



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101450987 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200810179811. 7

(22) 申请日 2008. 12. 05

(30) 优先权数据

1020070584352 2007. 12. 05 DE

(73) 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·皮尔林斯 J·温克勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 韦欣华 范赤

(51) Int. Cl.

C08G 18/06 (2006. 01)

C08G 18/08 (2006. 01)

C08K 5/3492 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1656138 A, 2005. 08. 17, 说明书第2页第
5段至第7页第3段, 第8页第2-5段.

审查员 李燕芳

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

自熄热塑性聚氨酯、其用途及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及自熄热塑性聚氨酯、其用途及其制备方法。该热塑性聚氨酯含有蜜胺与蜜胺氰尿酸酯的混合物和任选的另外的耐火剂以实现耐火目的。其可作为电缆外皮材料等。

1. 基于以下的热塑性聚氨酯：

- a) 有机二异氰酸酯和 / 或改性的有机二异氰酸酯；
- b) 多羟基化合物；
- c) 链伸长剂；
- d) 耐火剂；

和任选的

- e) 催化剂；
- f) 链终止剂；和
- g) 辅助物质和 / 或添加剂；

其中所述耐火剂含有蜜胺氰尿酸酯和蜜胺,并任选地含有至少一种另外的耐火剂。

2. 权利要求 1 的热塑性聚氨酯,其中所述多羟基化合物是双官能的多羟基化合物。

3. 制备权利要求 1 的热塑性聚氨酯的方法,包括：

- A) 有机二异氰酸酯和 / 或改性的有机二异氰酸酯 (a)；
- B) 多羟基化合物 (b)；和
- C) 链伸长剂 (c)；

在

- D) 耐火剂 (d)；

和任选的

- E) 催化剂 (e)；
- F) 链终止剂 (f)；和
- G) 辅助物质和 / 或添加剂 (g)

的存在下反应,其中所述耐火剂含有蜜胺氰尿酸酯和蜜胺,并任选地含有至少一种另外的耐火剂。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述多羟基化合物是双官能的多羟基化合物。

5. 包含权利要求 1 的热塑性聚氨酯的注塑制品。

6. 包含权利要求 1 的热塑性聚氨酯的挤塑制品。

自熄热塑性聚氨酯、其用途及其制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2007 年 12 月 5 日提交的德国专利申请号 10 2007 058435.2 的权益，这里全文参考引用该专利用于所有有用用途。

技术领域

[0003] 本发明涉及自熄热塑性聚氨酯、其制备方法及其用途。

背景技术

[0004] 热塑性聚氨酯 (TPU) 因其良好的弹性和热塑性加工性能而在工业中非常重要。例如 Kunststoff Handbuch [G. Becker, D. Braun], 卷 7“聚氨酯”，慕尼黑，维也纳，Carl Hanser Verlag, 1983 中给出了 TPU 的制备、性能及用途的综述。

[0005] TPU 通常由诸如聚酯、聚醚或聚碳酸酯二醇、有机二异氰酸酯的直链多元醇（大二醇）与短链的，通常是双官能的醇（链伸长剂）制备。它们可连续或间歇制备。最常用的制备方法是皮带法 (GB-A 10 57 018) 和挤塑机法 (DE-A 19 64 834)。

[0006] 可热塑性加工的聚氨酯高弹体可分步制备（预聚物计量法）或由所有组分在一步中同时反应制备（一步计量法）。

[0007] TPU 的一个缺点是很容易燃烧。为了克服该缺点，往往在 TPU 中掺入诸如例如含卤化合物的耐火剂。然而，这些产品的添加往往会对所得 TPU 模塑料的机械性能带来负面影响。由于含卤物质的腐蚀作用，也很值得研制无卤自熄 TPU 模塑料。

[0008] EP-B 06 17 079 描述了磷酸酯和 / 或膦酸酯与蜜胺氰尿酸酯的组合的用途。最重要的是，这种高熔点填料在聚合物基质中的分布不是无足轻重的。此外，无论填料含量多高，阻燃性能往往都不够。

[0009] US-A 5 110 850 描述了蜜胺的用途。必须加入非常大量的蜜胺，否则阻燃性能就不够。

[0010] 最重要的是，当在电气 / 电子元件，特别是电缆中采用 TPU 时，对燃烧性能的要求非常高。此外，在容易燃烧的电缆中，往往在外皮中采用非阻燃聚烯烃（例如聚丙烯），结果除它本身的阻燃性外，同样熄灭该聚烯烃的任务就落在 TPU 上。公知的 TPU 材料不能满足这些对于燃烧性能，同时具有薄 TPU 外皮壁厚和良好挤压性能的高要求。

