



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106947223 B

(45)授权公告日 2019.02.05

(21)申请号 201710259973.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.04.20

C08L 67/00(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106947223 A

审查员 吴莹莹

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 江汉大学

地址 430056 湖北省武汉市沌口经济技术
开发区新江太路8号江汉大学化学与
环境工程学院

(72)发明人 邹立勇 刘继延 刘学清 陈佳
周敏

(74)专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限
公司 42104

代理人 俞鸿

权利要求书2页 说明书9页

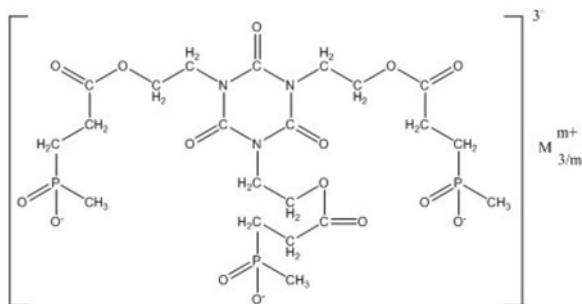
(54)发明名称

热塑性聚酯弹性体阻燃组合物及其制备方法

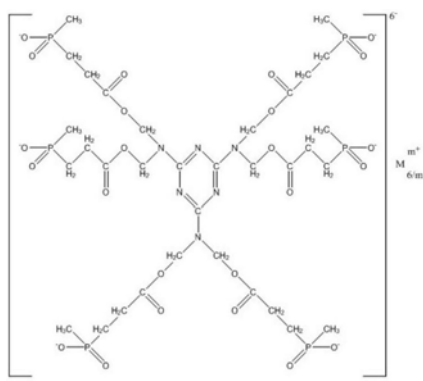
(57)摘要

本发明公开了一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物,所述组合物包括热塑性聚酯弹性体(TPEE)和单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂,以100质量份的TPEE阻燃组合物计,单分子膨胀型烷基次膦酸盐为10~40质量份,其余为TPEE,单分子膨胀型烷基次膦酸盐是集酸源、碳源、气源为一体的单分子膨胀型烷基次膦酸盐金属盐。本发明还公开了热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法。本发明采用单分子膨胀型烷基次膦酸盐与TPEE复配成组合物,增强了组合物中TPEE的阻燃性能,在单分子膨胀型烷基次膦酸盐的添加量为质量份15~25时,可使组合物的阻燃性能优良,垂直燃烧等级达到UL-94V-0级,不需要另外使用含氮协效剂;单分子膨胀型烷基次膦酸盐的结构中含有羧酸酯结构能与TPEE产生较好的相容性。

1. 一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物, 其特征在于: 所述组合物包括热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 和单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂, 以100质量份的所述TPEE阻燃组合物计, 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为10~40质量份, 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸盐或六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸盐中的一种或几种的组合, 其中, 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸盐的结构通式I为:



所述六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸盐的结构通式II为:



结构通式I和结构通式II中, M为元素周期表中第二主族的金属Be, Mg, Ca, Sr, 第三主族的金属Al, Ga, In, 第四主族的Ge, Sn, Pb, 第五主族的Bi, 或副族的Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd; m为金属呈离子状态时所带电荷。

2. 根据权利要求1所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物, 其特征在于: 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸盐/镁/钙/锌或六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸盐/镁/钙/锌中的一种或几种的组合。

3. 根据权利要求2所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物, 其特征在于: 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐的粒径为5~10 μ m。

4. 根据权利要求1所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物, 其特征在于: 所述组合物中单分子膨胀型烷基次膦酸盐添加量为15~25份。

5. 一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

1) 预处理: 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐进行干燥处理; 将热塑性聚酯弹性体进行干燥处理; 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐用高速球磨机研磨至粒径为5~10 μ m;

2) 混合造粒: 在室温下混合质量比为10:90~40:60的单分子膨胀型烷基次膦酸盐与热塑性聚酯弹性体, 在双螺杆挤出机中继续混合均匀并挤出造粒; 其中, 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为如权利要求1、2、3、4中任一项所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物中所用到

的单分子膨胀型烷基次膦酸盐。

6. 根据权利要求5所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法, 其特征在于: 所述步骤1) 中的干燥处理是指温度为70~100℃, 真空干燥时间为3~24h。

