



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 26 477 T2** 2005.11.17

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 996 669 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/3435**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 26 477.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/13469**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 931 701.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/000450**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.11.2005**

(30) Unionspriorität:

51331 P 30.06.1997 US

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**HORSEY, Wayne, Douglas, Briarcliff Manor, US;
ANDREWS, Mark, Stephen, New Fairfield, US;
DAVIS, Harris, Leonard, New City, US; DYAS,
David, Darrell, Acworth, US; GRAY, Leo, Robert,
West Lafayette, US; GUPTA, Anunay, Edison, US;
HEIN, Vincent, Bruce, Marietta, US; PUGLISI,
Steven, Joseph, Crompond, US; RAVICHANDRAN,
Ramanathan, Nanuet, US; SHIELDS, Paul,
Rivervale, US; SRINIVASAN, Rangarajan,
Tarrytown, US**

(54) Bezeichnung: **FLAMMHEMMENDE ZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Flammverzögern eines Polymersubstrats durch Zugabe einer wirksamen flammverzögernden Menge einer ausgewählten gehinderten Aminverbindung dazu.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die gehinderten Amine sind seit langem als Licht- und/oder als thermische Stabilisatoren für eine Vielzahl von organischen Materialien, die gegen durch Sauerstoff, Wärme und aktinisches Licht induzierten Abbau anfällig sind, bekannt. In der Patentliteratur und der akademischen Literatur gibt es zahlreiche Hinweise auf diese gehinderten Aminverbindungen und deren wertvolle stabilisierende Wirksamkeiten. Es gibt allerdings weder eine Erwähnung noch eine Anregung bei solchen Hinweisen, dass die gehinderten Amine selbst auch Flammverzögerungsmittel an sich darstellen.

[0003] Besonders relevant sind US-Patente 5 004 770, 5 096 950, 5 204 473 und 5 300 544, sowie 5 844 026. Dieses Literaturstellen betreffen verschiedene N-Kohlenwasserstoffoxy substituierte gehinderte Amine (so genannte NOR-gehinderte Amine) und verschiedene damit stabilisierte Zusammensetzungen. Wie vorstehend erwähnt, offenbart keine von diesen Literaturstellen, dass die mit den NOR-gehinderten Aminen stabilisierten Zusammensetzungen Flammverzögerungsmittel darstellen oder weist darauf hin. Diese innewohnende Eigenschaft wurde noch niemals gefunden, auch nicht andeutungsweise, bis die vorliegende Erfindung gemacht wurde. Dass dem so ist, wird eben dadurch deutlich, dass auch die versiertesten Fachleute auf dem Fachgebiet gehinderter Aminstabilisatoren über dieses unerwartete Auffinden sehr überrascht waren. Folglich ist das Verfahren zum Erzeugen eines polymeren Substratflammverzögerungsmittels durch Einarbeiten eines NOR-gehinderten Amins für den Fachmann auf dem Gebiet dieser Stabilisatoren überraschend, unerwartet und nicht naheliegend. Diese Erfindung liefert der Öffentlichkeit ein wertvolles Verfahren für Flammverzögerungspolymere, das aus keiner der Literaturstellen des Standes der Technik herausgefunden werden konnte.

[0004] US-Patent 5 393 812 beschreibt Polyolefinzusammensetzungen, die durch eine Kombination von einem halogenierten Kohlenwasserstoffphosphat oder -phosphonatesterflammverzögerungsmittel in Kombination mit einem Alkoxyamin funktionellen gehinderten Amin flammverzögernd hergestellt werden, jedoch gibt es keine Anregung, dass das gehinderte Amin selbst für die Flammverzögerung verantwortlich ist, sondern stattdessen, dass das gehinderte Amin bei diesen Polyolefinverbindungen Glänzen und andere unerwünschte Wirkungen am Auftreten hindert.

[0005] Die Europäische Anmeldung 0 792 911 A2, veröffentlicht nach dem Einreichungsdatum der provisorischen Stammanmeldung, Serien-Nr. 60/051 331, offenbart, dass Alkoxyamin funktionelle gehinderte Amine angewendet werden können, um die flammverzögernde Wirksamkeit von Tris(trihalogentpentyl)phosphat-Flammverzögerungsmitteln zu verstärken.

[0006] Der heutige Markt der Flammverzögerungsmittel (FR) umfasst Produkte, die dadurch wirken, dass sie mit dem Verbrennungsvorgang durch chemische und/oder physikalische Mittel in Wechselwirkung treten. Es wurde für diese FR vorgeschlagen, dass sie mechanistisch während der Verbrennung eines Gegenstands in entweder der Gasphase, der kondensierten Phase oder beidem wirken. Es wird vorgeschlagen, dass die Organohalogene Halogenspezies (beispielsweise HX) erzeugen, welche in der Gasphase den freien, radikalischen, organischen „Brennstoff“ aus dem Polymersubstrat stören oder beeinträchtigen. Es wird vorgeschlagen, dass Synergisten mit HX reagieren, unter Bildung von weiteren chemischen Spezies, die die Verbrennung in der Gasphase stören, wie die Reaktion von Antimonoxid mit HX, unter Bildung von Antimonhalogenid und Wasserdampf. Es wurden außerdem weitere Flammverzögerungsklassen vorgeschlagen, welche in der „kondensierten“ Phase Wirksamkeit verleihen, wie das Bilden einer schützenden Kohleschicht auf dem Polyester oder Bilden einer Anschwellung bzw. Aufblähung „Intumeszenz“ oder Schäumen auf der Polymeroberfläche. Es wird angenommen, dass die verkohlte oder aufgeblähte Schicht entweder organischen Brennstoff am Wandern aus dem Polymer in die Dampfphase, wo Brennstoff verbrennen kann, hindert oder die Kohle kann als ein thermischer Schutz wirken, um den darunter liegenden Polymergegenstand vor thermisch induzierter Zersetzung und Erzeugung von Brennstoff zu schützen. Die Phosphorverbindungen aus verschiedenen Klassen (beispielsweise halogeniert oder nicht halogeniert) sind ein Beispiel. Außerdem werden andere Klassen von Verbindungen vorgeschlagen, die in der kondensierten und/oder Dampfphase wirken. Metallhydrate oder Metalloxide werden vorgeschlagen, die Wasserdampf unter thermischen Bedingungen erzeugen, wobei der Wasserdampf wirkt, um das Brennstoffgemisch in der Verbrennungszone zu verdünnen und um Wärme aus der Flammenzone über Umwandlung von Wasser zu Dampf zu entfernen. Es wird mitgeteilt, dass Aluminiumoxidtrihydrat, Magnesiumhydroxid oder -oxid und andere Verbindungen auf diese Weise wirken.