[0011] 因此本发明目的是提供可作为电缆外皮材料的、不含有含卤耐火剂的、用热火焰点燃后能在数秒内熄灭的且不会流淌或形成燃烧滴流的自熄热塑性聚氨酯。

[0012] 为了实现该阻燃目的，可能的是 TPU 含有蜜胺与蜜胺氰尿酸酯的混合物及任选的其它耐火剂。

发明内容

[0013] 本发明的一个实施方案是基于以下的热塑性聚氨酯：

[0014] a) 有机和 / 或改性的有机二异氰酸酯；

- [0015] b) 多羟基化合物；
- [0016] c) 链伸长剂；
- [0017] d) 耐火剂；
- [0018] 和任选的
- [0019] e) 催化剂；
- [0020] f) 链终止剂；和
- [0021] g) 辅助物质和 / 或添加剂；
- [0022] 其中所述耐火剂含有蜜胺氰尿酸酯和蜜胺，并任选地含有至少一种另外的耐火剂。
- [0023] 本发明另一个实施方案是其中所述多羟基化合物基本上是双官能多羟基化合物的上述热塑性聚氨酯。
- [0024] 本发明又一个实施方案是制备上述热塑性聚氨酯的方法，包括：
- [0025] A) 有机和 / 或改性的有机二异氰酸酯 (a)；
- [0026] B) 多羟基化合物 (b)；和
- [0027] C) 链伸长剂 (c)；
- [0028] 在
- [0029] D) 耐火剂 (d)；
- [0030] 和任选的
- [0031] E) 催化剂 (e)；
- [0032] F) 链终止剂 (f)；和
- [0033] G) 辅助物质和 / 或添加剂 (g)
- [0034] 的存在下反应，其中所述耐火剂含有蜜胺氰尿酸酯和蜜胺，并任选地含有至少一种另外的耐火剂。
- [0035] 本发明另一个实施方案是其中所述多羟基化合物基本上是双官能多羟基化合物的上述方法。
- [0036] 本发明又一个实施方案是包含上述热塑性聚氨酯的注塑制品。
- [0037] 本发明又一个实施方案是包含上述热塑性聚氨酯的挤塑制品。

具体实施方式

- [0038] 因此本发明提供了可由：
- [0039] a) 有机和 / 或改性的有机二异氰酸酯
- [0040] 与
- [0041] b) 多羟基化合物，特别是基本上双官能的多羟基化合物
- [0042] 和
- [0043] c) 链伸长剂，
- [0044] 在
- [0045] d) 耐火剂
- [0046] 和任选的
- [0047] e) 催化剂

[0048] f) 链终止剂

[0049] g) 辅助物质和 / 或添加剂

[0050] 的存在下获得的自熄热塑性聚氨酯, 其中蜜胺氰尿酸酯和蜜胺以及任选的另外的其它耐火剂被用作耐火剂。

[0051] 本发明还提供了制备根据本发明的自熄热塑性聚氨酯的方法, 其中:

[0052] A) 有机和 / 或改性的有机二异氰酸酯 (a),

[0053] 与

[0054] B) 多羟基化合物 (b), 特别是基本上双官能的多羟基化合物,

[0055] 和

[0056] C) 链伸长剂 (c),

[0057] 在

[0058] D) 耐火剂 (d),

[0059] 和任选的

[0060] E) 催化剂 (e),

[0061] F) 链终止剂 (f),

[0062] G) 辅助物质和 / 或添加剂 (g)

[0063] 的存在下反应, 其中蜜胺和蜜胺氰尿酸酯以及任选的另外的其它耐火剂被用作耐火剂 (d)。

[0064] 蜜胺和蜜胺氰尿酸酯也可任选地通过配混随后加入到成品 TPU 中。

[0065] 热塑性聚氨酯 (也简称 TPU) 基本上是可热塑性加工的直链聚氨酯。

[0066] 令人吃惊且出乎意料的是, 通过使用蜜胺与蜜胺氰尿酸酯的组合, 可获得自熄的 TPU 模塑料。

[0067] 本身公知的并可通过传统方法制备的所有 TPU 原则上都适合本发明的“耐火”。

[0068] 该 TPU 优选由以下组分制备:

[0069] 有机二异氰酸酯 (a), 可采用脂族、环脂族、芳脂族、芳族和杂环的二异氰酸酯或这些二异氰酸酯的任何期望的混合物 (参考 HOUBEN-WEYL “Methoden der organischen Chemie”, 卷 E20 “Makromolekulare Stoffe”, Georg Thieme Verlag, 斯图加特, 纽约 1987, p1587-1593, 或 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, p75-136)。

[0070] 可通过实例具体提及的是: 诸如二异氰酸乙二醇酯、二异氰酸 1,4- 丁二醇酯、二异氰酸 1,6- 己二醇酯和二异氰酸 1,12- 十二烷二醇酯的脂族二异氰酸酯; 诸如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、1- 甲基-2,4- 环己烷二异氰酸酯和 1- 甲基-2,6- 环己烷二异氰酸酯及相应的异构体混合物, 以及 4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,2'- 二环己基甲烷二异氰酸酯及相应的异构体混合物的环脂族二异氰酸酯; 以及芳族二异氰酸酯, 例如 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯与 2,6- 甲苯二异氰酸酯的混合物、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯和 2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯与 4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物、氨基甲酸酯改性的液体 4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯或 2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'- 二异氰酸根合-1,2- 二苯基乙烷和 1,5- 亚萘基二异氰酸酯。优选采用二异氰酸 1,6- 己二醇酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷

二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯含量大于 96wt% 的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物,尤其是 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,5-亚萘基二异氰酸酯。所述二异氰酸酯可单独使用或以相互间的混合物形式使用。它们也可以与最多 15mol% (以二异氰酸酯总量计算) 的多异氰酸酯一起使用,但多异氰酸酯的最大用量应使得能形成仍然是可热塑性加工的产物。多异氰酸酯的实例是三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯。

[0071] 多羟基化合物或多元醇 (b) 是具有平均至少 1.8, 最多 3.0 zerewitinoff 活性氢原子, 且数均分子量 M_n 为 450-10000, 优选 450-6000 的化合物。由于其制备过程, 其往往含有少量非直链化合物。因此, 往往也称为“基本上直链的多元醇”。优选的是聚酯、聚醚、聚碳酸酯二醇或它们的混合物。

[0072] 合适的聚醚二醇可通过一种或多种在亚烷基中具有 2-4 个碳原子的环氧烷烃与含有两个结合的活性氢原子的起动分子的反应制备。可提及的环氧烷烃是例如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、表氯醇和 1,2-环氧丁烷及 2,3-环氧丁烷。优选采用环氧乙烷、环氧丙烷及 1,2-环氧丙烷与环氧乙烷的混合物。环氧烷烃可单独使用、连续交替使用或作为混合物使用。可能的起动分子是例如: 水, 诸如 N-烷基二乙醇胺, 例如 N-甲基二乙醇胺的氨基醇, 以及诸如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇的二醇。也可任选地采用起动分子的混合物。此外, 合适的聚醚醇是含有羟基的四氢呋喃的聚合产物。还可使用 0-30wt% 比例 (基于双官能聚醚) 的三官能聚醚, 但其最大用量应能形成仍然可热塑性加工的产物。基本上直链的聚醚二醇优选具有 450-6000 的数均分子量 $\bar{M}_n$ 。它们可单独使用, 或以相互间的混合物形式使用。

[0073] 合适的聚酯二醇可由例如具有 2-12 个碳原子, 优选 4-6 个碳原子的二羧酸, 以及多元醇制备。可能的二羧酸是例如: 诸如丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸的脂族二羧酸, 或诸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸的芳族二羧酸。二羧酸可单独使用, 或作为混合物, 例如丁二酸、戊二酸和己二酸混合物的形式使用。对于聚酯二醇的制备, 在合适的情况下, 可有益地使用相应的二羧酸衍生物, 例如在醇基中具有 1-4 个碳原子的羧酸二酯、羧酸酐或酰氯代替二羧酸。多元醇的实例是具有 2-10, 优选 2-6 个碳原子的二元醇, 例如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇或二丙二醇。多元醇可以本身的形式使用, 或相互间的混合物使用, 取决于期望的性能。碳酸与所述二醇, 特别是具有 4-6 个碳原子的二醇, 例如 1,4-丁二醇或 1,6-己二醇的酯, 诸如 ω -羟基己酸的 ω -羟基羧酸的缩合产物, 或例如任选地取代的 ω -己内酯的内酯的聚合产物也是合适的。聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸 1,4-丁二醇酯、聚己二酸乙二醇 1,4-丁二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇新戊二醇酯、聚己二酸 1,6-己二醇 1,4-丁二醇酯和聚己内酯优选用作聚酯二醇。聚酯二醇具有 450-10000 的数均分子量 M_n , 它们可单独使用, 或以相互间的混合物形式使用。