7. 根据权利要求5所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法, 其特征在于: 所述步骤2) 中的双螺杆挤出机的各区温度控制在200~240℃, 转速为40~100转/分。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法, 其特征在于: 将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝在80℃进行干燥处理; 将热塑性聚酯弹性体在80℃进行干燥处理; 将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝用高速球磨机研磨至粒径为5~10μm; 在室温下将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝与热塑性聚酯弹性体以质量比为15:85混合, 在双螺杆挤出机中继续混合均匀并在220℃, 以60转/分的转速挤出造粒制得热塑性聚酯弹性体阻燃组合物。

9. 根据权利要求5~7中任一项所述的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法, 其特征在于: 将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝在100℃进行干燥处理; 将热塑性聚酯弹性体在100℃进行干燥处理; 将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝用高速球磨机研磨至粒径为5~10μm; 在室温下将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝与热塑性聚酯弹性体以质量比为20:80混合, 在双螺杆挤出机中继续混合均匀并在240℃, 以100转/分的转速挤出造粒制得热塑性聚酯弹性体阻燃组合物。

热塑性聚酯弹性体阻燃组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子技术领域,具体是一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 热塑性聚酯弹性体(TPEE)是一种聚酯硬段和脂肪族聚酯或聚醚软段的线型嵌段共聚物,兼具了橡胶的弹性和热塑性塑料的可加工特性,广泛应用于电线电缆、家用电器、汽车制造业、医疗等领域。阻燃性能作为热塑性弹性体的一个重要指标而备受关注,具有优异阻燃性能的热塑性聚酯弹性体被广泛研究。现有研究中已有大量研究是用卤系阻燃剂进行TPEE阻燃改性,然而其环保性差,因而开发无卤阻燃剂进行TPEE阻燃改性是必然趋势,磷系阻燃剂由于其低毒、低烟、阻燃效率高而被广泛应用于各类合成材料,以磷系阻燃剂为主要组分的膨胀型阻燃剂是一种多元素协同的复合阻燃剂,具有阻燃效率高、添加量少的特点,特别适用于无氧或少氧的聚合物阻燃改性。

[0003] 德国Clariant公司致力于此新型磷系阻燃剂的研究,发现次膦酸盐及以次膦酸盐为基础的阻燃剂可用于热塑性塑料,如PA(polyamide,聚酰胺)、PBT(polybutylene terephthalate,聚对苯二甲酸丁二醇酯)、纤维及纺织品的阻燃,特别是在含氧元素和氮元素的聚合物体系存在下具有优异的阻燃性能。德国专利DE-A-4430932公开了二烷基次膦酸盐碱金属盐/热塑性聚酯阻燃材料的制备,其中所用的二烷基次膦酸盐主要是二乙基次膦酸铝,当阻燃剂添加量为30%时,材料具有较好的阻燃性能。德国专利DE-A-2447727公开了利用第II主族和第III主族的金属烷基次膦酸盐,制备阻燃聚酰胺模塑制品。在上述专利中的烷基次膦酸盐阻燃聚合体系中,需要添加含氮的化合物作为协效剂,二烷基次膦酸盐在含氮的化合物(如三聚氰胺)存在下才能有效发挥其阻燃作用,这些含氮的化合物以单独的组分与烷基次膦酸盐一起,通过共混的方式加入,而且加入量也比较大,这些含氮协效剂加入后很难分散均匀,与合成材料以及和阻燃剂之间的相容性差,恶化材料的机械性能,阻燃效率也不能充分发挥,此外对复合材料的加工过程也带来不便。

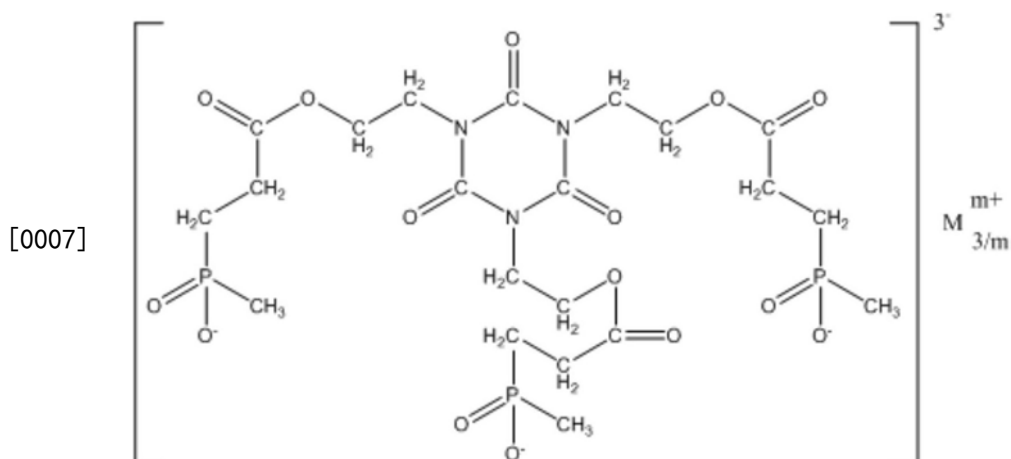
发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物,采用集三源为一体的单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂改性,阻燃剂添加量较少的复配的TPEE组合物的阻燃性能优良,测试组合物的垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级,复配时阻燃剂和聚合物TPEE两者相容性好。

