(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103261326 B
(45)授权公告日 2015.12.16

(21)申请号 201180035460.2

(22)申请日 2011.05.17

(30)优先权数据
1053826 2010.05.18 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2011/000299 2011.05.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/144825 FR 2011.11.24

(73)专利权人 阿克马法国公司
地址 法国科隆布

(72)发明人 P. 布朗德尔 J-J. 弗拉特

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 宋莉

(51)Int.Cl.
C08L 77/06(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08L 75/04(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08K 5/3492(2006.01)
C08K 5/5313(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 101166782 A,2008.04.23,
WO 2009110230 A1,2009.09.11,
WO 2010047469 A1,2010.04.29,

审查员 宋镇宇

权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

至少两种聚烯烃在阻燃的TPE组合物中作为抗流动剂的用途

(57)摘要

本发明涉及至少两种聚烯烃P1和P2在阻燃的TPE组合物中作为抗流动剂和/或抗滴落剂的用途,其特征在于:P1包括至少一种选自α-烯烃的单体和至少一种选自羧酸的乙烯基酯的其它单体;P2包括至少一种选自α-烯烃的单体和至少一种携带环氧或羧酸酐官能团的不饱和单体;相对于所述组合物的总重量,所述聚烯烃P1和P2占超过10重量%,P2占至少5重量%,并且P1/P2比大于1,和所述TPE占少于55重量%。

CN 103261326 B

1. 至少两种聚烯烃 P1 和 P2 在阻燃的热塑性弹性体 (TPE) 组合物中作为抗流动剂和 / 或抗滴落剂的用途，其特征在于：

-P1 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种选自羧酸的乙烯基酯的其它单体；

-P2 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种携带环氧或羧酸酐官能团的不饱和单体；

- 所述聚烯烃的总和占超过 10 重量%，P2 占至少 5 重量%和 P1/P2 的重量比大于 1；

- 所述 TPE 占低于 55 重量%，

相对于所述组合物的总重量；

其中所述阻燃的组合物包括至少一种选自如下的次膦酸盐：次膦酸的金属盐、二次膦酸的金属盐以及它们的混合物，相对于组合物的总重量，所述次膦酸盐的含量在 30 到 40 重量%的范围内；

其中所述热塑性弹性体 (TPE) 是一种嵌段共聚物。

2. 根据权利要求 1 的用途，其中所述 TPE 选自 COPE 和 / 或 TPU 和 / 或 PEBA 和 / 或它们的共混物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的用途，其中所述 TPE 是 PEBA。

4. 根据权利要求 1 或 2 的用途，其中 P1 另外包括携带选自羧酸酐的官能团的不饱和官能单体。

5. 根据权利要求 1 或 2 的用途，其中 P2 另外包括选自不饱和羧酸的酯的单体。

6. 组合物，其包括：

- 在 40 和 55%之间的至少一种热塑性弹性体 (TPE)，

- 在 25 和 40%之间的至少一种次膦酸盐，和

- 在 10 和 35%之间的至少两种聚烯烃 P1 和 P2，P1/P2 的重量比大于 1 并且 P2 占至少 5 重量%，相对于所述组合物的总重量，和其中：

-P1 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种选自羧酸的乙烯基酯的单体；

-P2 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种携带环氧或羧酸酐官能团的不饱和单体；

其中所述热塑性弹性体 (TPE) 是一种嵌段共聚物。

7. 根据权利要求 6 的组合物，其特征在于所述至少一种 TPE 选自 COPE 和 / 或 TPU 和 / 或 PEBA 和 / 或它们的共混物。

8. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其特征在于，所述至少一种次膦酸盐选自次膦酸的金属盐、二次膦酸的金属盐以及它们的混合物。

9. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其中 P1 另外包括携带选自羧酸酐的官能团的不饱和官能单体。

10. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其中 P2 另外包括选自不饱和羧酸的酯的单体。

11. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其特征在于 P1 包括乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物 (EVA)。

12. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其特征在于 P1 是乙烯、乙酸乙烯酯和马来酸酐的共聚物。

13. 根据权利要求 11 的组合物，其特征在于所述 EVA 包括 5 到 40 重量%的乙酸乙烯

酯，相对于 EVA 的重量。

14. 根据权利要求 11 的组合物，其特征在于 EVA 具有在 0.4 到 400 范围内的在 190℃在 2.16kg 下的 MFI。

15. 根据权利要求 14 的组合物，其特征在于 EVA 具有在 0.5 到 25 范围内的在 190℃在 2.16kg 下的 MFI。

16. 根据权利要求 12 的组合物，其特征在于所述 P1 包括从 0.1 到 1 重量％的马来酸酐，相对于 P1 的重量。

17. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其特征在于 P2 包括选自如下的共聚物：乙烯、马来酸酐和任选的（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物和 / 或乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和任选的（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物。

18. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其特征在于其不包含卤素。

19. 根据权利要求 6 或 7 的组合物，其特征在于它的根据标准 ISO 868 所测量的肖氏硬度在 50 肖氏 A 到 80 肖氏 D 的范围内。

20. 根据权利要求 19 的组合物，其特征在于它的根据标准 ISO 868 所测量的肖氏硬度在 60 肖氏 A 到 72 肖氏 D 的范围内。

21. 根据权利要求 7 到 19 中的任一项的组合物在制造电子和 / 或电气工程产品、管、缆线和 / 或模塑产品中的用途。

22. 根据权利要求 7 到 19 中的任一项的组合物在制造电安全产品中的用途。

23. 制品，其通过从至少一种根据权利要求 7 到 19 中的任一项的组合物开始通过注射成型、挤出或热压获得。

24. 制品，其通过从至少一种根据权利要求 7 到 19 中的任一项的组合物开始通过共挤出或多重注塑获得。

至少两种聚烯烃在阻燃的 TPE 组合物中作为抗流动剂的用途

[0001] 本发明涉及阻燃性热塑性弹性体（简称“TPE”）聚合物组合物，该组合物至少满足以下三个标准：

[0002] - 不包括卤化的阻燃剂，

[0003] - 在 UL 94 测试中被分级为的 V0 或 V1，没有流动（蠕变）或滴落物，

[0004] - 显示出在 50 肖氏 A 到 80 肖氏 D，优选 60 肖氏 A 到 72 肖氏 D 的范围内的肖氏硬度，其根据标准 ISO 868 测量。

[0005] 需要使用非卤化的阻燃剂以取代卤化的阻燃剂，该卤化的阻燃剂具有在点燃的情形下造成毒性和腐蚀性气体的缺点。

[0006] UL 94 测试（标准 NF T 51-072）使得根据材料的对火的特性来建立材料的分级成为可能。材料接受从 V0（对于具有非常好的耐火焰蔓延性能的材料）到未分级 (NC)（对于不具有耐火性的材料）范围的等级。此分级标准总结于以下实施例的表 1 中。根据在 UL 94 测试中相同的分级，对于一种类型的聚合物是有效的阻燃剂，并不一定在使另一种类型的聚合物阻燃上是成功的。这尤其是使用三聚氰胺氰尿酸盐（酯）的情况，其在聚酰胺中是有效的但在 TPE 例如包括聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物上是无效的，所述 TEP 不能承受 UL 94 测试中的第一次点燃，如在以下实施例的表 2 中所示的。对于金属次膦酸盐（最近开发的，用于有效地使得阻燃聚酰胺随后分级为 V0），也遇到了同样问题。当将相同的金属次膦酸盐引入到 TPE 基体中时，发现该 TPE 在 UL 94 测试中并不显示出好的分级。该 TPE 在火焰中流动并从第一燃烧形成燃烧滴落物，因此其不可能根据 UL 94 测试进行第二点燃。在施加火焰的过程中流动的该类型的材料不能用于电子或电气工程领域中，或更勿论用在电气安全中。

[0007] 为了避免流动和形成燃烧滴落物的这些问题，已知的是在材料中引入“抗滴落”添加剂，例如 PTFE、滑石、亲有机物改性的粘土型的无机纳米填料或有机硅试剂。在 TPE 的情况下，这些抗滴落添加剂不仅不足以将 UL 94 测试中的 V2 分级改变到 V1 或 V0 分级，而且这些添加剂还具有使热塑性弹性体硬化并降低其伸长率并因此改变热塑性弹性体的特征机械性能的缺点。

[0008] 申请人公司现已发现了不显示出上述的缺点并且满足上述的三个标准的阻燃的 TPE 组合物，这通过将两种不同类型的聚烯烃（下文中称为 P1 和 P2）的组合引入到 TPE 组合物中来实现。

[0009] 因此，本发明的主题是至少两种聚烯烃 P1 和 P2 在阻燃的热塑性弹性体 (TPE) 组合物中作为抗流动剂（抗蠕变剂）和 / 或抗滴落剂的用途，其特征在于：

[0010] -P1 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种选自羧酸的乙烯基酯的其它单体；

[0011] -P2 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种携带环氧或羧酸酐官能团的不饱和单体；

[0012] - 所述聚烯烃的总和占组合物总重量的大于 10 重量 % 且优选在 10 和 35 重量 % 之

间，和

[0013] P2 占组合物总重量的至少 5 重量 %，优选 5-7 重量 %；和

[0014] - 所述 TPE 占组合物总重量的小于 55 重量 % 且优选在 40 和 55 重量 % 之间。

[0015] 本发明的主题尤其是一种组合物，其包括：

[0016] - 在 40 和 55% 之间的至少一种热塑性弹性体 (TPE)，

[0017] - 在 25 和 40% 之间的至少一种次膦酸盐，和

[0018] - 在 10 和 35% 之间的至少两种聚烯烃 P1 和 P2，且相对于所述组合物的总重量，P2 占至少 5%，和其中：

[0019] -P1 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种选自羧酸的乙烯基酯的其它单体；

[0020] -P2 包括至少一种选自 α - 烯烃的单体和至少一种携带环氧或羧酸酐官能团的不饱和单体。

[0021] 在本发明的组合物中聚烯烃 P1/P2 的重量比大于 1。

[0022] 在本说明书中，定义“在 X 和 Y% 之间”的范围的表述指的是将端点 X 和 Y 从该范围中排除；而表述“包括在从 X 到 Y 的范围内”指的是将端点 X 和 Y 包括在该范围之内。在表述“占小于 X%”或“占大于 Y%”中，应该理解将 X 和 Y 值从边界或从所述范围中排除。

[0023] 热塑性弹性体 (TPE) 聚合物应理解为指一种嵌段共聚物，其交替地包括描述为硬的或刚性的（具有相当的热塑性特性）嵌段或链段 (segment) 和描述为软的或柔性的嵌段或链段（具有相当的弹性特性）。

[0024] 软嵌段应理解为指显示出低玻璃化转变温度 (Tg) 的嵌段。低玻璃化转变温度应理解为指低于 15℃、优选低于 0℃、有利地低于 -15℃、更有利地低于 -30℃、且任选地低于 -50℃的玻璃化转变温度 Tg。

[0025] 作为包括硬嵌段和包括软嵌段的共聚物的实例，可以分别提及：(a) 包括聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物（亦称 COPE 或共聚醚酯），(b) 包括聚氨酯嵌段和聚醚或聚酯嵌段的共聚物（亦称 TPU、热塑性聚氨酯的简称）和 (c) 包括聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物（根据 IUPAC，亦称 PEBA）。

[0026] (a) 关于该 COPE 或共聚醚酯，它们是包括聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物。它们由得自聚醚二醇的软聚醚嵌段和得自至少一种二羧酸与至少一种扩链短二醇单元的反应的刚性聚酯嵌段组成。所述聚酯嵌段和聚醚嵌段通过得自二羧酸的酸官能团与聚醚二醇的 OH 官能团的反应的酯键连接。聚醚和二酸的连接形成软嵌段，而乙二醇（二醇，glycol）或丁二醇与二酸的连接形成共聚醚酯的刚性嵌段。该扩链短二醇可以选自新戊二醇、环己烷二甲醇和式 $HO(CH_2)_nOH$（其中 n 是 2 到 10 的整数）的脂肪族二醇。

[0027] 有利地，该二酸是具有 8 到 14 个碳原子的芳族二羧酸。最高达 50mol% 的所述芳族二羧酸可被至少一种具有 8 到 14 个碳原子的其它的芳族二羧酸代替，和 / 或最高达 20mol% 可被具有 2 到 14 个碳原子的脂肪族二羧酸代替。

[0028] 作为芳族二羧酸的实例，可以提及：对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸 (bibenzoic acid)、萘二羧酸、4,4'- 二苯基二羧酸、双（对羧基苯基）甲烷、亚乙基双（对苯甲酸）、1,4- 四亚甲基双（对氧苯甲酸）、亚乙基双（对氧苯甲酸）或 1,3- 三亚甲基双（对氧苯甲酸）。

[0029] 作为二醇的例子，可以提及：乙二醇、1,3-三亚甲基二醇、1,4-四亚甲基二醇、1,6-六亚甲基二醇、1,3-丙二醇、1,8-八亚甲基二醇、1,10-十亚甲基二醇和1,4-环己烷二甲醇。

[0030] 包括聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物是，例如，具有得自聚醚二醇（如聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚三亚甲基二醇(PO3G)或聚四亚甲基二醇(PTMG)）的聚醚单元、二羧酸单元（如对苯二甲酸）和二醇（乙二醇）单元或1,4-丁二醇单元的共聚物。这样的共聚醚酯描述在专利EP402883和EP405227中。这些聚醚酯是热塑性弹性体。它们可以包括增塑剂。

