支或未分支。

[0077]連接基團(L)能使一或多個官能基團(F)與超分支寡聚物之每分支終端附接。於某些實施例，每一分支終端可具有一經附接之連接基團，且於其它實施例，超分支寡聚物(B)之一或多個分支終端可能不具有一經附接之連接基團。不具有經附接之連接基團的此等分支終端可於與超分支寡聚物之單體單元結合之一羥基基團或酚基團終結。對於含有一連接基團(L)之分支終端，每一連接基團可具有

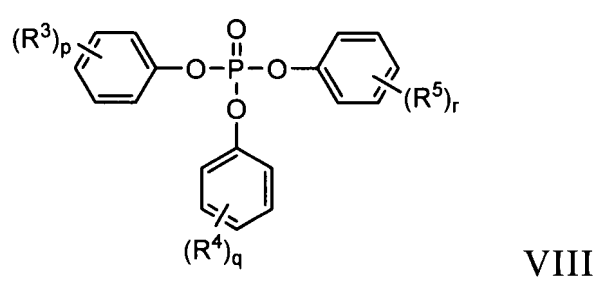
從0至5個或更多個結合之官能基團。因此，於某些實施例，反應性超分支寡聚物之一或多個連接基團可能無經附接之官能性基團，使得與連接基團結合之分支終端係實質上不具反應性。於其它實施例，反應性超分支寡聚物之一或多個連接基團可具有一或多個經附接之官能性基團，提供一分支終端，其可能與其它單體、寡聚物，或聚合物反應，且於其它實施例，反應性超分支寡聚物之一或多個連接基團可具有多數個經附接之官能性基團。例如，與一三芳基基團結合之二個芳基基團可包含一官能性基團(F)，且第三芳基基團使連接基團與超分支聚合物或寡聚物附接。官能性基團(F)可於實施例間改變，且可為能與其它化學部份反應之任何化學部份。官能性基團(F)之非限制性例子包含羥基、羧酸、胺、氰酸酯、異氰酸酯、環氧、縮水甘油醚、乙烯基等，及此等之組合。本發明之反應性超分支寡聚物係與各種諸如環氧化物、酐、經活化之鹵化物、羧酸、羧酸酯、異氰酸酯、醛、乙烯基、乙炔及矽烷之官能性基團具反應性。此等基團可存在於用於製備聚合物組成物之其它單體、寡聚物，或聚合物。

[0078]具如上呈現之一般結構的超分支寡聚物部份(B)可為任何含有含有膦酸酯之超分支寡聚物。例如，於某些實施例，此等超分支寡聚物可包含自二芳基烷基或二芳基芳基之膦酸酯衍生之重複單元，且於某些實施例，此等超分支寡聚物可具有一含有具化學式I之單元的結構：



其中，Ar係一芳香族基團，且-O-Ar-O-可自具有一或多個選擇性經取代之芳基環的一化合物衍生，不受限地諸如，間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚，酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，或此等之組合，R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基，且n係從1至約20，1至約10，或2至約5之整數，或此等範圍間之任何整數。

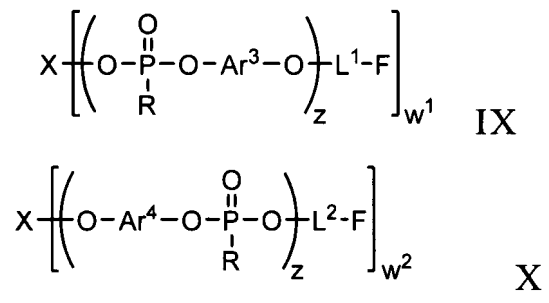
[0079] 此等實施例之超分支寡聚物(B)可進一步包含自分支劑或多官能性芳基、多官能性二芳基基團、多官能性三芳基基團、多官能性四芳基等衍生之單元。於某些實施例，自分支劑衍生之單元可自，例如，多官能性酸類、多官能性二醇類，或酸/二醇之混雜物衍生。於其它實施例，超分支寡聚物膦酸酯可具有自三或四羥基芳香族化合物或三芳基或四芳基膦酸酯、三芳基或四芳基碳酸酯或三芳基或四芳基酯或此等之組合衍生之單元，不受限地諸如，對稱苯三甲酸、苯均四酸、苯偏三酸酐、均苯四甲酸酐、三羥甲基丙烷、二甲基羥基對苯二甲酸、季戊四醇等，及此等之組合。此等分支劑於超分支寡聚物膦酸酯內提供分支點。於特別實施例，分支劑可為三芳基膦酸酯，諸如，具有化學式VIII者：



其中，每一R³、R⁴，及R⁵可獨立地係氫、C₁-C₄烷基，且p、q，及r之每一者獨立地係從1至5之整數。

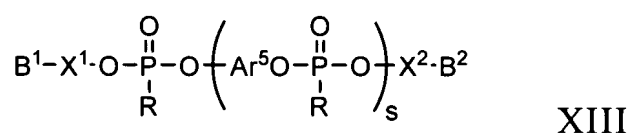
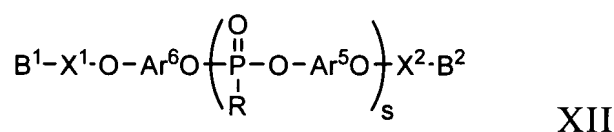
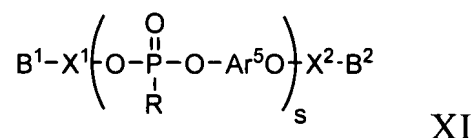
[0080]分支數量(w)可與自一分支劑衍生之單元的數量成正比，且可為從約2至約20之任何整數。於某些實施例，n可為大於3，大於5，或大於10之整數，或於此等範圍內之任何數值，且於其它實施例，n可為從約5至約20，約5至約15，約5至約10，或此等範圍間之任何數值。

