



(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 201211128 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100109565

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08K5/5313 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08L85/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/23 美國

12/730,057

(71)申請人：克萊瑞特國際股份有限公司 (瑞士) CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (CH)
瑞士

FRX 聚合物股份有限公司 (美國) FRX POLYMERS, INC. (US)

美國

(72)發明人：汪茲克 沃夫根 WANZKE, WOLFGANG (DE)；荷洛德 賽巴斯坦 HOEROLD,
SEBASTIAN (DE)；史高洛瑟 艾爾克 SCHLOSSER, ELKE (DE)；雷貝爾 馬克
安德魯 LEBEL, MARC-ANDRE (CA)；佛泰格 卡爾 FREITAG, KARL DIETER
(DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

用於聚酯彈性體之耐燃組合物，及由彼製造之耐燃性擠製或模製組成物

FLAME RETARDANT COMBINATIONS FOR POLYESTER ELASTOMERS AND FLAME
RETARDED EXTRUSION OR MOLDING COMPOSITIONS THEREFROM

(57)摘要

本發明揭示用於熱塑性聚酯彈性體之由以亞膦酸鹽、膦酸酯低聚物、聚合物或共聚物及，選擇性的，三聚氰胺衍生物為基礎之耐燃混合物所組成之新穎組合物。此組合物具有加工性、熱和機械性質的極佳組合，且耐燃。另揭示的是自這些材料製得的物件，如纖維、膜、經塗佈的基板、模製品、發泡體、纖維強化物件、或彼等之任何組合。



(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 201211128 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100109565

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C08K5/5313 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08L85/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/23

美國

12/730,057

(71)申請人：克萊瑞特國際股份有限公司 (瑞士) CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (CH)

瑞士

F R X 聚合物股份有限公司 (美國) FRX POLYMERS, INC. (US)

美國

(72)發明人：汪茲克 沃夫根 WANZKE, WOLFGANG (DE)；荷洛德 賽巴斯坦 HOEROLD, SEBASTIAN (DE)；史高洛瑟 艾爾克 SCHLOSSER, ELKE (DE)；雷貝爾 馬克 安德魯 LEBEL, MARC-ANDRE (CA)；佛泰格 卡爾 FREITAG, KARL DIETER (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

用於聚酯彈性體之耐燃組合物，及由彼製造之耐燃性擠製或模製組成物

FLAME RETARDANT COMBINATIONS FOR POLYESTER ELASTOMERS AND FLAME
RETARDED EXTRUSION OR MOLDING COMPOSITIONS THEREFROM

(57)摘要

本發明揭示用於熱塑性聚酯彈性體之由以亞膦酸鹽、膦酸酯低聚物、聚合物或共聚物及，選擇性的，三聚氰胺衍生物為基礎之耐燃混合物所組成之新穎組合物。此組合物具有加工性、熱和機械性質的極佳組合，且耐燃。另揭示的是自這些材料製得的物件，如纖維、膜、經塗佈的基板、模製品、發泡體、纖維強化物件、或彼等之任何組合。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以亞磷酸鹽和磷酸酯低聚物、聚合物和/或共聚物為底之用於熱塑性聚酯彈性體（TPE-E）的耐燃混合物。

【先前技術】

已經證實亞磷酸鹽係用於熱塑性聚合物之有效的耐燃添加劑（DE-A-2 252 258和DE-A-2 447 727）。已描述亞磷酸鈣和亞磷酸鋁，在聚酯中特別有效，相較於，例如，鹼金屬鹽，前者較不損及聚合物模製組合物材料的性質（EP-A-0 699 708）。

亦發現亞磷酸鹽與各種含氮化合物的增效組合且其在多種聚合物中，比亞磷酸鹽單獨作為耐燃劑更有效（WO 97/39053、DE-A-1 97 34 437、DE-A-1 97 37 727、和美國專利案6,255,371 B1）。

作為TPE-E的耐燃劑時，亞磷酸鹽亦具有耐燃活性。但是，達到Underwriter Laboratories (UL) 94試驗的V-0等級所須的總載量相當高，無論它們單獨添加或與以三聚氰胺為底者或其他增效劑合併添加皆然（WO 2008/011941 A1的比較例及EP 1 935 944 A2的實例）。此外，亞磷酸鹽在TPE-E化合物中之相當高的載量造成此基礎彈性體的物理性質的一些損失。

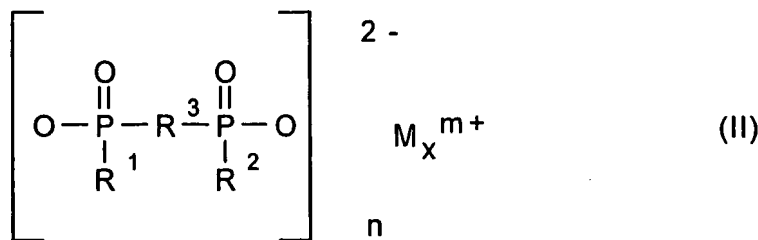
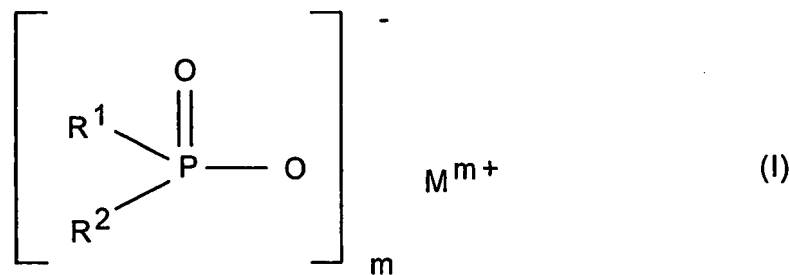
聚磷酸酯或共聚磷酸酯亦在數種工程塑料中展現耐燃

活性。但是，這些聚磷酸酯須在熱塑性樹脂中為高載量，即使添加典型以三聚氰胺為底之增效劑亦然（US 2009/0043013 A1）。

令人驚訝地，現發現亞磷酸鹽與聚磷酸酯或共聚磷酸酯之混合物展現與在TPE-E中之耐燃作用相關的增效效果，無論彈性材料中使用或未使用額外以氮為底的組份（如三聚氰胺衍生物）皆然。可以較低載量達到根據UL 94的V-0等級，且對於物理性質的負面衝擊較小。本發明之耐燃的TPE-E材料亦展現極佳流動性、擠製性和模製性。