[0031] (b)关于所述TPU，可以提及聚醚型聚氨酯，其由软的聚醚嵌段（其是聚醚二醇）和刚性的聚氨酯嵌段（其得自至少一种二异氰酸酯与至少一种短链二醇的反应）的缩合而产生，其中所述二异氰酸酯可选自芳族二异氰酸酯（例如MDI、TDI）和脂族二异氰酸酯（例如：HDI或六亚甲基二异氰酸酯）。扩链的短链二醇可以选自以上在共聚醚酯的说明中提及的二醇。所述聚氨酯嵌段和该聚醚嵌段通过得自异氰酸酯官能团与聚醚二醇的OH官能团的反应的键连接。

[0032] 还可提及得自软聚酯嵌段（其是聚酯二醇）和刚性聚氨酯嵌段（其得自至少一种二异氰酸酯与至少一种短链二醇的反应）的缩合的聚酯型聚氨酯。该聚酯二醇得自二羧酸（有利地选自具有从2到14个碳原子的脂肪族二羧酸）和二醇（其是选自以上在共聚醚酯的说明中提及的二醇的扩链的短链二醇）的缩合。它们可包括增塑剂。

[0033] (c)关于PEBA，它们得自包含反应性末端的聚酰胺嵌段与包含反应性末端的聚醚嵌段的缩聚，例如，特别是：

[0034] 1)包括二胺链末端的聚酰胺嵌段与包括二羧基链末端的聚氧化烯（聚氧亚烷基，polyoxyalkylene）嵌段的缩聚，

[0035] 2)包括二羧基链末端的聚酰胺嵌段与包括二胺链末端的聚氧化烯嵌段的缩聚，所述包括二胺链末端的聚氧化烯嵌段通过将脂肪族α，ω-二羟基化的聚氧化烯嵌段（称为聚醚二醇）进行氰乙基化和氢化来获得，

[0036] 3)包括二羧基链末端的聚酰胺嵌段与聚醚二醇的缩聚，在这种特定的情况下，所获得的产物是聚醚酯酰胺。

[0037] 包含二羧基链末端的聚酰胺嵌段，例如源自聚酰胺的前体在链限制(chain-limiting)二羧酸的存在下的缩合。包含二胺链末端的聚酰胺嵌段例如源自聚酰胺的前体在链限制二胺的存在下的缩合。

[0038] 聚酰胺嵌段的数均摩尔质量Mn在400和20000g/mol之间，优选在500和10000g/mol之间。

[0039] 包括聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物也可包括无规分布的单元。

[0040] 可有利地使用三种类型的聚酰胺嵌段。

[0041] 根据第一类型，聚酰胺嵌段源自二羧酸（尤其是具有4到20个碳原子的那些、优选具有6到18个碳原子的那些）和脂肪族或芳香族二胺（尤其是具有2到20个碳原子的那些、优选具有6到14个碳原子的那些）的缩合。

[0042] 作为二羧酸的例子，可以提及，1,4-环己烷二羧酸，丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸，癸二酸、十二烷二羧酸和十八烷二羧酸以及对苯二甲酸和间苯二甲酸，而且可提及二聚

的脂肪酸。

[0043] 作为二胺的例子，可以提及，四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,10- 十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺，如下物质的异构体：双 (4- 氨基环己基) 甲烷 (BACM)、双 (3- 甲基 -4- 氨基环己基) 甲烷 (BMACM)、和 2,2- 双 (3- 甲基 -4- 氨基环己基) 丙烷 (BMACP) 和对 - 氨基 - 二环己基甲烷 (PACM) 的各异构体，以及异佛尔酮二胺 (IPDA)、2,6- 双 (氨甲基) 降莰烷 (BAMN) 和哌嗪 (Pip)。

[0044] 有利地存在以下嵌段：PA4.12、PA4.14、PA4.18、PA6.10、PA6.12、PA6.14、PA6.18、PA9.12、PA10.10、PA10.12、PA10.14 和 PA10.18。

[0045] 根据第二类型，聚酰胺嵌段得自一种或多种 α，ω- 氨基羧酸和 / 或一种或多种具有 6 到 12 个碳原子的内酰胺在二胺或者具有 4 到 12 个碳原子的二羧酸的存在下的缩合。作为内酰胺的例子，可以提及，己内酰胺、庚内酰胺和月桂内酰胺。作为 α，ω- 氨基羧酸的例子，可以提及，氨基己酸、7- 氨基庚酸、11- 氨基十一酸和 12- 氨基十二酸。

[0046] 有利地，第二类型的聚酰胺嵌段为聚酰胺 11、聚酰胺 12 或聚酰胺 6。

[0047] 根据第三类型，聚酰胺嵌段得自至少一种 α，ω- 氨基羧酸 (或至少一种内酰胺)、至少一种二胺和至少一种二羧酸的缩合。

[0048] 在这种情况下，聚酰胺 PA 嵌段由以下物质在选自二羧酸的链限制剂的存在下进行的缩聚来制备：

[0049] - 一种或多种具有 X 个碳原子的线型脂肪族或芳香族二胺；

[0050] - 一种或多种具有 Y 个碳原子的二羧酸；和

[0051] - 一种或多种共聚单体 {Z}，其选自具有 Z 个碳原子的 α，ω- 氨基羧酸和内酰胺以及至少一种具有 X1 个碳原子的二胺和至少一种具有 Y1 个碳原子的二羧酸的等摩尔混合物，(X1,Y1) 是不同于 (X,Y) 的，

[0052] - 将所述一种或多种共聚单体 {Z} 以最高达 50%、优选最高达 20%、或还更有利地最高达 10% 的重量比例引入，相对于总的聚酰胺前体单体。

[0053] 作为链限制剂，可有利地使用具有 Y 个碳原子的二羧酸，将其以相对于一种或多种二胺的化学计量以过量引入。

[0054] 根据该第三类型的替代形式，聚酰胺嵌段得自至少两种 α，ω- 氨基羧酸或至少两种具有 6 到 12 个碳原子的内酰胺或不具有相同数量的碳原子的内酰胺和氨基羧酸在任选的链限制剂的存在下的缩合。作为脂肪族 α，ω- 氨基羧酸的例子，可以提及，氨基己酸、7- 氨基庚酸、11- 氨基十一酸和 12- 氨基十二酸。作为内酰胺的例子，可以提及，己内酰胺、庚内酰胺和月桂内酰胺。作为脂肪族二胺的例子，可以提及，六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺和三甲基六亚甲基二胺。作为脂环族二酸的例子，可以提及，1,4- 环己烷二羧酸。作为脂肪族二酸的例子，可以提及，丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、和十二烷二羧酸、二聚的脂肪酸 (这些二聚的脂肪酸优选具有至少 98% 的二聚体含量；优选，将它们氢化；它们由“Unichema”以商品名“Pripol”来销售，或者由 Henkel 以商品名“Empol”来销售) 和聚氧化烯 -α，ω- 二酸。作为芳族二酸的例子，可以提及，对苯二甲酸 (T) 和间苯二甲酸 (I)。作为脂环族二胺的例子，可以提及，以下物质的异构体：双 (4- 氨基环己基) 甲烷 (BACM)、双 (3- 甲基 -4- 氨基环己基) 甲烷 (BMACM) 和 2,2- 双 (3- 甲基 -4- 氨基环己基) 丙烷 (BMACP)、以及对 - 氨基 - 二环己基甲烷 (PACM)。其它常用二胺可为异佛尔酮二胺 (IPDA)、