[0081]某些實施例之反應性超分支磷酸酯可具有其中B係具化學式IX或化學式X之一結構：



其中，每一Ar³及Ar⁴獨立地係一芳香族基團，且-O-Ar³-O-及-O-Ar⁴-O-可自具有一或多個選擇性經取代之芳基環之一二羥基化合物衍生，不受限地諸如，間苯二酚類、氫醌，及雙酚類，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚，酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，或此等之組合，每一L¹及L²獨立地係一共價鍵或一芳基或雜芳基基團，包含單芳基基團、二芳基基

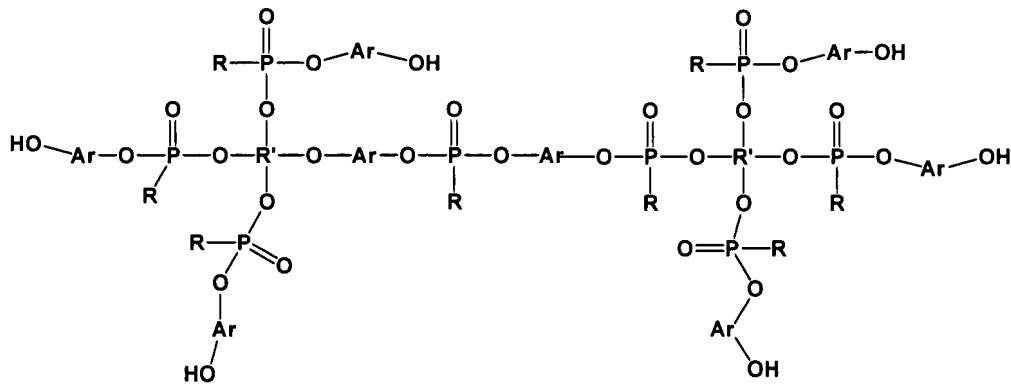
團、三芳基基團、四芳基基團等，R可為一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基，z係從1至約30，1至約20，1至約10，或2至約5之整數，此等範圍間之任何整數，且每一w¹及w²獨立地係1至5。X可自上述之任何分支劑衍生。於某些實施例，於個別B中之X可為相同分子，使得具有一具化學式VII及化學式VII之結構的分支可自相同分支劑(X)分子延伸。於特別實施例，X可為一具上述之化學式VIII的三芳基磷酸酯。於其它實施例，二或更多個X可如化學式XI、化學式XII，或化學式XIII例示般連接：



其中，每一B¹及B²獨立地係如上所述之超分支聚合物，每一X¹及X²獨立地係如上所述之分支劑，每一Ar⁵及Ar⁶獨立地係一芳香族基團，且-O-Ar⁵-O-及-O-Ar⁶-O-可自具有一或多個選擇性經取代之芳基環之一二羥基化合物衍生，不受限地諸如，間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚雙，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚，酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，或此等之組合，每一R係如上所定義，且s係從1至約30，1至約20，1至約10，或2至約5之整數，或此等之間的任何整數。

於各種實施例，一個別反應性超分支寡聚物可具有其中寡聚物之部份可為化學式I，及VIII至XIII之任何者的一結構。因此，實施例包含具有如上提供之化學式的任何組合之反應性超分支寡聚物。於其它實施例，一反應性超分支寡聚物可實質上由一或二種具有如上呈現之化學式的結構所組成。例如，一超分支寡聚物可由自藉由一具有化學式IX之分支的化學式XI之結構連接之分支劑(X)衍生之二單元所組成，或一超分支寡聚物可由藉由具結構化學式IX之分支的化學式XI及XIII之結構連接之三或四分支劑所組成。當然，如上所探討，化學式之任何組合係可能且能存在於單一反應性超分支寡聚物。

[0082]本發明之一反應性超分支寡聚物之一例示代表係如下提供：



其中，Ar係一芳基或雜芳基基團，R係一C₁-C₄烷基基團或一芳基基團，且R'係自一分支劑衍生之一烷基或芳香族基團。

[0083]於某些實施例，超分支寡聚磷酸酯、無規或嵌段共寡聚(磷酸酯-酯)，及共寡聚(磷酸酯碳酸酯)之分子量(藉由以聚苯乙烯校正為基準之凝膠滲透層析術判定之重量平

均分子量)範圍可為從約500克/莫耳至約18,000克/莫耳，或此範圍內之任何數值。於其它實施例，分子量範圍可為從約1500克/莫耳至約15,000克/莫耳，約3000克/莫耳至約10,000克/莫耳，或此等範圍內之任何數值。於其它實施例，分子量範圍可為從約700克/莫耳至約9000克/莫耳，約1000克/莫耳至約8000克/莫耳，約3000克/莫耳至約4000克/莫耳，或此等範圍內之任何數值。

[0084]超分支寡聚物磷酸酯、無規或嵌段共寡聚(磷酸酯碳酸酯)，及共寡聚(磷酸酯-酯)之磷酸酯及碳酸酯的含量可於實施例間改變，且實施例不受磷酸酯及/或碳酸酯之含量或磷酸酯及/或碳酸酯之含量的範圍所限制。例如，於某些實施例，共寡聚(磷酸酯碳酸酯)或共寡聚(磷酸酯-酯)可具有總寡聚物之從約2重量%至約重量12%，2重量%至約10重量%，或少於10重量%之磷含量。