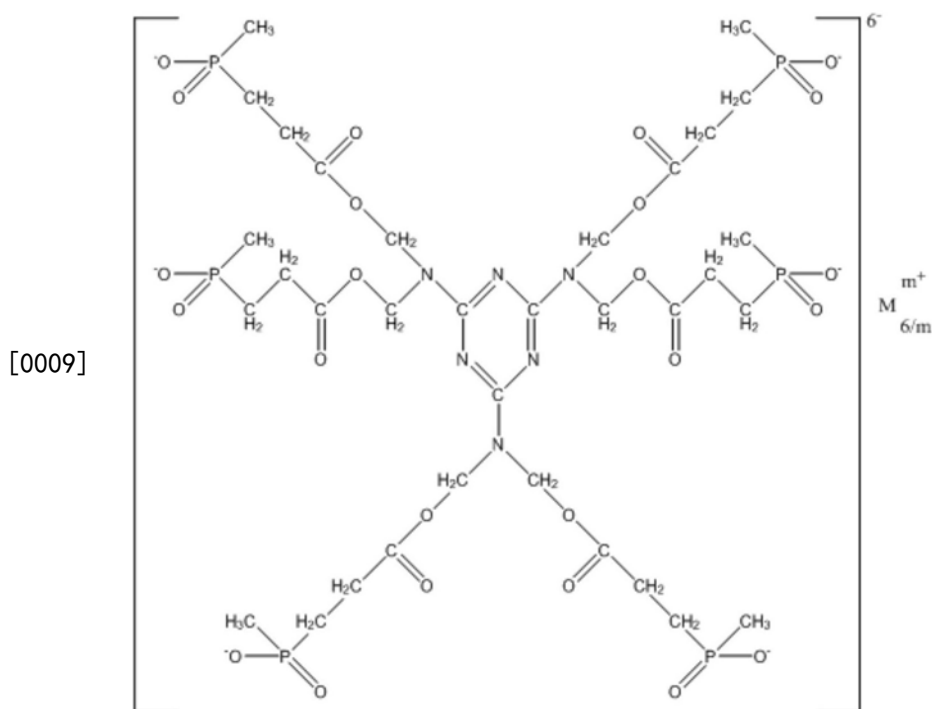
[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物,所述组合物包括热塑性聚酯弹性体(TPEE)和单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂,以100质量份的所述TPEE阻燃组合物计,所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为10~40质量份。

[0006] 具体的,所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸盐或六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸盐中的一种或几种的组合,其

中,所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸盐,具有通式I的结构:



[0008] 所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸盐,具有通式II的结构:



[0010] 通式I和通式II中,M为元素周期表中第二主族的金属Be,Mg,Ca,Sr,第三主族的金属Al,Ga,In,第四主族的Ge,Sn,Pb,第五主族的As,Sb,Bi,或副族的Ti,V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Y,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd;m为金属呈离子状态时所带电荷。

[0011] 优选地,所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝/镁/锌/钙,六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝/镁/锌/钙中的一种或几种的组合。

[0012] 进一步地,所述单分子膨胀型烷基次膦酸盐的粒径为5~10 μ m。

[0013] 优选地,所述组合物中单分子膨胀型烷基次膦酸盐添加量为15~25份。

[0014] 一种基于上述热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 1) 预处理:将单分子膨胀型烷基次膦酸盐进行干燥处理;将热塑性聚酯弹性体进

行干燥处理;将单分子膨胀型烷基次膦酸盐用高速球磨机研磨至粒径为5~10 μm ;