2,6-双（氨甲基）降莰烷（BAMN）和哌嗪。

[0055] 作为第三类型的聚酰胺嵌段的例子，可以提及下列：

[0056] -6.6/6，其中6.6表示六亚甲基二胺单元与己二酸缩合。6表示得自己内酰胺的缩合的单元。

[0057] -6.6/6.10/11/12，其中6.6表示六亚甲基二胺与己二酸缩合。6.10表示六亚甲基二胺与癸二酸缩合。11表示得自氨基十一酸的缩合的单元。12表示得自月桂内酰胺的缩合的单元。

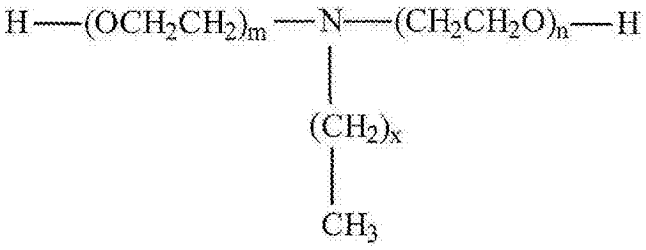
[0058] 聚醚嵌段可占包括聚酰胺和聚醚嵌段的共聚物的5到85重量%。聚醚嵌段的质量Mn在100和6000g/mol之间并且优选在200和3000g/mol之间。

[0059] 聚醚嵌段由氧化烯（alkylene oxide）单元组成。这些单元例如可为氧化乙烯单元、氧化丙烯单元或四氢呋喃单元（其导致聚四亚甲基二醇序列）。因此，使用PEG（聚乙二醇）嵌段（即由氧化乙烯单元组成的那些）、PPG（聚丙二醇）嵌段（即由氧化丙烯组成的那些）、PO3G（聚三亚甲基二醇）嵌段（即由聚三亚甲基醚二醇单元组成的那些，这样的具有聚三亚甲基醚嵌段的共聚物描述在文献US 6 590 065中）、和PTMG嵌段（即由四亚甲基二醇单元组成的那些，亦称聚四氢呋喃嵌段）。PEBA共聚物可在它们的链上包括几种类型的聚醚，对于共聚醚而言，其为嵌段或无规共聚醚是可能的。

[0060] 还可以使用通过双酚例如双酚A的氧乙基化所获得的嵌段。后一产品描述在EP 613 919中。

[0061] 聚醚嵌段也可由乙氧基化的伯胺组成。作为乙氧基化的伯胺的例子，可以提及下式的产品：

[0062]



[0063] 其中m和n在1和20之间并且x在8和18之间。这些产品可从CECA以Noramox®的商标名来商购以及从Clariant以Genamin®的商标名来商购。

[0064] 软的聚醚嵌段可以包括包含NH_2链末端的聚氧化烯嵌段，对于这样的嵌段，其可通过脂肪族α，ω-二羟基化的聚氧化烯嵌段（称为聚醚二醇）的氰乙酰化（cyanoacetylation）获得。更特别地，可以使用Jeffamines（例如，Jeffamine® D400、D2000、ED 2003或XTJ 542，来自Huntsman的商业产品，也描述在专利文件JP 2004346274、JP 2004352794和EP 1 482 011中）。

[0065] 所述聚醚二醇嵌段或者原样使用且与包含羧基末端的聚酰胺嵌段共缩聚，或者使它们胺化以便将其转化成聚醚二胺并与包括羧基末端的聚酰胺嵌段进行缩合。用于在PA嵌段和PE嵌段之间具有酯键的PEBA共聚物的两阶段制备的通常方法是已知的并例如描述在法国专利FR 2 846 332中。用于本发明的在PA嵌段和PE嵌段之间的、具有酰胺键的PEBA共聚物的制备的通常方法是已知的并例如描述在欧洲专利EP 1 482 011中。聚醚嵌段也可以与聚酰胺前体和链限制二酸进行混合，以制备具有无规分布的单元的包括聚酰胺

嵌段和聚醚嵌段的聚合物（一步法）。

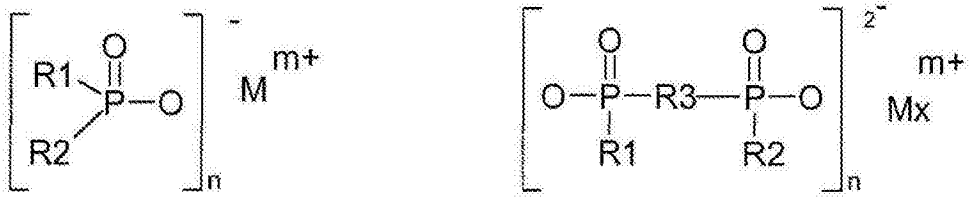
[0066] 有利地，PEBA 共聚物具有由 PA 6、PA 11、PA 12、PA 6.12、PA 6.6/6、PA 10.10 和/或 PA 6.14 构成的 PA 嵌段以及由 PTMG、PPG、PO3G 和/或 PEG 构成的 PE 嵌段。

[0067] 阻燃的 TPE 组合物应理解为指基于如上所定义的 TPE 的组合物，其另外包括至少一种无卤素的阻燃剂，该阻燃剂优选选自次膦酸盐。

[0068] 次膦酸盐应理解为指次膦酸或二次膦酸的金属盐。根据本发明的组合物包括 25 到 40%（按重量计，相对于组合物的总重量）的至少一种次膦酸盐，其任选存在于聚合物中，选自次膦酸的金属盐、二次膦酸的金属盐以及它们的混合物。

[0069] 优选地，根据本发明的次膦酸的金属盐具有下式 (I) 且二次膦酸的金属盐具有下式 (II)：

[0070]



(I) (II)

[0071] 其中：

[0072] R1 和 R2 相互独立地表示线型或支化的 C_1-C_6烷基或芳基；

[0073] R3 表示线型或支化的 C_1-C_{10}亚烷基、C_6-C_{10}亚芳基、C_6-C_{10}烷基亚芳基 (alkylarylene group) 或 C_6-C_{10}芳基亚烷基 (arylalkylene group)，