[0085]以已知滴定方法判定時，以分支終端總數量為基準，各種實施例之反應性超分支寡聚物可具有大於約40%或大於約50%之反應性端基團。於某些實施例，以滴定方法判定時，以分支終端總數量為基準，反應性超分支寡聚物可具有大於約75%或大於90%之反應性端基團。於其它實施例，以分支終端之總數量為基準，反應性超分支寡聚物可具有從約40%至約98%之反應性端基團，約50%至約95%之反應性端基團，或從約60%至約90%之端基團。如上所探討，個別之分支終端可具有多於一個反應性端基團。因此，於某些實施例，反應性超分支寡聚物可具有大於100%之反

應性端基團。如上所探討，術語“反應性端基團”係用以描述於分支終端處之能與另外化學部份反應之任何化學部份。大量之反應性官能基團係此項技藝中已知，且係由本發明所包含。於特別實施例，反應性端基團可為羥基、環氧、乙烯基，或異氰酸酯基團。

[0086]各種實施例之包含線性及超分支寡聚膦酸酯之寡聚物膦酸酯可展現高分子量及/或窄分子量分佈(即，低多分散性)。例如，於某些實施例，藉由 η_{rel} 或 GPC 判定，寡聚物膦酸酯可具有約 1,000 克/莫耳至約 18,000 克/莫耳之重量平均分子量(Mw)，且於其它實施例，藉由 η_{rel} 或 GPC 判定，寡聚物膦酸酯可具有從約 1,000 至約 15,000 克/莫耳之 Mw。數平均分子量(Mn)於此等實施例可為從約 1,000 克/莫耳至約 10,000 克/莫耳，或從約 1,000 克/莫耳至約 5,000 克/莫耳，且於某些實施例，Mn 可為大於約 1,200 克/莫耳。此等寡聚物膦酸酯之窄分子量分佈(即，Mw/Mn)於某些實施例可為從約 1 至約 7，且於其它實施例係從約 1 至約 5。於其它實施例，寡聚(膦酸酯碳酸酯)可具有從約 1.01 至約 1.20 之相對黏度(η_{rel})。雖不欲受理論限制，但本發明之寡聚物膦酸酯的相對較高分子量及窄分子量分佈可賦予一較優之性質組合。例如，實施例之寡聚物膦酸酯係格外具防火性且展現較優水解安定性，且對與此等寡聚物膦酸酯組合之一聚合物賦予此等特性，產生諸如於上所述者之聚合物組成物。此外，實施例之寡聚物膦酸酯一般展現優異之加工特性組合，包含，例如，良好熱性質及機械性質。

[0087]上述磷酸酯組份之每一者可藉由任何方法製造。於某些實施例，磷酸酯組份可使用聚縮合或轉酯化方法製造，且於某些實施例，用於此等方法之轉酯化催化劑可為一非中性轉酯化催化劑，諸如，四苯基酚磷、金屬酚鹽、酚鈉、雙酚A之鈉或其它金屬鹽、酚鉍，含非鹵素之轉酯化催化劑等，或此等之組合。

[0088]防火劑混合物可包含金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物。金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物可包含氫氧化鋁、氫氧化鉍、氫氧化鈷、氫氧化銅、氫氧化鋇、氫氧化金、氫氧化鐵、氫氧化鎂、氫氧化汞、氫氧化鎳、氫氧化錫、氫氧化鈾、氫氧化鋅、氫氧化鋇、氫氧化鎳、氫氧化鉛、氫氧化鉍、鹼土金屬氫氧化物、氫氧化鎳鐵、金屬氧化物氫氧化物，或此等之組合。

[0089]防火組成物可包含添加劑，諸如， 填料、潤滑劑、界面活性劑、有機黏結劑、聚合物黏結劑、交聯劑、偶合劑、諸如氟聚合物之防滴落劑、熱及光安定劑、抗靜電劑、抗氧化劑、成核劑、碳二醯亞胺、著色劑、墨水、染料，或此等之組合。另外之添加劑可包含UV吸收劑及光安定劑、2-(2,'-羥基苯基)-苯并三唑、2-羥基二苯甲酮、選擇性經取代之苯甲酸酯、丙烯酸酯、鎳化合物、位阻胺、草酸二醯胺、金屬鈍化劑、亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、破壞過氧化物之化合物、鹼性共安定劑、成核劑、強化劑、塑化劑、乳化劑、色料、增亮劑、抗靜電劑、發泡劑，或此等之組合。

[0090]於某些實施例，組成物可包含含氮之添加劑，諸如，三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合，諸如，三聚氰胺三聚氰酸酯。於某些實施例，含氮之添加劑可用於含TPU之組成物。以總彈性體組成物為基準，含氮之添加劑的量可為從約0.1重量%至約30重量%之三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽或此等之組合，約0.1重量%至約重量15%，約0.1重量%至約10重量%，約0.1重量%至約5重量%。

[0091]於某些實施例，本發明之組成物可包含用以產生所欲效果所知之量的一或多種另外添加劑，諸如，強化材料，諸如，玻璃纖維、玻璃珠，或礦物，諸如，白堊，及抗滴落劑，諸如，聚四氟乙烯或相似氟聚合物(例如，TEFLON®產物)。