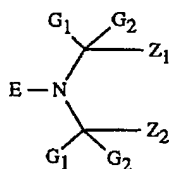
[0007] Der vorstehend beschriebene chemische Stand der Technik hat verschiedene nachteilige Aspekte zusätzlich zu den erwähnten wirksamen flammverzögernden Eigenschaften. Bestimmte Organo-bromierte Verbindungen stehen aufgrund der Erzeugung von toxischen Nebenprodukten während der Erzeugung oder Verbrennung solcher Dioxane aus polybromierten Diphenyloxiden unter staatlicher Überwachung. Bestimmte Metall enthaltende Flammverzögerungsmittel, insbesondere Antimonoxide, werden aus Arbeitsschutz- und Toxizitätsgründen überprüft. Antimonoxide enthalten häufig Spuren von Arsenverbindungen, die als Karzinogene unter Verdacht stehen. Insgesamt ist ein wachsender Bedarf aufgrund der Erzeugung von Rauch und toxischen Gasen entstanden, die sich aus flammverzögernden Mitteln während eines Feuers entwickeln. Obwohl die klassischen FR wirksame Verbrennungsunterdrückungsmittel sein können, stellen die toxischen Gase, die sie bilden, eine Gefahr für den Menschen dar.

[0008] Die vorliegende Erfindung mildert einige der nachteilige Aspekte des gegenwärtigen Standes der Technik, welche kommerzielle Flammverzögerungsmittel aufwerfen. Die vorliegenden NOR-gehinderten Amine sind nicht halogeniert und frei von Schwermetallen, wodurch somit die Erzeugung von korrosiven HX-Gasen und die Exposition von toxischen Metallen vermieden werden. In einigen Anwendungen stellt die vorliegende Erfindung einen direkten Ersatz für gegenwärtige FR-Systeme bereit, während in anderen Fällen die vorliegenden NOR-Verbindungen eine komplementäre Verstärkung oder ein synergistisches System für Schwermetalle (beispielsweise Antimonoxidersatz in ABS) bereitstellen, wobei gute Flammverzögerung durch Anwendung von weniger klassischem FR-Mittel in Gegenwart der vorliegenden NOR-Verbindung erreicht werden kann.

[0009] Folglich wurde nun gefunden, dass diese NOR gehinderten Aminverbindungen auch eine Eigenschaft besitzen, die vollständig unbekannt und vollständig unerwartet ist, nämlich dass, wenn sie in eine Vielzahl von Polymersubstraten eingearbeitet wurden, sie der Polymerzusammensetzung ausreichend Flammverzögerung zukommen lassen, sodass die Zusammensetzungen die anerkannten Flammverzögerungs-Untersuchungsverfahren bestehen können.

Beschreibung im Einzelnen

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Flammverzögern eines Polymersubstrats durch Zusetzen dazu einer wirksamen flammverzögernden Menge einer gehinderten Aminverbindung, enthaltend eine Gruppe der Formel



worin

G₁ und G₂ unabhängig Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder zusammen Pentamethylen darstellen,

Z₁ und Z₂ jeweils Methyl darstellen oder Z₁ und Z₂ zusammen eine Bindungseinheit bilden, die zusätzlich mit einer Ester-, Ether-, Amid-, Amino-, Carboxy- oder Urethangruppe substituiert sein kann, und

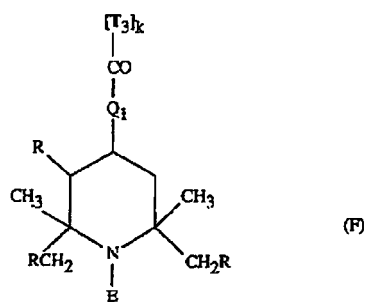
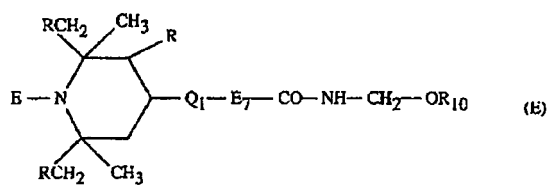
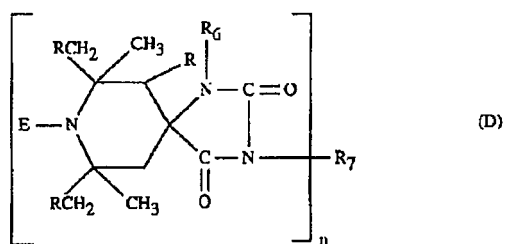
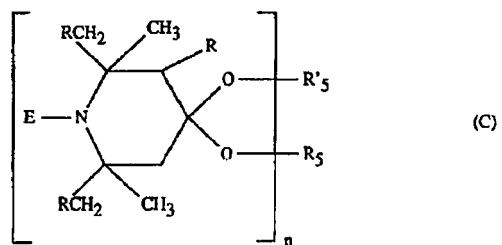
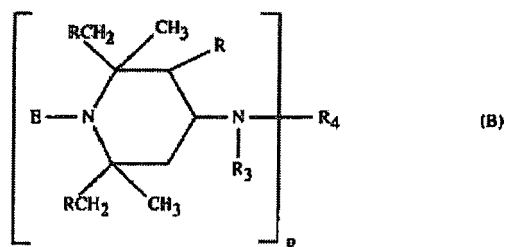
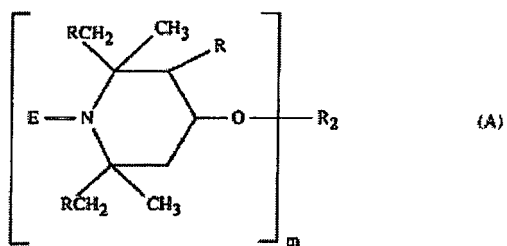
E C₅-C₁₂-Cycloalkoxy, C₇-C₂₅-Aralkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy darstellt, und die entsprechende Verwendung.