[0074] M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 或 K 离子和/或质子化的胺碱 (amine base)，

[0075] m 表示 1 到 4 的整数，

[0076] n 表示 1 到 4 的整数，

[0077] x 表示 1 到 4 的整数，

[0078] 选择 n 和 m 使得该盐是中性的，即其不携带任何电荷。

[0079] 优选地，M 表示钙、镁、铝或锌离子。

[0080] 优选地，R1 和 R2 相互独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和/或苯基。优选，R3 表示亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、叔亚丁基、正亚戊基、正亚辛基、正亚十二烷基、亚苯基、亚萘基、甲基亚苯基、乙基亚苯基、叔丁基亚苯基、甲基亚萘基、乙基亚萘基、叔丁基亚萘基、苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基亚丁基基团。

[0081] 作为适用于本发明的次膦酸盐的例子，尤其可以提及 Exolit ® OP 1311、Exolit ® OP 1314、Exolit ® OP 1230 和 Exolit ® OP 1312，它们是由 Clariant GmbH 所销售基于膦酸的金属盐的阻燃剂。

[0082] 优选地，相对于组合物的总重量，根据本发明的次膦酸盐的含量在 30 到 35 重量 % 的范围内。

[0083] 除了前述产品之外，根据本发明的组合物可包括在 TPE 的领域中的本领域技术人

员公知的、不同于所要求的任何无卤素的阻燃剂，如三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐、聚磷酸铵、硼酸锌等。所述的金属次膦酸盐与其它非卤化的阻燃剂的协同组合可进一步提高对于 TPE 的阻燃效果。

[0084] 可以将有机硅的或氟化性质的抗滴落剂任选地添加到本发明的组合物中。

[0085] 聚烯烃 P1应理解为指包括共聚在聚合物链上的至少两种不同的共聚单体的共聚物。共聚单体中的一种是 α－烯烃；其它共聚单体是不饱和的非官能单体，其能够与 α－烯烃聚合并且选自羧酸的乙烯基酯。

[0086] 优选地，该 α－烯烃包括 2 至 30 个碳原子。作为例子，可以提及乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、3- 甲基 -1- 丁烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯、3- 甲基 -1- 戊烯、1- 辛烯、1- 癸烯、1- 十二烯、1- 十四烯、1- 十六烯、1- 十八烯、1- 二十碳烯、1- 二十二碳烯、1- 二十四碳烯、1- 二十六碳烯，1- 二十八碳烯和 1- 三十碳烯。非常特别优选乙烯作为 α－烯烃。

[0087] 作为羧酸的乙烯基酯的例子，可以提及乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯 (vinyl versatate)、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯或马来酸乙烯酯。优选乙酸乙烯酯作为羧酸的乙烯基酯。

[0088] 根据本发明的聚烯烃 P1 的第一个例子是乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物，其以 Evatane ®的商标名来销售。

[0089] 任选地，所述聚烯烃 P1 可另外包括携带选自羧酸酐的官能团的不饱和官能单体。

[0090] 羧酸酐可例如选自马来酸、衣康酸、柠康酸、烯丙基琥珀酸、环己 -4- 烯 -1,2- 二羧酸、4- 亚甲基环己 -4- 烯 -1,2- 二羧酸、双环 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2,3- 二羧酸和 x- 甲基－双环 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2,3- 二羧酸的酸酐。

[0091] 非常特别优选马来酸酐作为官能单体。

[0092] 因此，根据本发明的聚烯烃 P1 的第二个例子是乙烯、乙酸乙烯酯和马来酸酐的共聚物，其以 Orevac ® T 的商标名来销售。

[0093] 理想地，P1 是 EVA 类型 (Evatane ®) 或马来酸化的 EVA 类型 (Orevac ® T) 的聚烯烃。

[0094] 优选地，该 EVA 包括 5 到 40 重量 % 的乙酸乙烯酯，相对于 EVA 的重量。

[0095] 有利地，在 190℃在 2.16kg 下，该 EVA 具有在 0.4 到 400、优选 0.5 到 25 范围内的 MFI。

[0096] 优选地，该 EVA 包括 0.1 到 1 重量 % 的马来酸酐，相对于 EVA 的重量。

[0097] 优选地，根据本发明的组合物包括 6 到 20% 的聚烯烃 P1，相对于组合物的总重量。

[0098] 聚烯烃 P2应理解为指包括共聚在聚合物链上的至少两种不同共聚单体的共聚物。共聚单体中的一种是如上所述的 α－烯烃。其它共聚单体是能够与该 α－烯烃聚合的官能单体。术语“官能单体”应理解为指在 P2 中的携带选自环氧和羧酸酐的官能团的不饱和单体（包括 C=C 双键）。

[0099] 在不饱和环氧化物当中，可以提及脂肪族缩水甘油酯和醚如烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚、马来酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。所述不饱和环氧化物还例如是脂环族缩水甘油酯和醚，例如 2- 环己烯 -1- 基缩水甘油醚、环己烯 -4,5- 二羧酸二缩水甘油酯、环己烯 -4- 羧酸缩水甘油酯、2- 甲基 -5- 降冰片烯 -2- 羧酸缩水甘油酯和内－顺式－双环 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2,3- 二羧

酸二缩水甘油酯。

[0100] 所述羧酸酐可选自以上描述的那些。

[0101] 非常特别优选甲基丙烯酸缩水甘油酯和 / 或马来酸酐作为官能单体。

[0102] 不同的官能单体可任选地在聚烯烃 P2 中共聚。

[0103] 此外，聚烯烃 P2 可任选地包括能够与 α - 烯烃和官能单体聚合的不饱和非官能单体。该不饱和非官能单体选自不饱和羧酸的酯，例如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，它们以术语（甲基）丙烯酸烷基酯统称。这些（甲基）丙烯酸酯的烷基链可以具有最高达 30 个的碳原子。作为烷基链，可以提及甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2- 乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基或二十九烷基。

[0104] 优选（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯和（甲基）丙烯酸丁酯作为不饱和羧酸的酯。

[0105] 不同的非官能单体可在聚烯烃 P2 中共聚。

[0106] 聚烯烃 P2 的第一优选例子是乙烯、马来酸酐和任选的（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物。聚烯烃 P2 的第二优选的例子是乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和任选的（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物。聚烯烃 P2 的这些例子由申请人公司以 Lotader ®商标名来销售。