[0092]添加至TPE-E組成物之亞膦酸鹽的量可於廣泛限制內改變。例如，以總彈性體組成物為基準，TPE-E組成物可包含從約1重量%至約30重量%，以總彈性體組成物為基準係約5重量%至約25重量%，約10重量%至約25重量%，約15重量%至約20重量%，約5重量%至約15重量%，或此等範圍之任何者間的數值。理想量係依彈性體之性質及其它組份之型式，及使用之實際亞膦酸的特性而定。

[0093]包含於TPE-E組成物中之膦酸酯寡聚物、聚膦酸酯或共聚膦酸酯的量可於廣泛限制內改變。例如，以總彈性體組成物為基準，實施例之組成物可包含從約1重量%至約30重量%之膦酸酯寡聚物、聚膦酸酯，或共聚膦酸酯，

約1重量%至約20重量%，約2重量%至約15重量%，約2重量%至約10%，約1%至約5%，或此等範圍之任何者間之數值。此量係依彈性體之性質、使用之亞磷酸鹽之型式、使用之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物之型式而定。

[0094]於其中金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物包含於TPE-E組成物中之實施例，添加至TPE-E組成物之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物的量可於廣泛限制內改變。例如，以總彈性體組成物為基準，實施例之組成物可包含從約0.1重量%至約30重量%之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物。約0.1重量%至約15重量%，約0.1重量%至約10重量%，約0.1重量%至約5重量%。此量係依彈性體之性質及使用之亞磷酸的型式、使用之磷酸酯寡聚物、聚磷酸酯或共聚磷酸酯之型式，及使用之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物之型式而定。

[0095]於某些實施例，TPE-E組成物可包含從約1重量%至約30重量%之亞磷酸鹽，從約1重量%至約30重量%之磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，從約0.1重量%至約30重量%之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，且具有約20重量%至約98重量%之一熱塑性聚酯。於其它實施例，TPE-E組成物可包含從約5重量%至約25重量%之亞磷酸鹽，從約1重量%至約20重量%之磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，從約0.1重量%至約15重量%之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，且具有約40重量%至約94重量%之一熱塑性聚酯。

[0096]於某些實施例，TPE-E組成物可包含從約10重量

%至約25重量%之亞膦酸鹽，從約1重量%至約10重量%之膦酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，從約0.1重量%至約10重量%之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，從約55重量%至約89重量%之聚酯，及傳統之輔助劑及添加劑，此等組份之全部係添加至產生100重量%之一總組成物。於特別實施例，此等含有TPE-E之組成物可包含從約0.1重量%至約20重量%，約0.5重量%至約15重量%，約1重量%至約10重量%，約0.1重量%至約10重量%，或此等範圍所包含之任何範圍或個別數值之三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合。

[0097]添加至TPU組成物之亞膦酸鹽的量可於廣泛限制內改變。例如，以總彈性體組成物為基準，使用之量可為從約1重量%至約30重量%之亞膦酸鹽，以總彈性體組成物為基準，約2重量%至約25重量%，約5重量%至約20重量%，約5重量%至約15重量%，或此等範圍之任何者間之數值。理想量係依彈性體之性質及其它組份之型式，及使用之實際亞膦酸鹽之特性而定。

[0098]添加至TPU組成物之膦酸酯寡聚物、聚膦酸酯，或共聚膦酸酯之量可於廣泛限制內改變。例如以總彈性體組成物為基準，實施例之組成物可包含從約1重量%至約30重量%之膦酸酯寡聚物、聚膦酸酯或共聚膦酸酯，約1重量%至約20重量%，約1重量%至約15重量%，約1重量%至約10重量%，約1重量%至約5重量%，約2重量%至約10重量%，或此等範圍之任何者間之數值。此量係依彈性體之性

質、使用之亞磷酸鹽之型式，及使用之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物之型式而定。

[0099]於某些實施例，TPU組成物可包含三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合。於此等實施例，添加至TPU組成物之三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合的量可於廣泛限制內改變。例如，以總彈性體組成物為基準，實施例之組成物可包含從約0.1重量%至約30重量%之三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合，約0.1重量%至約15重量%，約0.1重量%至約10重量%，約0.1重量%至約5重量%，約5重量%至約30重量%，約7.5重量%至約20重量%，或此等例示範圍所包含之任何範圍或個別濃度之三聚氰胺。此量係依彈性體之性質及使用之亞磷酸鹽之型式，使用之磷酸酯寡聚物、聚磷酸酯或共聚磷酸酯之型式，及使用之三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合而定。

[0100]於某些實施例，一TPU組成物可包含從約1重量%至約30重量%之亞磷酸鹽，從約1重量%至約30重量%之磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，從約0.1重量%至約30重量%之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，且具有約20重量%至約98重量%之一熱塑性聚酯。於其它實施例，TPU組成物可包含從約5重量%至約25重量%之亞磷酸鹽，從約1重量%至約20重量%之磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，從約0.1重量%至約15重量%之金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物，且具有約40重量%至約94重量%之一熱塑性聚酯。

[0101]於某些實施例，一TPU組成物可包含從約10重量%至約25重量%之亞磷酸鹽，從約1重量%至約10重量%之磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，從約0.1重量%至約10重量%之三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺鹽，或此等之組合，從約55重量%至約89重量%之聚酯，及傳統之輔助劑及添加劑。

