



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101085862 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 12

(21) 申请号 200710137131. 4

审查员 姜小薇

(22) 申请日 2003. 01. 24

(30) 优先权数据

10/072, 088 2002. 02. 08 US

(62) 分案原申请数据

03804965. 1 2003. 01. 24

(73) 专利权人 诺誉有限公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 Y·埃克斯坦 L·E·赫维特

B·B·富达拉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08L 75/08 (2006. 01)

C08K 5/3492 (2006. 01)

C08K 5/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

含三聚氰胺氰脲酸盐的阻燃热塑性聚氨酯

(57) 摘要

公开了一种阻燃热塑性聚氨酯组合物,其包含:(a)至少一种热塑性聚氨酯聚合物,所述热塑性聚氨酯聚合物是通过使至少一种羟基封端的中间体与至少一种异氰酸酯及至少一种扩链剂反应而制得,其中加入了官能度大于2.0的交联剂,该交联剂的用量基于所述扩链剂总摩尔数为约0.05至约2.0%摩尔;和(b)至少一种阻燃添加剂,它能在所述的热塑性聚氨酯组合物的熔融加工中降低所述热塑性聚氨酯聚合物的分子量。

1. 一种阻燃热塑性聚氨酯组合物,其包含:

(a) 至少一种热塑性聚氨酯聚合物,所述热塑性聚氨酯聚合物是通过使至少一种羟基封端的中间体与至少一种异氰酸酯及至少一种扩链剂反应而制得,其中加入了官能度大于 2.0 的交联剂,该交联剂的用量基于所述扩链剂总摩尔数为 0.05 至 2.0% 摩尔;和

(b) 至少一种阻燃添加剂,它能在所述的热塑性聚氨酯组合物的熔融加工中降低所述热塑性聚氨酯聚合物的分子量;

其中所述的阻燃添加剂选自三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺硼酸盐、三聚氰胺磷酸盐、有机磷酸酯、有机膦酸酯及其混合物;和

其中,所述热塑性聚氨酯组合物的极限拉伸强度为大于 1500psi 和重均分子量为大于 70,000Dalton,根据其成品中的所述热塑性聚氨酯聚合物进行测量。

2. 权利要求 1 的阻燃热塑性聚氨酯组合物,其中所述交联剂的存在量基于所述热塑性聚氨酯组合物中存在的所述扩链剂的总摩尔数为 0.2 至 1.0% 摩尔。

3. 权利要求 2 的阻燃热塑性聚氨酯组合物,其中所述的热塑性聚氨酯聚合物是聚醚型聚氨酯聚合物,所述阻燃剂是三聚氰胺氰脲酸盐,和所述交联剂是三羟甲基丙烷。

含三聚氰胺氰脲酸盐的阻燃热塑性聚氨酯

[0001] 本申请是申请号为 03804965.1 的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及阻燃热塑性聚氨酯 (TPU) 组合物,其包含高含量的三聚氰胺氰脲酸盐作为唯一的有机阻燃添加剂,同时保持 TPU 组合物的高拉伸强度。该 TPU 组合物可用于要求有低的燃烧性能的应用,如电线和电缆应用、吹塑薄膜、模塑应用等。本发明还涉及在双螺杆挤出机中生产该 TPU 组合物的方法,及生产电线和电缆护套的方法。

背景技术

[0003] 卤素添加剂,如基于氯和溴的那些,已被用来给 TPU 组合物带来阻燃性能。近年来,某些最终应用领域规定 TPU 组合物应为无卤的。这就要求 TPU 配方设计人员寻找其它的阻燃剂来代替目前使用的卤素添加剂。

[0004] 授予 Ozaki 的日本专利 54-85242 公开了的树脂组合物,包括 TPU,为了阻燃性,该组合物含有 3 至 33.3%重量的三聚氰胺氰脲酸盐。一个含 TPU 的实例表明三聚氰胺氰脲酸盐的含量为 23%重量。

[0005] 授予 Hackl et al. 的美国专利 5,837,760 公开了单独使用有机磷酸酯和 / 或有机膦酸酯或使用其与三聚氰胺衍生物如三聚氰胺氰脲酸盐的混合物来作为在 TPU 中的阻燃剂。据说该组合物含有 35-80%重量的 TPU,3-15%重量的有机磷酸酯和 / 或膦酸酯,及如果需要的话,0-50%重量的三聚氰胺衍生物,所述重量百分数是基于 TPU 和磷酸酯的混合物。

[0006] 授予 Farkas 的美国专利 5,110,850 公开了使用 30-40%重量的无衍生物的三聚氰胺作为用于 TPU 的阻燃剂。

[0007] 授予 Mogami et al. 的美国专利 5,684,071 公开了一种用于热塑性塑料阻燃性和机械性能的添加剂,它是杂环化合物,如三聚氰胺氰脲酸盐,该化合物涂布有含至少两个官能团如环氧的化合物。该表面处理的三聚氰胺氰脲酸盐的用量为聚合物树脂重量的 2-50%,该用量是组合物重量的 2-33.3%。

[0008] 授予 Scarso 的 EP 0389768 A2 公开了使用三聚氰胺氰脲酸盐与磷酸酯及氢氧化镁作为 TPU 中的阻燃剂。

[0009] 授予 Sprenkle 的美国专利 5,037,869 和授予 Ohshita 等的美国专利 4,321,189 公开了在聚酰胺模塑树脂中使用三聚氰胺氰脲酸盐。

[0010] 三聚氰胺氰脲酸盐是 TPU 和其它热塑性塑料中使用的已知的阻燃剂,但在 TPU 中避免高含量地使用它,因为它对 TPU 的物理性能如拉伸强度和分子量有不利的影

[0011] 如果可以在 TPU 组合物中高含量地使用三聚氰胺氰脲酸盐,同时获得良好的拉伸强度和分子量,这将是理想的。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的一个目的是制备一种无卤阻燃的 TPU 组合物,其具有高含量的三聚氰胺

氰脲酸盐,同时又保持高的极限拉伸强度。

[0014] 本发明进一步的目的是制备一种 TPU 组合物,其可以用作电线和电缆结构的护套,且同时通过 UL-1581 section 1080 以及 UL-1581 section 1080, subject 758 section G 试验。