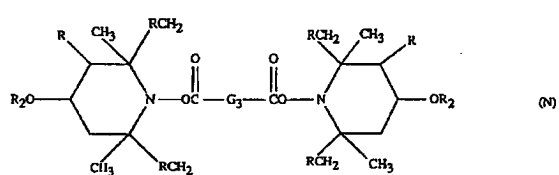
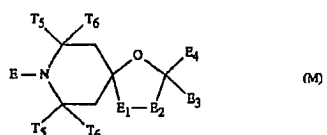
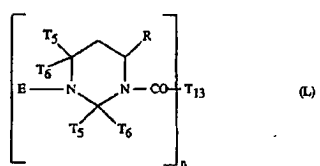
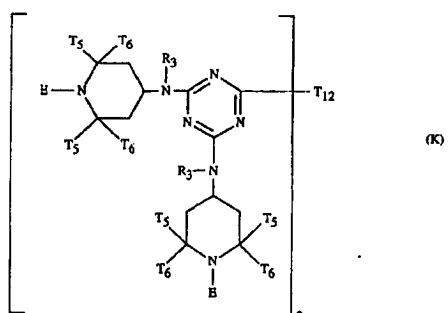
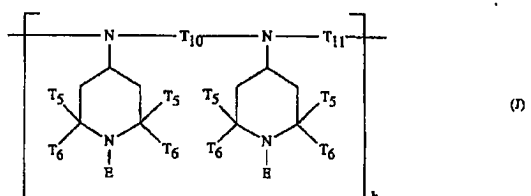
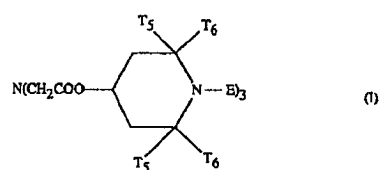
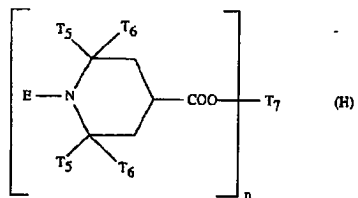
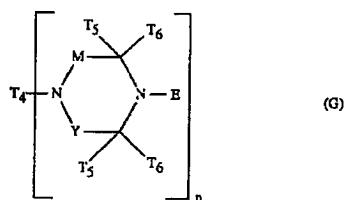
[0011] Vorzugsweise sind Z₁ und Z₂ eine Bindungseinheit, zusammen mit der Struktur werden sie gebunden, unter Bildung eines sechsgliedrigen Rings, insbesondere eines substituierten Piperidinrings. Eine bevorzugte gehinderte Aminverbindung ist ein substituiertes 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

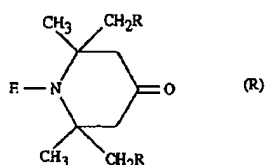
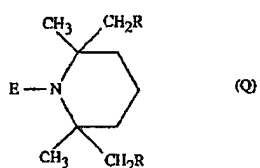
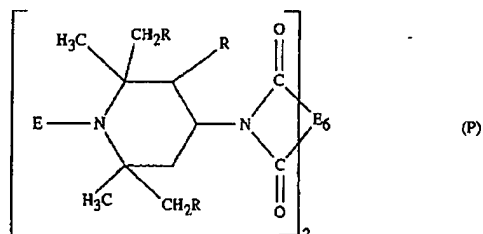
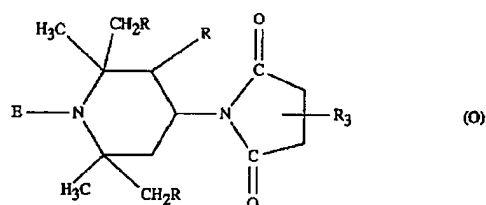
[0012] Vorzugsweise ist E Cycloalkoxy oder Aralkoxy, insbesondere Cyclohexyloxy.

[0013] Bevorzugter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Flammverzögern eines polymeren Substrats, das umfasst

[0014] Zusetzen zu dem Substrat einer wirksamen flammverzögernden Menge eines gehindertenamins von einer gehinderten Aminverbindung mit einer Formel der Struktur A-R

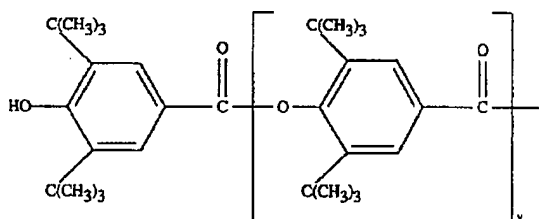




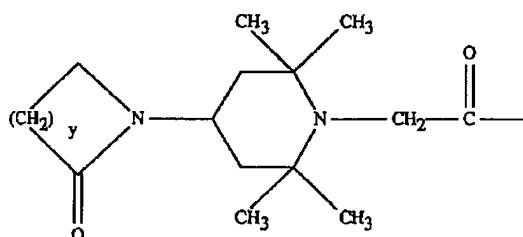


worin E Cycloalkoxy mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt,
R Wasserstoff oder Methyl darstellt,
m 1 bis 4 ist,
wenn m 1 ist,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder das Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₈-Aralkyl, Glycidyl, einen einwertigen Acylrest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäure oder eine Carbaminsäure, vorzugsweise einen Acylrest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2-18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 5-12 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7-15 C-Atomen darstellt oder



