

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年4月6日 (06.04.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/054176 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 75/04 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/524 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/091232
- (22) 国际申请日: 2015年9月30日 (30.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510630909.X 2015年9月29日 (29.09.2015) CN
- (71) 申请人: 万华化学集团股份有限公司 (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264000 (CN)。
- (72) 发明人: 付小亮 (FU, Xiaoliang); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264000 (CN)。黄岐善 (HUANG, Qishan); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264000 (CN)。翟志斌 (ZHAI, Zhibin); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264000 (CN)。

(CN)。杨莉 (YANG, Li); 中国山东省烟台市经济技术开发区天山路17号, Shandong 264000 (CN)。

(74) 代理人: 北京邦信阳专利商标代理有限公司 (BOSS & YOUNG PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲3号通用国际中心1号楼A座5层, Beijing 100022 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER COMPOSITION AND PRODUCT AND FLAME RETARDANT PACKAGE THEREOF

(54) 发明名称: 无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物及其制品、阻燃剂包

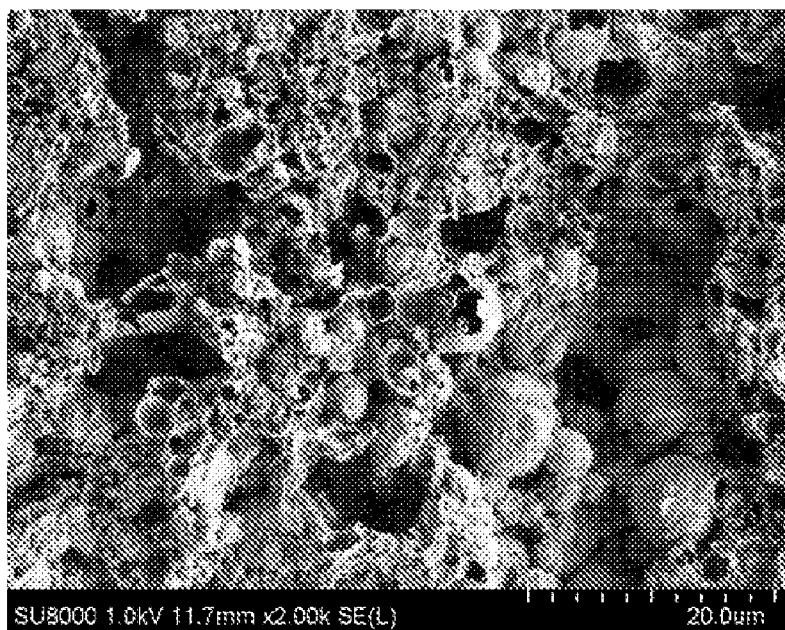


图 2

(57) Abstract: A halogen-free flame retardant thermoplastic polyurethane elastomer composition and product and flame retardant package thereof comprising thermoplastic polyurethane and halogen-free flame retardant package. The halogen-free flame retardant comprises inorganic phosphorus flame retardant and can further comprise expandable graphite, melamine and derivative thereof and organic phosphorus flame retardant. The composition is environmentally friendly and safe, the comprehensive mechanical properties thereof are excellent, does not drip during the burning test, passed UL94 with rating of V0^{-1.5mm}, and the limiting oxygen index thereof can be up to 35%.

(57) 摘要: 一种无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物及其制品、阻燃剂包, 其包括热塑性聚氨酯和无卤阻燃剂包, 所述无卤阻燃剂包含有无机磷系阻燃剂, 同时可进一步含有可膨胀型石墨、三聚氰胺及其衍生物和有机磷系阻燃剂。所述组合物环保安全, 综合物理机械性能优异、燃烧测试过程中不滴落, 组合物通过 UL94 中 V0^{-1.5mm} 测试等级、极限氧

指数可高达 35%。

WO 2017/054176 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物及其制品、阻燃剂包

技术领域

本发明涉及阻燃热塑性聚氨酯(TPU)弹性体组合物,具体涉及包含无卤阻燃剂包的阻燃热塑性聚氨酯(TPU)弹性体组合物及其制品,属于聚氨酯弹性体领域。

背景技术

热塑性聚氨酯(TPU)由于其优异的抗张强度、抗撕裂强度、耐磨性及加工性能,在电线电缆、管材型材、薄膜及通用注塑制品领域有着广泛应用。但由于热塑聚氨酯本身具有阻燃性能不佳、氧指数低、在燃烧过程中产生大量滴落物等缺点,从而限制了其在一些对阻燃有明确要求的领域中的应用。

传统基于溴、氯和氟等卤素的阻燃添加剂已经被广泛应用于TPU组合物,以提供阻燃性。近年来,随着大部分国家和行业对环保安全要求日益严格,这就要求阻燃TPU配方设计要采用其他非卤素阻燃体系。

Noveon Co.在美国公开专利US6777466中公开了使用三聚氰胺氰脲酸酯作为阻燃热塑性聚氨酯组合物中唯一的有机阻燃剂添加剂,该专利公开的组合物无卤环保、较好保持热塑性聚氨酯的机械性能,但是组合物在燃烧过程中仍会发生滴落现象,限制其组合物在一些高阻燃要求领域中的应用。

Lubrizol Co.在美国公开专利US20090326108中公开了使用含有有机磷酸酯、三聚氰胺衍生物、双季戊四醇中一种或多种组分的阻燃聚氨酯弹性体组合物。该专利公开的组合物无卤环保,具备较高的阻燃性能,但是组合物的机械性能受到不良影响。

Huntsman在CN201280011122.X中公开了含有金属氧化物、多聚磷酸铵及其衍生物类磷酸盐、低聚磷酸酯组分的阻燃聚氨酯弹性体组合物,该专利公开的组合物牺牲了热塑性聚氨酯的机械性能,同时由于组合物长期暴露在高温高湿环境,部分添加物容易迁移,从而限制了组合物的

应用领域。

信越公司在 CN201010258036.1 中公开了含有多聚磷酸铵、磷酸三聚氰胺，以及经过表面处理的多聚磷酸铵、季戊四醇及其衍生物、有机硅氧烷这些组分的阻燃聚氨酯弹性体组合物，该组合物阻燃性能优异，发烟量较低，但同样牺牲了热塑性聚氨酯的机械性能，限制其组合物在要求高机械性能领域中的应用。

由此可见，现有阻燃 TPU 组合物有的在燃烧过程中会发生滴落，有的机械性能大幅度下降，这些都大大限制了上述公开组合物的应用，尤其是在一些既要求高机械性能又要求高阻燃等级、同时燃烧过程中不发生滴落的汽车、军工和能源等领域中的应用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种无卤阻燃热塑性聚氨酯 (TPU) 弹性体组合物，在组合物中引入无机磷系阻燃剂作为阻燃成分，赋予热塑性聚氨酯组合物高阻燃特性的同时，不削弱其机械性能，以解决现有技术中存在的很难达到高阻燃等级和优异机械性能相结合的难题。

为了实现以上发明目的，本发明采用的技术方案如下：

一种无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，包含热塑性聚氨酯弹性体和无卤阻燃剂包，所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯弹性体的重量计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 wt%；