[0107] 聚烯烃 P2 的作用主要是使得聚烯烃 P1 能够与 TPE 基体相容，P1 在 TPE 基体中的分散性得以提高。虽然阻燃性能在有或没有 P2 时是相同的，但是在组合物中缺乏聚烯烃 P2 表现为 TPE 在弹性、变形和冲击强度方面的性能上的不利变化。这就是为什么在本发明的组合物中存在最小 5 重量 % 的 P2 的原因。优选地，根据本发明的组合物包括从 5 到 7% 的聚烯烃 P2，相对于组合物的总重量。

[0108] 在根据本发明的组合物中，P1/P2 重量比大于 1。

[0109] 另外，根据本发明的组合物可以包括至少一种添加剂。该添加剂可尤其选自有机或无机填料，增强剂，增塑剂例如 BBSA(N-（正丁基）苯磺酰胺），润滑剂例如硬脂酸，稳定剂（例如热稳定剂），抗氧化剂，UV 稳定剂，炭黑，碳纳米管，无机或有机染料和颜料，脱模剂，发泡剂，耐冲击性改进剂，抗收缩剂，成核剂，抗静电剂以及它们的混合物。该增强剂尤其选自玻璃纤维，碳纤维或天然纤维例如亚麻、大麻、洋麻 (kenaf) 或竹。在填料中，尤其可以提及二氧化硅、炭黑、碳纳米管、氧化钛或玻璃珠。如果将无机纳米填料如用脂肪族季铵阳离子处理的蒙脱石类型的可剥离的 (exfoliable) 亲有机改性粘土添加到材料中，这不会脱离本发明的范围。

[0110] 优选地，添加剂在组合物中通常以 0.1 到 50 重量 %，优选 0.1 到 30 重量 % 和优选 0.1 到 5 重量 % 的含量存在，相对于组合物的总重量。

[0111] 该组合物可以粉末、粒料或丸粒 (pellet) 的形式提供。

[0112] 本发明也涉及制备如上所定义的组合物的方法。根据该方法，组合物能够通过任何可获得包括根据本发明的组合物和任选的其它添加剂的均匀共混物的方法例如熔融配混、挤出、压制 (compacting) 或辊轧法来制备。

[0113] 更特别地，根据本发明的组合物在“直接”法中通过熔融共混所有的成份 (TPE、P1、

P2、阻燃剂）来制备。也可以根据两阶段法来制备该组合物，第一阶段在于制备根据本发明的阻燃剂，即所述金属盐在 TPE 基体中、在聚烯烃 1(P1) 中或在聚烯烃 2(P2) 中的浓缩的共混物（母料），然后第二阶段在于通过分别使用聚烯烃 1(P1)、聚烯烃 2(P2) 或者 TPE 基体进行共混来将其稀释。

[0114] 有利地使用用于热塑性塑料工业的共混和捏合的普通设备，如挤出机、双螺杆型挤出机（尤其是自清洁啮合同向旋转双螺杆挤出机）和捏合机（例如具有 BUSS 商品名的共捏合机）或密炼机。在该方法中，可将四种成份 (TPE+P1+P2+ 阻燃剂）进行干混并引入到进料斗中，或者可将阻燃剂经由侧进料器引入到预熔融的 TPE+P1+P2 共混物中。

[0115] 推荐本发明的组合物的制备（配混）以及其加工应在就温度和剪切速率方面尽可能最温和的条件下进行。为了做到这点，可参考以下文献 :0. Schacker, Plastics Additives and Compounding, 2002 年 4 月，第 28-33 页。

[0116] 当根据本发明的组合物经受火焰时，例如 UL 94 测试的火焰时，其经受得住流动。其显示出不包括卤素的优点。此外，它的根据标准 ISO 868 所测量的肖氏硬度有利地在 50 肖氏 A 到 80 肖氏 D，优选 60 肖氏 A 到 72 肖氏 D 的范围内。

[0117] 根据本发明的组合物还具有优异的热稳定性，以进行模塑而不遇到分解或变色的问题。

[0118] 本发明还涉及从至少一种根据本发明的组合物开始通过模塑、注射成型、挤出、共挤出、热压或多重注塑 (multi-injection) 所获得的制品。

[0119] 因此，根据本发明的组合物有利地用于电子和 / 或电气工程产品、管、缆线、模塑产品和 / 或电安全产品的制造。本发明的组合物尤其能够用在制造用于电缆或光纤的外罩 (housing)、连接器、管、护套，电话或计算机外壳以及在电子和电气工程领域中所使用的任何类型的元件。

实施例

[0120] 使用的产品 :

[0121] 聚酰胺 :PA6 表示聚酰胺 6（己内酰胺均聚酰胺）。PA6.6 表示聚酰胺 6.6（己二胺和己二酸均聚酰胺）。PA11 表示聚酰胺 11(11- 氨基十一烷酸均聚酰胺）。PA12 表示聚酰胺 12（月桂内酰胺均聚酰胺）。

[0122] TPE:

[0123] PEBA :Pebax ® 表示由 Arkema 销售的 PEBA，其表示包括 PA12 嵌段和 PTMG 嵌段（其中各自的摩尔质量为 600 和 2000) 的共聚物。

[0124] TPU:Elastollan 1185A（由 BASF 销售）表示一种阻燃的聚醚型聚氨酯，所述聚醚型聚氨酯根据 UL 94 测试分级为 V0。

[0125] 聚烯烃 :

[0126] P1 :Evatane EVA 2403（由 Arkema 销售）表示乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物，其包括 24 重量 % 的乙酸乙烯酯和 MFI 为 3（在 190℃在 2.16kg 下）。

[0127] P2 :Lotader 3410（由 Arkema 销售）表示乙烯、丙烯酸丁酯和马来酸酐的共聚物，其包括 3 重量 % 的马来酸酐和 17 重量 % 的丙烯酸丁酯并且显示出的 MFI 为 5（在 190℃在 2.16kg 下）。

[0128] 阻燃剂：

[0129] MC25（更准确地是 Melapur MC25，由 Ciba ®销售）表示三聚氰胺氰尿酸盐。

[0130] Exolit ® OP 1311、OP 1314 和 OP 1230 各自表示基于次膦酸的金属盐的阻燃剂，其由 Clariant GmbH 销售。

[0131] 任选的添加剂：

[0132] -PER 表示单季戊四醇。

[0133] -PTFE 粉末（Zonyl MP1100，由 DuPont 销售）。

[0134] -用铵阳离子交换的蒙脱石型的粘土（Nanofil SE3010，由 Süd Chemie 销售）。

[0135] -滑石（Stemic OS，由 Talc de Luzenac 销售）。

[0136] 阻燃的材料的制备：

[0137] 表 2 和 3 的配制物（formulation）通过使用具有等于 40mm 的直径和等于其直径的 40 倍的长度的 Coperion ZSK40 型双螺杆挤出机进行共混（配混）而制备，所述双螺杆挤出机以 300rpm 的旋转速度并且以 70kg/h 的产量、按照调节为从 220℃（上游）到 240℃（下游）的温度分布来操作，将聚合物在主漏斗处引入到该双螺杆挤出机中并且将阻燃剂经由侧进料器引入到该挤出机的熔融材料中。