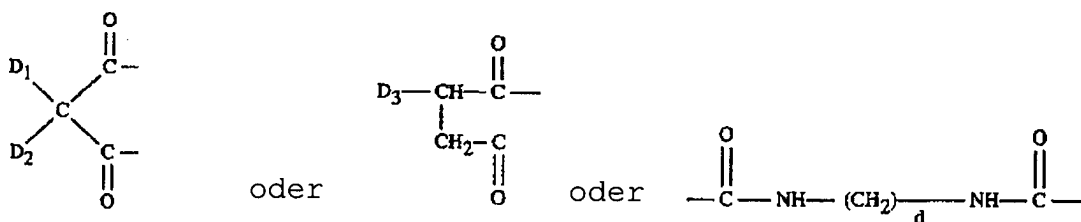
worin x 0 oder 1 ist,



worin y 2-4 ist
wenn m 2 ist,

R₂ C₁-C₁₂-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphati-

schen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder von einer Dicarbaminsäure, vorzugsweise einen Acylrest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2–18 C-Atomen von einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8–14 C-Atomen oder von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8–14 C-Atomen darstellt;



worin D_1 und D_2 unabhängig Wasserstoff, einen Alkylrest, der bis zu 8 Kohlenstoffatome enthält, einen Aryl- oder Aralkylrest, einschließlich 3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxybenzylrest darstellen, D_3 Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Alkenylrest, der bis zu 18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt und d 0–20 ist;

wenn m 3 ist, stellt R_2 einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen, ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure dar;

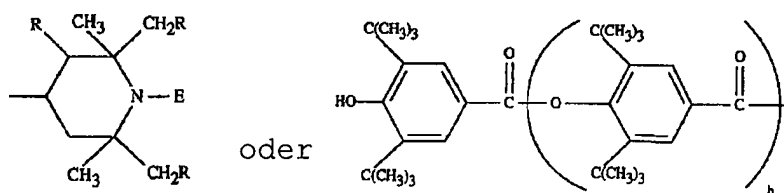
wenn m 4 ist, stellt R_2 einen vierwertigen Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure, einschließlich 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, 1,2,3,4-But-2-en-tetracarbonsäure und 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Pentacarbonsäure dar;

p 1, 2 oder 3 ist,

R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

wenn p 1 ist,

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, Aryl, Aralkyl darstellt oder Gycidyl, eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-Z}$ oder der Formel $-\text{CO-Z}$ oder $-\text{CONH-Z}$ darstellt, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt oder eine Gruppe der Formeln



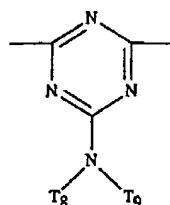
worin h 0 oder 1 ist,

R_3 und R_4 zusammen, wenn p 1 ist, Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder 2-Oxo-polyalkylen, den cyclischen Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen können,

wenn p 2 ist,

R_4 eine direkte Bindung darstellt oder C_1 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, Xylylen, eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2$ oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-X-O-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2$ darstellt, worin X C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen darstellt oder mit der Maßgabe, dass R_3 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzyl darstellt, R_4 auch einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure darstellen kann oder die Gruppe $-\text{CO-}$ darstellen kann oder

R_4



darstellt,

worin T_8 und T_9 unabhängig Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen oder T_8 und T_9 zusammen Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder 3-Oxapentamethylen darstellen, vorzugsweise stellen T_8 und T_9 zusammen 3-Oxapentamethylen dar;

wenn p 3 ist,

R_4 2,4,6-Triazinyl darstellt,

n 1 oder 2 ist,

wenn n 1 ist,

R_5 und R'_5 unabhängig C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_7 - C_{12} -Aralkyl darstellen oder R_5 auch Wasserstoff darstellt oder R_5 und R'_5 zusammen C_2 - C_8 -Alkylen oder Hydroxyalkylen oder C_4 - C_{22} -Acyloxyalkylen darstellen;

wenn n 2 ist,

R_5 und R'_5 zusammen $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$ darstellen;

R_6 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl darstellt;

wenn n 1 ist,

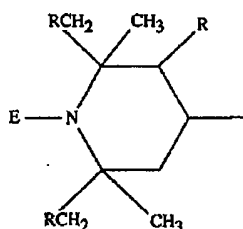
R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, C_2 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_t-COO-Q$ oder der Formel $-(CH_2)_t-O-CO-Q$, worin t 1 oder 2 darstellt und Q C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl darstellt oder

wenn n 2 ist,

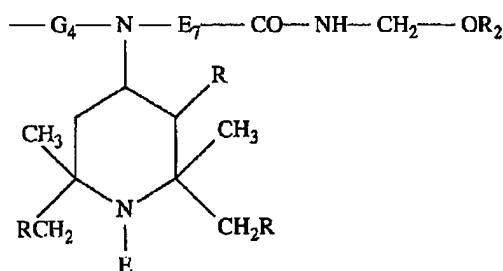
R_7 C_2 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, eine Gruppe $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2$ darstellt, worin X C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen darstellt oder eine Gruppe $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2$, worin Z' Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2 - C_{12} -Akanoyl oder Benzoyl darstellt;

Q_1 $-N(R_8)-$ oder $-O-$ darstellt, E_7 C_1 - C_3 -Alkylen, die Gruppe $-CH_2-CH(R_9)-O-$, worin R_9 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, die Gruppe $-(CH_2)_3-NH-$ oder eine direkte Bindung darstellt;

R_{10} Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt, R_8 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, Cyanoethyl, C_6 - C_{10} -Aryl, die Gruppe $-CH_2-CH(R_9)-OH$ darstellt, worin R_9 die vorstehend definierte Bedeutung aufweist, eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



worin G_4 C_2 - C_6 -Alkylen oder C_6 - C_{12} -Arylen darstellt oder R_8 eine Gruppe $-E_7-CO-NH-CH_2-OR_{10}$ darstellt.