[0016] 2)混合造粒:在室温下混合质量比为10:90~40:60的单分子膨胀型烷基次膦酸盐与热塑性聚酯弹性体,在双螺杆挤出机中继续混合均匀并挤出造粒。

[0017] 进一步地,所述步骤1)中的干燥处理是指温度为70~100 $^{\circ}\text{C}$,真空干燥时间为3~24h。

[0018] 进一步地,所述步骤2)中的双螺杆挤出机的各区温度控制在200~240 $^{\circ}\text{C}$,转速为40~100转/分。

[0019] 优选地,所述热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法为将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝在80 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥处理;将热塑性聚酯弹性体在80 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥处理;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝用高速球磨机研磨至粒径为5~10 μm ;在室温下将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝与热塑性聚酯弹性体以质量比为15:85混合,在双螺杆挤出机中继续混合均匀并在220 $^{\circ}\text{C}$,以60转/分的转速挤出造粒制得热塑性聚酯弹性体阻燃组合物。

[0020] 优选地,所述热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法为将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝在100 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥处理;将热塑性聚酯弹性体在100 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥处理;将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝用高速球磨机研磨至粒径为5~10 μm ;在室温下将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝与热塑性聚酯弹性体以质量比为20:80混合,在双螺杆挤出机中继续混合均匀并在240 $^{\circ}\text{C}$,以100转/分的转速挤出造粒制得热塑性聚酯弹性体阻燃组合物。

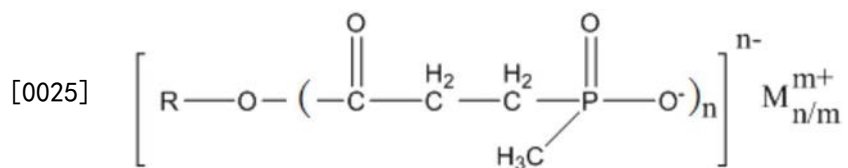
[0021] 本发明1)采用单分子膨胀型烷基次膦酸盐与TPEE复配成组合物,增强了组合物中TPEE的阻燃性能,在单分子膨胀型烷基次膦酸盐的添加质量份在15~25份时,就可使组合物的阻燃性能优良,测试组合物的垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级;2)单分子膨胀型烷基次膦酸盐的结构中含有羧酸酯结构能与TPEE产生较好的相容性,机械性能不会严重恶化;3)单分子膨胀型烷基次膦酸盐分子结构中含有酸源、碳源、气源能够实现膨胀阻燃,不需要使用含氮协效剂。

具体实施方式

[0022] 下面结合优选的具体实施方式对本发明作进一步详细说明,便于更清楚地了解本发明,但本发明不局限于下述具体实施方式。

[0023] 本发明的具体工作原理为:TPEE与单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂复配组合后,若遇火温度超过临界值后开始燃烧时,单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂中的三源中的含碳多的结构在甲基丙酸基次膦酸和金属离子的催化作用下脱水成炭,并在含氮结构分解为大量气体的冲击作用下,炭层形成蓬松多孔的结构,阻止热量在基体中进一步释放和扩散,还能阻隔氧气,减缓TPEE在着火后的火势蔓延。

[0024] 本发明中用到的单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂,结构通式表示为:



[0026] 分子结构呈星形,n对应含氮多羟基化合物的羟基和氨基数目,M为化合价为m的金属或半金属。本发明用到的单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 1) 水解制酸:将2-甲基-2,5-二氧-1,2-氧磷杂环戊烷水解得到甲基丙酸基次膦酸;水解反应时的溶剂采用水或丙酮,或水和丙酮的混合液;水解反应的温度为40~100℃,反应时间为0.5~3h;

[0028] 2) 酯化反应或酯化反应和酰胺化反应:将甲基丙酸基次膦酸与含氮多羟基化合物进行酯化反应或酯化反应和酰胺化反应,得到含氮含酯的烷基次膦酸;其中含氮多羟基化合物为羟基数目至少为二的化合物中的一种,其中,含氮部分可以是氨基或其他含氮的基团;含氮多羟基化合物可为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、三羟甲基氨基甲烷、三羟甲基硝基甲烷、2-氨基-2-甲基-1,3丙二醇、三异丙醇胺、三乙醇胺、六羟甲基三聚氰胺中的一种,优选1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯或六羟甲基三聚氰胺;反应的溶剂可以为环己烷、甲苯、二甲苯、苯中的一种;酯化反应的温度为100~160℃,酯化反应时间为2~8h;