[0074] 链伸长剂 (c) 具有平均 1.8-3.0 个 zerewitinoff 活性氢原子, 且分子量为 60-400。除含有氨基、巯基或羧基的化合物外, 它们也可理解成具有 2-3 个, 优选两个羟基的化合物。

[0075] 优选使用具有 2-14 个碳原子的脂族二醇作为链伸长剂, 诸如例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇和二丙二

醇。然而,对苯二甲酸与具有 2-4 个碳原子的二元醇的二酯,例如对苯二甲酸双乙二醇或对苯二甲酸双-1,4-丁二醇;氢醌的羟基亚烷基醚,例如 1,4-二(β-羟乙基)氢醌;乙氧基化双酚,例如 1,4-二(β-羟乙基)双酚 A;(环)脂族二胺,例如异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N-甲基丙-1,3-二胺和 N,N'-二甲基乙二胺;以及芳族二胺,例如 2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺或 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺或伯一-、二-、三-或四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷也合适。乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟乙基)氢醌或 1,4-二(β-羟乙基)双酚 A 尤其优选用作链伸长剂。还可采用上述链伸长剂的混合物。另外,也可添加较少量的三醇。

[0076] 根据本发明,采用蜜胺与蜜胺氰尿酸酯的混合物作为耐火剂(d)。蜜胺和蜜胺氰尿酸酯可以商品形式采用。

[0077] 蜜胺与蜜胺氰尿酸酯的总量优选为 TPU 总量的 10-60wt%,特别优选 15-50wt%。蜜胺与蜜胺氰尿酸酯的重量比为 30:1-1:30,优选 10:1-1:10。

[0078] 也可任选地采用其它耐火剂(除蜜胺和蜜胺氰尿酸酯外),例如磷酸酯和/或膦酸酯。总体上可参见例如 H. Zweifel,《塑料添加剂手册》(Plastics Additives Handbook),第 5 版, Hanser Verlag Munich, 2001, 第 12 章;J. Green,《火焰科学杂志》(J. of Fire Sciences), 1997, 15, pp. 52-67 或 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 10 卷, John Wiley & Sons, 纽约, pp. 930-998。同样可以采用可以制备的耐火剂作为其它耐火剂,如例如 US-B 7 160 974 中所述。

[0079] 合适的催化剂(e)是现有技术公知的普通叔胺,例如三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂二环[2,2,2]辛烷等,特别是有有机金属化合物,例如钛酸酯、铁化合物、铋化合物或锡化合物,例如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡或脂族羧酸的二烷基锡盐,例如二乙酸二丁基锡或二月桂酸二丁基锡或诸如此类。优选的催化剂是有机金属化合物,特别是钛酸酯和铁、铋和锡化合物。根据本发明的 TPU 中催化剂的总量通常为约 0-5wt%,优选 0-2wt%,以 TPU 总量计。

[0080] 相对于异氰酸酯是单官能的化合物(f)可用作所谓的链终止剂,其比例最多为 TPU 的 2wt%。合适的化合物是例如诸如丁基-和二丁基胺、辛胺、硬脂胺、N-甲基硬脂胺、吡咯烷、哌啶或环己胺的单胺,以及诸如丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二烷醇、硬脂醇、各种戊醇、环己醇和乙二醇一甲醚的一醇。

[0081] 根据本发明的热塑性聚氨酯弹性体可含有最多 20wt%(以 TPU 总量计)的辅助物质和添加剂(g)。典型的辅助物质和添加剂是润滑剂和脱模剂,例如脂肪酸酯、其金属皂、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯-酰胺和硅氧烷化合物、防粘剂、抑制剂、抗水解、光、热和褪色的稳定剂、染料、颜料、无机和/或有机填料;诸如磷酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯和烷基磺酸酯的增塑剂;抑霉和抑菌的活性物质,以及它们的填料和混合物,和增强剂。增强剂特别是纤维增强物质,例如根据现有技术制备并也可填充胶料的无机纤维。关于所述辅助物质和添加剂的更详细信息可在技术文献中找到,例如 J. H. Saunders 和 K. C. Frisch 的专著“High Polymers”,卷 XVI, 聚氨酯,第 1 和 2 部分, Verlag Interscience Publishers 1962 和 1964, R. Gächter 和 H. Müller 的 the Taschenbuch für Kunststoff-Additive (Hanser Verlag Munich 1990) 或 DE-A2901774。