[0015] Formel F bedeutet eine wiederkehrende Struktureinheit eines Polymers, worin T_3 Ethylen oder 1,2-Propylen darstellt, die wiederkehrende Struktureinheit ist, die von einem α -Olefin-Copolymer mit einem Akylacrylat oder -methacrylat, vorzugsweise einem Copolymer von Ethylen und Ethylacrylat, abgeleitet ist und wobei k 2 bis 100 ist,

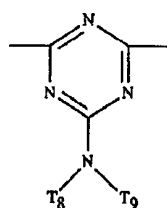
T_4 die gleiche Bedeutung wie R_4 aufweist, wenn p 1 oder 2 ist,

T_5 Methyl darstellt,

T_6 Methyl oder Ethyl darstellt oder T_5 und T_6 zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen darstellen, vorzugsweise sind T_5 und T_6 jeweils Methyl,

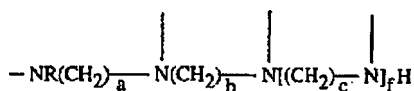
M und Y unabhängig Methylen oder Carbonyl darstellen und T_4 Ethylen darstellt, wenn n 2 ist, T_7 das gleiche wie R_7 darstellt und T_7 vorzugsweise Octamethylen darstellt, wenn n 2 ist,

T_{10} und T_{11} unabhängig Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt oder T_{11}

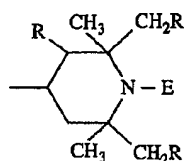


darstellt,

T_{12} Piperazinyl, $-NR_{11}-(CH_2)_d-NR_{11}$ oder



darstellt, wenn R_{11} das gleiche wie R_3 darstellt oder auch



darstellt,

a , b und c unabhängig 2 oder 3 sind und f 0 oder 1 ist, vorzugsweise sind a und c jeweils 3, b ist 2 und f ist 1 und e 2, 3 oder 4, vorzugsweise 4, ist;

T_{13} das gleiche wie R_2 ist, mit der Maßgabe, dass T_{13} nicht Wasserstoff sein kann, wenn n 1 ist;

E_1 und E_2 , die verschieden sind, jeweils $-CO-$ oder $-N(E_5)-$ darstellen, wenn E_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_4 - C_{22} -Alkoxycarbonyl darstellt, vorzugsweise stellt E_1 $-CO-$ dar und E_2 stellt $-N(E_5)-$ dar,

E_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl, das Phenyl oder das Naphthyl substituiert mit Chlor oder mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder das Phenylalkyl substituiert mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt,

E_4 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt oder

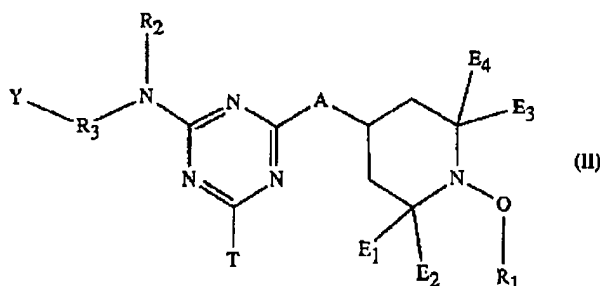
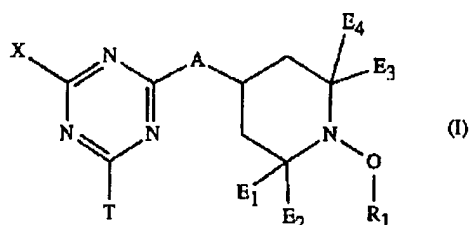
E_3 und E_4 zusammen Polymethylen mit 4 bis 17 Kohlenstoffatomen oder das Polymethylen, substituiert mit bis zu 4 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, darstellen,

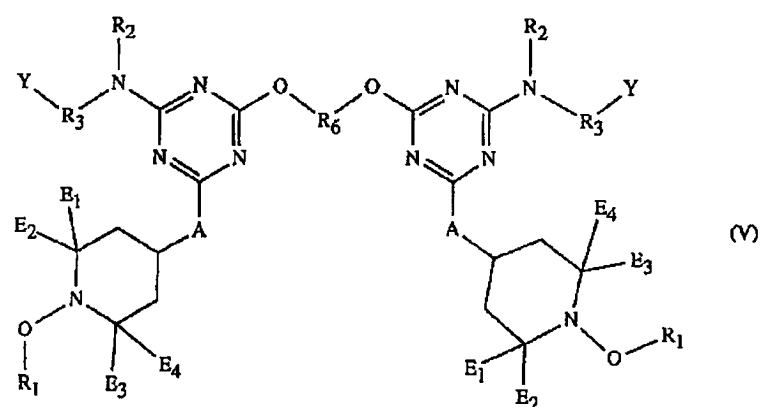
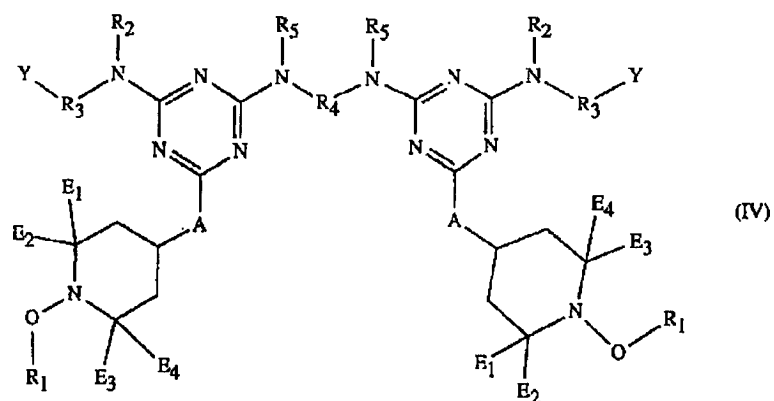
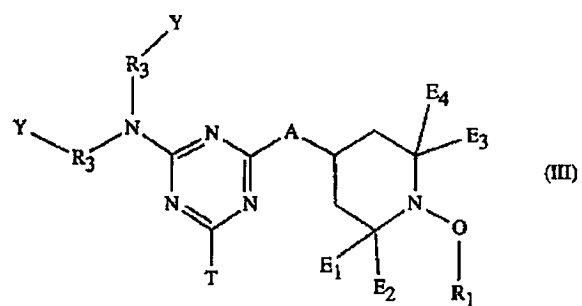
E_6 einen aliphatischen oder aromatischen vierwertigen Rest darstellt,