[0138] 因此，包括聚烯烃的表 3 的配制物通过在该挤出机中将 Pebax ®与聚烯烃 P1 和 P2 进行配混以形成聚合物合金，和通过经由侧进料器引入以装填次膦酸盐并将它分散在所述挤出机的熔融材料中而制备。

[0139] UL94 测试：此标准化测试在一组 5 个相同的试样（127mm×12.7mm×1.6mm）上来进行。将所述样品从载体悬挂。用具有 20mm 高度的蓝色本生灯火焰在底部进行点燃。将该火焰施加 10 秒然后去除。将 T1 记录下来，T1 是燃烧（有焰燃烧以及随后的灼热燃烧）持续的时间。随后将火焰再次施加 10 秒的时间然后将火焰去除。以相同的方式，将 T2 记录下来，T2 是燃烧持续的时间。将延烧（after-glowing）的现象结合能够将火蔓延至放置在测试棒的底部的棉片的燃烧滴落物的掉落的可能性一起考虑。

[0140] 表 1

[0141]

分级标准	V0	V1	V2
燃烧的样品的数量	5	5	5
燃烧次数	2	2	2
在第一火焰之后的燃烧的持续时间	＜10s	＜30s	＜30s
5 个样品和 2 次燃烧的总燃烧持续时间	＜50s	＜250s	＜250s
第二火焰之后持续的灼热燃烧的持续时间	＜30s	＜60s	＜60s
燃烧滴落物点燃棉片	否	否	是
载体被烧	否	否	否

[0142] 对具有不同组成的材料进行的 UL 94 测试的结果描述在下表 2 和表 3 中。

[0143] 在以下表 2 和 3 中，“Ex.”组合物对应于根据本发明的实施例 (Ex.1 到 Ex.5)，而“Cp.”组合物对应于比较例 (Cp.1 到 Cp.16)。

[0144] 从下表 2 中，观察到三聚氰胺氰尿酸盐在聚酰胺中是有效的但是在 TPE 中是无效的，所述 TPE 未经受住 UL 94 测试的第一次点燃。同样地，金属次膦酸盐使有效地制得分级为 UL 94 V0 的阻燃聚酰胺成为可能。当将相同的金属次膦酸盐引入到 TPE 基体中的时候，发现了在第一次点燃中 TPE 流动并且形成滴落物，并因此不可能进行 UL 94 测试的第二次点燃。

[0145] 该表 2 清楚地反映了多年来在使 TPE 阻燃时所遇到的问题：从火焰的施加中，难以使 TPE 阻燃，因为它们迅速流动并形成燃烧滴落物。

[0146] 虽然尝试了在比较例 Cp.8 的组合物中加入 0.5%PTFE 或加入 5% 的滑石或加入 2% 的亲有机可剥离的 (exfoliable) 粘土类型的纳米填料，但是 UL 94 测试仍然给出了 V2 分级。常规用来解决该流动的问题的抗滴落添加剂是在根据本发明的阻燃 TPE 的情况下不是有效的，如由在表 2.1 中的比较例 Cp.8.1、Cp.8.2 和 Cp.8.3 的组合物所示出的。

[0147]

表 2

	Cp. 1	Cp. 2	Cp. 3	Cp. 4	Cp. 5	Cp. 6	Cp. 7	Cp. 8	Cp. 9	Cp. 10
PA 或 TPE (PEBA)基体	PA6	PA6.6	PA12	PA11	Pebax®	Pebax®	Pebax®	Pebax®	Pebax®	Pebax®
MC25	8	10	15	12	20				17.5	17.5
PER				2	2					
次膦酸盐 OP 1311								35		
次膦酸盐 OP 1314						25	35			17.5
次膦酸盐 OP 1230									17.5	
UL 94 测试	V0	V0	V0	V0	V2	V2	V2	V0-V2	V0-V2	V2
1.6 mm										
第一次点燃时间						4 到 8 秒	4 到 8 秒	3 到 6 秒	4 到 8 秒	3 到 6 秒
滴落物	否	否	否	否	是	是	是	是	是	是
燃烧滴落物	否	否	否	否	是	是	是	有时	有时	是
第二次施加火焰的可能性	是	是	是	是	否	否	否	否	否	否
					在第一次点燃之后流动	在第一次点燃之后流动	在第一次点燃之后流动	在第一次点燃之后流动	在第一次点燃之后流动	在第一次点燃之后流动

[0148] 表 2.1

[0149]

	Cp. 8.1	Cp. 8.2	Cp. 8.3
Pebax®	64.5	62	64
Exolit OP 1311	35	33	34
Zonyl MP1100	0.5		
Nanofil SE3010			2
Steamic OS		5	
UL 94 测试	V2	V2	V2

[0150] 图 1

[0151] 图 1 是显示在 UL 94 测试中的单次点燃之后的棒 (UL 94 测试样品：127mm×12.7mm×1.6mm) 的状态的照片，其是对于：

[0152] -Pebax 2533+35% 的 OP 1311 次膦酸盐 (在图 1 中的左侧的棒，对应于在表 2 中的比较例 Cp.8)，和

[0153] - 阻燃的 TPU，将其分级为 V0(右侧的棒，对应于由 BASF 销售的产品 Elastollan 1185A)。

[0154] 这两种材料 (棒) 流动并形成滴落物。对于这些滴落物而言，其未点燃棉片，因此足以将它们分级为 V0。在图 1 的这两种情况 (PEBA 和 TPU) 下，计数第二次点燃 (将火焰施加 10 秒) 是不可能的，因为该材料 (PEBA 类似于 TPU) 继续流动并且滴落物降落到本生灯上。显示出此类特性的材料并不满足电气或电子工程领域的诸多应用中所需的要求。

[0155]

表 3

测试:	Cp.11	Cp.12	Cp.13	Cp.14	Ex.1	Cp.15	Ex.2	Ex.3	Cp.16	Ex.4	Ex.5
Pebax®	65	65	61.5	57.4	53.3	55	51.4	47.7	49	45.5	42.3
次膦酸盐 Exolit® OP 1311	35	35	25	30	35	25	30	35	25	30	35
P1: Evatane® EVA 2403			7.5	7	6.5	14	13	12.1	20	18.9	17.5
P2: Lotader® 3410			6	5.6	5.2	6	5.6	5.2	6	5.6	5.2
UL 94 (1.6 mm)	V0	V2	V2	V2	V1	V2	V1	V1	V2	V1	V0
燃烧滴落物 FD 或非燃烧滴落物 NFD	NFD	FD	FD	FD	没有	FD	没有	没有	FD	没有	没有
产品流动→没有 T2	是	是	是	是	T2	是	T2	T2	T2	T2	T2
T1 总和	28	34.2	90	145		80					
T1 + T2 的时间总和	不可能				116		129.3	63.6	168	101	35.7