【發明內容】

因此，本發明提出用於熱塑性聚酯彈性體之耐燃混合物，其包含，式（I）或（II）的亞磷酸鹽作為組份A



其中 R^1 和 R^2 相同或不同且是 H 或 C_1 - C_6 -烷基（直鏈或

支鏈)、和/或芳基；M是Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、和/或質子化的氮鹼；較佳為鈣離子、鎂離子、鋁離子、和/或鋅離子，m是1至4；n是1至4；x是1至4，m較佳為2或3；n較佳為1或3而x較佳為1或2。

【實施方式】

亞磷酸鹽之適合成份的亞磷酸的例子為：二甲基亞磷酸、乙基甲基亞磷酸、二乙基亞磷酸、甲基正丙基亞磷酸、甲烷二(甲基亞磷酸)、苯-1,4-(二甲基亞磷酸)、甲基苯基亞磷酸、二苯基亞磷酸。根據本發明，亞磷酸鹽可藉已知方法製造、例如更詳細述於EP-A-699 708者。此處，例如，亞磷酸在水溶液中與金屬碳酸鹽、金屬氫氧化物、或金屬氧化物反應。

本發明進一步包含磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物作為組份B。直鏈和支鏈磷酸酯低聚物和聚合物為文獻中習知者。關於支鏈磷酸酯低聚物或聚合物，請參考美國專利案第2,716,101、3,326,852、4,328,174、4,331,614、4,374,971、4,415,719、5,216,113、5,334,692、4,374,971、3,442,854、6,291,630 B1和6,861,499 B1。關於磷酸酯低聚物，請參考美國專利申請案20050020800A1、20070219295A1和20080045673A1。關於直鏈磷酸酯低聚物和聚合物之參考文獻包括美國專利案第2,534,252、3,946,093、3,919,363、6,288,210 B1、2,682,522、

2,891,915和4,046,724號。

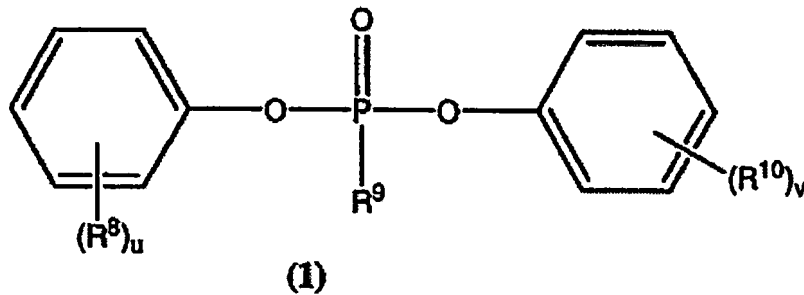
此磷酸酯共聚物可為無規或嵌段。無規聚酯磷酸酯和無規聚碳酸酯磷酸酯可藉數種方法，如自雙酚、磷酸酯單體和羧酸酯單體或雙酚、磷酸酯單體和碳酸二苯酯單體之熔體縮合法製造（請參考，例如DE-OS（德國公開的說明書）第2,925,206和2,925,208號）。使用這些方法製得的聚合物係單體的無規（或統計）混合物。無規共聚磷酸酯亦可藉芳族聚酯和芳族聚磷酸酯的溶液於提高溫度之擠製製造（美國專利案第4,782,123號）。美國專利案第4,762,905號中，熱塑性聚磷酸碳酸酯係藉至少一種芳族二羥基化合物與碳酸二芳酯和磷酸二芳酯在鹼性聚縮合反應觸媒存在下，於減低壓力下之聚縮合反應製得。美國專利案第4,508,890號中，熱塑性聚磷酸碳酸酯係藉至少一種芳族二羥基化合物與碳酸二芳酯和磷酸二芳酯在中性觸媒存在下之聚縮合反應製得。較佳磷酸酯共聚物係嵌段共聚物，如聚（嵌段-磷酸酯）或聚（嵌段-磷酸碳酸酯）。這些係已知者並述於公開的美國專利申請案20070129511 A1。一些實施例中，至少一種磷酸酯低聚物或聚磷酸酯和一或多種聚酯或聚碳酸酯可以藉轉酯化反應或聚縮合反應彼此鏈結，且在某些實施例中，聚（嵌段-磷酸酯）和/或聚（嵌段-磷酸根-碳酸酯）具有單一玻璃化轉變溫度（ T_g ）。

本發明之實施例的磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物的相對溶液黏度（ η_{rel} ），在二氯甲烷中測定，約1.03至大於約1.35。相對黏度係特定體積的聚合物溶液流動通過毛

細管與特定體積的純溶劑流動通過毛細管之相關時間的時間比。聚磷酸酯未完全溶解或不溶於二氯甲烷中亦適用。

使用雙酚 A 製造的磷酸酯低聚物或聚合物之 T_g 由約 28 °C 至約 107 °C。此共聚物的 T_g 為高至 145 °C。一些實施例中，磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物可為支鏈或直鏈且可以高至約 50 莫耳 % 支化劑製得。其他實施例中，磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物的分子量 (M_n) 由約 2,000 克 / 莫耳至約 35,000 克 / 莫耳，較佳 M_n 由約 4000 至約 20,000 克 / 莫耳。

用以製造低聚型磷酸酯和聚磷酸酯的磷酸二芳酯，或稱為磷酸二酯可包括式 (1) 者：

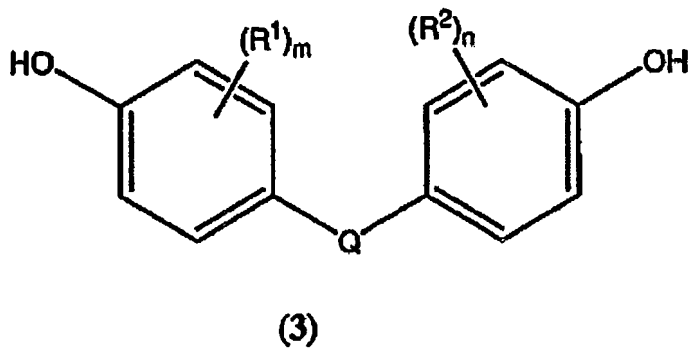


其中各個 $(R^8)_u$ 和各個 $(R^{10})_v$ 可獨立地為氫、 C_1 - C_4 低碳烷基，而 u 和 v 係獨立的整數，其中 $u=1$ 至 5，而 $v=1$ 至 5； R^9 可為低碳烷基 C_1 - C_4 。實施例中，磷酸二芳酯包括甲基磷酸二苯酯或甲基二苯氧基氧化磷，其中 R^9 可為烷基，可為甲基。