[0102]防火組成物可為一顆粒混合物、一熔融混合物，或可為藉由使熔融混合物固化而獲得之一模製產物。經固化之熔融混合物可呈一片材或膜之型式。顆粒混合物可經由一傳統方式使彈性體樹脂與亞磷酸鹽及磷酸酯化合物、一金屬氫氧化物，及一或多種添加劑混合而製備。

[0103]另外實施例係有關於製造上述組成物之方法。有許多用以混合此等組份之可能方式，且每一組份之添加順序可為能與所欲混合方法相容之任何順序。

[0104]於某些實施例，一種使亞磷酸鹽及磷酸酯化合物、一金屬氫氧化物，及選擇性之一或多種另外添加劑併入一熱塑性聚酯內之方法可包含於第一步驟使所有成份於一混合器內以粉末及/或丸粒之型式預混合，然後，於第二步驟，材料可於一混練總成中使聚合物熔融物均質化。諸如填料之另外材料亦可於第一步驟添加及混合。熔融物可以一擠壓物型式排放，冷卻，及丸粒化。於其它實施例，一種使亞磷酸鹽及磷酸酯化合物、一金屬氫氧化物，及選擇性之一或多種添加劑併入一熱塑性聚酯內之方法可包含使亞磷酸鹽及磷酸酯化合物、一金屬氫氧化物，及選擇性之一或

多種添加劑藉由一計量系統以任何所欲順序直接引入一混練總成內。磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，及若想要時之另外填料或組份可於接近擠壓方法結束時添加。

[0105]於另外實施例，一種使亞磷酸鹽及磷酸酯化合物、一金屬氫氧化物，及選擇性之一或多種添加劑併入之方法可為一包含製造配方不同之丸粒，使此等丸粒以一特定比率混合，及從形成之丸粒成型一具有一特定配方的產物之方法，一包含使組份直接供應至一成型機內之方法。於製備欲被用於成型產物之防火組成物期間使彈性體樹脂及其它組份之顆粒混合及熔融捏合可有利地增加其它組份之分散。

[0106]防火組成物可使用諸如擠壓成型、射出成型，或壓縮成型之一傳統方式熔融捏合成型為一產物。

[0107]於某些實施例，此處所述之彈性體組成物可為可撓性。於此等實施例，TPE-E之撓曲模量可為少於約1000 MPa，約25 MPa至約700 MPa，約30 MPa至約500 MPa，約50 MPa至約400 MPa，約100 MPa至約300 MPa，或此等範圍之任何者間之數值。所欲之模量範圍會依最終組件之性能規格而定。

[0108]於某些實施例，使用亞磷酸鹽、磷酸酯化合物、一金屬氫氧化物，及選擇性之一或多種添加劑之防火混合物可用以提供各種熱塑性彈性體防火性質。

[0109]此處所述之防火組成物可用於各種目的，例如，包含作為電氣或電子裝置或零件、機械裝置或零件、汽車

裝置或零件之組件或次總成，包裝材料，及電氣、機械及汽車總成或零件之外殼。於某些實施例，防火組成物可用於覆蓋一電線或電纜，例如，一導線，諸如，一銅線或一鉑線，覆蓋一輸電線或一輸波線，諸如，一光纖纜線等。於其它實施例，樹脂組成物可對一電線具有適合黏著性。覆蓋電線或纜線之方法不受限制，且可包含一傳統覆蓋方法，諸如，一擠壓成型或壓製加工。於某些實施例，電線或纜線可藉於使電線維持於片狀或膜狀樹脂組成物時由使電線壓製加工之方法製造。

[0110]此處所述之防火彈性體組成物亦可用於製造廣泛之各種電子組件，其可被用於製造包含電腦、印表機、數據機、膝上型電腦、行動電話、電子遊戲機、DVD播放器、立體音響，及相似項目之消費性電子產品。

範例

[0111]雖然本發明已參考其某些較佳實施例作相當詳細說明，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此說明書中所含之說明及較佳型式。本發明之各種方面將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目的，且不被以任何方式作為限制本發明而闡釋。

材料：

TPE-E-熱塑性聚酯彈性體：來自DSM之Arnitel EM 400

Estane ETE 50DT3-來自Lubrizol之TPU

Estane 58271-來自Lubrizol之TPU from

PEARLTHANE 16N80-來自Merquinsa之TPU

E385M-來自Sunko Ink之TPU

H785M-來自Sunko Ink之TPU

Nofia[®] HM1100(約10.7重量%之P)，CO4000(約4.9重量%之P)，CO6000(約6.4重量%之P)，OL5000(約10.5重量%之P)-來自FRX Polymers[®]之磷酸酯寡聚物及聚合物

MC-來自JLS Chemicals之三聚氰胺三聚氰酸酯

MPP-來自JLS Chemicals之三聚氰胺聚磷酸酯(約13.8重量%之P)

ATH-來自Nabaltec之三氫氧化鋁

Exolit OP1240-來自Clariant之二乙基亞膦酸鋁(約23.8重量%之P)

Irafos 126-BASF

Irganox 1010-BASF

來自DuPont之聚四氟乙烯(PTFE)細微粉末6C

Stabaxol P-來自Rhein Chemie之碳二醯亞胺(Stabaxol)

方法：

[0112] 一27毫升之雙螺桿擠壓機(TSE)被用於混練熱塑性聚酯彈性體(TPE-E)及熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)之各種組成物。所有TPE-E組成物皆含有0.1%之Irganox 1010及0.5%之聚四氟乙烯。TPU組成物含有0.2%之Irganox 1010及0.1%之Irgafos 126。