可膨胀型石墨： 0-20 wt%；

三聚氰胺及其衍生物： 0-65 wt%；

有机磷系阻燃剂： 0-45 wt%。

本领域技术人员可以理解，当某种组分的含量为“0”时，即不含该组分。

本发明中，作为优选的方案，所述无卤阻燃剂包，以所述热塑性聚氨酯弹性体的重量计，包括：6-95 wt%、优选 11-65wt%、更优选为 18-45wt% 的无机磷系阻燃剂；1-20 wt%、优选 1-9wt%、更优选为 3-7wt% 的

可膨胀型石墨；0-65 wt%、优选 8-50wt%、更优选为 14-38wt%的三聚氰胺及其衍生物；0-45 wt%、优选 5 -35wt%、更优选为 10-25wt%的有机磷系阻燃剂。

本发明中，作为优选的方案，所述无卤阻燃剂包，以所述热塑性聚氨酯弹性体的重量计，包括：6-95 wt%、优选 11 -65wt%、更优选为 18-45wt%的无机磷系阻燃剂；0-20 wt%、优选 1-9wt%、更优选为 3-7wt%的可膨胀型石墨；1-65 wt%、优选 8-50wt%、更优选为 14-38wt%的三聚氰胺及其衍生物；0-45 wt%、优选 5-35wt%、更优选为 10-25wt%的有机磷系阻燃剂。

本发明中，作为优选的方案，所述无卤阻燃剂包，以所述热塑性聚氨酯弹性体的重量计，包括：6-95 wt%、优选 11 - 65wt%、更优选为 18-45wt%的无机磷系阻燃剂；1-20 wt%、优选 1- 9wt%、更优选为 3-7wt%的可膨胀型石墨；1-65 wt%、优选 8-50wt%、更优选为 14-38wt%的三聚氰胺及其衍生物；0-45 wt%、优选 5-35wt%、更优选为 10 - 25wt%的有机磷系阻燃剂。

更优选地，所述无卤阻燃剂包，以所述热塑性聚氨酯弹性体的重量计，包括：

无机磷系阻燃剂： 11-65 wt %；
可膨胀型石墨： 1-9 wt %；
三聚氰胺及其衍生物： 8-50 wt %；
有机磷系阻燃剂： 5-35 wt %；

进一步优选地，所述无卤阻燃剂包，以所述热塑性聚氨酯弹性体的重量计，包括：

无机磷系阻燃剂： 18-45 wt %；
可膨胀型石墨： 3-7 wt %；
三聚氰胺及其衍生物： 14-38 wt %；
有机磷系阻燃剂： 10-25 wt %。

本发明中，作为进一步优选的方案，所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合中无卤阻燃剂包与热塑性聚氨酯弹性体的重量比为

0.06-1:1, 优选为 0.20-0.80:1, 在综合考虑成本(添加量)与阻燃效果的前提下, 进一步优选为 0.20-0.50:1, 更优选为 0.25-0.45:1。

本发明中, 所述热塑性聚氨酯的重均分子量(Mw)优选为 60000 至 800000, 更优选 90000 至 450000; 硬度优选为邵 A45-邵 D80, 更优选为邵 A65-邵 D54。

本发明中, 所用热塑性聚氨酯弹性体优选具有优异的抗张强度、撕裂强度和伸长率的热塑性聚氨酯弹性体, 所用热塑性聚氨酯弹性体抗张强度优选为 30-50MPa、撕裂强度优选为 90-120N/mm, 伸长率优选为 400%-700%。

本发明中, 所述的热塑性聚氨酯是由多异氰酸酯与羟基封端的中间体, 在扩链剂作用下反应制备而成。

本发明中, 所述多异氰酸酯优选为芳香族多异氰酸酯和脂肪族多异氰酸酯中的一种或两种或多种; 所述多异氰酸酯包括但不限于 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、对苯二异氰酸酯(PPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、癸烷-1, 10-二异氰酸酯或二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(H₁₂MDI), 进一步优选为 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

本发明中, 所述羟基封端的中间体优选为聚酯多元醇(羟基封端聚酯)和聚醚多元醇(羟基封端聚醚)中的一种或两种或多种。

本发明中, 所述羟基封端聚酯即聚酯多元醇, 优选为线型端羟基聚酯多元醇、聚内酯多元醇或聚碳酸酯多元醇中的一种或两种或多种。

本发明中, 使用所述线型端羟基聚酯多元醇、聚内酯多元醇或聚碳酸酯作为羟基封端聚酯制备得到的热塑性聚氨酯分别为聚酯型、聚内酯型或聚碳酸酯型聚氨酯; 使用所述聚醚多元醇作为羟基封端聚酯制备得到的热塑性聚氨酯为聚醚型聚氨酯。

本发明中，所述热塑性聚氨酯优选为聚酯型聚氨酯和/或聚醚型聚氨酯。

本发明中，所述线型端羟基聚酯多元醇可通过二元醇与二元羧酸、酸酐或羧酸酯进行酯化或酯交换反应制备得到。所述线型端羟基聚酯多元醇的数均分子量(Mn)优选为 500-10000，更优选为 700-5000，进一步优选为 700-4000；酸值为 0- 1.0mgKOH/g，优选为 0.1-0.5 mgKOH/g。

本发明中，所述线型端羟基聚酯多元醇制备中所使用的二元醇优选为脂肪族和芳香族二元醇中的一种或两种或多种，更优选为具有 2 至 12 个碳原子的二元醇中的一种或两种或多种，包括但不限于乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-环己二甲醇、癸二醇和十二烷二醇中的一种或两种或多种，进一步优选的二元醇为 1,4-丁二醇。

本发明中，所述线型端羟基聚酯多元醇制备中所使用的二元羧酸、酸酐或羧酸酯为脂肪族、脂环族和芳族二元羧酸或酸酐或羧酸酯中的一种或两种或多种；优选为具有 4 至 15 个碳原子的二元羧酸、酸酐或羧酸酯中的一种或两种或多种，更优选为苯二甲酸、苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二甲酯，对苯二甲酸二甲酯、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、环己二甲酸、邻苯二甲酸酐和四氢邻苯二甲酸酐中的一种或两种或多种；进一步优选为己二酸、邻苯二甲酸酐和四氢邻苯二甲酸酐中的一种或两种或三种。

本发明中，所述线型端羟基聚酯多元醇的制备过程中，所述二元醇与二元羧酸、酸酐或羧酸酯的摩尔比优选为 1.0-3.0，更优选 1.02-2.0。

本发明中，所述聚内酯多元醇优选为聚己内酯多元醇，是由 ϵ -己内酯单体和起始剂在催化剂引发作用下制备而成。所述聚己内酯多元醇的数均分子量(Mn)优选为 500-3000，更优选为 1000-2000。

本发明中，所述聚内酯多元醇制备中的所使用的起始剂为二醇、二胺、醇胺和多元醇中的一种或两种或多种，优选为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊

二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷、二乙基甲苯二胺、一乙醇胺和二乙醇胺中的一种或两种或多种；更优选为乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、二乙二醇、TMP 和季戊四醇中的一种或两种或多种。

本发明中，所述聚碳酸酯多元醇可采用有光气法、二氧化碳调节共聚法、环状碳酸酯开环聚合法或酯交换法合成获得。

本发明中，所述聚碳酸酯多元醇优选通过二元醇和碳酸酯进行酯交换反应合成聚碳酸酯。

本发明中，所述酯交换法合成聚碳酸酯多元醇过程中，所述二元醇优选为 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇(BDO)、1,5-戊二醇(PDO) 和 1,6-己二醇(HDO)中的一种或两种或多种；更优选为 1,4-丁二醇(BDO)和/或 1,5-戊二醇(PDO)。所述碳酸酯优选为碳酸二甲酯和碳酸二乙酯；更优选为碳酸二甲酯。