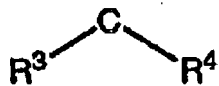
用以製造本發明之實施例中的低聚型磷酸酯和 / 或聚磷酸酯之磷酸二酯，如式 (1) 所示者，結構 1 的磷酸酯相對於雙酚的莫耳比可高至 ± 50 莫耳 %，一些實施例中高至

+ -20 莫耳 %，且在其他實施例中高至 + -10 莫耳 %。

各種二羥基芳族化合物或雙酚單獨使用或彼此併用以形成用於本發明之實施例中的低聚型磷酸酯和 / 或聚磷酸酯。這些二羥基芳族化合物可為，但不限於通式 (3) 者：



其中各個 $(R^1)_m$ 和 $(R^2)_n$ 可獨立地為含有氫、鹵素原子、硝基、氰基、 C_1-C_{20} 烷基、 C_4-C_{20} 環烷基、或 C_6-C_{20} 芳基的基團； m 和 n 獨立地為整數 1 至 4；而用於無法分裂的雙酚， Q 係鍵、氧原子、硫原子、或 SO_2 基團，及用於可分裂的雙酚， Q 可為基團



其中 R^3 和 R^4 可以獨立地為氫原子、低碳烷基 C_1-C_4 烷基、芳基、和經取代的芳基。 R^3 和 R^4 可合併形成 C_4-C_{20} 環脂族環，其選擇性地經一或多個 C_1-C_{20} 烷基、芳基、或這些的組合取代。

一或多種雙酚可用以製造低聚型磷酸酯或聚磷酸酯，

且這些雙酚可包括，但不限於，雙酚 A、間苯二酚、氫醌、和這些的混合物或包括式(3)的其他雙酚(如，但不限於，2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(3-氯-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基二苯基硫、4,4'-二羥基二苯基砜、9,9-二羥基-二苯基芴、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3-二甲基-5-甲基環己烷(TMC))之混合物。其他雙酚(如間苯二酚)和氫醌及這些與或不與一或多種結構(3)的雙酚之混合物亦可用於本發明之實施例。

例如，本發明之實施例中，相對於其他雙酚，雙酚 A 的量可由約 100% 至約 0.5%。一些實施例中，本發明之實施例的聚合物的磷含量可藉低聚型磷酸酯或聚磷酸酯中使用的雙酚的分子量 (M_w) 控制。特別地，分子量較低的雙酚將製造磷含量較高的低聚型磷酸酯或聚磷酸酯。例如，雙酚(如間苯二酚)、氫醌、或這些或類似的低分子量雙酚之組合可用以製造磷含量高的低聚型磷酸酯或聚磷酸酯。

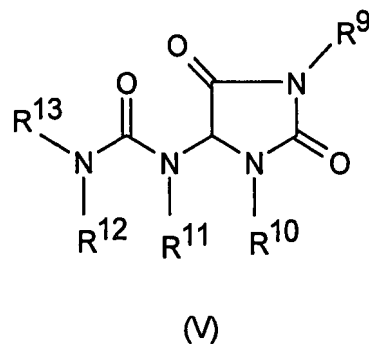
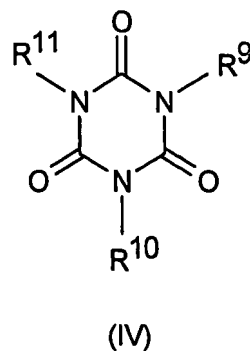
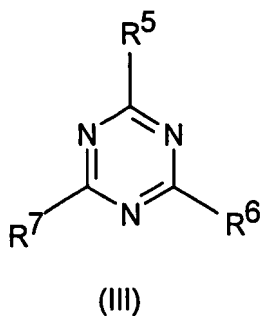
磷酸酯低聚物或聚合物的磷含量，以重量%表示，在 2% 至 18% 的範圍內。例如，雙酚 A 或氫醌製造的磷酸酯低聚物或聚合物的磷含量分別是 10.8 和 18%。相較於磷酸酯低聚物或聚合物，磷酸酯共聚物的磷含量較少。例如，含有磷酸酯和碳酸酯組份的共聚物(其中磷酸酯組份由二苯

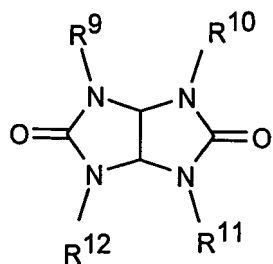
基膦酸甲酯和雙酚 A 所構成) 於 20% 濃度時僅含有約 2.16% 磷。膦酸酯低聚物、聚合物或共聚物的較佳磷含量範圍由約 2% 至約 18%。

轉酯化觸媒可為任何轉酯化觸媒。一些實施例中，轉酯化觸媒係非中性轉酯化觸媒(例如，四苯基酚鎂、金屬酚鹽、酚化鈉、雙酚 A 的鈉或其他金屬鹽、酚鉍)、含非鹵素的轉酯化觸媒等，或 2004 年 2 月 24 日提出申請的 PCT 專利申請案 PCT/US 2004005337 和 PCT/AJS 2004005443 中揭示的轉酯化觸媒，茲將該案全文以引用方式納入本文中。

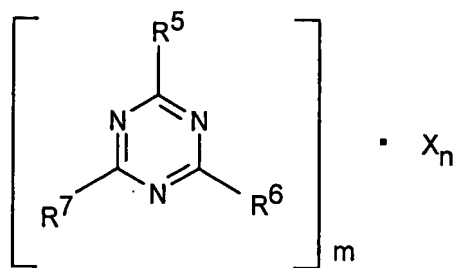
本發明之耐燃混合物選擇性地包含三聚氰胺縮合物(如蜜白胺 [(N2- (4,6-二胺基 -1,3,5-三吡 -2-基) -1,3,5-三吡 -2,4,6-三胺)]、蜜勒胺 (三胺基 -三 -s-三吡) 和 / 或鯨臘 (蜜勒胺和七吡的反應產物)) 作為其他組份 C。

本發明之耐燃混合物選擇性地包含苯并胍胺、尿囊素、甘脲 (glycoluril)、三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸酯、二氰二醯胺和 / 或胍作為其他組份 C。本發明之耐燃混合物較佳包含式 (III) 至 (VIII) 的氮化合物或彼等之混合物作為其他組份 C