[0113] 當混練TPE-E時，擠壓機之溫度分佈開始於在供料段之180°C，且逐漸增至於最後區域之220°C。當混練TPU

時，溫度分佈係依據TPU製造商推薦之條件對每一等級作不同設定。混練係以20-25磅/小時且以約100 rpm之螺桿速度進行。所有成份於置入供料斗前被預先乾燥及混合。

[0114]適當乾燥後，TPE-E成型組成物於一射出成型機內以從200°C至210°C之溫度設定加工，製造每一測試樣本。TPU成型組成物係於一射出成型機內以依據製造商對於此等級之推薦的溫度設定加工。

肖式(Shore)硬度：肖氏硬度係對A或D等級依據ASTM D2240使用一手持式硬度計測量。

MVR：熔融體積比率(MVR)係於Dynisco LMI 4000熔融指數機測量。

抗拉性質：抗拉測試係依據ISO 527-2/1A以50毫米/分鐘之速率進行。

UL94：所有樣品係依據UL94測試方式測試FR性能。樣品顯示無滴液、可燃性滴液，或不可燃性滴液係個別以ND、FD、NF報導。若一樣品未被量化為V0、V1，或V2分級，則指定為NR(未分級)之量化。

比較例1-4

具有Exolit OP1240且添加ATH或MC之TPE-E摻合物的測試結果

[0115]具有Exolit OP1240且具有或不具有ATH或MC之TPE-E摻合物之測試結果係顯示於表1。除依據UL94獲得最佳可能火焰分級(於1.6mm，V0)外，重要的是此等摻合物滿足數種流變及機械性質。較佳係當於230°C及2.16公斤之重

量測量時，MVR係大於約7，更佳係大於約10 cc/10分鐘。再者，摻合物之抗拉性質需使得斷裂抗拉強度較佳係多於約7 MPa，更佳係多於約10 MPa，且斷裂伸長率較佳係多於約120%，更佳係多於約150%。使用固體FR添加劑時，如亞膦酸鹽、ATH、MC，及MPP，此等於高溫加工時未熔融，特別地，當固體總加料變得太高時，流變及機械性質係戲劇性地減少。

[0116]如所示，表1中描述之組成物無一者達成於1.6毫米V0之FR分級，且亦滿足如上所述之所有其它要求。當使用以25重量%之相當高溫度之Exolit OP1240，未獲得於1.6mm之V0性能。當使Exolit與如ATH或MC之其它FR添加劑組合時，當除Exolit外另外使用15重量%之MC時，僅可能達成V0性能。但，對於Exolit與ATH及MC之二組合，流動性質變壞，且MVR降至低於10 cc/10分鐘。再者，當使用MC時，斷裂應力減少。三種添加劑皆係固體，且如上所述，此等性質之減少被歸因於總固體增加。

達成於1.6mm係V0之FR分級。以5%之Nofia CO6000取代5%之Exolit OP1240的範例1與比較例2(CEX2)比較，具有於1.6mm係V0之分級，430%之斷裂伸長率，及具有13 cc/10分鐘之MVR的較高流度。雖然FR添加劑之總重量含量對於範例1及比較例2係相同(25重量%)，但範例1之磷含量係約5.1重量%，因此，低於比較例2之磷含量，其係約6.0%。然而，相較於比較例2，範例1之FR性能被改良。此突顯亞膦酸鹽與膦酸酯聚合物間之驚人功效。因此，當組合此二種FR添加劑時能比僅含有此二種FR添加劑中之一種的調配物中具有較高%P，能於最終配調物中以較低%P獲得改良之FR性能。

[0119]如於範例2及3所見到，藉由增加Nofia CO6000及/或降低Exolit OP1240而進一步減少最終摻合物中之%P導致NR之更低FR分級。因此，當未使用其它FR添加劑(如ATH或MC)，需要至少> 4.2重量%之最小%P量來滿足此等TPE-E組成物之FR要求。

此等防火添加劑之總加料量。比較範例2與範例1，發現於較低防火劑加料量，FR性能係如所示般減少。於比較例中顯示ATH 對於僅含有Exolit OP1240(比較例3)或Nofia膦酸酯(比較例4)之TPE-E摻合物的FR性能不具正面效果。驚人地，發現當Exolit OP1240及Nofia膦酸酯二者皆存在於調配物(範例8-9)時，ATH確實提高TPE-E之FR分級。再者，當將ATH及MC二者添加至含有Exolit OP1240及Nofia聚膦酸酯之組合物的摻合物時，可獲得於1.6mm為V0之性能，而流變性能及機械性質可被維持於可接受程度，此係於MC添加至僅含有Exolit OP1240或僅含有Nofia聚膦酸酯之TPE-E摻合物時係不可能。

比較例9-12及範例12-16：

以Estane ETE 50DT3為主含有Nofia膦酸酯寡聚物及/或Exolit OP1240且添加MC、MPP，或ATH之TPU摻合物的測試結果

[0121]以Estane ETE 50DT3為主具有Nofia膦酸酯寡聚物及/或Exolit OP1240及MC、MPP，或ATH之TPU摻合物的測試結果係顯示於表4。

[0122]僅含有與MC組合之Exolit OP1240或Nofia OL5000之TPU於1.6mm獲得V2分級。但是，藉由添加與MC組合之Nofia OL5000與Exolit OP1240之組合物，可達到V0分級，即使於比僅使用Exolit OP1240及MC時更低之總磷含量(範例12及13對比於比較例10)。此再次證實亞磷酸鹽及磷酸酯化合物之驚人效果。再者，機械性質亦被改良，因此，此等新組成物顯示加工特性、機械性質、聚火性及成苯之優異組合。