本发明中，所述聚碳酸酯多元醇的数均分子量(Mn)为 500-4000，优选为 1000-3000。

本发明中，所述羟基封端聚醚即聚醚多元醇为线型端羟基聚醚，是由起始剂与含有 2 至 6 个碳原子的环氧化合物反应，制备得到的聚醚多元醇。

本发明中，所述线型端羟基聚醚的数均分子量(Mn)为 500 至 10000，优选为 700 至 4000。

本发明中，所述线型端羟基聚醚制备过程中使用的起始剂为含羟基的低分子化合物、含氨基的低分子化合物和同时含羟基和氨基的低分子化合物中的一种或两种或多种；所述起始剂优选为水、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、乙二胺季戊四醇、木糖醇、三乙烯二胺、山梨醇、乙二醇、双酚 A 和甲苯二胺中的一种或两种或多种；更优选为水、丙二醇和/或甘油。

本发明中，所述线型端羟基聚醚制备过程中使用的环氧化合物优选为环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃(THF)中的一种或两种或三种。

本发明中，所述线型端羟基聚醚优选为环氧乙烷与乙二醇反应制备

的聚(乙二醇)、环氧丙烷与丙二醇反应制备的聚(丙二醇)或水与四氢呋喃(THF)反应制备的聚(四亚甲基二醇)(PTMEG)、THF与环氧乙烷或THF与环氧丙烷的反应产物共聚醚;更优选的线型端羟基聚醚为聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)。

本发明中,所述热塑性聚氨酯制备中使用的扩链剂为具有2至10个碳原子的二醇中的一种或两种或多种,作为优选的扩链剂包括但不限于乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-环己二醇、氢醌二(羟乙基)醚或新戊二醇等,更优选1,4-丁二醇和/或氢醌二(羟乙基)醚。

本发明中,所述多异氰酸酯与羟基封端的中间体的摩尔比为0.95-1.10,优选为0.96-1.02,更优选为0.97-1.005。

本发明中,所述扩链剂的用量为基于多异氰酸酯与羟基封端的中间体总质量的3%-25%,优选为5%-20%,更优选为7%-13%。

本发明中,作为优选的方案,所述热塑性聚氨酯为万华化学集团股份有限公司生产的万华化学WHT-1565、万华化学WHT-1180、万华化学WHT-1164、万华化学WHT-8175、万华化学WHT-8185、万华化学WHT-8254、万华化学WHT-2190、万华化学WHT-7185或万华化学WHT-7190。

在本发明的一个优选实施方式中,所述无机磷系阻燃剂为无机磷酸盐和/或无机次磷酸盐;优选地,所述无机磷酸盐选自聚磷酸铵、焦磷酸三铵、焦磷酸铵、磷酸铵镁、磷酸镁、磷酸铝和磷酸锌中的一种或两种或多种;所述无机次磷酸盐选自次磷酸锂、次磷酸钠、次磷酸钾、次磷酸钙、次磷酸锌、次磷酸镁、次磷酸铁、次磷酸铝、次磷酸镧、次磷酸钇和次磷酸铈中的一种或两种或多种;

更优选地,所述无机磷系阻燃剂为次磷酸钙、次磷酸锌、次磷酸镁、次磷酸铁、次磷酸铝、次磷酸镧、次磷酸钇和次磷酸铈中的一种或两种或多种,进一步优选为次磷酸钙和/或次磷酸铝。

本发明中,所述无机磷系阻燃剂受热分解初期会促进热塑性聚氨酯

弹性体表面脱水，无机磷系阻燃剂进一步受热分解形成含磷强酸，从而使热塑性聚氨酯结构中的氨酯基发生断链，进一步脱水炭化，最终在材料表面形成表面极其致密的炭层，从而隔绝热源和气源，主要在凝聚相起到阻燃作用。另外，无机磷系阻燃剂在燃烧过程中也可以分解产生少量含有 P 自由基的中间体，可以扑捉体系受热分解产生的活泼氢，起到链终止作用，阻止热塑性聚氨酯弹性体内部材料的进一步分解，所以无机磷系阻燃剂在气相也有一定的阻燃作用。此外，本发明体系中，所述热塑性聚氨酯弹性体在无机磷系阻燃剂作用下，当温度高于 250℃，发生部分分解及氨酯基的初步断链，从而生成含 N 中间体，含 N 中间体和无机磷系阻燃剂分解产生的含有 P 自由基的中间体会产生协同效应，从而体现出所述无机磷系阻燃剂在热塑性聚氨酯弹性体中的特殊阻燃效果，而在其他聚合物例如聚烯烃等中，不会产生该特殊阻燃效果。因此，本发明中，所述无机磷系阻燃剂可以通过凝聚相和气相的双重阻燃作用以及在所述热塑性聚氨酯弹性体体系中的特殊阻燃效果，实现在较少的阻燃剂添加量条件下，达到更好的阻燃效果，并且基本保持热塑性聚氨酯弹性体最初优异的机械性能。

本发明中，所述可膨胀型石墨的初始膨胀温度优选为 170℃-800℃，更优选为 190-600℃，进一步优选为 210-500℃；所述可膨胀型石墨的平均粒径优选为 5um-150um，膨胀倍数优选为 20-500 倍，更优选为 25-300 倍，进一步优选为 30-250 倍。

本发明中，采用的可膨胀石墨在温度高于其初始膨胀温度时就开始膨胀，从而形成一个很厚的多孔炭化层，形成的炭化层虽然多孔，但这些孔并不完全连通，并且由于厚度较大，因此可与无机磷系阻燃剂形成的致密炭层相配合，协效促进体系中无机磷系阻燃剂形成多孔致密炭层，从而更好地隔绝热源和气源，以便延缓和终止聚合物的分解，而且可膨胀石墨受热时不产生有毒和腐蚀性气体，能大大降低发烟量。

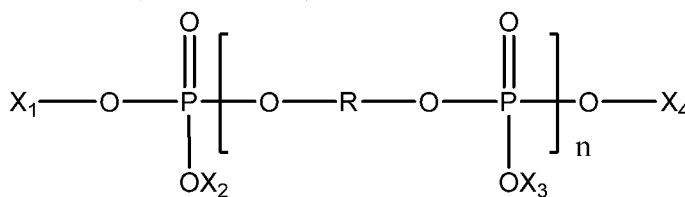
本发明中，所述三聚氰胺及其衍生物在受热过程中分解产生惰性气

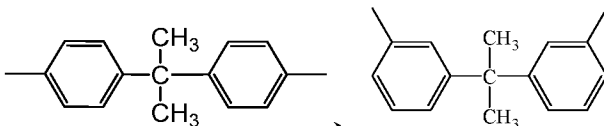
体，该惰性气体可以稀释空气中的氧气和体系燃烧过程中产生的可燃气体以及热源，从而有利于隔绝热塑性聚氨酯弹性体燃烧过程中所需要的气源和热源。