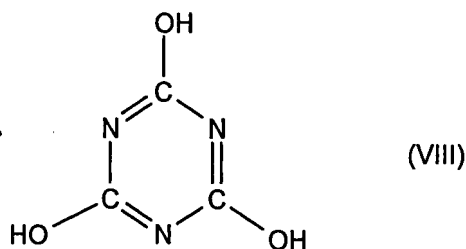
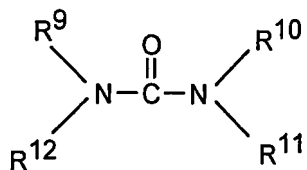




(VI)



(VII)



(VIII)

其中 R^5 至 R^7 是氫、 C_1 - C_8 -烷基、或 C_5 - C_{16} -環烷基或-烷基環烷基（未經取代或經羥基或 C_1 - C_4 -羥烷基取代）、或 C_2 - C_8 -烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-醯基、或-醯氧基、或 C_6 - C_{12} -芳基或-芳烷基、或是 $-OR^8$ 或 $-N(R^8)R^9$ ，包括脂環狀-N-或芳族-N型系統， R^8 是氫、 C_1 - C_8 -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基或-烷基環烷基（未經取代或經羥基或 C_1 - C_4 -羥基烷基取代）、或是 C_2 - C_8 -烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-醯基、或-醯氧基、或 C_6 - C_{12} -芳基或-烷芳基， R^9 至 R^{13} 是 R^8 、或 $-O-R^8$ 基團， m 和 n ，彼此獨立地為 1、2、3、或 4， X 是酸，其可與三吡化合物（III）形成加成物。

此熱塑性聚酯彈性體通常包含結構中具有聚酯硬嵌段（硬嵌段或硬鏈段，如芳族聚酯）與聚酯軟嵌段（軟嵌段或軟鏈段）經由酯鍵鍵結的嵌段共聚物。根據軟嵌段的種類，此熱塑性聚酯彈性體可分成兩種，以聚醚為底和以聚酯為底者。這些彈性體可用於本發明。

構成硬嵌段的硬聚酯可藉二羧酸和二醇的聚縮合反應、羥基羧酸的聚縮合反應和其他者得到。通常可以使用自至少一種芳族單體組份得到的芳族聚酯。芳族單體組份可包括，例如，芳族二醇和其反應性衍生物、芳族二羧酸和對酞酸（和此芳族二羧酸的反應性衍生物）、和/或芳族羥基羧酸[例如，羥基苯甲酸、羥基萘酸、4-羧基-4'-羥基-聯苯、和此羥基羧酸的衍生物（如經烷基-、烷氧基-、或鹵素-取代的化合物）]。芳族單體組份可單獨使用或併用。必要時，芳族聚酯中，可共聚單體（包括可共聚單體，和此外，1,4-丁二醇、對酞酸、和其他者）可以併用。

芳族聚酯使用至少芳族單體組份作為單體組份便已足夠。例如，芳族聚酯可為完全芳族聚酯（如芳族二羧酸和芳族二醇的聚酯、及芳族羥基羧酸的聚酯）或可為芳族二羧酸和非芳族二醇（如1,4-丁二醇、脂族二醇或脂環狀二醇）的聚酯、非芳族二羧酸（如脂族二羧酸）和芳族二醇的聚酯、及芳族羥基羧酸和非芳族羥基羧酸（如脂族羥基羧酸，如羥乙酸和羥己酸）的聚酯。

這些硬聚酯中，較佳者包括晶狀芳族聚酯[例如，聚丙烯酸烷二酯（如聚丙烯酸 C_{2-4} 烷二酯，如聚對酞酸乙二酯（PET）、聚對酞酸丁二酯（PBT）、聚萘酸乙二酯、或聚萘酸丁二酯、和經改質的聚丙烯酸 C_{2-4} 烷二酯（如經改質或與1-30莫耳%（如約3至25莫耳%且較佳約5至20莫耳%）可共聚組份（前述可共聚單體，如異酞酸）共聚的聚丙烯酸 C_{2-4} 烷二酯）)]和液晶聚酯，特別地，聚對酞酸

丁二酯之類。

更佳的聚對酞酸丁二酯 (PBT) 樹脂可包括含有對酞酸丁二酯單元作為主要單元 (例如, 比例約 50 至 100 重量%, 較佳約 60 至 100 重量%, 且更佳約 70 至 100 重量%) 的均聚酯或共聚酯, 例如, 聚對酞酸丁二酯或聚對酞酸丁二酯共聚酯。

共聚酯 (對酞酸丁二酯系列共聚物或經改質的 PBT 樹脂) 之可共聚單體 (或共聚單體) 可包括對酞酸以外的二羧酸、1,4-丁二醇以外的二醇、羥基羧酸、內酯和其他者。此可共聚單體可以單獨使用或併用。

此二羧酸可包括, 例如, 脂族二羧酸 (如 C_{4-40} 脂族二羧酸, 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、或二聚酸, 較佳為 C_{4-14} 二羧酸)、脂環狀二羧酸 (如 C_{8-12} 脂環狀二羧酸, 如六氫酞酸、六氫異酞酸、六氫對酞酸、或腐植酸 (himic acid))、對酞酸以外的芳族二羧酸 (如 C_{8-16} 芳族二羧酸, 如酞酸、異酞酸; 萘二羧酸, 如 2,6-萘二羧酸; 和 4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯氧基醚二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸、或 4,4'-二苯基酮二羧酸)、或彼等的反應性衍生物 [例如, 能夠形成酯的衍生物 (或可成酯衍生物, 如低碳烷酯 (如酞酸或對酞酸的 C_{1-4} 烷酯, 如酞酸二甲酯或異酞酸二甲酯 (DMI)) ; 酸醯氯; 酸酐; 和能夠形成酯的衍生物 (或可成酯衍生物), 如二羧酸之經烷基-、烷氧基-、或鹵素-

取代的化合物]。

此二醇包括，例如，1,4-丁二醇以外的脂族烷二醇（例如，低碳烷二醇，如乙二醇、丙二醇、丙二醇、新戊二醇、己二醇（如1,6-己二醇）、辛二醇（如1,3-辛二醇）、或癸二醇（如C₂₋₁₂烷二醇，較佳為C₂₋₁₀烷二醇）、聚氧烷二醇[例如，具有多個氧C₂₋₄伸烷基單元的二醇，如二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇、三乙二醇、三丙二醇、和聚丁二醇]、脂環狀二醇（如1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、和氫化的雙酚A）、芳族二醇[例如，C₆₋₁₄芳族二醇，如氫醌、間苯二酚、或萘二醇；雙酚（如4,4'-二羥基聯苯）；雙酚化合物；和伸二甲苯二醇]、和彼等的反應性衍生物（如，能夠形成酯的衍生物，如二醇之經烷基-、烷氧基-或鹵素-取代的化合物）。