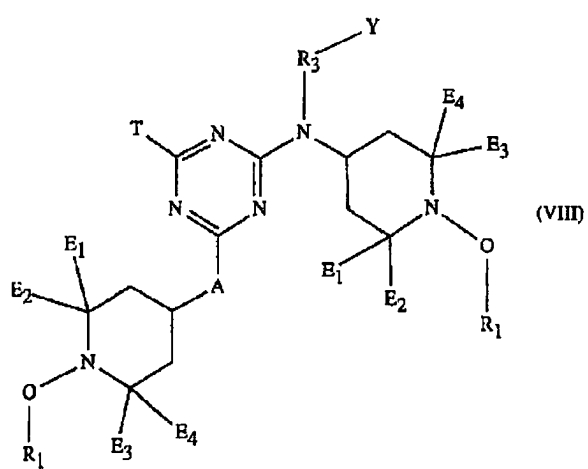
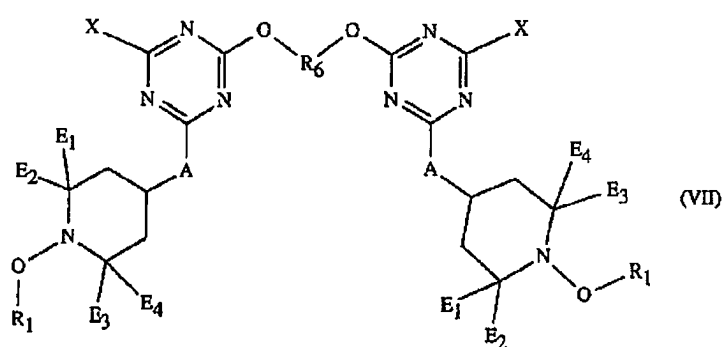
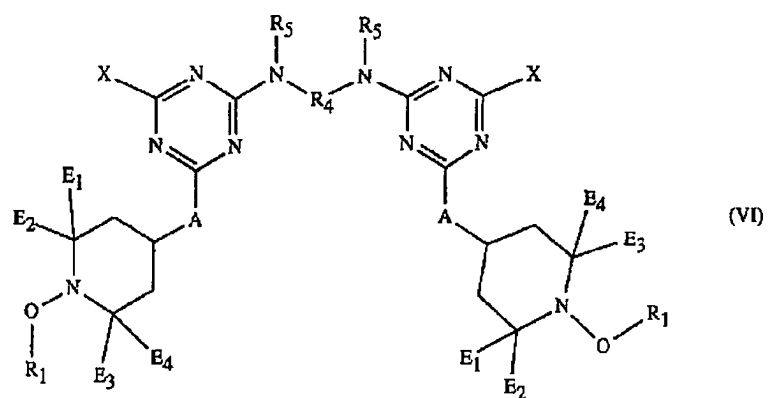
R_2 der Formel (N) wie vorstehend definiert ist, wenn m 1 ist,

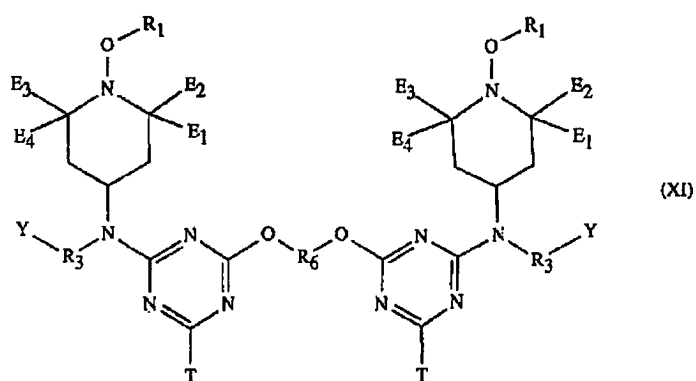
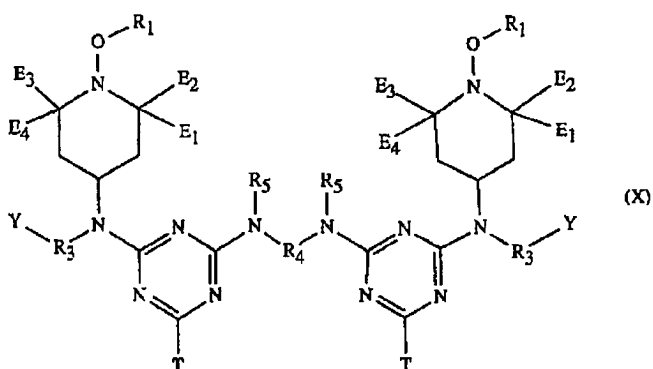
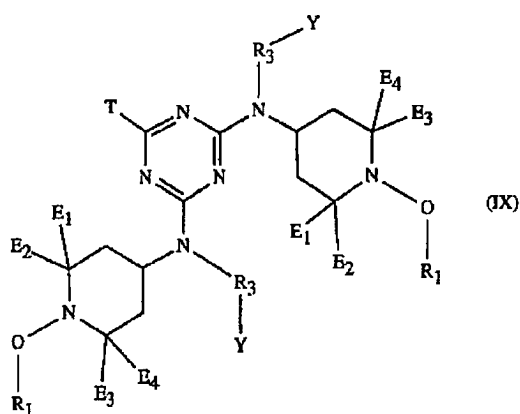
G_1 eine direkte Bindung, C_1 - C_{12} -Alkylen, Phenylen oder $-NH-G'-NH$ darstellt, worin G' C_1 - C_{12} -Alkylen darstellt oder