本发明中，所述三聚氰胺及其衍生物优选为三聚氰胺和/或三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA)，更优选为三聚氰胺氰脲酸盐。所述三聚氰胺氰脲酸盐中含有大量 N 元素，它可以和无机磷系阻燃剂分解产生的含有 P 自由基的中间体产生协同效应，促进热塑性聚氨酯弹性体在早期受热过程中产生致密的炭层，以便在热塑性聚氨酯结构中氨基基发生断链初期就隔绝热源、氧气以及热塑性聚氨酯分解产生的可燃气体，阻止氨基基进一步发生断链，从而达到优异的阻燃效果。

本发明中，采用有机磷系阻燃剂作为阻燃成分，所述有机磷系阻燃剂在燃烧过程中也可分解产生含有 P 自由基的中间体，可以扑捉热塑性聚氨酯弹性体受热分解产生的活泼氢，阻止氨基基进一步发生链式断链反应，起到链终止作用，同时有机磷系阻燃剂和本发明中的无机磷系阻燃剂以及三聚氰胺氰脲酸盐在燃烧受热过程中会发生协同阻燃作用，通过少量无机磷系阻燃剂的协同作用，可实现总阻燃剂添加量较少的条件下，就可以达到添加较多有机磷系阻燃剂或三聚氰胺氰脲酸盐的阻燃效果。同时有机磷系阻燃剂的加入可以在一定程度上改善添加的加工性能，扩大本发明的最终应用领域。


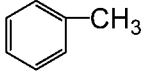
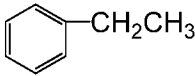

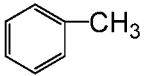
本发明中，所述有机磷系阻燃剂可以是本领域常用的有机磷系阻燃剂，在一个优选实施方式中，所述有机磷系阻燃剂的结构式为：



其中：R 为 、间位取代的苯环或

对位取代的苯环； n 为 1-10 的整数，优选为 1-5 的整数； X₁、 X₂、 X₃

和 X₄ 相同或不同，分别独立地为苯基或含有 1-3 个 C1-C2 烷基取代基的

C6-C18 的芳香基，优选为 、邻位取代的  或邻位取代的 ，进一步优选为  或邻位取代的 。

本发明中除了阻燃包中单个阻燃组分的阻燃效果以外，各组分之间还有协同阻燃效果。膨胀石墨和无机磷系阻燃剂之间有一定的协同阻燃效果，膨胀石墨和无机磷系阻燃剂可以通过协同作用在较少的添加下达到足够的成碳效果，而且产生内部多孔表面致密的膨胀炭层；三聚氰胺氰脲酸盐和无机磷及有机磷都有一定的阻燃协效作用，主要体现在有效优化凝聚相和气相的双重阻燃作用；通过各组分之间协同阻燃效果，可以在较少添加量的条件下就可以达到良好的阻燃效果，降低阻燃成本。

本发明中，所述无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物硬度可达 70A-56D，抗拉强度可达 30-35MPa，撕裂强度可达 90-120N/mm，伸长率可达 500%-760%，LOI 可达 30%-38%，可以满足 1.5mm 和 0.75mm 厚度下 UL94V-0 等级。

本发明中，所述无卤热塑性聚氨酯弹性体组合物，可以通过以下方式中的一种或几种制备获得：

(1) 热塑性聚氨酯弹性体和阻燃剂包先预混合后，然后进入混炼设备混炼制得。

(2) 热塑性聚氨酯弹性体和阻燃剂包中部分阻燃剂先预混合后进入混炼设备，剩余部分阻燃剂直接进入混炼设备，最终通过混炼设备混炼制得。

(3) 热塑性聚氨酯弹性体和阻燃剂包分别进入混炼设备，最终通过混炼设备混炼制得。

本发明还进一步提供了一种无卤阻燃剂包，可以用于阻燃热塑性聚

氨基弹性体组合物，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 份；
可膨胀型石墨： 0-20 份；
三聚氰胺及其衍生物： 0-65 份；
有机磷系阻燃剂： 0-45 份。

本发明中，作为优选的方案，所述无卤阻燃剂包，以重量份计，包括：6-95 份、优选 11-65 份、更优选为 18-45 份的无机磷系阻燃剂；1-20 份、优选 1-9 份、更优选为 3-7 份的可膨胀型石墨；0-65 份、优选 8-50 份、更优选为 14-38 份的三聚氰胺及其衍生物；0-45 份、优选 5-35 份、更优选为 10-25 份的有机磷系阻燃剂。

本发明中，作为优选的方案，所述无卤阻燃剂包，以重量份计，包括：6-95 份、优选 11-65 份、更优选为 18-45 份的无机磷系阻燃剂；0-20 份、优选 1-9 份、更优选为 3-7 份的可膨胀型石墨；1-65 份、优选 8-50 份、更优选为 14-38 份的三聚氰胺及其衍生物；0-45 份、优选 5-35 份、更优选为 10-25 份的有机磷系阻燃剂。

本发明中，作为优选的方案，所述无卤阻燃剂包，以重量份计，包括：6-95 份、优选 11-65 份、更优选为 18-45 份的无机磷系阻燃剂；1-20 份、优选 1-9 份、更优选为 3-7 份的可膨胀型石墨；1-65 份、优选 8-50 份、更优选为 14-38 份的三聚氰胺及其衍生物；0-45 份、优选 5-35 份、更优选为 10-25 份的有机磷系阻燃剂。

更优选地，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 11-65 份；
可膨胀型石墨： 1-9 份；
三聚氰胺及其衍生物： 8-50 份；
有机磷系阻燃剂： 5-35 份；

进一步优选地，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 18-45 份；
可膨胀型石墨： 3-7 份；
三聚氰胺及其衍生物： 14-38 份；

有机磷系阻燃剂： 10-25 份。

本发明还进一步提供了一种包含上述无卤热塑性聚氨酯弹性体组合物的制品，例如线缆（包括民用线缆和军用线缆）、挤出管材和注塑制品等；还可以是到对阻燃性能、机械性能和加工性能要求都很高的流延薄膜、吹塑薄膜和军工线材等。

本发明的有益效果在于：

(1) 本发明采用无机磷作为热塑性聚氨酯弹性体阻燃剂，通过凝聚相和气相的双重阻燃作用，可以在较少的添加量体条件下，达到较好的阻燃效果，并基本保持热塑性聚氨酯弹性体最初优异的机械性能，例如良好的抗拉强度和撕裂强度；同时具有优异的耐温老化性能；具有高的极限氧指数 (LOI) 和 UL94 阻燃等级，解决了现有技术中存在的很难达到高阻燃等级和优异机械性能相结合的难点。本发明阻燃 TPU 组合物能够应用于电线和电缆行业，管材型材行业，薄膜行业，通用模制等行业。

(2) 在阻燃热塑性聚氨酯弹性体体系中引入可膨胀型石墨，可膨胀石墨受热时不产生有毒和腐蚀性气体，并能大大降低发烟量，同时可协效促进体系中无机磷系阻燃剂形成多孔致密炭层，解决了常规阻燃 TPU 体系尤其是聚醚体系容易产生滴落现象。