[0015] 本发明的另一个目的是制备一种 TPU 组合物,虽然该组合物具有低的极限氧指数(% LOI),但是也具有低的峰值释热速率 (PRHR) 值。

[0016] 本发明的另一个目的是提供制备 TPU 组合物的方法,该组合物适用于电线和电缆结构中的阻燃护套。

[0017] 本发明的另一个目的是混炼及挤出成为护套以制备电线和电缆结构的一步方法。

[0018] 还有,本发明的另一个目的是在制备用于 TPU 组合物的 TPU 聚合物时,通过加入少量的交联剂来改善含有降解型阻燃添加剂的阻燃剂组合物。

[0019] 这些和其它的目的是通过使用热塑性聚氨酯 (TPU) 组合物来实现的,该组合物含有约 28 至约 50% 重量的作为唯一的有机阻燃添加剂的三聚氰胺氰脲酸盐,其中所述的 TPU 组合物的极限拉伸强度为大于 1500psi, 和该 TPU 组合物中 TPU 聚合物的重均分子量 (Mw) 为大于 70,000Dalton, 根据其成品进行测量。

[0020] 一方面,三聚氰胺氰脲酸盐的含量为该 TPU 组合物的约 34 至约 45% 重量。另一方面,其含量为该 TPU 组合物的约 35 至约 45% 重量。

[0021] 一方面,该 TPU 组合物的优选 Mw 为约 85,000 至约 180,000Dalton。另一方面,Mw 为约 100,000 至约 160,000Dalton。

[0022] 当 TPU 组合物是用于电线和电缆护套时,该 TPU 组合物的优选极限拉伸强度为至少 2900psi,更优选极限拉伸强度为至少 3500psi。

[0023] 该 TPU 组合物的 LOI 小于 24,同时其 PRHR 小于 310kW/m²。

[0024] 发明详述

[0025] 本发明的热塑性聚氨酯 (简称 TPU) 组合物包含至少一种 TPU 聚合物以及三聚氰胺氰脲酸盐添加剂,以获得良好的阻燃性。

[0026] 本发明中使用的 TPU 聚合物种类可以是本领域和文献中已知的任何常规的 TPU 聚合物,只要该 TPU 聚合物具有足够的分子量。该 TPU 聚合物通常是通过使多异氰酸酯与中间体如羟基封端的聚酯、羟基封端的聚醚、羟基封端的聚碳酸酯或其混合物以及一种或多种扩链剂反应而制备的,所有这些都是本领域的技术人员所熟知的。

[0027] 羟基封端的聚酯中间体通常是线型聚酯,其数均分子量 (Mn) 为约 500 至约 10,000,理想地为约 700 至约 5,000,优选为约 700 至约 4,000,其酸值通常小于 1.3,优选为小于 0.8。分子量是通过测定末端官能团来确定的,其涉及的是数均分子量。该聚合物是通过 (1) 一种或多种二元醇与一种或多种的二羧酸或酸酐的酯化反应,或 (2) 酯交换反应,即一种或多种二元醇与二羧酸的酯的反应来生产的。通常多于一摩尔的二元醇与酸的过量摩尔比为优选的,以便得到端羟基占优势的线型链。适宜的聚酯中间体也包括各种内酯,如典型地由己内酯与双官能的引发剂如二甘醇制备的聚己内酯。想要的聚酯的二羧酸可以是脂肪族、脂环族和芳香族的二羧酸,或其组合。可以单独地或以混合物形式使用的适宜的二羧酸通常含有 4 至 15 个碳原子,和包括:丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和环己烷二羧酸等。也可以使用以上二羧酸的酸

酐如邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐等。己二酸为优选的酸。反应以形成所要求的聚酯中间体的二元醇可以是脂肪族、芳香族的,或其组合,其含有总数为 2 至 12 个的碳原子,和包括: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-环己烷二甲醇、1,10-癸二醇、1,12-十二双醇等,1,4-丁二醇是优选的二元醇。

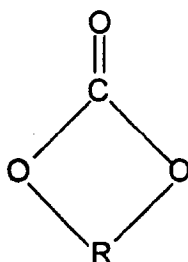
[0028] 羟基封端的聚醚中间体是衍生自含总数为 2 至 15 个碳原子的二元醇或多元醇的聚醚多元醇,优选为烷基二元醇或多元醇,它与包含含有 2 至 6 个碳原子的烯化氧的醚反应,烯化氧典型地为环氧乙烷或环氧丙烷或其混合物。例如,可以通过使丙二醇首先与环氧丙烷反应,随后与环氧乙烷反应来制备羟基官能的聚醚。得自环氧乙烷的伯羟基比仲羟基更活泼,因此其是优选的。有用的商业聚醚多元醇包括含与乙二醇反应的环氧乙烷的聚乙二醇、含与丙二醇反应的环氧丙烷的聚丙二醇、含与四氢呋喃反应的水的聚丁二醇 (PTMG)。聚四亚甲基醚乙二醇 (PTMEG) 为优选的聚醚中间体。聚醚多元醇还包括烯化氧的聚酰胺加合物,可以包括例如含乙二胺与环氧丙烷的反应产物的乙二胺加合物,含二亚乙基三胺与环氧丙烷的反应产物的二亚乙基三胺加合物,及类似的聚酰胺类聚醚多元醇。本发明中还可以使用共聚聚醚。典型的共聚聚醚包括 THF 与环氧乙烷或 THF 与环氧丙烷的反应产物。这些可以以嵌段共聚物 PolyTHF B 和无规共聚物 Poly THF R 从 BASF 得到。通常各种聚醚中间体的数均分子量 (M_n) 为约 500 至约 10,000,理想地为约 500 至约 5,000,优选地为约 700 至约 3,000,它是根据对末端官能团的测定而确定的平均分子量。

[0029] 本发明的聚碳酸酯基聚氨酯树脂是通过使二异氰酸酯与羟基封端的聚碳酸酯和扩链剂的共混物反应来制备的。羟基封端的聚碳酸酯可以通过二元醇与碳酸酯的反应来制备。

[0030] 美国专利 4,131,731 公开了羟基封端的聚碳酸酯及其制备。这种聚碳酸酯是线型的,并含有基本除去了其它端基的端羟基。基本的反应物是二元醇和碳酸酯。适宜的二元醇选自含 4 至 40、优选含 4 至 12 个碳原子的脂环族和脂肪族的二醇,以及选自每一个分子含 2 至 20 个烷氧基团的聚氧亚烷基二醇,其中每个烷氧基团含 2 至 4 个碳原子。适宜在本发明中使用的二醇包括含 4 至 12 个碳原子的脂肪族二醇,如丁二醇-1,4、戊二醇-1,4、新戊二醇、己二醇-1,6、2,2,4-三甲基己二醇-1,6、癸二醇-1,10、氢化二亚油基二醇 (hydrogenated dilinoleglycol)、氢化二油基二醇;及脂环族二醇如环己二醇-1,3、二羟甲基环己烷-1,4、环己二醇-1,4、二羟甲基环己烷-1,3、1,4-内亚甲基-2-羟基-5-羟甲基环己烷,以及聚亚烷基二醇。依据成品中所要求的性能,在反应中所使用的二醇可以是一种二醇或二醇的混合物。