worin die gehinderte Aminverbindung eine Verbindung der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X oder XI darstellt









worin

E_1 , E_2 , E_3 und E_4 unabhängig Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder E_1 und E_2 unabhängig Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen und E_3 und E_4 zusammengekommen Pentamethylen darstellen oder E_1 und E_2 und E_3 und E_4 jeweils zusammengekommen Pentamethylen darstellen,

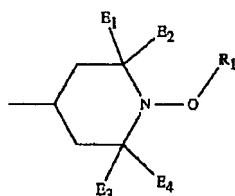
R_1 Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen bicyclischen oder tricyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder das Aryl, substituiert mit einem bis drei Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, darstellt,

R_2 Wasserstoff oder ein lineares oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,

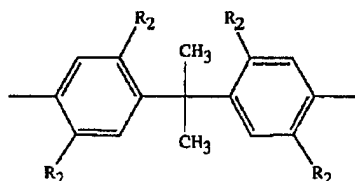
R_3 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt oder R_3 -CO-, -CO- R_4 -, -CONR₂- oder -CO-NR₂- R_4 - darstellt,

R_4 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt,

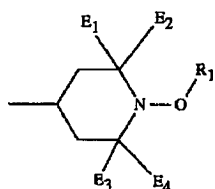
R_5 Wasserstoff, ein lineares oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt oder



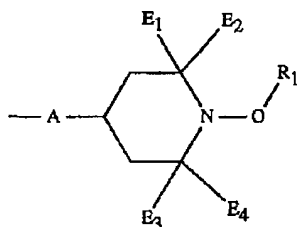
oder wenn R_4 Ethylen darstellt, zwei R_5 Methylsubstituenten durch eine direkte Bindung verbunden sein können, sodass die Triazinbrückengruppe $-N(R_5)-R_4-N(R_5)-$ eine Piperazin-1,4-diyleinheit darstellt, R_6 Alkylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt oder R_6



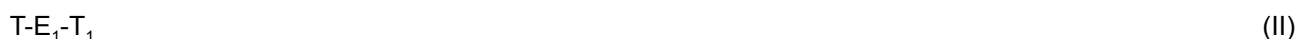
darstellt, mit der Maßgabe, dass Y nicht -OH darstellt, wenn R_6 die vorstehend angeführte Struktur aufweist, A -O- oder $-NR_7-$ darstellt, worin R_7 Wasserstoff, ein geradkettiges oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt oder R_7



darstellt, T Phenoxy, Phenoxy, substituiert mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder $-N(R_2)_2$ darstellt, mit der Bedingung, dass R_2 nicht Wasserstoff darstellt, oder T

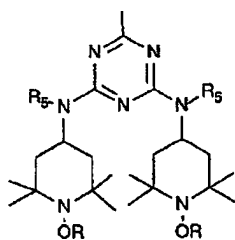


darstellt, X $-NH_2$, $-NCO$, $-OH$, $-O$ -Glycidyl oder $-NHNH_2$ darstellt und Y $-OH$, $-NH_2$, $-NHR_2$ darstellt, worin R_2 nicht Wasserstoff darstellt; oder Y $-NCO$, $COOH$, Oxiranyl, $-O$ -Glycidyl oder $-Si(OR_2)_3$ darstellt; oder die Kombination $R_3-Y-CH_2CH(OH)R_2$ darstellt, worin R_2 Alkyl oder das Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 4 Sauerstoffatome, darstellt oder $R_3-Y-CH_2OR_2$ darstellt; oder worin die gehinderte Aminverbindung ein Gemisch von N,N',N'''-Tri{2,4-bis-[(1-kohlenwasserstoffoxy-2,2,6,6-tetra-methylpiperidin-4-yl)alkylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethyldiiminopropylamin, N,N',N''-Tris{2,4-bis[1-kohlenwasserstoffoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)alkylamino]-s-triazin-6-yl}3,3'-ethyldiiminodipropylamin darstellt und überbrückte Derivate, wie durch Formeln I, II, IIA und III beschrieben



worin in dem Tetraamin der Formel I

R_1 und R_2 die s-Triazineinheit E darstellen und einer von R_3 und R_4 die s-Triazineinheit E darstellt, wobei der andere von R_3 oder R_4 Wasserstoff darstellt,
E



darstellt,

R Cyclohexyl darstellt,

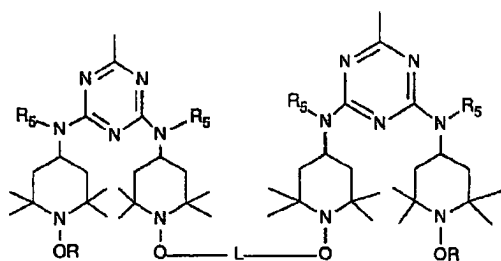
R_5 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise n-Butyl, darstellt,

worin in der Formel II oder IIA

T und T_1 jeweils mit R_1 - R_4 , wie in Formel I definiert, substituiert sind, worin

(1) eine der s-Triazineinheiten E in jedem Tetraamin ersetzt ist durch die Gruppe E_1 , welche eine Brücke zwischen zwei Tetraaminen T und T_1 bildet,

E_1



darstellt oder

(2) die Gruppe E_1 beide Enden in dem gleichen Tetraamin T wie in Formel IIA aufweisen kann, wobei zwei der Einheiten E des Tetraamins ersetzt sind durch eine Gruppe E_1 oder

(3) alle drei s-Triazinsubstituenten von Tetraamin T E_1 sein können, sodass ein E_1 T und T_1 bindet und das zweite E_1 beide Enden in dem Tetraamin T aufweist.