此雙酚化合物可包括雙（羥基芳基）C₁₋₆烷，如雙（4-羥基苯基）甲烷（雙酚F）、1,1-雙（4-羥基苯基）乙烷（雙酚AD）、1,1-雙（4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基苯基）丙烷（雙酚A）、2,2-雙（4-羥基-3-甲基苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基苯基）丁烷、2,2-雙（4-羥基苯基）-3-甲基丁烷、2,2-雙（4-羥基苯基）己烷、或2,2-雙（4-羥基苯基）-4-甲基戊烷；雙（羥基芳基）C₄₋₁₀環烷，如1,1-雙（4-羥基苯基）環戊烷或1,1-雙（4-羥基苯基）環己烷；4,4'-二羥基苯基醚；4,4'-二羥基二苯基砒、4,4'-二羥基二苯基硫；4,4'-二羥基二苯基酮；及彼等的環氧烷加成物。環氧烷加成物包括雙酚化合物（例如，雙酚A、雙酚

AD、和雙酚F)的 C_{2-3} 環氧烷加成物，如2,2-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷、二乙氧基化的雙酚A(EBPA)、2,2-雙-[4-(2-羥基丙氧基)苯基]丙烷、和二丙氧化的雙酚A。在環氧烷加成物中，相對於每個羥基，添加的環氧烷(C_{2-3} 環氧烷，如環氧乙烷或環氧丙烷)的莫耳數可為約1至10莫耳且較佳約1至5莫耳。

此羥基羧酸可包括，例如，羥基羧酸，如羥基苯甲酸、羥基萘酸、羥基苯基乙酸、4-羧基-4'-羥基-聯苯、羥乙酸、或羥基己酸、或彼等之衍生物(如，經烷基-、烷氧基-、或鹵素-取代的化合物)、和其他者。內酯可包括 C_{3-12} 內酯，如丙內酯、丁內酯、戊內酯、或己內酯(如E-己內酯)、和其他者。

必要時，這些可共聚單體可以與多官能性化合物(例如，多元羧酸(如均苯三酸(trimestic acid)、偏苯三酸(trimellitic acid)、或1,2,4,5-苯四甲酸)或其能夠形成酯之衍生物(如醇酯)、和多元醇(如甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、或季戊四醇)或其能夠形成酯之衍生物)併用。此多官能性化合物之併用形成支化的PBT系列樹脂。

較佳之可共聚單體包括二醇[例如， C_{2-6} 烷二醇(如直鏈或支鏈烷二醇，如乙二醇、丙二醇、丙二醇或己二醇)、具有約2至4個重覆的氧伸烷基單元的聚氧 C_{2-4} 烷二醇(如二乙二醇)、和雙酚化合物(如雙酚化合物或其環氧烷加成物)]、二羧酸[例如， C_{6-12} 脂族二羧酸(如己二酸、

庚二酸、辛二酸、壬二酸、和癸二酸)、具有兩個羧基在其芳環的不對稱位置之不對稱芳族二羧酸、和1,4-環己烷二甲醇、和其他者。這些化合物中,較佳者包括芳族化合物,例如,雙酚化合物的環氧烷加成物(特別是,雙酚A)、和不對稱芳族二羧酸[例如,酞酸、異酞酸、和其反應性衍生物(如低碳烷酯,如異酞酸二甲酯(DMI))],和其他者。

PBT樹脂之可共聚單體單元的比例(量)不超過30莫耳%(0至30莫耳%),較佳係均聚物(聚對酞酸丁二酯)和/或共聚酯(共聚物)。共聚物中,可共聚單體單元的量選自,例如,約0.01至30莫耳%。此比例通常約1至30莫耳%,較佳約3至25莫耳%,且更佳約5至20莫耳%(如約5至15莫耳%)。此PBT系列樹脂可以單獨使用或併用。

未特別限定PBT樹脂的固有黏度(IV)。例如,當於鄰-氯酚中於35°C測定時,PBT樹脂的固有黏度(IV)可為約0.6至1.4分升/克。根據水解耐性或擠製加工性,前述固有黏度較佳約0.8至1.3分升/克和較佳約0.85至1.2分升/克。固有黏度過低時,有時無法得到所欲的水解耐性或所欲的擠製加工性(熔體張力)。此外,固有黏度過高時,可能使得擠製法中的施加载量提高。

PBT樹脂可藉由令對酞酸或其反應性衍生物和1,4-丁二醇及必要時,可共聚單體,以慣用方式(例如,轉酯化反應、直接轉酯化反應、和其他者)共聚(聚縮合)而製得。

構成以聚酯為基礎的彈性體之軟聚酯可以與PBT樹脂相同的方式，藉二羧酸和二醇之聚縮合反應、羥基羧酸或內酯之聚縮合反應、和其他者，得到。軟聚酯比構成硬嵌段的硬聚酯為軟即已足夠。軟聚酯的例子通常包括，自至少脂族單體組份[例如，脂族二醇（如，1,4-丁二醇、及PBT樹脂段落中作為例子的脂族二醇和其反應性衍生物）、脂族二羧酸（如，脂族二羧酸、及PBT樹脂段落中作為例子的脂族二羧酸和其反應性衍生物）、脂族羥基羧酸（如，羥乙酸和羥己酸）、及PBT樹脂段落中作為例子的內酯]得到的聚酯。必要時，脂族單體組份可以與可共聚單體（通常，非芳族單體組份，如，脂環狀二醇或脂環狀二羧酸及其反應性衍生物）併用。

這些軟聚酯中，非晶狀聚酯，例如，脂族二羧酸和脂族二醇的脂族聚酯、及聚內酯（內酯的開環聚合物）較佳。

以聚醚為底的彈性體之軟鏈段具有至少一個聚醚單元便已足夠。此軟鏈段可包含聚醚[例如，具有聚環氧烷單元（如，PBT樹脂段落中作為例子的聚氧伸烷二醇，較佳為C₂₋₆烷二醇）的脂族聚醚]或使用此聚醚得到的聚酯。這些聚醚中，聚C₂₋₄烷二醇（如聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、或聚氧丁二醇）較佳。藉由使用聚醚而得到的聚酯可包括聚醚（如，聚氧烷二醇）和二羧酸[通常，非芳族二羧酸，如，PBT樹脂段落中作為例子的脂族或脂環狀二羧酸和其反應性衍生物]的聚酯，及其他者。