[0031] 羟基封端的聚碳酸酯中间体通常为本领域和文献中已知的那些。适宜的碳酸酯选自具有以下通式的由 5 至 7 元环组成的碳酸亚烷基酯。

[0032]



[0033] 其中 R 是含 2 至 6 个线型碳原子的饱和二价基。这里所使用的适宜的碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸 1,3-亚丙酯、碳酸 1,4-亚丁酯、碳酸 -1,2-亚丙酯、碳酸 -1,2-亚丁酯、碳酸 -2,3-亚丁酯、1,2-碳酸亚乙酯、碳酸 -1,3-亚戊酯、碳酸 -1,4-亚戊酯、碳酸 -2,3-亚戊酯和碳酸 -2,4-亚戊酯。

[0034] 这里同样适宜的是碳酸二烷基酯、碳酸脂环基酯和碳酸二芳基酯。碳酸二烷基酯可以在每个烷基中含 2 至 5 个碳原子,其具体的实例是碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。碳酸脂环基酯、尤其是碳酸二脂环基酯可以在每个环结构中含 4 至 7 个碳原子,且可以存在一个或两个这样的结构。当一个基团是脂环基时,另一个可以是烷基或芳基。另一方面,如果一个基团是芳基时,另一个可以是烷基或脂环基。可以在每个芳基中含 6 至 20 个碳原子的碳酸二芳基酯的优选实例为碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯和碳酸二萘酯。

[0035] 在存在或不存在酯交换催化剂的情况下,在温度为 100°C 至 300°C 和压力为 0.1 至 300mm 汞柱下,通过使二元醇与碳酸酯(优选碳酸亚烷基酯)以 10:1 至 1:10(更优选为 3:1 至 1:3)的摩尔比反应,同时通过蒸馏除去低沸点的二元醇,来完成反应。

[0036] 更具体而言,羟基封端的聚碳酸酯是在两个阶段中制备的。在第一个阶段中,使二元醇与碳酸亚烷基酯反应以形成低分子量的羟基封端的聚碳酸酯。低沸点的二元醇在 100°C 至 300°C、优选在 150°C 至 250°C 下,在 10 至 300mm Hg、优选 50 至 200mmHg 的减压下被蒸馏除去。用分馏柱将副产物二元醇从反应混合物中分离。将副产物二醇从柱顶取出,同时将未反应的碳酸亚烷基酯和二元醇反应物作为回流液送回反应器中。可以使用惰性气体或惰性溶剂流来方便地除去所形成的副产物二元醇。当所得到的副产物二元醇的量表明羟基封端的聚碳酸酯的聚合度为 2 至 10 时,逐渐将压力降低至 0.1 至 10mmHg,并将未反应的二元醇和碳酸亚烷基酯除去。这标志着第二阶段反应的开始,在此期间,通过蒸馏出在 100°C 至 300°C、优选 150°C 至 250°C 及在 0.1 至 10mmHg 的压力下所形成的二元醇,低分子量的羟基封端的聚碳酸酯被缩合,直到获得了所要求分子量的羟基封端的聚碳酸酯。该羟基封端的聚碳酸酯的分子量(Mn)可以为约 500 至约 10,000,但在优选的实施方案中,该分子量为 500 至 2500。

[0037] 适宜的增量剂二元醇(即扩链剂)是含有约 2 至约 10 个碳原子的较低级脂肪族的或短链的二元醇,包括如乙二醇、二甘醇、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-环己烷二甲醇氢醌二-(羟乙基)醚、新戊二醇等,1,4-丁二醇是优选的。

[0038] 本发明的 TPU 组合物中所使用的理想的 TPU 聚合物通常是由以上所指出的中间体如羟基封端的聚酯、聚醚或聚碳酸酯(优选聚醚)制备,其有利地在所谓的一步法工艺中进一步与多异氰酸酯、优选二异氰酸酯以及增量剂二元醇反应,或聚酯、聚碳酸酯或聚醚中间体、二异氰酸酯及增量剂二元醇同时共反应以产生高分子量的线型 TPU 聚合物。所述的大分子二元醇的制备通常为本领域或文献中所熟知,可以使用任何适宜的方法。TPU 聚合物的重数均分子量(Mw)通常为约 80,000 至 500,000,优选为约 90,000 至约 250,000。二异氰酸酯的当量量与含羟基组分(即羟基封端的聚酯、聚醚或聚碳酸酯及扩链剂二元醇的总当量量的比为约 0.95 至约 1.10,理想地为 0.96 至约 1.02,优选地为 0.97 至 1.005。适宜的二异氰酸酯包括芳香族二异氰酸酯如 4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI);间-苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、亚苯基-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、二苯甲烷-3,3'-二

甲氧基-4,4'-二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯(TDI);以及脂肪族的二异氰酸酯如异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-环己基-二异氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二异氰酸酯和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。最优选的二异氰酸酯为4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯),即MDI。当需要高分子量的TPU聚合物时,可以通过使用少量的官能度大于2.0的交联剂促使交联来达到要求。优选所使用的交联剂的量为小于扩链剂总摩尔数的2%摩尔,更优选为小于1%摩尔。一种增加所述优选TPU聚合物分子量的特别理想的方法是用三羟甲基丙烷(TMP)替代少于1%摩尔的1,4-丁二醇扩链剂。

[0039] 当使用在TPU暴露至熔融加工温度下会降解该TPU聚合物的任何阻燃添加剂时,在TPU聚合物的制备中添加交联剂的方法对于改进TPU组合物的阻燃性是有效的。TPU聚合物的轻微交联可以增加其分子量,并使其在火焰情况下表现更好。当在TPU聚合物中使用该交联剂时,阻燃添加剂如三聚氰胺、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺硼酸盐、其它的三聚氰胺衍生物、有机磷酸酯、有机膦酸酯及本领域中已知的其它阻燃剂将降解TPU聚合物,该TPU组合物在UL-94或UL-1581试验中的阻燃性能得到改善。也可以使用以上阻燃剂的混合物,如三聚氰胺氰脲酸盐与有机磷酸酯或有机膦酸酯的混合物,以通过使用交联剂,来产生在UL-94或UL-1581试验中具有改进性能的阻燃TPU组合物。