[0082] 对于根据本发明的 TPU 的制备,构成组分(a)、(b)、(c)和任选的(f)在根据本发

明的耐火剂 (d) 和任选的催化剂 (e) 及辅助物质和 / 或添加剂 (g) 存在下反应,其用量应使得二异氰酸酯 (a) 的 NCO 基团当量与含有 zerewitinoff 活性氢原子的组分 (b)、(c)、(d) 和 (f) 之和的比值为 0.9:1-1.1:1。如果可制备的耐火剂以 (d) 的形式使用,那么它将在构成组分 (a)、(b) 和 (c) 反应期间的所有情况下存在,而蜜胺和蜜胺氰尿酸酯也可随后加入 TPU 中。

[0083] 根据本发明的 TPU 模塑料是自熄的、不流淌且不形成燃烧滴。

[0084] 根据本发明的 TPU 可任选地例如通过用于制造板材或部件的 TPU 的调理、通过在粉碎机或研磨机中粉碎或造粒、通过熔化去除挥发份并造粒进一步加工。

[0085] 优选使 TPU 通过连续脱挥发份和形成挤出料的装置。该装置可以是例如多螺杆挤塑机 (TSE)。

[0086] 根据本发明的 TPU 优选用于制造注塑制品和挤塑制品,尤其是用于电缆外皮。

[0087] 本发明将通过以下实施例更详细地说明。

[0088] 上述所有参考文献都出于所有有用的目的全文参考引用。

[0089] 虽然显示和描述了实施本发明的某些具体结构,但本领域普通技术人员应该明白,可对各部分进行各种修改和调整,而不脱离本发明构思的精神和范围,并且其不限于下述具体形式。

[0090] 实施例

[0091] 采用以下缩写:

[0092] **Terathane[®] 1000** 分子量 Mn = 1000g/mol 的聚醚, Du Pont de Nemours 的产品

[0094] MDI 亚甲基 -4,4'-(苯基 - 二异氰酸酯), **Desmodur[®] 44M**, 来自 Bayer Material Science AG

[0096] BDO 1,4- 丁二醇

[0097] **Irganox[®] 1010** 四(亚甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯)) 甲烷, Ciba Specialty Chemicals Inc. 的产品

[0099] **Licowax[®] C** 脱模剂, 来自 Clariant Würtz GmbH

[0100] MC 蜜胺氰尿酸酯, 耐火剂

[0101] M 蜜胺, 耐火剂

[0102] BDP 双酚 A 磷酸二苯酯, 低聚物混合物, 耐火剂

[0103] IHPO 异丁基双(羟丙基)氧化膦, 耐火剂

[0104] TPU-A 的制备(用 IHPO 和 BDP)

[0105] 将含有 BDP(10wt%, 基于 TPU 总量)、**Irganox[®] 1010**(0.4wt%, 基于 TPU 总量) 和二辛酸锡(100ppm, 基于 **Terathane[®] 1000** 的量) 的 **Terathane[®] 1000** 加热到 180°C, 并借助齿轮泵连续计量加入到 ZSK53 (Werner&Pfleiderer 的双螺杆挤塑机) 的第一腔室中 (650g/min)。

[0106] 将丁二醇 (98g/min) 和 IHPO (51g/min, 60°C, 4wt%, 基于 TPU 总量) 与 **Licowax[®] C** (5g/min, 0.4wt%, 基于 TPU 总量) 一起连续计量加入到同一腔室中。