[0029] 3) 调pH:在常温下,将含氮含酯的烷基次膦酸溶液逐滴加入NaOH溶液至pH=7.0,得到含氮含酯的烷基次膦酸钠盐溶液;

[0030] 4) 金属成盐:将含氮含酯的烷基次膦酸钠盐溶液加热至60~100℃,加入金属盐的水溶液,搅拌回流2~4小时,得到单分子膨胀型烷基次膦酸盐阻燃剂;金属盐为可溶于水的金属盐,为元素周期表中第二主族Be,Mg,Ca,Sr,第三主族的Al,Ga,In,第四主族的Ge,Sn,Pb,第五主族的As,Sb,Bi,或副族的Ti,V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Y,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd的金属水溶性盐,优选Al,Mg,Zn,Ca。

[0031] 本发明一种热塑性聚酯弹性体阻燃组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 1) 预处理:将单分子膨胀型烷基次膦酸盐和热塑性聚酯弹性体分别在70~100℃进行真空干燥处理,真空干燥时间为3~24h;将单分子膨胀型烷基次膦酸盐用高速球磨机研磨至粒径为5~10μm;其中单分子膨胀型烷基次膦酸盐可以为1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝/镁/钙/锌,六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝/镁/钙/锌中的一种或几种的组合。

[0033] 2) 混合造粒:在室温下混合质量比为10:90~40:60的单分子膨胀型烷基次膦酸盐与热塑性聚酯弹性体,在双螺杆挤出机中继续混合均匀并控制温度为200~240℃,转速为40~100转/分挤出造粒。

[0034] 实施例1

[0035] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝、热塑性聚酯弹性体分别在80℃下真空干燥8小时,放置室温待用;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝用高速球磨机碾磨至5~10μm;取85.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和15.0g 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在220℃,以60转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物1;

[0036] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物1采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为28.2,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0037] 实施例2

[0038] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸镁、热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥12小时,放置室温待用;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸镁用高速球磨机碾磨至5~10μm;取75.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和25.0g 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸镁,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在230℃,以80转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物2;

[0039] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物2采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为26.4,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0040] 实施例3

[0041] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸锌、热塑性聚酯弹性体分别在90℃下真空干燥6小时,放置室温待用;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸锌用高速球磨机碾磨至5~10μm;取70.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和30.0g 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸锌,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在210℃,以40转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物3;

[0042] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物3采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为29.3,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0043] 实施例4

[0044] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸钙、热塑性聚酯弹性体分别在100℃下真空干燥3小时,放置室温待用;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸钙用高速球磨机碾磨至5~10μm;取65.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和35.0g 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸钙,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在200℃,以50转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物4;

[0045] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物4采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为27.4,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0046] 实施例5

[0047] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝、热塑性聚酯弹性体分别在100℃下真空干燥3小时,放置室温待用;将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝用高速球磨机碾磨至5~10μm;取80.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和20.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在240℃,以100转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物5;

[0048] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物5采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为30.2,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0049] 实施例6

[0050] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸镁、热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥24小时,放置室温待用;将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸镁用高速球磨机碾磨至5~10μm;取75.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和25.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸镁,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在220℃,以70转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物6;

[0051] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物6采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为25.8,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0052] 实施例7

[0053] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸锌、热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥24小时,放置室温待用;将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸锌用高速球磨机碾磨至5~10μm;取70.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和30.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸锌,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在220℃,以70转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物7;

[0054] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物7采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为28.6,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0055] 实施例8

[0056] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸钙、热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥24小时,放置室温待用;将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸钙用高速球磨机碾磨至5~10μm;取65.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),和35.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸钙,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在220℃,以70转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物8;

[0057] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物8采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为26.2,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0058] 实施例9

[0059] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝和六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸钙以及热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥24小时,放置室温待用;将六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝和六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸钙分别用高速球磨机碾磨至5~10μm;取75.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),10.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸铝和15.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸钙,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在230℃,以50转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物9;

[0060] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物9采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验

方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为29.3,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0061] 实施例10

[0062] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝和1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸锌以及热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥24小时,放置室温待用;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝和1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸锌分别用高速球磨机碾磨至5-10 μ m;取75.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),15.0g1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝和10.0g 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸锌,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在240℃,以40转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物10;

[0063] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物10采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为31.5,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0064] 实施例11