[0040] 交联是通过添加反应混合物形式的官能度大于2.0的交联剂以及羟基封端的中间体、异氰酸酯化合物和扩链剂以制备TPU聚合物来完成的。制备该TPU聚合物的反应混合物中所使用的交联剂的量取决于所要求的分子量和所使用的具体交联剂的功效。通常,以制备该TPU聚合物中所使用的扩链剂的总摩尔数为基础,使用少于2.0%摩尔,优选少于1.0%摩尔的交联剂。少于扩链剂总摩尔数的0.05%摩尔的交联剂含量将不能给燃烧性能以有意义的改进。交联剂的含量以扩链剂的总摩尔数为基础多于2.0%摩尔时将难以熔融加工。因此,所使用的交联剂的含量为基于扩链剂总摩尔数为约0.05%摩尔至约2.0%摩尔。

[0041] 所述的交联剂可以是官能度大于2.0并且能够交联该TPU聚合物的任何单体的或低聚物材料。这种材料在热固型聚氨酯领域中是众所周知的。它们包括三羟甲基丙烷(TMP)、季戊四醇、胺、3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(IPDI)等。据发现,三羟甲基丙烷是特别理想的交联剂。

[0042] 在通常为现场进行的一步聚合工艺中,在三种组分,即一种或多种中间体、一种或多种多异氰酸酯和一种或多种扩链剂二醇之间发生同时的反应,而该反应通常是在约100°C至约120°C的温度下被引发的。因为反应是放热的,所以反应温度通常上升至约220°C-250°C。

[0043] 为达到要求的TPU组合物的阻燃性能,本发明中所使用的TPU聚合物的添加剂是三聚氰胺氰脲酸盐。重要的是该三聚氰胺氰脲酸盐是TPU组合物中唯一的有机阻燃添加剂。三聚氰胺氰脲酸盐的用量为TPU组合物的约28至约50%重量,优选为约34至约45%重量,更优选为TPU组合物的约35至约45%重量。含量低于28%重量不能提供要求的阻燃性,而含量高于50%重量往往降低物理性能(即拉伸强度和分子量)至不可接受的水平。为达到所给定的阻燃性而要求的三聚氰胺氰脲酸盐的含量也受该TPU组合物中使用的TPU聚合物类型的影响。聚醚型TPU聚合物通常比聚酯型TPU聚合物需要更少的三聚氰胺氰脲酸盐。

[0044] 其它常规的无机阻燃剂可以与三聚氰胺氰脲酸盐一起用在 TPU 组合物中。适宜的无机阻燃剂包括本领域的技术人员已知的任何一种,如磷酸铵、多磷酸铵、碳酸钙、氧化锶和粘土,所述粘土包括通常称为纳米粘土的蒙脱石粘土。无机阻燃剂的用量为 TPU 组合物的 0 至约 10%重量,优选为 0 至约 5%重量。更优选地是该无机阻燃剂不存在,唯一的阻燃剂是三聚氰胺氰脲酸盐。

[0045] 使用的三聚氰胺氰脲酸盐可以购自多个供应商,如 DSM。三聚氰胺氰脲酸盐的粒子尺寸通常为小于 50 微米,优选小于 35 微米,更优选为小于 25 微米或更小。任何尺寸的二聚氰胺氰脲酸盐粒子都可以使用,但优选为采用小粒子尺寸以使用 TPU 组合物制备的成品部件有更光滑的表面。特别理想的三聚氰胺氰脲酸盐是由 DSM 以 Melapur MC-25 提供的一种,其 99%颗粒的粒子尺寸小于或等于 25 微米。

[0046] 本发明的 TPU 组合物中可以使用非阻燃剂的其它添加剂。可以使用添加剂如着色剂、抗氧化剂、防臭氧剂、光稳定剂、惰性填料等,其量为 TPU 组合物的 0 至 5%重量,优选 0 至 2%重量。

[0047] 可以用本领域技术人员已知的任何方法将 TPU 聚合物、三聚氰胺氰脲酸盐及其它的添加剂(如果使用的话)混炼在一起。为了制备本发明的 TPU 组合物,将 TPU 聚合物在约 150°C 至 215°C,优选约 160-190°C,更优选约 170-180°C 的温度下熔化。所使用的具体温度取决于具体使用的 TPU 聚合物,正如本领域的技术人员所充分了解的。将 TPU 聚合物与三聚氰胺氰脲酸盐混合以形成紧密的物理混合物。可以在常规使用的任何混合设备中进行共混,但优选使用具有多个加热段和多个进料口的双螺杆挤出机用于共混和熔化工艺(混炼)。可以在加入到混炼挤出机之前将 TPU 聚合物、三聚氰胺氰脲酸盐及其它的添加剂(如果使用的话)预共混,或可以在挤出机的不同段将它们以不同的料流加入或计量进入混炼挤出机。据发现,优选的是在加入 TPU 聚合物的下游将三聚氰胺氰脲酸盐加入到挤出机中。所使用的术语“下游”是指更接近于挤出机的出口模头端和更远离挤出机的进料端的位置。这样将使 TPU 组合物在与三聚氰胺氰脲酸盐接触的同时经历较少的热历史,因为三聚氰胺氰脲酸盐往往会降解 TPU 聚合物。当三聚氰胺氰脲酸盐存在时,更多的热历史导致更多的降解。为此,理想的是或者通过使 TPU 聚合物在挤出机的加入段中滞留较长的时间,或者通过提高 TPU 聚合物加入段的温度,或者两种手段都采用,来在加入三聚氰胺氰脲酸盐之前熔化 TPU 聚合物。三聚氰胺氰脲酸盐的加入必须足够早以获得合适的分散。在 4 段式混炼挤出机中,例如在段 2 和 / 或段 3 中加入三聚氰胺氰脲酸盐,而在段 1 中加入 TPU 聚合物。在段 1 中加入三聚氰胺氰脲酸盐会造成增加的降解,而在段 4 中加入三聚氰胺氰脲酸盐会导致不良的分散。其它不影响 TPU 聚合物降解的添加剂可以在任何段加入,但加入应该足够早以获得良好的分散,如 4 段式挤出机的段 1、2 或 3。所得到的含良好地分散在 TPU 聚合物基质中的三聚氰胺氰脲酸盐和其它组分的(如果使用的话)TPU 组合物以熔融的状态离开挤出机模头,通常被造粒和储存以供在成品制备中进一步使用。

[0048] 按照 ASTM D412 测量,本发明的 TPU 组合物必须具有大于 1500psi,优选大于 2900psi,最优选大于 3500psi 的极限拉伸强度。