[0107] 然后将 **Desmodur[®] 44M** (461g/min) 连续计量加入腔室 3 中。

[0108] 将挤塑机的腔室 1 至 3 加热到 80℃,腔室 4 至 8 加热到 220-230℃,而最后 4 个腔室冷却。螺杆速度 290rpm。

[0109] 在螺杆末端以线料排出热熔体,在水浴中冷却并造粒。

[0110] TPU-A 以 75wt%的量用作实施例 1 至 4 的基料。

[0111] TPU-B 的制备

[0112] 制备肖氏 A 硬度 92 的 TPU。为此将 1000g **Terathane**[®] 1000、180gBD0、7g **Irganox**[®] 1010 和 4g **Licowax**[®] C 与 50ppm 二辛酸锡(以**Terathane**[®] 1000 的量计)的混合物加热到 180℃,同时用桨式搅拌器以 500 转每分钟(rpm)的速度搅拌。此后加入 745g MDI。然后搅拌混合物 110 秒,并倒出 TPU。最后在 80℃下后处理该材料 30 分钟。将最终的 TPU 切段、造粒并进一步加工。

[0113] TPU-B 以 64.5wt%的量用作实施例 5 至 7 的基料。

[0114] 挤塑

[0115] 单螺杆挤塑机

[0116] 将 TPU 粒料在单螺杆挤塑机 30/25D(Plasticorder PL2000-6,来自 Brabender)中熔融(计量 3kg/h;温度 230-195℃),加入蜜胺氰尿酸酯和/或蜜胺(用量见表 1),然后用线料造粒机加工造粒(实施例 1 和 2)。

[0117] 双螺杆挤塑机(TSE)

[0118] 在制备的 TPU 粒料中加入蜜胺和/或蜜胺氰尿酸酯(用量见表 1)。在具有以下结构的 DSE25,4Z,360Nm 型挤塑机上进行挤塑:

[0119] 1. 带有输送元件的冷进料区,

[0120] 2. 具有第一捏合区的第一加热区(175℃),

[0121] 3. 具有输送元件和第二捏合区的第二加热区(185℃),

[0122] 4. 具有捏合区、输送元件和真空脱挥发份装置的第三加热区(190℃),

[0123] 5. 直角机头(195℃)和模头(190℃)

[0124] 以 10kg/h 和 220rpm 速度输送,然后用线料造粒机将挤出物加工成颗粒(实施例 3 至 7)。

[0125] 耐火性能测定

[0126] 耐火性能根据 UL94V 用厚度 3mm 的试样测定(描述在 Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", p. 14 及其后各页, Northbrook 1998, 和 J. Triotzsch, "International Plastics Flammability Handbook", p. 346 及其后各页, Hanser Verlag, Munich 1990 中)。

[0127] 在该试验中,V-0 等级表示在少于 10 秒的再燃烧时间下没有燃烧滴淌。因此具有该等级的产品被描述为阻燃的。V-2 等级表示短于 30 秒的再燃烧时间和堵塞物着火,并表示阻燃性能不足。“失败”表示试样具有仍较长的再燃烧时间。

[0128] 表 1

[0129]

实施例	配方				掺入MC/M		UL94
	MC [wt%]	M [wt%]	BDP [wt%]	IHPO [wt%]	单螺杆 挤塑机	TSE	
1(对比例)	25	0	7.5	3	不可能		
2	18	7	7.5	3	X		V-0
3(对比例)	25	0	7.5	3		X	V-2
4	18	7	7.5	3		X	V-0
5(对比例)	35.5	0	0	0		X	V-2
6	25.5	10	0	0		X	V-0
7(对比例)	0	35.5	0	0		X	失败

[0130] 所有实施例都含有总量 35.5wt% 的耐火剂。

[0131] 在对比例 1 中,采用 TPU-A 并借助单螺杆挤塑机与 25wt% MC 一起挤塑。不可能掺入 MC,因此不能测定出耐火性能。

[0132] 在本发明的实施例 2 中,TPU-A 通过单螺杆挤塑机与 18wt% MC 和 7wt% M 一起挤塑。与对比例 1 相反,这种掺入是可能的;燃烧测试结果为 V-0。

[0133] 对比例 3 描述了借助 TSE 将含 25wt% MC 的 TPU-A 挤塑,有可能掺入,但燃烧测试得出的等级仅 V-2。

[0134] 根据本发明的实施例 4 描述了 TPU-A 与 18wt% MC 和 7wt% M 的挤塑。有可能掺入。燃烧测试得出 V-0。

[0135] 在对比例 5 和 7 中,不含其它耐火剂的 TPU-B 分别与 35.5wt% MC(对比例 5)和 35.5wt% M(对比例 7)一起挤塑。有可能掺入。然而燃烧性能不足。

[0136] 含有 25.5wt% MC 和 10wt% M 的 TPU-B 具有良好的燃烧性能,而且非常容易加工。