[0065] 将单分子膨胀型烷基次膦酸盐1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝和六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸锌以及热塑性聚酯弹性体分别在70℃下真空干燥24小时,放置室温待用;将1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝和六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸锌分别用高速球磨机碾磨至5-10 μ m;取75.0g热塑性聚酯弹性体(TPEE),15.0g,1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次膦酸铝和10.0g六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次膦酸锌,在室温下用机械搅拌5分钟使其混合均匀,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在220℃,以70转/分的转速下将该组合物挤出造粒,得到组合物11;

[0066] 所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物11采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为28.9,垂直燃烧等级达到UL-94 V-0级。

[0067] 对比例1

[0068] 将热塑性聚酯弹性体在80℃下真空干燥8小时,放置室温待用;取热塑性聚酯弹性体(TPEE)100.0g,使用双螺杆挤出机,各区温度控制在220℃,以60转/分的转速下将热塑性聚酯弹性体挤出造粒,得到不添加单分子膨胀型烷基次膦酸盐的热塑性聚酯弹性体;

[0069] 所制得的热塑性聚酯弹性体采用GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》和GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定:水平法和垂直法》来评估表征,经测试,该复合材料极限氧指数为16.2,垂直燃烧等级无。

[0070] 实施例1~11所制得的热塑性聚酯弹性体阻燃组合物和对比例1的阻燃性能测试结果汇总如后表1所示。

[0071] 表1

[0072]

序号	添加阻燃剂类型	TPEE/阻燃剂 (质量比)	LOI (%)	UL-94	是否滴落
实施例 1	1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯 甲基丙酸三酯次磷酸铝	85/15	28.2	V-0	不滴落
实施例 2	1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯 甲基丙酸三酯次磷酸镁	75/25	26.4	V-0	不滴落
实施例 3	1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯 甲基丙酸三酯次磷酸锌	70/30	29.3	V-0	不滴落
实施例 4	1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯 甲基丙酸三酯次磷酸钙	65/35	27.4	V-0	不滴落
实施例 5	六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯 次磷酸铝	80/20	30.2	V-0	不滴落
实施例 6	六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯 次磷酸镁	75/25	25.8	V-0	不滴落
实施例 7	六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯 次磷酸锌	70/30	28.6	V-0	不滴落
实施例 8	六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯 次磷酸钙	65/35	26.2	V-0	不滴落
实施例 9	六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯 次磷酸铝钙	75/25	29.3	V-0	不滴落
实施例 10	1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯 甲基丙酸三酯次磷酸铝锌	75/25	31.5	V-0	不滴落
实施例 11	1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯 甲基丙酸三酯次磷酸铝, 六羟甲基 三聚氰胺甲基丙酸六酯次磷酸锌	75/25	28.9	V-0	不滴落
对比例 1	不添加	TPEE100%	16.2	无	滴落

[0073] 实施例1~11表明,本发明组合物中所用的单分子膨胀型烷基次磷酸盐可以为1,

3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次磷酸铝/镁/钙/锌,六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次磷酸铝/镁/钙/锌中一种或几种的组合,由表1所示相比于对比例1未添加阻燃剂的TPEE,TPEE阻燃组合物的阻燃性能测试通过了UL-94的V0级,尤其是在TPEE中添加少量的1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯甲基丙酸三酯次磷酸铝或六羟甲基三聚氰胺甲基丙酸六酯次磷酸铝,即可达到优异的阻燃性能。

[0074] 综上所述,本发明提供的组合物中的阻燃剂是一种新型的高效无卤阻燃剂,与现有的二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯及二烷基次磷酸金属盐类阻燃剂的结构不同,由于在烷基中引入了含氮和含酯基,可实现单分子膨胀阻燃,且添加量少、阻燃效率高。

[0075] 另外,本发明的热塑性聚酯弹性体(TPEE)阻燃组合物在制备过程中,可根据不同用途在阻燃组合物中有针对性地加入不同的添加剂进行改性,如无机或有机填料等。

[0076] 本说明书中未详细说明的内容为本领域普通技术人员公知的现有技术。

[0077] 以上所述的具体实施方式仅仅是示意性的,本发明中所用到的技术术语的限定性修饰词仅为方便本发明的描述,本领域的普通技术人员在本发明热塑性聚酯弹性体阻燃组合物及其制备方法的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可衍生出很多形式,这些均在本发明的保护范围之内。