這些軟嵌段中，較佳地，聚酯軟嵌段具有至少一個單元選自聚醚單元（脂族聚醚單元、使用脂族聚醚得到的聚酯單元）和脂族聚酯單元。

熱塑性聚酯彈性體的具體例子包括以聚酯為底（即，以聚酯聚醚為底）的熱塑性彈性體和以聚醚為底（即，以聚醚聚酯為底）的熱塑性彈性體。此以聚酯為底的彈性體包括，例如，包含芳族晶狀聚酯[如，聚丙烯酸 C_{2-4} 烷二酯（特別是，具有聚對酞酸丁二酯單元的均聚物或具有可共聚組份（如乙二醇或異酞酸）的共聚物）或液晶狀聚酯]之硬鏈段和包含脂族聚酯[如， C_{2-6} 烷二醇（如聚己二酸乙二酯或聚己二酸丁二酯）和 C_{6-12} 烷二羧酸的聚酯]之軟鏈段的嵌段共聚物。以醚為底的彈性體包括，例如，包含芳族晶狀聚酯或液晶狀聚酯的硬鏈段和包含聚醚（如聚氧 C_{2-4} 烷二醇，如聚伸丁基醚二醇（如，聚氧烷二醇和二羧酸的聚酯））的軟鏈段之嵌段共聚物。

較佳地，聚酯彈性體包括（1）聚芳酸烷二酯硬嵌段和（2）聚酯軟嵌段（其包含聚己內酯、具有氧 C_{2-6} 伸烷基單元的脂族聚醚（如，聚 C_{2-6} 烷二醇）、或脂族聚酯）的嵌段共聚物。此熱塑性聚酯彈性體可單獨使用或併用。

熱塑性彈性體中，硬鏈段（或硬組份）相對於軟鏈段（或軟組份）的重量比[前者/後者]通常約10/90至90/10，較佳約20/80至80/20，且更佳約30/70至70/30（例如，約40/60至60/40）。

在須要撓性（如，電線覆物）的目的中，例如，熱塑

性聚酯彈性體的撓曲模量較佳在不超過 1000 MPa 的範圍內，且較佳約 50 至 400 MPa（特別地，約 100 至 300 MPa）。此目的中，撓曲模量過小時，造成方法操作的一些問題。另一方面，撓曲模量過大時，可能無法得到足夠的撓性。

本發明提供 TPE-E 組合物，包含 1 至 30 重量%組份 A（亞膦酸鹽）、1 至 30 重量%組份 B（膦酸酯低聚物、聚合物或共聚物）和 0 至 20 重量%組份 C（三聚氰胺衍生物）、及 20 至 98 重量%熱塑性聚酯。選擇性地，少量的防滴落劑（如聚四氟乙烯或類似的氟聚合物（如[®]Teflon 產品））存在。此外，慣用的輔助劑和添加劑存在，組份整體重量為 100 重量%。

較佳地，TPE-E 組合物包含 5 至 25 重量%組份 A、1 至 20 重量%組份 B、0 至 15 重量%組份 C、及 40 至 94 重量%聚酯。及，適當時，慣用輔助劑和添加劑，組份整體重量加總至總組合物為 100 重量%。

特別佳地，TPE-E 組合物包含 10 至 25 重量%組份 A、1 至 10 重量%組份 B、0 至 10 重量%組份 C、及 55 至 89 重量%聚酯，和選擇性地，約 15 至約 30 重量%玻璃纖維，及，適當時，慣用輔助劑和添加劑，組份整體重量加總至總組合物為 100 重量%。

本發明亦提供本發明之組份 A、B、和選擇性的 C 之耐燃混合物於提供之前的段落描述之多種熱塑性聚酯彈性體耐燃性之用途。

本發明之耐燃組合物可包含其他組份，如填料、潤滑

劑、界面活性劑、有機黏合劑、聚合型黏合劑、交聯劑、偶合劑、防滴落劑（如氟聚合物）、熱和光安定劑、防靜電劑、抗氧化劑、成核劑、碳化二醯亞胺著色劑、墨、染料、或彼等之任何組合。EP-A-0 584 567提供可使用之添加劑的例子。

本發明之樹脂組合物可為細粒混合物或熔融混合物或可為藉由令熔融混合物（如，片狀或膜狀組合物）固化而得的模製產物。此細粒混合物可藉由令TPE-E樹脂與亞磷酸鹽（A）、磷酸酯化合物（B）、和選擇性地，三聚氰胺衍生物（C）和一或多種添加劑以慣用方式混合而製得。

有許多方式可用以混合組份，且各組份的添加順序可為能夠與所欲混合法相配伍的任何順序。

令組份A、B和C摻入熱塑性聚酯中之方法的一個例子係令所有的成份在第一步驟中以粉末和/或粒形式在混合機中預混合，及之後在第二步驟中，在混合裝置（如雙螺桿擠製機）中，此材料在聚合物熔體中均化。選擇性地，亦添加額外材料（如填料）並在第一步驟中混合。此熔體通常以擠製粒形式排出，冷卻，和粒化。可使用之混合組份A、B和C和，選擇性的填料和/或額外添加劑的另一例子係藉稱量系統直接以任何所欲順序引至混合裝置中。較佳地，於接近擠製法終了時，添加組份B（磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物），和必要的填料。

摻雜組份A、B和C之方法的另一實例係包含製造配方不同的顆粒（母料），顆粒以某些比例混合（稀釋），及

自所得顆粒模製具有某些配方的產物，(3) 一種方法包含直接將組份供入模製機和其他者。此外，在製備用於模製產物的組合物時，樹脂組份和其他組份的細粒混合和熔體捏和有利地提高其他組份之分散。

使用慣用方式(如擠製模製、射出模製、或加壓模製)，本發明之樹脂組合物可經熔體捏和以模製成模製品。此外，樹脂組合物可較佳地用於各種目的，例如，電力或電子裝置零件、機械裝置零件、汽車零件、包裝材料、和盒。