[0049] 本发明的 TPU 组合物所要求的极限拉伸强度取决于最终应用领域。例如,在更高要求的电线和电缆护套应用中,极限拉伸强度必须大于约 2900psi,优选为大于 3500psi。其它不如电线和电缆护套要求严格的应用如吹膜、模塑等可以使用较低的极限拉伸强度,

如大于 1500psi。同样重要的是指出,本公开中所述的极限拉伸强度是指 TPU 组合物加工成为成品部件后所测量的拉伸强度。每次 TPU 组合物受热以经受进一步的热处理(混炼、挤出成为护套等)时,极限拉伸强度将下降, M_w 也会下降。

[0050] 以聚苯乙烯为标准样用凝胶渗透色谱(GPC)来测量,本发明的 TPU 组合物的重均分子量必须大于约 70,000Dalton,优选为约 85,000 至约 180,000Dalton,更优选为约 100,000 至约 160,000Dalton。当与 TPU 聚合物混合时,三聚氰胺氰脲酸盐往往会略微降解聚合物,因此降低 TPU 聚合物的 M_w 。正因为如此,TPU 聚合物需要具有比最终的 TPU 组合物所要求的 M_w 更高的 M_w 。每添加 10%重量的三聚氰胺氰脲酸盐到 TPU 聚合物中,TPU 聚合物的 M_w 会降低约 10,000 至约 20,000Dalton。因此,为达到 TPU 组合物中所要求的 M_w ,在 TPU 组合物中应该使用具有比最终的 TPU 组合物所要求的分子量更高分子量的 TPU 聚合物。重要的是指出,当在本说明书中提及 TPU 组合物的分子量时,我们是指在将 TPU 聚合物与构成 TPU 组合物的全部其它组分混炼和加工如通过挤出成为成品之后,TPU 组合物中的 TPU 聚合物组分的分子量。

[0051] 以上论及的 M_w 是在 TPU 组合物加工成为成品部件后所测量的 M_w 。正如所述的拉伸强度一样,每一次对 TPU 组合物的热加工 M_w 都会降低。对于电线和电缆护套应用,TPU 组合物的 M_w 根据对挤出护套的测量应该至少是 100,000Dalton。因此,用于电线和电缆护套的 TPU 组合物中所使用的 TPU 聚合物必须远大于 100,000Dalton。为达到这点起始 TPU 聚合物的 M_w 将取决于使用的三聚氰胺氰脲酸盐含量、加工温度和时间(热历史)。制备具体的成品部件所需要的热历史取决于具体的设备和所要求的具体成品,所有的这些都可以容易地由本领域的技术人员用最少的试验确定。如果试验后发现要求有更高的 M_w ,则可以用三羟基丙烷替换一部分 TPU 聚合物中的 1,4-丁二醇扩链剂。通常,只用基于扩链剂的总摩尔数为约 1%摩尔或更少的三羟基丙烷来替换 1,4-丁二醇。当然,如果需要甚至更高 M_w 的 TPU 组合物,那么可以进一步增加 TPU 聚合物中的三羟基丙烷的含量,直到达到了 TPU 组合物所要求的 M_w 。

[0052] 因为其阻燃特性、耐磨性和良好的拉伸强度,本发明的 TPU 组合物特别适宜用于电线和电缆结构应用中的电导体的护套,如用于铠装电缆、工业自动机械设备、非金属套管电缆、深井泵电缆和其它多个导体组件的护套。典型的电线和电缆结构具有至少一个和典型地具有多个电导体,通常 2 至 8 个导体如铜线。通常通过挤出而典型地将每个导体涂敷一薄层的聚合物绝缘化合物,它可以是聚氯乙烯、聚乙烯、交联聚乙烯、氟烃聚合物等。多个绝缘的导体可以用金属、玻璃纤维或其它的不燃性织物包敷。然后将该多个导体装入护套材料(即本发明的 TPU 组合物)中以保护该电导体。在火灾发生的情况下需要此护套材料是阻燃的。

[0053] 在 UL-1581 标准中详述了最适宜使用由本发明的 TPU 组合物制备的护套的电线和电缆结构的类型。UL-1581 标准包括了导体、绝缘体、护套和其它覆盖物、试样的制备方法、样品的选择和调整,以及用于热固型绝缘电线和电缆(UL-44)、热塑性绝缘电线和电缆(UL-83)、软线和引接线(UL-62)和引入线电缆(UL-854)的标准中所要求的测量和计算的具体细节。

[0054] UL-44 标准涵盖了依据 National Electrical Code 的 Article310 和其它的可适用部分而使用的 Nos. 14-4/0AWG 和尺寸为 213-2000kcmil 的 XHHW-2、XHHW、XHH、RHW-2、

RHH、RHW、SIS 和 SA 型。在 UL-44 的要求中包括了未分配类型 - 字符名称的深井泵电缆和其它的多个导体的组件。UL-83 标准涵盖了依据 National Electrical Code 而使用 Nos. 14-4/0AWG 和尺寸为 250-2000kcmil 的 600-V、单个导体、热塑性绝缘电线和电缆。这些要求中包括了在铠装电缆、非金属套管电缆、深井泵电缆和其它的多个导体组件中使用但未分配类型 - 字符名称的单个导体。UL-62 标准涵盖了依据 National Electrical Code 而使用的引接线、起卸口电缆和软线。UL-854 标准涵盖了依据 National Electrical Code 的 Article 338 和其它的可适用部分而安装的 USE 和 USE-2 型（地下的）和 SE 型（地上的）的动力电缆。

[0055] 有许多因素可影响电线和电缆结构的燃烧性能，护套为一个因素。绝缘材料的可燃性以及其它的内部组分如纸包装、填料等也可以影响电线和电缆结构的燃烧性能。

[0056] 可以在绝缘导体的周围通过挤出 TPU 组合物到绝缘导体束上以形成护套来制备本发明的电线和电缆结构。护套的厚度取决于所需要的终端应用领域的要求。护套的典型厚度为 0.010 至 0.200 英寸，更典型地为约 0.020 至约 0.050 英寸。可以用先前制备的 TPU 组合物来将 TPU 组合物挤出成为护套。为了易于向挤出机中进料，通常 TPU 组合物是颗粒形式的。这是最普通的方法，因为 TPU 组合物通常不是由制备电线和电缆结构的同一方所制备。可以直接从混炼挤出机挤出电线和电缆护套，而不用经过单独的 TPU 组合物造粒步骤。该一步法混炼 / 挤出工艺可以为 TPU 组合物消除一次热历史过程。