(3) 无卤阻燃剂包中无机磷系阻燃剂与其他类型阻燃剂：可膨胀型石墨、三聚氰胺及其衍生物、有机磷系阻燃剂等组合使用起到很好的阻燃效果。

(4) 本发明的无卤热塑性聚氨酯弹性体组合物的极限氧指数可高达 36%，组合物通过 UL94 中 V0^{-1.5mm} 测试等级。

附图说明

图 1 为实施例 2 的组合物燃烧后组合物炭层内部的 SEM 图；

图 2 为实施例 7 的组合物燃烧后组合物炭层内部的 SEM 图。

具体实施方式

下面进一步详细说明本发明所提供的方法，但本发明并不因此而受到任何限制。

以下实施例和对比例所用原料如下：

热塑性聚氨酯弹性体为万华化学集团股份有限公司生产，其中：

万华化学 WHT-1565，聚酯型 TPU，硬度 65A

万华化学 WHT-1180，聚酯型 TPU，硬度 80A

万华化学 WHT-1164，聚酯型 TPU，硬度 64D

万华化学 WHT-8175，聚醚型 TPU，硬度 75A

万华化学 WHT-8185，聚醚型 TPU，硬度 85A

万华化学 WHT-8254，聚醚型 TPU，硬度 54D

万华化学 WHT-2190，聚己内酯型 TPU，硬度 90A

万华化学 WHT-7185，聚碳酸酯型 TPU，硬度 85A

万华化学 WHT-7190，聚碳酸酯型 TPU，硬度 90A

次磷酸钙、次磷酸铝：纯度为 99wt%，湖北宏嘉化工有限公司；

膨胀型石墨(以下简称石墨)：初始膨胀温度 300℃，平均粒径为 10um，淄博五维实业有限公司；

三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA)：纯度 99.5wt%，星贝达(北京)化工材料有限公司；

多聚磷酸铵 (APP)，纯度 99.8wt%，克莱恩化工；

季戊四醇：纯度 99.5wt%，云南云天化股份有限公司；

磷酸铝：纯度 99.5wt%，辽宁硼达科技有限公司；

氧化镁：纯度 99.5wt%，营口恒宇耐火材料有限公司；

间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)，纯度 99.8wt%，浙江万盛化工有限公司；

双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BDP)，纯度 99.8wt%，浙江万盛化工有限公司；

同时，以下实施例和对比例中所用原料未在以上列出的，均为分析纯。

以下实施例和对比例所制备的阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物的各项性能指标的测试标准如下：

硬度测试采用 ASTM D2240 标准；

抗张强度、伸长率测试采用 ASTM D412 标准；

撕裂强度测试采用 ASTM D624 标准；

阻燃性能测试采用 UL94 标准；

LOI 测试采用 ASTM D2863 标准。

以下实施例和对比例中，制备阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物的各配方的用量均以重量份计，具体见表 1。制备时，按表 1 中的用量将热塑性聚氨酯弹性体和阻燃剂包进行预混后，送入密闭型混炼设备或挤出机中混炼 80-120 秒制得阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物。

表 1

	聚氨酯 /重量份	次磷酸盐 /重量份	磷酸盐 /重量份	有机磷系阻 燃剂/重量份	其它 /重量份
实施例 1	WHT-1565/100	次磷酸钙/31.5			
实施例 2	WHT-1565/100	次磷酸铝/45			
实施例 3	WHT-1565/100		APP/45		
实施例 4	WHT-1565/100		磷酸铝/45		
实施例 5	WHT-1565/100	次磷酸锌/65			
实施例 6	WHT-1565/100	次磷酸铁/95			
实施例 7	WHT-1565/100	次磷酸铝/19			石墨/5
实施例 8	WHT-1180/100		APP/40		石墨/5；
实施例 9	WHT-1180/100		磷酸铝/40		石墨/5；
实施例 10	WHT-1180/100	次磷酸钙/6			石墨/20
实施例 11	WHT-1180/100	次磷酸铝/40			石墨/4.5
实施例 12	WHT-1180/100	次磷酸镁/65			石墨/5

实施例 13	WHT-1180/100	次磷酸铝/26		RDP/10	石墨/1
实施例 14	WHT-1180/100	次磷酸钙/6		RDP/35	石墨/2
实施例 15	WHT-1180/100	次磷酸锌/6		BDP/45	石墨/3
实施例 16	WHT-1164/100	次磷酸铝/14			石墨/10
实施例 17	WHT-1164/100	次磷酸铝/14			MCA/29
实施例 18	WHT-1164/100	次磷酸铝/7			MCA/10
实施例 19	WHT-1164/100	次磷酸钙/31.5			
实施例 20	WHT-1164/100	次磷酸钙/21.5			MCA/10
实施例 21	WHT-1164/100	次磷酸锌/25			MCA/50
实施例 22	WHT-1164/100	次磷酸镁/10			MCA/65
实施例 23	WHT-1164/100		APP/45		
实施例 24	WHT-1164/100		磷酸铝/45		
实施例 25	WHT-1164/100		APP/40		MCA/5
实施例 26	WHT-1164/100		磷酸铝/40		MCA/5
实施例 27	WHT-8185/100	次磷酸铝/9.5			石墨/4.5
实施例 28	WHT-8185/100	次磷酸铝/7			石墨/2; MCA/5
实施例 29	WHT-8185/100	次磷酸钙/6			石墨/2; MCA/8
实施例 30	WHT-8185/100	次磷酸铝/35			石墨/5; MCA/4
实施例 31	WHT-8185/100	次磷酸镁/15			石墨/2; MCA/36
实施例 32	WHT-8185/100	次磷酸铁/18			石墨/9; MCA/12
实施例 33	WHT-8185/100	次磷酸铝/15			石墨/10; MCA/8
实施例 34	WHT-8185/100	次磷酸锌/6			石墨/1; MCA/50
实施例 35	WHT-8185/100		磷酸铝/26		石墨/10; MCA/8
实施例 36	WHT-8185/100		APP/20		石墨/1; MCA/50
实施例 37	WHT-8254/100	次磷酸铝/18			石墨/3; MCA/10
实施例 38	WHT-8254/100	次磷酸铝/10		RDP/4	石墨/2; MCA/7
实施例 39	WHT-8254/100	次磷酸钾/11		BDP/8	石墨/7; MCA/10
实施例 40	WHT-8254/100	次磷酸钠/18		RDP/15	石墨/6; MCA/11
实施例 41	WHT-8254/100	次磷酸钇/30		BDP/20	石墨/5; MCA/12

实施例 42	WHT-8254/100	次磷酸铜/45		RDP/25	石墨/4; MCA/13
实施例 43	WHT-8175/100		APP/20	BDP/10	石墨/3; MCA/10
实施例 44	WHT-2185/100		焦磷酸铵 /30	BDP/12	石墨/3; MCA/10
实施例 45	WHT-7180/100		磷酸镁/45	RDP/15	石墨/3; MCA/
实施例 46	WHT-7190/100		磷酸锌/45	RDP/20	石墨/6; MCA/11
对比例 1	WHT-1164/100		APP/51		季戊四醇/17
对比例 2	WHT-1164/100				MCA/44