[0123]如範例12及範例14-16所示，當MC存在或具有MC及MPP之組成物，但非單獨具有MPP，或具有ATH時，含有Exolit OP1240及Nofia OL5000之組合物的TPU可於1.6mm達到V0。與單獨之MC相比，MC及MPP之組合物具有實質上較高流動之益處。

範例17-20

以不同TPU等級物為主且含有Nofia磷酸酯寡聚物、Exolit OP1240，及MC之摻合物的測試結果

[0124]以不同TPU等級物為主且含有Nofia磷酸酯寡聚物、Exolit OP1240，及MC之摻合物的測試結果顯示於表5。

成V0，且具有優異機械性質(即，低模量及高斷裂伸長率)。

[0126] E385M及H785M被進一步調配以使增效劑之加料達最佳。防火性、機械性質、熔融流動及熱安定性與水解安定性被研究(表6及7)。如表6所示，對於以醚為主之TPU，膦酸酯寡聚物及二乙基亞膦酸鋁(DEPAL) 藉由於比僅使用DEPAL時更低之P%獲得更佳防火性再次證實加乘效果。較低模量及良好伸長率係以膦酸酯寡聚物/DEPAL/MC之組合物達成。對於以酯為主之TPU，其典型上係比以聚醚為主之TPU較不具可燃性，膦酸酯寡聚物/MC或膦酸酯寡聚物/DEPAL/MC能於1.6mm提供V0分級(表7)。但是，膦酸酯寡聚物/DEPAL/MC之組合物係更堅固，於較高DEPAL含量於0.8mm提供V0。

表7. 以酯為主之H785M之調配最佳化

樣品 ID	H785M	範例 29	範例 30	範例 31	範例 32	範例 33	範例 34
Nofia OL5000[重量%]			5	5	3	2	2.5
DEPAL[重量%]						6	10
MC[重量%]		30	30	20	20	15	15
摻合物中之 P 重量%		0	0.5	0.5	0.3	1.6	2.6
於 1.6mm 之 UL 94		V2	V0	V0	V2	V0	V0
於 08mm 之 UL 94			V2			V2	V0
肖氏 A	85	95		91	93	93	93
模量[MPa]		59	50	33		35	38
於 100%之應力 [MPa]		13	13	10		9	8
121°C, 7d			10 (77%)			10 (111%)	
於 300%之應力 [MPa]		20	20	16		15	15
121°C, 7d			13 (65%)			15 (100%)	
抗拉強度[MPa]	49	29	>29	>24		>22	>22
121°C, 7d			>19 (66%)			>24 (109%)	
斷裂伸長率[%]	530	465	>470	>460		>460	>468
121°C, 7d			>490 (104%)			>490 (106%)	
MVR (200C/2.16 公斤)	7	4	6	7	7	5	6

[0127]表6亦顯示於121°C熱老化7天後，具有磷酸酯寡聚物/DEPAL/MC之組合物的以醚為主及以酯為主之TPU二者皆具有>65%之機械性質保持(範例25、26、30，及32)，

即使以酯爲主之TPU調配物具有比以醚爲主之TPU調配物更佳之抗拉強度保持。

[0128] 抗拉桿亦被浸漬於80°C之水中21天以研究水解安定性。具有磷酸酯寡聚物/DEPAL/MC之組合物且具有或不具有酸清除劑(即，Stabaxol)之以酯爲主的TPU於測試期間瓦解。以醚爲主之TPU具有比以酯爲主之TPU更佳之水解安定性。但是，僅有於添加Stabaxol P時(範例26對比於範例27)，如表7所示，於測試結束時，樣品保持多於50%之機械性質。

[0129] 有關於在此間使用實質上任何複數及/或單數之術語，熟習此項技藝者能在合於上下文文脈及/或應用時從複數轉換成單數及/或從單數轉換成複數。爲了清楚起見，各種單數/複數之變換係可明確闡述於此。

[0130] 如熟習此項技藝者所瞭解，爲了任何及所有目的，諸如，以提供書面說明而言，此處揭露之所有範圍亦包含任何及所有可能之次範圍及此等次範圍之組合。任何列示之範圍可輕易認知爲充份說明且使相同範圍分解成至少相等之一半、三分之一、四分之一、五分之一、十分之一等。作爲非限制性的例子，此處探討之每一範圍可輕易分解成下三分之一、中三分之一，及上三分之一等。亦如熟習此項技藝者所瞭解，所有諸如“最高達”、“至少”等之用語包含所述之數值且係指其後可被分解成如上探討之次範圍的範圍。最後，如熟習此項技藝者所瞭解，一範圍係包含每一個別數值。

[0131]各種如上揭露及其它之特徵及功能或其等之另外者可被組合成許多其它不同之系統或應用。其內之各種現今無法預料或不可預期之替代、修改、改變或改良可於其後由熟習此項技藝者進行，此等之每一者亦打算由所揭露之實施例所包含。

【符號說明】

(無)

201520271

發明摘要

※ 申請案號：103135512

※ 申請日：103.10.14

※IPC 分類：

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 85/02 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C09K 21/04 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於擠製或射出成型之防火熱塑性彈性體

FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC ELASTOMERS FOR
EXTRUSION OR INJECTION MOLDING**【中文】**