[0057] 对于阻燃聚合物特别的方式是使用膨胀体系。术语“膨胀”是指火焰暴露期间在聚合物材料的表面形成的泡沫状炭。该炭层保护下层材料不受火焰的作用并充当物理屏障，限制可燃的挥发性产品向火焰及氧向聚合物的扩散。因此，炭化的覆盖层减缓气体和凝结相之间的热量和质量传递。

[0058] 净 TPU（不含阻燃添加剂的 TPU 聚合物）在高热熔融或燃烧使用中经受连续两步的降解。第一步是经由在 240°C 至 400°C 下的解聚，在 320°C 有最大的质量损失率。第二步降解发生在 400°C 至 700°C，它导致 0% 的残留。由于解聚，TPU 聚合物的分子量及其熔体粘度依次降低，由此引起聚合物熔体的严重滴落。在点火期间及其后不久，熔融的 TPU 聚合物在燃烧的同时滴落。在电线和电缆结构中，滴落的熔体使新的聚合物表面暴露在火下，并将火焰传播到初始着火位置以外。只有在熔体滴落离开暴露出电导体裸露的金属电线表面时火焰才会熄灭。

[0059] 在其独立地用作 TPU 组合物的阻燃剂时，三聚氰胺在高于 350°C 的温度下蒸发或升华。在离解时，三聚氰胺吸收约 470 千卡 / 摩尔的热量，由此充当受热器。另外，在三聚氰胺分解期间所产生的气体氨可以干扰气相并阻止氧气到达燃料源。单独的三聚氰胺不能防止 TPU 熔体滴落。这就是通常使用成炭剂和酸催化剂与三聚氰胺一起来促使成炭剂炭化的原因。使用本发明的含三聚氰胺氰脲酸盐的 TPU 组合物，不需要使用其它的成炭剂。

[0060] 令人惊奇的发现，在本发明的只含有三聚氰胺氰脲酸盐作为阻燃剂的 TPU 组合物中，三聚氰胺氰脲酸盐作为成炭剂是有效的。在三聚氰胺氰脲酸盐存在的情况下，在 TPU 燃烧中存在高温残留物。在净 TPU 中，该残留物基本上为零。在电线和电缆的表面，三聚氰胺氰脲酸盐形成或帮助形成碳焦化，由此保护剩余的聚合物层不滴落，和 / 或防止与氧气结合助长燃烧。本发明 TPU 组合物中三聚氰胺氰脲酸盐阻燃性作用的模式似乎是通过形成脆性的、泡沫状膨胀的炭覆盖层。在低于本说明书中所提及的三聚氰胺氰脲酸盐浓度的含量

下,成炭的速度和厚度不足以防止熔体的滴落。因此,火焰或者沿着电线传播,或聚合物熔体滴落下来并暴露出裸露的电线表面。如本说明书中所公开的,在足够高的浓度下,看来达到了成炭速度快于树脂熔融和滴落离开的速度的状态。显然,炭形成的速度和厚度对于电线和电缆结构中护套的燃烧行为是关键。结皮形成的速度也因本发明的 TPU 组合物中所使用的 TPU 聚合物的类型而不同。醚型 TPU 聚合物看上去比酯型 TPU 聚合物的结皮速度更高。醚型 TPU 聚合物是本发明的 TPU 组合物中优选使用的 TPU 聚合物,原因是为了通过电线和电缆护套应用的燃烧标准,酯型 TPU 聚合物要求更高含量的三聚氰胺氰脲酸盐。

[0061] 对于很多聚合物,极限氧指数 (LOI) 可能与成炭作用线性关联。即 LOI 越高,成炭作用越好。LOI 是使试样能够于特定的条件下以蜡烛样的方式保持燃烧时最低氧百分数,由此可以将其认为是在测量试样熄灭的容易性。LOI 试验已被规范化为 ASTM D2863。本发明的 TPU 组合物的 LOI 相对较低,只有 22-24。非常意外的发现,具有低 LOI 的材料如本发明的 TPU 组合物能通过 UL-1581 燃烧性试验的苛刻要求,而且实际上比具有显著更高的 LOI 的卤代阻燃 TPU 表现更好。本发明的 TPU 组合物也比 LOI 为 30 的无卤 TPU 和已出售用于护套的 LOI 为 25 的商业 TPU 表现更好。

[0062] 就耐火性而言,有多种燃烧性试验被用于对材料进行分级,如 UL 主题 94 的垂直燃烧试验 (UL-94V)、NFPA701 和 UL-1581,以及其它的。这些试验的每一种都被设计为是针对由具体产品设计和应用所提出的问题,其不能被其它的试验程序来预期。这样,如果产品通过了一类燃烧试验,这不意味着它也可以通过在更高的燃烧温度、不同的几何形状、不同的厚度或在制品的最终结构中所进行的燃烧试验。

[0063] 本发明的阻燃 TPU 组合物通过了由 Underwriters Laboratories Inc. (UL) 所包括的用于产品的阻燃要求,如 VW-1 (UL-1581 section 1080) 和 UL-1581 section 1080 subject 758 section G。本发明的 TPU 组合物没有通过 UL-94 的 V_0 标准。UL-94 对用于铠装电缆、非金属套管电缆和深井泵电缆的热塑性化合物是不充分的检验,因为该组合物是自熄的。UL-94 是针对电线和电缆结构的单独组分而进行的,而不是针对整个的结构。UL-1581 section 1080 和 UL-1581 section 1080 subject 758 section G 通常是针对这些产品而进行的。

[0064] 上述 UL-1581 试验都使用 18 英寸长的电线和电缆结构的试样,试样被置于垂直位置的试验箱中。根据指定的标准试验程序,将规定的火焰施加到 18 英寸试样的中央。UL-1581 section 1080 每次施用火焰 15 秒钟,共 5 次。在每 15 秒钟的施用后停止火焰 15 秒钟,或直到样品停止燃烧,无论哪个时间更长。为了通过检验,垂直的样品不应该沿其长度传导火焰,不应该将火焰传导至相邻的可燃性材料。UL-1581 section 1080 subject 758 section G 每次用火 1 分钟,共 3 次。为了通过检验,在每 1 分钟的火焰施用后停止火焰 30 秒钟。在 3 次的火焰施用期间或之后,电缆不应该传导火焰,且没有燃烧的颗粒从电缆落下。