特別地，此樹脂組合物可用以覆蓋(或塗覆)電線，包括，例如，導電線，如銅線或鉑線和電力傳輸線或傳輸(波傳輸)線，如光纖電纜、和其他者。此外，樹脂組合物對電線具有適當黏著性。因此，樹脂組成物可用以覆蓋(或塗覆)電線(如，可作為用以覆蓋電線的耐燃樹脂組合物)。

藉由以樹脂組合物覆蓋(或塗覆)電線，可製得經覆蓋的電線。未特別限定覆蓋(或塗覆)電線的方法，且可包括慣用覆蓋(或塗覆)法，例如，使用擠製模製或施壓加工的方式覆蓋電線的方法。例如，必要時，經覆蓋的電線可藉由令電線固定在片狀或膜狀樹脂組合物之間而對電線施壓加工的方式製造。

本發明之樹脂組合物或組合物之模製物件適用於，如，作為電力或電子裝置零件、機械裝置零件、汽車零件、包裝材料或盒。此樹脂組合物特別可用以覆蓋電線，包括

電力傳輸線或傳輸（波傳輸）線，如光纖纜線。

下文中，將包含本發明之耐燃混合物和，適當時，包含下文界定的其他添加劑，之熱塑性聚酯彈性體（TPE-E）稱為彈性體組合物。

亞磷酸鹽（組份A）加至彈性體組合物的量在寬限制內變化。以總彈性體組合物計，用量通常由1至30重量%。理想量取決於彈性體本質及所用組份B和C的類型，及所用確實亞磷酸的特性。以總彈性體組合物計，較佳量係5至25重量%，特別是10至25重量%。

前述亞磷酸鹽用於本發明之合併的耐燃劑和安定劑的物理形式可取決於所用聚合物類型和所欲性質而改變。例如，亞磷酸鹽可經研磨以提供細粒形式以達到在聚合物中之較佳分散。必要時，亦可使用各種亞磷酸鹽之混合物。

磷酸酯低聚物、聚磷酸酯或共聚磷酸酯（組份B）加至彈性體組合物的量在寬限制內變化。以總彈性體組合物計，用量通常由1至30重量%。理想量取決於彈性體本質及所用亞磷酸鹽（組份A）的類型，及，選擇性地，取決於所用氮化合物（組份C）的類型。較佳量係1至20重量%，特別是1至10重量%。

選擇性地加至彈性體組合物中之氮化合物（組份C）的量在寬限制內變化。以總彈性體組合物計，用量通常由0至20重量%。理想量取決於彈性體本質及所用亞磷酸鹽（組份A）的類型，取決於所用的磷酸酯低聚物、聚磷酸酯或共聚磷酸酯（組份B），及取決於所用的氮化合物類型

。較佳量係0至15重量%，特別是0至10重量%。

如所述者，除了由A、B和C所構成之本發明之耐燃混合物以外，也可以將填料和強化材料（如玻璃纖維、玻璃珠）或礦物（如白堊）加至模製組合物中。

實例

1. 所用組份

市售熱塑性聚酯彈性體（顆粒）：

Hytrel[®] 4056 TPC-ET (DuPont Company)，下文中稱爲HY 4056 (Shore D硬度40)

Riteflex[®] 655 TPC unfilled (Ticona Engineering Polymers)，下文中稱爲RF 655 (Shore D硬度55)

Riteflex[®] 440 TPC unfilled (Ticona Engineering Polymers)，下文中稱爲RF 440 (Shore D硬度40)

組份A：二乙基亞磷酸鋁，下文中稱爲DEPAL。

組份B：可藉連續或不連續反應合成

B-1：聚磷酸酯，下文中稱爲FRX-100（使用不連續反應條件）

B-2：聚磷酸酯/碳酸酯共聚物，比例85/15，下文中稱爲FRX-Co85

聚磷酸酯B-1（FRX-100）之合成：

在配備蒸餾塔和機械攪拌器的6升反應器中放置2,2-雙-（4-羥基苯基）丙烷（雙酚A，1.308公斤，5.737莫耳

)、120毫克酚化鈉 (NaOPh) 觸媒、1467克 (5.915莫耳) 甲基亞磷酸二苯酯和225毫克四苯基酚化磷。此混合物自250°C加熱至300°C，同時以約8-9小時，壓力自150降至0.4毫米汞柱。反應期間收集約1374克餾出物。在反應的最後一小時，觀察到熔體的溶液黏度顯著迅速提高。終了時，於300°C、攪拌速率為110 rpm的扭矩 (及測定熔體黏度和分子量) 係 12.5 ± 0.4 。

聚合物自反應器擠壓至水浴中以形成條狀物並於之後粒化。此聚合物透明、無色且堅韌。其T_g為102°C。此產物在12小時之後未完全溶於二氯甲烷中。此聚合物中的磷百分比係10.8重量%。分子量係藉凝膠穿透層析法，使用折射指數偵測器測定。基於聚苯乙烯標準，聚磷酸酯的M_n為9379，M_w為43480，而聚合度分佈性為4.6。

聚磷酸酯-聚碳酸酯B-2 (FRX CO 85) 之合成：

在配備蒸餾塔和機械攪拌器的6升反應器中放置2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷 (雙酚A, 1.308公斤, 5.737莫耳)、450毫克四苯基酚化磷觸媒、1467克 (5.915莫耳) 甲基亞磷酸二苯酯和35.1克 (0.115莫耳) 1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷。此混合物於265°C加熱，同時以約5小時，壓力自150降至8毫米汞柱，以得到低聚磷酸酯。此反應期間收集約1038克餾出物。同時，在另一個配備蒸餾塔和機械攪拌器的6升反應器中放置2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷 (雙酚A, 262克, 1.149莫耳)、50毫克四苯基酚化磷觸媒

、和 256 克 (1.196 莫耳) 碳酸二苯酯。此混合物於 250℃ 加熱，同時以約 2.5 小時，壓力自 500 降至 10 毫米汞柱，以得到低聚碳酸酯。此反應期間收集約 206 克餾出物。低聚磷酸酯移至低聚碳酸酯反應器且此二種低聚物於 265℃ 加熱至 305℃，同時以約 4 小時，壓力自 10 降至 0.2 毫米汞柱。收集約 206 克餾出物。在反應的最後一小時，觀察到熔體的溶液黏度顯著迅速提高。終了時，於 300℃、攪拌速率為 110 rpm 的扭矩 (及測定熔體黏度和分子量) 係 12.1 ± 2.5 。