注：表 1 中空白处表示不添加该类物质。

表 2

	硬度	抗张强度	撕裂强度	伸长率	UL94	UL94 备注	LOI (%)	备注
实施例 1	68A	28 MPa	84N/mm	760%	V2 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	28.2	
实施例 2	69A	26MPa	81N/mm	702%	V2 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	29.2	
实施例 3	69A	22MPa	77 N/mm	650%	V2 ^{-3.0mm}	燃烧中有滴落	28.0	
实施例 4	69A	20MPa	74 N/mm	610%	V2 ^{-3.0mm}	燃烧中有滴落	27.8	
实施例 5	70A	22MPa	78 N/mm	660%	V2 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	30.2	
实施例 6	71A	21MPa	76 N/mm	630%	V0 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	31.0	
实施例 7	68A	27MPa	82N/mm	688%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.4	
实施例 8	84A	31MPa	94N/mm	560%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.4	
实施例 9	84A	30MPa	91N/mm	552%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.2	
实施例 10	83A	34A	98N/mm	552%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.2	
实施例 11	84A	32MPa	96N/mm	562%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.2	
实施例 12	84A	30MPa	92N/mm	522%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	32.6	
实施例 13	82A	32MPa	92N/mm	600%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.4	加工性能优异，可吹塑或流延成型
实施例 14	81A	31MPa	90N/mm	620%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.2	
实施例 15	80A	30MPa	88 N/mm	660%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	30.2	
实施例 16	65D	36MPa	114N/mm	501%	V0 ^{-0.75mm}	不滴落	31.8	

实施例 17	65D	35MPa	112N/mm	512%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.8	
实施例 18	64D	38MPa	120N/mm	522%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.4	
实施例 19	64D	37MPa	116N/mm	550%	V2 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	29.2	
实施例 20	65D	35 MPa	105N/mm	510%	V0 ^{-0.75mm}	不滴落	33.8	
实施例 21	66D	28MPa	99 N/mm	560%	V0 ^{-0.75mm}	不滴落	34.8	
实施例 22	66D	28MPa	98 N/mm	568%	V0 ^{-0.75mm}	不滴落	35.0	
实施例 23	65D	30MPa	101N/mm	500%	V2 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	29.0	
实施例 24	65D	30MPa	101N/mm	510%	V2 ^{-1.5mm}	燃烧中有滴落	29.2	
实施例 25	65D	31MPa	102N/mm	560%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	30.8	
实施例 26	65D	30MPa	101N/mm	562%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.0	
实施例 27	86A	30MPa	85N/mm	582%	V2 ^{-3.0mm}	燃烧中有滴落	28.2	
实施例 28	87A	28MPa	80N/mm	562%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.0	
实施例 29	86A	30MPa	85N/mm	650%	V2 ^{-3.0mm}	燃烧中有滴落	28.2	
实施例 30	87A	25MPa	85N/mm	564%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.4	
实施例 31	87A	22MPa	81N/mm	580%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.8	
实施例 32	87A	25MPa	85N/mm	512%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.0	
实施例 33	87A	24MPa	88N/mm	562%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.0	
实施例 34	87A	22MPa	80N/mm	590%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	32.4	
实施例 35	87A	24MPa	85N/mm	562%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.0	
实施例 36	87A	26MPa	90N/mm	521%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	31.2	
实施例 37	65D	34MPa	102N/mm	524%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	20.0	
实施例 38	65D	32MPa	100N/mm	518%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.0	加工性能优异，可吹塑或流延成型
实施例 39	65D	30MPa	99N/mm	520%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	31.2	
实施例 40	65D	31MPa	98N/mm	545%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	32.0	
实施例 41	66D	30MPa	100N/mm	523%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	33.2	
实施例 42	66D	28MPa	92N/mm	554%	V0 ^{-1.5mm}	不滴落	34.0	
实施例 43	75A	18MPa	70N/mm	745%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	29.0	
实施例 44	88A	27MPa	85N/mm	573%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	30.2	
实施例 45	90A	30MPa	90N/mm	545%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	31.0	

实施例 46	90A	31MPa	91N/mm	533%	V0 ^{-3.0mm}	不滴落	31.4	
对比例 1	65D	18MPa	80N/mm	451%	V0 ^{-3.0mm}	燃烧中有滴落	30.4	
对比例 2	65D	20MPa	88N/mm	412%	V2 ^{-3.0mm}	燃烧中有滴落	28.8	

由上述实施例可知，在本发明中，单独添加无机磷系阻燃剂也有较好的阻燃效果，特别是无机次磷酸盐；另外，通过添加无机磷系阻燃剂，还可以与可膨胀石墨或 MCA 产生明显的协同阻燃作用，可实现总阻燃剂添加量较少的条件下，达到添加较多有机磷系阻燃剂或三聚氰胺氰脲酸盐的阻燃效果；其中，可膨胀石墨和无机磷系阻燃剂协同作用时，在较少的添加下便可达到足够的成碳效果，而且产生表面致密、内部多孔的结构的炭层结构（实施例 2 和实施例 7 炭层的内部结构参见图 1 和 2 中的电镜图片，其中，图 1 中的炭层结构致密，并且与其表面致密的炭层结构相一致；图 2 中炭层为多孔结构，需要说明的是，此时其表面与实施例 2 的表面致密的炭层结构相一致，本领域技术人员可以理解，由于可膨胀石墨和无机磷协同形成的多孔炭层结构，因此较少的添加量即可显著提高炭层体积），从而具有优异的阻燃效果。

此外，从整体实施例可以看出，添加可膨胀石墨后组合物在燃烧过程中都不滴落，而且添加有机磷系阻燃剂后，不仅阻燃效果更好，还使得组合物的加工性能更加优异。

权利要求书

1、一种无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，包含热塑性聚氨酯和无卤阻燃剂包，所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯的重量计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 wt%；
可膨胀型石墨： 0-20 wt%；
三聚氰胺及其衍生物： 0-65 wt%；
有机磷系阻燃剂： 0-45 wt%。

2、根据权利要求1所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯的重量计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 wt%；
可膨胀型石墨： 1-20 wt%；
三聚氰胺及其衍生物： 0-65 wt%；
有机磷系阻燃剂： 0-45 wt%。

3、根据权利要求1所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯的重量计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 wt%；
可膨胀型石墨： 0-20 wt%；
三聚氰胺及其衍生物： 1-65 wt%；
有机磷系阻燃剂： 0-45 wt%。

4、根据权利要求1-3中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，

所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯的重量计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 wt%；
可膨胀型石墨： 1-20 wt%；
三聚氰胺及其衍生物： 1-65 wt%；
有机磷系阻燃剂： 0-45 wt%；

优选地，所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯的重量计包括：

无机磷系阻燃剂： 11-65 wt%；

可膨胀型石墨: 1-9 wt %;

三聚氰胺及其衍生物: 8-50 wt %;

有机磷系阻燃剂: 5-35 wt %;

进一步优选地, 所述无卤阻燃剂包以所述热塑性聚氨酯的重量计包括:

无机磷系阻燃剂: 18-45 wt %;

可膨胀型石墨: 3-7 wt %;

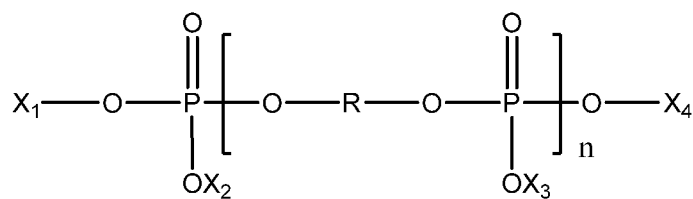
三聚氰胺及其衍生物: 14-38 wt %;