[0065] 最近几年,不断增加的共识是最好的燃烧试验是与实际火灾存在一些关联的那些。目前,广泛接受的是,热量释放的速度是对火焰尺寸的单个最重要的描述信息。在小规模下,热量释放的速度通常是用锥形量热计由热量释放的 NIST 速度来测量的。根据 ASTM E-1354 在热流为 35kW/m^2 下,用锥形量热计来测量本发明 TPU 组合物的 PRHR。峰值释热速率 (PRHR) 被认为是表示实际火情最大强度的最佳变量,该测试值常常被用作火灾模型的输入量。通常,对于多数材料,LOI 值和 PRHR 值是彼此相反的,即当 LOI 变大时 PRHR 降低。因

此,非常吃惊和意外的是,尽管本发明的 TPU 组合物有较低的 LOI,但它们的 PRHR 也低。当将本发明的 TPU 组合物用于电线和电缆护套时,优选其 LOI% 低于约 25,由锥形量热计试验测量的 PRHR 低于约 $310\text{kW}/\text{m}^2$ 。更优选地,该 TPU 组合物的 LOI% 低于 24,PRHR 小于 $295\text{kW}/\text{m}^2$ 。

[0066] 通过参考以下的实施例,本发明将会得到更好的理解。

[0067] 实施例

[0068] 为制备本发明的 TPU 组合物,所给出的实施例 1-3 示出了具有不同含量的三聚氰胺脲酸盐 (MC) 的三种不同的 TPU 聚合物。在实施例 1 中,使用了聚酯型 TPU 聚合物,而在实施例 2 和 3 中,使用了聚醚型 TPU 聚合物来制备本发明的 TPU 组合物。

[0069] 所给出的表 I 和 II 总结了从实施例 1-3 中产生的数据。表 I 显示在 TPU 组合物中高含量的三聚氰胺脲酸盐是有效的,它使得该 TPU 组合物可以通过 UL-1581section1080 和 UL-1581section1080subject758section G 的检验,同时还达到了所要求的极限拉伸强度。表 II 示出实施例 1-3 中所选试验的 LOI 和由锥形量热计试验所测量的 PRHR 数据。数据表明,虽然本发明的 TPU 组合物具有相对较低的 LOI,但它们同样具有较低的 PRHR 值。表 II 中的试验 15 是含聚醚型 TPU 聚合物的商业阻燃 TPU 组合物的对比试样。

[0070] 在实施例 2 和 3 中所使用的制备 TPU 组合物的聚醚型 TPU 聚合物,是通过使作为羟基封端的聚醚中间体的 PTMEG (聚四亚甲基醚乙二醇) 与作为扩链剂的 1,4-丁二醇及作为二异氰酸酯的 MDI 反应而制备的聚(醚氨酯)。在实施例 2 中使用了两种分子量的聚醚型 TPU 聚合物(实施例中以醚 A 和醚 B 来标识)。较高 Mw 的醚 B 使用少于 1% 摩尔的三羟甲基丙烷代替等摩尔百分数的 1,4-丁二醇扩链剂。在实施例 1 中所使用的用于制备本发明的 TPU 组合物的聚(酯氨酯)TPU 聚合物是通过使作为羟基封端的聚酯中间体的聚(四亚甲基己二酸)二醇与作为扩链剂的 1,4-丁二醇及作为二异氰酸酯的 MDI 反应而制备的。聚(酯氨酯)TPU 聚合物在实施例 1 中被标识为酯 A。

[0071] 在将 TPU 聚合物与三聚氰胺脲酸盐配混以制备 TPU 组合物之前,于 80°C 下将 TPU 聚合物干燥约 16 小时。

[0072] 该 TPU 聚合物以及三聚氰胺脲酸盐是在具有 4 个加热段的 WarnerPfeider ZSK30 双螺杆挤出机中、在进料速度为 25 磅/小时和 100RPM 的操作下进行混炼的。段 1 是挤出机的进料端而段 4 是靠近出口模头的段。TPU 聚合物被加入到段 1 (进料端) 并熔融,同时被输送至段 2。使用的三聚氰胺脲酸盐是来自 DSM 的 Melapur MC-25,其颗粒尺寸为 25 微米或更小。三聚氰胺脲酸盐在 TPU 聚合物下游的双螺杆挤出机的段 2 中加入。当混合物被输送至经过段 3 和 4 时其被彻底地配混。使 TPU 聚合物和 MC 两种料流以某一速度计量进入它们在挤出机中各自的段内,该速度将决定在 TPU 组合物中 MC 的最终含量。混炼的 TPU 组合物离开热 (360°F) 的挤出机模头。将此混炼挤出机的 TPU 组合物输出料造粒和储存,以供挤出成为电线和电缆护套。

[0073] 用有 3 个加热段的单螺杆 Killion 挤出机以 45RPM 的速度将 TPU 组合物挤出成为电线和电缆护套。加热段的操作是在 $320\text{--}325^\circ\text{F}$ 下,模头温度是 350°F 。挤出的护套厚度是 0.035 英寸 (35mils)。

[0074] 在实施例中,不含 MC 的对照试验(试验 1、5 和 11)与含 MC 的试验是经过相同的加工设备进行的。对照试验组合物没有被制成护套,而是挤出为片材形式以供物理性能的

测量。

[0075] 实施例 1

[0076] 通过上述的混炼将三聚氰胺氰脲酸盐加入聚酯型 TPU 聚合物中以制备 TPU 组合物。三聚氰胺氰脲酸盐用量为 TPU 组合物的 0、16.9、31.5 和 48.5% 重量, 如试验 1-4 中所示。试验 2-4 的 TPU 组合物被挤出成为用于电线和电缆的护套, 而对照 (试验 1) 的被挤出成为片材。

[0077]	试验号	TPU 聚合物的类型	三聚氰胺氰脲酸盐的 wt%
[0078]	1 (对照)	酯 A	0
[0079]	2	酯 A	16.9
[0080]	3	酯 A	31.5
[0081]	4	酯 A	48.5

[0082] 实施例 2

[0083] 通过上述的混炼将三聚氰胺氰脲酸盐加入聚醚型 TPU 聚合物 (醚 A) 中以制备 TPU 组合物。三聚氰胺氰脲酸盐的用量为 TPU 组合物的 0、14.9、15.5、32.8、45.4 和 50.6% 重量, 如试验 5-10 中所示。试验 6-10 的 TPU 组合物被挤出成为电线和电缆的护套, 而对照 (试验 5) 的挤出成为片材。

[0084]	试验号	TPU 聚合物的类型	三聚氰胺氰脲酸盐的 wt%
[0085]	5 (对照)	醚 A	0
[0086]	7	醚 A	15.5
[0087]	8	醚 A	32.8
[0088]	9	醚 A	45.4
[0089]	10	醚 A	50.6