揭露新組成物，其係由用於熱塑性彈性體之防火劑混合物所組成，且添加亞磷酸鹽及磷酸酯寡聚物、聚合物或共聚物，及選擇性之另外防火劑。此等組成物展現加工特性、熱性質及機械性質之優異組合，且係防火性。進一步揭露自此等材料製成之製造物件，諸如，包含此等組成物之纖維、膜、經塗覆之基材、成型物、發泡體、纖維強化物件、電線，及電纜，或此等之組合。

【英文】

Disclosed are new compositions consisting of mixtures of flame retardants for thermoplastic elastomers with the addition of phosphinate salt and phosphonate oligomers, polymers or copolymers, and optionally additional flame retardants. The compositions exhibit an excellent combination of processing characteristics, thermal and mechanical properties, and are flame retardant. Further disclosed are articles of manufacture produced from these materials, such as fibers, films, coated substrates, moldings, foams, fiber-reinforced articles, wires, and cables including these compositions, or any combination thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

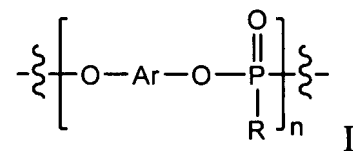
【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種塑膠成型組成物，包含一熱塑性聚胺甲酸酯，約2重量%至約25重量%之亞膦酸鹽，及約1重量%至約15重量%之選自由寡聚物膦酸酯、聚膦酸酯，及共聚膦酸酯所組成族群之一膦酸酯組份，其中，該塑膠成型組成物具有約5重量%至約0.5重量%之磷含量。
2. 如請求項1之組成物，其中，該膦酸酯組份包含具有化學式I之單元之聚合物或寡聚物：



其中：

Ar係一芳香族基團；

R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基；且

n係從1至約20之整數。

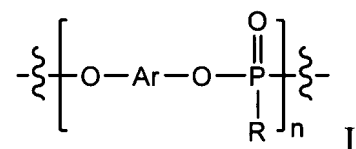
3. 如請求項3之組成物，其中，-O-Ar-O-係衍生自選自於由下列組成之族群的一化合物：間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚，酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，及此等之組合。
4. 如請求項1之組成物，其中，該膦酸酯組份係一共聚膦酸酯，其具有約95%比5%至約40%比60%之膦酸酯對碳

酸酯之比率。

5. 如請求項1之組成物，其中，該亞磷酸鹽係二乙基亞磷酸鋁。
6. 如請求項1之組成物，其中，該組成物包含約0.1重量%至約30重量%之一含有三聚氰胺之組份。
7. 如請求項6之組成物，其中，該含有三聚氰胺之組份係三聚氰胺三聚氰酸酯、三聚氰胺聚磷酸酯，及此等之組合。
8. 如請求項1之組成物，進一步包含一金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物。
9. 如請求項1之組成物，進一步包含玻璃纖維、碳纖維、無機纖維、有機纖維、填料、界面活性劑、有機黏結劑、聚合物黏結劑、交聯劑、偶合劑、防滴落劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、抗水解劑，或此等之組合。
10. 一種製造物件，包含請求項1之組成物。
11. 如請求項10之製造物件，其中，該物件係一纖維、一膜、一擠製片材、一塗層、一黏著劑、一成型物、一發泡體、一纖維強化物件，或一電線或電纜之一部份。
12. 一種塑膠成型組成物，包含一熱塑性聚酯彈性體，約5重量%至約25重量%之亞磷酸鹽，約2重量%至約15重量%之選自由寡聚物磷酸酯、聚磷酸酯，及共聚磷酸酯所組成族群之一磷酸酯組份，及約0.1重量%至約30重量%之一金屬氫氧化物或金屬氧化物氫氧化物。
13. 如請求項12之組成物，其中，該金屬氫氧化物或金屬氧

化物氫氧化物係氫氧化鋁。

14. 如請求項12之組成物，其中，該膦酸酯組份包含具有化學式I之單元之聚合物或寡聚物：



其中：

Ar係一芳香族基團；

R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基；且

n係從1至約20之整數。

15. 如請求項14之組成物，其中，-O-Ar-O-係自選自由間苯二酚類、對苯二酚類，及雙酚類，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚，酚酞、4,4'-硫二酚、4,4'-磺醯基二酚、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，及此等之組合組成之族群之一化合物衍生。
16. 如請求項12之組成物，其中，該膦酸酯組份係一共聚膦酸酯，其具有約95%比5%至約40%比60%之膦酸酯對碳酸酯之比率。
17. 如請求項12之組成物，其中，該亞膦酸鹽係二乙基亞膦酸鋁。
18. 如請求項12之組成物，其中，該組成物包含約0.1重量%至約10重量%之一含有三聚氰胺之組份。
19. 如請求項18之組成物，其中，該含有三聚氰胺之組份係

三聚氰胺三聚氰酸酯、三聚氰胺聚磷酸酯，及此等之組合。

20. 如請求項12之組成物，進一步包含玻璃纖維、碳纖維、無機纖維、有機纖維、填料、界面活性劑、有機黏結劑、聚合物黏結劑、交聯劑、偶合劑、防滴落劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、抗水解劑，或此等之組合。
21. 一種製造物件，包含請求項12之組成物。
22. 如請求項21之製造物件，其中，該物件係一纖維、一膜、一擠製片材、一塗層、一黏著劑、一成型物、一發泡體、一纖維強化物件，或一電線或電纜之一部份。