聚合物自反應器擠壓至水浴中以形成條狀物並於之後粒化。此聚合物透明、黃色且堅韌。其 T_g 為 112℃。在二氯甲烷中之相對黏度為 1.302。磷在此聚合物中之百分比係 9.18 重量%。分子量係藉凝膠穿透層析法，使用折射指數偵測器測定。基於聚苯乙烯標準，聚磷酸酯的 M_n 為 14300， M_w 為 87700，而聚合度分佈性為 6.1。

組份 C：Melapur[®]MC (三聚氰胺氰尿酸酯)，(Ciba Specialty Chemicals)

其他添加劑：Dyneon[®]TF 2071 (聚四氟乙烯)，下文中稱為 PTFE

2. 耐燃彈性體組合物之製備、加工和測試

耐燃組份以表中所示比例與聚合物粒和選擇性地與添加劑/填料混合，在雙螺桿擠製機 (Leistritz ZSE 27 HP-44D) 中的摻合溫度由 180 至 240℃。此均化的聚合條經排

放、在水浴中冷卻，及之後粒化。

經過足夠的乾燥之後，模製組成物在射出模製機（Arbrug Allrounder 320C）中於熔體溫度由180℃至240℃加工，以得到試樣。之後，這些試驗根據UL 94直立試驗進行關於耐燃性的測試和分級。

根據ISO 527-2/1A測定破裂時的拉應變。

根據ISO 868測定Shore硬度D。

3. 試驗結果

表1列出比較例，其使用純TPE-E等級（未經耐燃處理），此對應的TPE-E等級使用組份A或B之一作為唯一耐燃劑及A+C或B+C併用。

表 1

實例#	1	2	3	4	5		6	7
Hytrel 4056	100							
RF 440		100		74.5	69.5	69.5		
RF 655			100				79.5	79.5
A				25		20	20	
B-1					20			20
B-2								
C					10	10		
PTFE				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
總FR含量(A+B+C+PTFE)				25.5	30.5	30.5	20.5	20.5
UL 94等級	n.c.	n.c.	n.c.	V-1	n.c.	V-1	V-0	V-2
破裂時的拉應變[%]	580	690	320	520	580	490	230	260
Shore D	40	40	55	38	49	40	55	60

n.c. = 無法分級

表 2 列出本發明之實例，其使用類型 A+B，選擇性，A+B+C 之混合物。

表 2

實例#	8	9	10	11	12
Hytrel 4056	77.0			74.0	
RF 440		76.0	76.0		
RF 655					81.0
A	20.5	21.5	21.5	18.5	16.5
B-1		2.0		2.0	2.0
B-2	2.0		2.0		
C				5.0	
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
總FR含量(A+B+C+PTFE)	23.0	24.0	24.0	26.0	19.0
UL 94等級	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
破裂時的拉應變[%]	550	610	610	470	240
Shore D	39	39	39	40	56

本發明實例 8-12（其中使用本發明之耐燃劑組合物）的結果顯示這些組合在 UL 94 試驗中達到 V-0 等級，此為比較例之完全使用耐燃劑或組合物中大部分為耐燃劑所無法達到者。實例 4-12 的試樣在暴於火燄的期間內或之後無任何滴落情況，而在比較例 1-3 觀察到燃燒滴落物。組份 A 在 TPE-E 樹脂 RF 655（實例 6）中達到 V-0 級，但破裂時的拉應變大幅降低且硬度提高，顯示更易碎的行為。就總耐燃劑含量觀之，組合 A+B-1（實例 9 和 12）更有效，此二者於 UL 94 試驗中皆達到 V-0 等級。除了展現增進的耐燃性以外，本發明之組合，幾乎在所有的情況中，對於重要機械性質的影響最小，尤其是使用較 Shore D 硬度低的 TPE-E 之時

。此可由表中所列之破裂時的抗拉強度值得知。相較於未經耐燃處理的樹脂，耐燃材料的 Shore D 硬度維持幾乎未改變。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100109565

C08K 5/5313 (2006.01)

※申請日：100年03月21日

※IPC分類：

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 85/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於聚酯彈性體之耐燃組合物，及由彼製造之耐燃性擠製或模製組成物

Flame retardant combinations for polyester elastomers and flame retarded extrusion or molding compositions therefrom

二、中文發明摘要：

本發明揭示用於熱塑性聚酯彈性體之由以亞磷酸鹽、磷酸酯低聚物、聚合物或共聚物及，選擇性的，三聚氰胺衍生物為基礎之耐燃混合物所組成之新穎組合物。此組合物具有加工性、熱和機械性質的極佳組合，且耐燃。另揭示的是自這些材料製得的物件，如纖維、膜、經塗佈的基板、模製品、發泡體、纖維強化物件、或彼等之任何組合。

三、英文發明摘要：

Disclosed are new compositions consisting of mixtures of flame retardants for thermoplastic polyester elastomers based on a phosphinate salt, phosphonate oligomers, polymers or copolymers and, optionally, a melamine derivative. 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, or any combination thereof.

七、申請專利範圍：

1. 一種塑膠模製組合物，其包含聚酯彈性體、亞磷酸鹽、及由低聚磷酸酯、聚磷酸酯或共聚磷酸酯所構成的磷酸酯組份。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該組合物另包含三聚氰胺、三聚氰胺衍生物或三聚氰胺鹽或彼等之組合。

3. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該磷酸酯組份的磷含量為至少2重量%。

4. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該聚酯彈性體的shore硬度由40至55，亞磷酸鹽係二乙基亞磷酸鋁而磷酸酯組份係自二苯基甲基磷酸酯和2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷製得的聚合物或低聚物，而選擇性的三聚氰胺鹽或衍生物係三聚氰胺氰尿酸酯。

5. 如申請專利範圍第4項之組合物，其中該磷酸酯組份係磷酸酯/碳酸酯共聚物或共低聚物，其磷酸酯對碳酸酯的比由約95%對5%至約60%對40%。

6. 如申請專利範圍第2項之組合物，其另包含選自玻璃纖維、碳纖維、無機纖維、有機纖維、填料、界面活性劑、有機黏合劑、聚合型黏合劑、交聯劑、偶合劑、防滴落劑、著色劑、墨、染料、抗氧化劑或彼等之任何組合中之至少一種額外組份。

7. 一種物件，其包含如申請專利範圍第6項之組合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之物件，其中該物件係纖維、膜、塗層、模具、發泡體、纖維強化物件或彼等之任何組合。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無