[0090] 实施例 3

[0091] 通过上述的混炼将三聚氰胺氰脲酸盐加入聚醚型 TPU 聚合物 (醚 B) 中以制备 TPU 组合物。三聚氰胺氰脲酸盐的用量为 TPU 组合物的 0、15.0、30.5 和 44.4% 重量, 如试验 11-14 中所示。试验 12-14 的 TPU 组合物被挤出成为电线和电缆的护套, 而对照 (试验 11) 的组合物挤出成为片材。

[0092]	试验号	TPU 聚合物的类型	三聚氰胺氰脲酸盐的 wt%
[0093]	11 (对照)	醚 B	0
[0094]	12	醚 B	15.0
[0095]	13	醚 B	30.5
[0096]	14	醚 B	44.4

[0097] 表 I 给出分子量 (Mw)、极限拉伸强度、燃烧试验 UL-1581 section 1080 和 UL-1581 section 1080 subject 758 section G 的试验数据。全部的物理检测都在挤出的护套上进行, 除了对照试验 (试验 1、5 和 11) 是根据挤出的片材而测定的。燃烧试验在电线和电缆结构上进行。

[0098] 表 II 给出了所选试验的锥形量热计数据。表 II 中的试验 15 是已知为 Elastollan 1185A 10 FHF 的商业产品, 它由 BASF 或已知为 Elastogran GmbH 的相关公司销售。据信, 试验 15 是根据美国专利 5, 837, 760 而进行的, 其含有 MC 以及有机磷酸酯作为聚醚型 TPU 中

的阻燃剂包。所有的锥形量热计数据都是根据 ASTM E-1354 在热流为 35kW/m^2 下用 0.125 英寸厚的试样来测量的。

[0099]

试验号	MC 的 wt%	分子量 Dalton Mw	ULT. 拉伸 Psi	UL-1581 section 1080	燃烧后 UL-1581 section 1080 (秒)*	UL-1581 section 1080 subject 758 section G	燃烧后 UL-1581 section 1080 subject 758 section G (秒)*
1.	0	148,575	--	--		--	--
2.	16.9	112,508	7760	失败**	0, 0, 2, 1, 裸露电线	失败**	滴落
3.	31.5	111,115	4810	通过***	2, 8, 2, 1 裸露电线	失败**	3, 32, 0 (裸露电线)
4.	48.5	70,590	1950	通过***	1, 1, 0, 0, 0	通过***	0, 0, 0
5.	0	136,195	--	--	--	--	--
6.	14.9	111,890	6110	失败**	--	失败**	滴落
7.	15.5	--	--	通过***	1, 0, 0, 6, 裸露电线	失败**	--
8.	32.8	104,800	3700	通过***	1, 1, 14, 7, 10	通过***	10, 20, 0 (裸露电线)
9.	45.4	--	--	通过***	2, 1, 0, 0, 0	通过***	--
10.	50.6	89,290	1600	通过***	--	通过***	0, 0, 0
11.	0	194,100	--	--	--	--	--
12.	15.0	178,730	6140	失败**	--	失败**	滴落
13.	30.5	152,812	4250	通过***	23, 12, 0, 0, 0	通过***	8, 2, 0
14.	44.4	116,332	1730	通过***	2, 0, 0, 0, 0	通过***	2, 0, 0

[0100] * 试验中当每一次移开试验火焰后试样继续燃烧的秒数

[0101] ** 失败 - 滴落并暴露出裸露的电线

[0102] *** 通过 - 形成了厚炭层, 该厚炭层隔离开基材并在随后所施加的火焰上防止基材熔化。

[0103] 从表 I 可以看出, 试验 4、8、9、10、13 和 14 全部通过了两种燃烧试验 (UL-1581 section 1080 和 UL-1581 section 1080 subject 758 section G)。试验 3 和 7 通过了 UL-1581 section 1080 试验但 UL-1581 section 1080 subject 758 section G 部分的检验失败, 该试验是更严格的试验, 因为火焰施加的间隔是 1 分钟而不是 15 秒。

[0104] 通过对比试验 3 和试验 13 可以看出, TPU 组合物中的聚醚型 TPU 聚合物 (试验 13) 不需要当采用聚酯型 TPU (试验 3) 时通过两种阻燃试验那么多的 MC。虽然试验 3 含有比试验 13 高 1% 重量的 MC, 但试验 3 在更严格的燃烧试验 UL-1581 section 1080 subject 758 section G 中失败。

[0105] 数据还显示,随着 MC 含量的增加, M_w 和极限拉伸强度降低。由于电线和电缆护套应用的严格标准, 试验 4、10 和 14 是不适宜的, 因为它们的极限拉伸强度较低, 虽然这些配方通过了两种燃烧试验。这些具体的配方可用于要求有阻燃性但不需要如电线和电缆护套严格要求的高极限拉伸强度的其它应用。一些较低要求的电线和电缆规格可以使用这些配方。只有试验 8、9 和 13 适宜于这种更高要求的电线和电缆应用。

[0106] 从表 I 还可以看出, 试验 11-14 中使用的醚 B 型 TPU 聚合物比试验 5-10 中使用的醚 A 型保持有更高的分子量。醚 B 型 TPU 聚合物是用少于 1% 摩尔的三羟甲基丙烷交联剂代替等摩尔百分数的 1,4- 丁二醇扩链剂而制备的。

[0107]

试验号	LOI* %	燃烧时间 (秒)	PRHR** KW/m ²	峰值质量损 失速率 (G/秒/m ²)	平均比熄灭 面积 (M ² /Kg)
11	--	69.0	2600	--	384
12	--	25.7	567	22	490
13	23	27.5	289	14	320
14	--	22.6	224	12	130
9	--	27.2	306	--	290
15 (对比例)	25	51	380	--	420

[0108] 表 II 中的数据显示, 虽然试验 13 具有比试验 15 低的 LOI%, 但试验 13 也具有明显更低的 PRHR。这是本发明很意外和有益的特征。PRHR 是火灾模型中常用的变量, 是对实际火特性的指示。对比例 (试验 15) 是已知为 Elastollan 1185A 10 FHF 的用于阻燃护套的商业产品, 它是由 BASF 或相关已知为 Elastogran GmbH 的公司销售。据相信对比例 (试验 15) 的材料是根据美国专利 5,837,760 而制备, 其包含 MC 以及有机磷酸酯作为聚醚型 TPU 中的阻燃剂包。

[0109] 尽管根据专利法令, 已经提出了最佳的模式和优选的实施方案, 但本发明的范围不限于此, 本发明的范围由所附权利要求书的范围限定。