[0156] 以上表 3 显示了通过将两种不同类型的聚烯烃 (P1:Evatane ® EVA 2403 和 P2:Lotader ® 3410) 引入在 TPE 中而解决该 TPE 的流动和滴落的问题的方案。

[0157] 表 3 显示了比较例 Cp. 11 和 Cp. 12(尽管 Cp. 11 被分级在 V0) 并未经受住 UL 94

测试，归因于滴落物的存在，不论是燃烧与否。在所有的情况下，进行第二次点燃都是不可能的，这是由于测试样品流动和形成滴落物的缘故。

[0158] 比较例 Cp.13、Cp.14 和实施例 Ex.1 分别使用 25、30 和 35% 的 Exolit® OP 1311 来生产。它们的 P1(EVA 2403) 含量是低的，为 6.5 到 7.5%。与不含 EVA 的比较例对比，使用了 35% 的 Exolit® OP 1311 的实施例 1 的试验样品不再形成滴落物或流动。实施例 1 的分级是 V1，这是由于时间的总和 (T1+T2) 大于 50 秒。

[0159] 比较例 Cp.15 和实施例 Ex.2 和 Ex.3 分别用 25、30 和 35% 的 Exolit® OP 1311 来生产。P1(EVA 2403) 含量在 12 到 14% 的范围内。用至少 30% 的次膦酸盐 (Exolit® OP 1311) 的实施例 Ex.2 和 Ex.3 的分级是 V1（没有流动或滴落物）。

[0160] 比较例 Cp.16 和实施例 Ex.4 和 Ex.5 用 25、30 和 35% 的 Exolit® OP 1311 来生产。它们的 P1(EVA 2403) 含量在 18 到 20% 的范围内。实施例 Ex.4 的分级是 V1（没有流动或滴落物，用了 30% 的次膦酸盐 OP 1311) 和实施例 5 的分级是 V0（用了 35% 的 Exolit® OP 1311)。

[0161] 实施例 Ex.1 到 Ex.5 清楚地显示了将聚烯烃 P1(EVA) 添加到 TPE 基体中对消除流动和 / 或滴落物的问题的影响。在所有这些例子中，为了使得聚烯烃 P1 和 TPE 基体相容，组合物中聚烯烃 P2 的 5 重量 % 的最低含量是必需的。

[0162] 在 20℃在 15 秒之后，根据标准 ISO 868 在由根据本发明的实施例 Ex.1 到 Ex.5 的组合物制造的棒上所测定的肖氏 D 硬度在所有的情况下在 25 肖氏 D 到 29 肖氏 D 的范围内。

[0163] 图 2 是一张照片，其由左到右表示：起始棒的形式（具有尺寸 :127mm×12.7mm×1.6mm)，和已经进行了 UL 94 测试中的两次点燃的两个棒，它们分别对应于根据本发明的 Ex.4 和 Ex.5 的实施例的组合物，对于它们而言，观察到既不滴落也不流动。

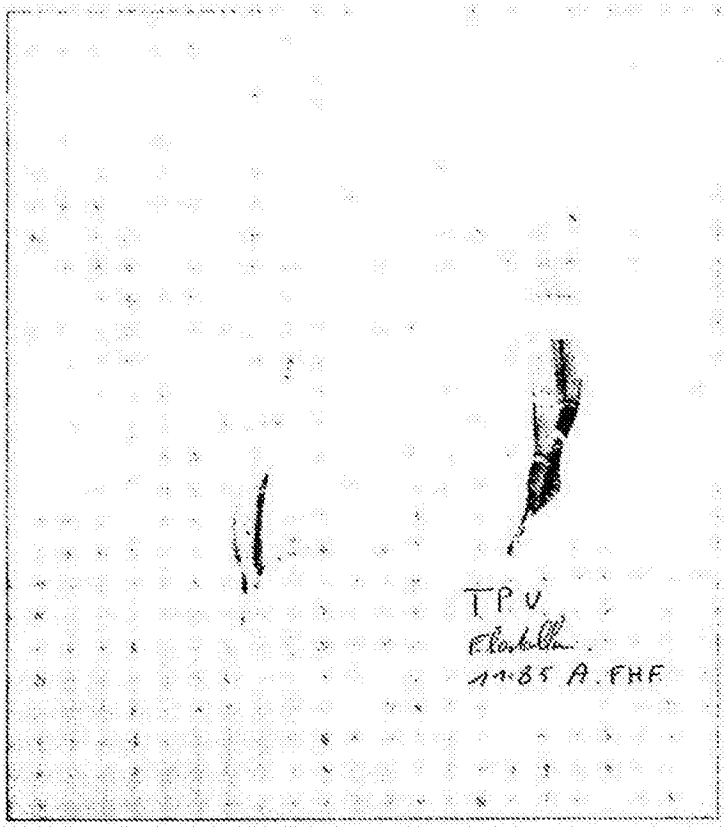


图 1

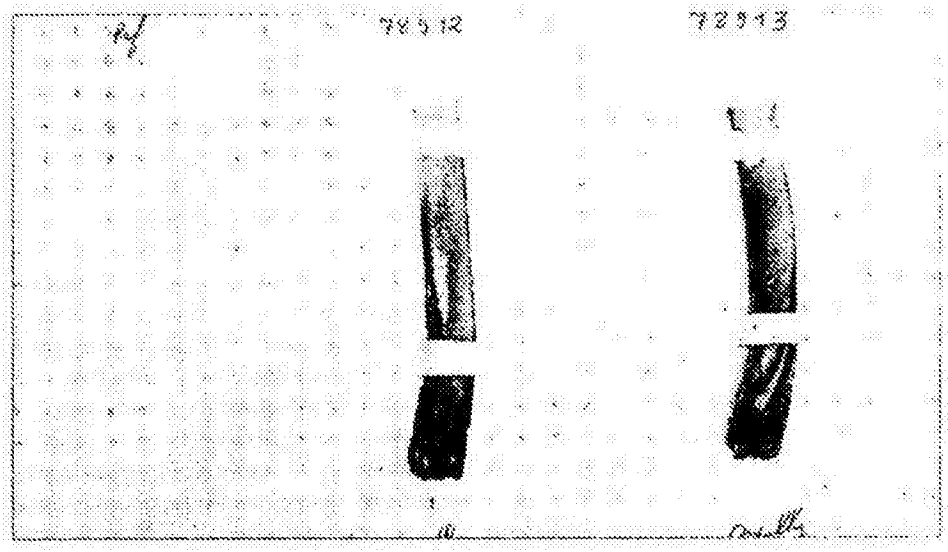


图 2