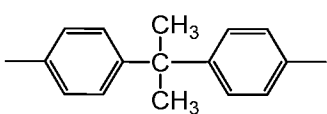
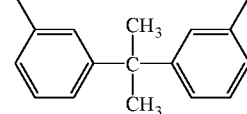
有机磷系阻燃剂: 10-25 wt %。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物, 其特征在于, 所述无机磷系阻燃剂为无机磷酸盐和/或无机次磷酸盐; 优选地, 所述无机磷酸盐选自聚磷酸铵、焦磷酸三铵、焦磷酸铵、磷酸铵镁、磷酸铝、磷酸镁和磷酸锌中的一种或两种或多种; 所述无机次磷酸盐选自次磷酸锂、次磷酸钠、次磷酸钾、次磷酸钙、次磷酸锌、次磷酸镁、次磷酸铁、次磷酸铝、次磷酸镧、次磷酸钇和次磷酸铈中的一种或两种或多种;

更优选地, 所述无机磷系阻燃剂为次磷酸钙、次磷酸锌、次磷酸镁、次磷酸铁、次磷酸铝、次磷酸镧、次磷酸钇和次磷酸铈中的一种或两种或多种; 进一步优选为次磷酸钙和/或次磷酸铝。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物, 其特征在于, 所述有机磷系阻燃剂的结构式为:



其中: R 为 、、间位取代的苯环或

对位取代的苯环; n 为 1-10 的整数, 优选为 1-5 的整数; X₁、X₂、X₃ 和 X₄ 相同或不同, 分别为苯基或含有 1-3 个 C1-C2 烷基取代基的 C6-C18

的芳香基，优选为 、邻位取代的  或邻位取代的 ，
进一步优选为  或邻位取代的 。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，所述可膨胀型石墨的初始膨胀温度为 200℃-800℃，优选为 190-600℃，进一步优选为 210-500℃；

所述可膨胀型石墨的平均粒径为 5um-150um，膨胀倍数为 20-500 倍，优选为 25-100 倍，进一步优选为 30-250 倍。

8、根据权利要求 1-7 中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，所述三聚氰胺及其衍生物为三聚氰胺和/或三聚氰胺氰脲酸盐，优选为三聚氰胺氰脲酸盐。

9、根据权利要求 1-8 中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，所述热塑性聚氨酯的重均分子量为 60000 至 800000，优选 90000 至 450000；硬度为邵 A45-邵 D80，优选为邵 A65-邵 D54。

10、根据权利要求 1-9 中任一项所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物，其特征在于，所述组合物中无卤阻燃剂包与热塑性聚氨酯弹性体的重量比为 0.06-1:1，优选为 0.20-0.80:1，进一步优选为 0.25-0.45:1。

11、一种无卤阻燃剂包，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂：	6-95 份；
可膨胀型石墨：	0-20 份；
三聚氰胺及其衍生物：	0-65 份；
有机磷系阻燃剂：	0-45 份。

12、根据权利要求 11 所述的无卤阻燃剂包，其特征在于，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂：	6-95 份；
可膨胀型石墨：	1-20 份；
三聚氰胺及其衍生物：	0-65 份；
有机磷系阻燃剂：	0-45 份。

13、根据权利要求 11 所述的无卤阻燃剂包，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 份；
可膨胀型石墨： 0-20 份；
三聚氰胺及其衍生物： 1-65 份；
有机磷系阻燃剂： 0-45 份。

14、根据权利要求 11-13 中任一项所述的无卤阻燃剂包，其特征在于，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 6-95 wt%；
可膨胀型石墨： 1-20 wt%；
三聚氰胺及其衍生物： 1-65 wt%；
有机磷系阻燃剂： 0-45 wt%；

优选地，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 11-65 份；
可膨胀型石墨： 1-9 份；
三聚氰胺及其衍生物： 8-50 份；
有机磷系阻燃剂： 5-35 份；

进一步优选地，所述无卤阻燃剂包以重量份计包括：

无机磷系阻燃剂： 18-45 份；
可膨胀型石墨： 3-7 份；
三聚氰胺及其衍生物： 14-38 份；
有机磷系阻燃剂： 10-25 份。

15、包含根据权利要求 1-10 所述的无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体组合物的制品。

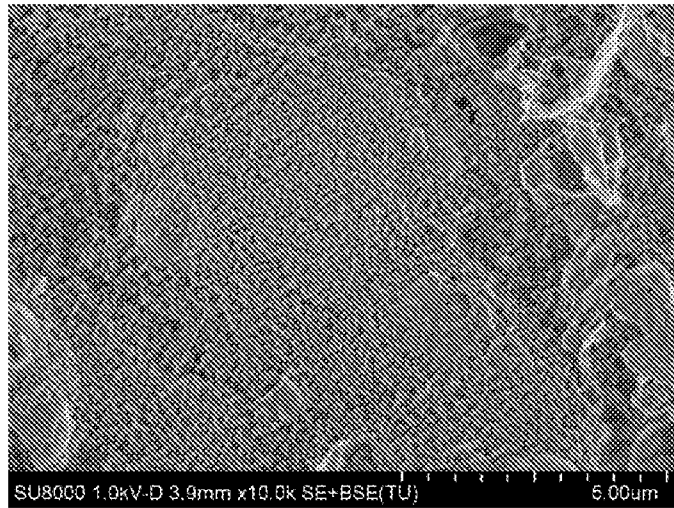


图 1

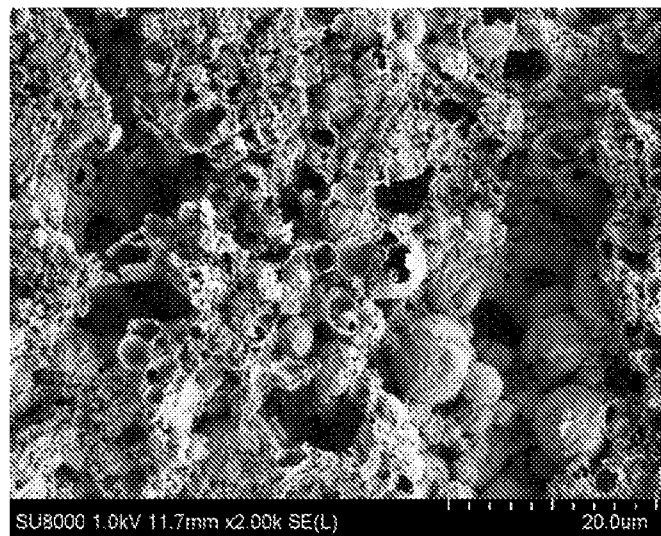


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/091232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 75/04 (2006.01) i; C08K 3/32 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i; C08K 5/17 (2006.01) i; C08K 5/49 (2006.01) i; C5/521
(2006.01) i; C08K 5/524 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: MCA, flame+, fire+, +phosphare, +phosphonate, phosphinate, ammonium w polyphosphate, +phosphite, expant+ w graphite, +melamine+, polyurethane, thermoelastomer, thermoplastic, elastomer, TPU

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103467969 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 December 2013 (25.12.2013) embodiments 11-15	1, 2, 5, 7, 9-12, 15
Y	CN 103467969 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 December 2013 (25.12.2013) embodiments 11-15	3, 4, 6, 8
X	CN 102303770 A (SHANGHAI YONGLI BELTING CO., LTD. et al.) 04 January 2012 (04.01.2012) claims 1-3	1, 3, 5, 8-11, 13, 15
Y	CN 102303770 A (SHANGHAI YONGLI BELTING CO., LTD. et al.) 04 January 2012 (04.01.2012) claims 1-3	2, 4, 6, 7
X	CN 1040727977 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 October 2014 (01.10.2014) embodiment 1	1, 5, 9-11, 15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search
05 May 2016

Date of mailing of the international search report
30 May 2016

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

ZHANG, Xu

Telephone No. (86-10) 010-82246858

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2015/091232

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1040727977 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 October 2014 (01.10.2014) embodiment 1	2-4, 6-8
X	CN 103756546 A (ZHUZHOU TIMES NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 April 2014 (30.04.2014) embodiment 2	11-14
Y	CN 103756546 A (ZHUZHOU TIMES NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 April 2014 (30.04.2014) embodiment 2	2-4, 6-8
X	CN 103923405 A (CHENZHOU HELI FOAM PLASTIC CO., LTD.) 16 July 2014 (16.07.2014) embodiment 4	11-14
X	US 5739173 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14 April 1998 (14.04.1998) embodiment A	11-14
Y	US 5739173 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14 April 1998 (14.04.1998) embodiment A	2-4, 7, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/091232

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103467969 A	25 December 2013	CN 103467969 B	19 August 2015
CN 102303770 A	04 January 2012	CN 102303770 B	19 August 2015
CN 1040727977 A	01 October 2014	None	
CN 103756546 A	30 April 2014	None	
CN 103923405 A	16 July 2014	None	
US 5739173 A	14 April 1998	DK 482507 T3	02 September 1996
		KR 100205681 B1	01 July 1999
		DK 482507 T4	14 May 2001
		AT 141313 T	15 August 1996
		EP 0482507 A2	29 April 1992
		ES 2090204 T5	16 May 2001
		DE 4034046 A1	30 April 1992
		EP 0482507 A3	28 October 1992
		ES 2090204 T3	16 October 1996
		CA 2054287 A1	27 April 1992
		JP 3164614 B2	08 May 2001
		DE 59108073 D1	19 September 1996
		JP H05171034 A	09 July 1993
		CA 2054287 C	28 March 2000
		EP 0482507 B1	14 August 1996
		EP 0482507 B2	28 March 2001

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/091232

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08L 75/04(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i; C08K 5/524(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08L; C08K</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNKL, CNPAT: 阻燃, 磷, 酯, 聚磷酸铵, 多磷酸铵, 磷酸, 膨胀, 石墨, 三聚氰胺, MCA, 聚氨酯, 热塑性, 弹性体, flame+, fire+, +phosphate, +phosphonate, +phosphinate, ammonium w polyphosphate, +phosphite, expand+ w graphite, +melamine+, polyurethane, thermoelastomer, thermoplastic, elastomer, TPU</p>																																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 103467969 A (青岛科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 实施例11-15</td> <td>1, 2, 5, 7, 9-12, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103467969 A (青岛科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 实施例11-15</td> <td>3, 4, 6, 8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102303770 A (上海永利带业股份有限公司等) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 权利要求1-3</td> <td>1, 3, 5, 8-11, 13, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102303770 A (上海永利带业股份有限公司等) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 权利要求1-3</td> <td>2, 4, 6, 7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104072977 A (青岛科技大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 实施例1</td> <td>1, 5, 9-11, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104072977 A (青岛科技大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 实施例1</td> <td>2-4, 6-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p> <table border="1"> <tr> <td>国际检索实际完成的日期</td> <td>国际检索报告邮寄日期</td> </tr> <tr> <td>2016年 5月 5日</td> <td>2016年 5月 30日</td> </tr> <tr> <td>ISA/CN的名称和邮寄地址</td> <td>受权官员</td> </tr> <tr> <td>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</td> <td>张旭</td> </tr> <tr> <td>传真号 (86-10)62019451</td> <td>电话号码 (86-10)010-82246858</td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 103467969 A (青岛科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 实施例11-15	1, 2, 5, 7, 9-12, 15	Y	CN 103467969 A (青岛科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 实施例11-15	3, 4, 6, 8	X	CN 102303770 A (上海永利带业股份有限公司等) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 权利要求1-3	1, 3, 5, 8-11, 13, 15	Y	CN 102303770 A (上海永利带业股份有限公司等) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 权利要求1-3	2, 4, 6, 7	X	CN 104072977 A (青岛科技大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 实施例1	1, 5, 9-11, 15	Y	CN 104072977 A (青岛科技大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 实施例1	2-4, 6-8	国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	2016年 5月 5日	2016年 5月 30日	ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员	中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	张旭	传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-82246858
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																															
X	CN 103467969 A (青岛科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 实施例11-15	1, 2, 5, 7, 9-12, 15																															
Y	CN 103467969 A (青岛科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 实施例11-15	3, 4, 6, 8																															
X	CN 102303770 A (上海永利带业股份有限公司等) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 权利要求1-3	1, 3, 5, 8-11, 13, 15																															
Y	CN 102303770 A (上海永利带业股份有限公司等) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 权利要求1-3	2, 4, 6, 7																															
X	CN 104072977 A (青岛科技大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 实施例1	1, 5, 9-11, 15																															
Y	CN 104072977 A (青岛科技大学) 2014年 10月 1日 (2014 - 10 - 01) 实施例1	2-4, 6-8																															
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																																
2016年 5月 5日	2016年 5月 30日																																
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																																
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	张旭																																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-82246858																																

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103756546 A (株洲时代新材料科技股份有限公司) 2014年 4月 30日 (2014 - 04 - 30) 实施例2	11-14
Y	CN 103756546 A (株洲时代新材料科技股份有限公司) 2014年 4月 30日 (2014 - 04 - 30) 实施例2	2-4, 6-8
X	CN 103923405 A (郴州和利泡沫塑料有限公司等) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 实施例4	11-14
X	US 5739173 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1998年 4月 14日 (1998 - 04 - 14) 实施例A	11-14
Y	US 5739173 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1998年 4月 14日 (1998 - 04 - 14) 实施例A	2-4, 7, 8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/091232

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103467969	A	2013年 12月 25日	CN	103467969	B	2015年 8月 19日
CN	102303770	A	2012年 1月 4日	CN	102303770	B	2015年 8月 19日
CN	104072977	A	2014年 10月 1日	无			
CN	103756546	A	2014年 4月 30日	无			
CN	103923405	A	2014年 7月 16日	无			
US	5739173	A	1998年 4月 14日	DK	482507	T3	1996年 9月 2日
				KR	100205681	B1	1999年 7月 1日
				DK	482507	T4	2001年 5月 14日
				AT	141313	T	1996年 8月 15日
				EP	0482507	A2	1992年 4月 29日
				ES	2090204	T5	2001年 5月 16日
				DE	4034046	A1	1992年 4月 30日
				EP	0482507	A3	1992年 10月 28日
				ES	2090204	T3	1996年 10月 16日
				CA	2054287	A1	1992年 4月 27日
				JP	3164614	B2	2001年 5月 8日
				DE	59108073	D1	1996年 9月 19日
				JP	H05171034	A	1993年 7月 9日
				CA	2054287	C	2000年 3月 28日
				EP	0482507	B1	1996年 8月 14日
				EP	0482507	B2	2001年 3月 28日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)