[0016] L Propandiyl, Cyclohexandiyl oder Octandiyl darstellt,

worin in der Verbindung der Formel III

G , G_1 und G_2 jeweils Tetraamine, substituiert mit R_1 - R_4 , wie für Formel I definiert, darstellen, mit der Ausnahme, dass G und G_2 jeweils eine der s-Triazineinheiten E, ersetzt durch E_1 , aufweisen und G_1 zwei der Triazineinheiten E, ersetzt durch E_1 , aufweisen, sodass es eine Brücke zwischen G und G_1 und eine zweite Brücke zwischen G_1 und G_2 gibt;

wobei das Gemisch durch Umsetzen von zwei bis vier Äquivalenten 2,4-Bis[(1-kohlenwasserstoffoxy-2,2,6,6-piperidin-4-yl)butylamino]-6-chlor-s-triazin mit einem Äquivalent N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethyldiamin hergestellt wird.

[0017] In den Strukturen A bis R sind, falls irgendwelche Substituenten Alkyl darstellen, diese hauptsächlich C_1 - C_{18} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Triedecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl. Typische Cycloalkylgruppen schließen Cyclopentyl und Cyclohexyl ein, typische Cycloalkenylgruppen schließen Cyclohexenyl ein; während typische Aralkylgruppen Benzyl, α -Methyl-benzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder Phenethyl einschließen. C_1 - C_{12} -Alkyl und Cyclohexyl sind bevorzugt.

[0018] Wann immer Aryl erwähnt wird, bedeutet dies meistens C_6 - C_{12} -Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl. Aralkyl ist gewöhnlich Alkyl, wie definiert, das durch das vorstehende Aryl substituiert ist; bevorzugt ist C_7 - C_{11} -Phenylalkyl. Alk(yl)aryl ist das vorstehend genannte Aryl, substituiert mit Alkyl, bevorzugt ist Phenylmono-, -di- oder -trisubstituiert mit C_1 - C_4 -Alkyl.

[0019] Gruppen, die unsubstituiert oder mit ausgewählten Resten, wie C_6 - C_{12} -Aryl oder C_5 - C_{12} -Gycloalkyl, substituiert sein können, wie ein Phenyl- oder ein Cyclohexylring, sind vorzugsweise unsubstituiert oder mono-, di- oder trisubstituiert, besonders bevorzugt sind diese Gruppen unsubstituiert oder mono- oder disubsti-

tuiert.

[0020] Wenn R_2 einen einwertigen Acylrest einer Carbonsäure darstellt, ist es beispielsweise ein Acylrest von Essigsäure, Stearinsäure, Salicylsäure, Benzoesäure oder β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure.

[0021] Wenn R_2 einen zweiwertigen Acylrest einer Dicarbonsäure darstellt, ist es beispielsweise ein Acylrest von Oxalsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Dibutylmalonsäure, Dibenzylmalonsäure oder Butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure oder Bicycloheptendicarbonsäure, wobei Succinate, Sebacate, Phthalate und Isophthalate bevorzugt sind.

[0022] Wenn R_2 einen zweiwertigen Acylrest einer Dicarbamidsäure darstellt, ist es beispielsweise ein Acylrest von Hexamethylen dicarbamidsäure oder von 2,4-Toluylendicarbamidsäure.

[0023] Die vorliegenden wie vorstehend beschriebenen NOR-gehinderten Aminverbindungen sind meist im Stand der Technik bekannt und werden wie gelehrt oder in Analogie zu Verfahren, die in US-Patenten 5 004 770, 5 096 950, 5 204 473 und 5 300 544 und in US-Patent 5 844 026 beschrieben sind, hergestellt.

[0024] Diese Literaturstellen beanspruchen Zusammensetzungen, in denen die wirksame stabilisierende Menge des NOR-gehindertenamins bis zu 5 Gewichtsprozent ist, bezogen auf das Polymersubstrat. Insofern die Menge der NOR-Verbindung in der vorliegenden Erfindung bis zu 10 Gewichtsprozent des Polymersubstrats sein kann, betrifft die vorliegende Erfindung auch flammverzögernde Zusammensetzungen, die umfassen

(a) ein Polymer und

(b) 5,1 bis 10% (vorzugsweise 5,1 bis 9%, besonders bevorzugt 5,1 bis 8%) auf das Gewicht eines NOR-gehindertenamins, wie vorstehend beschrieben, bezogen auf das Gewicht des Polymers.

[0025] Obwohl das Polymersubstrat ein beliebiges aus einer großen Vielzahl von Polymerarten, einschließlich Polyolefine, Polystyrole und PVC, sein kann, wird das Polymersubstrat jedoch vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Harzen, bestehend aus Polyolefinen, den thermoplastischen Olefinen, Styrolpolymeren und Copolymeren, ABS und Polymeren, die Heteroatome, Doppelbindungen oder aromatische Ringe enthalten, beispielsweise:

1. Polymere von Monoolefinen und Diolefinen, zum Beispiel Polypropylen, Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polyisopren oder Polybutadien, sowie Polymere von Cycloolefinen, beispielsweise von Cyclopenten oder Norbornen, Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), zum Beispiel hochdichtes Polyethylen (HDPE), hochdichtes Polyethylen mit hohem Molekulargewicht (HDPE-HMW), hochdichtes Polyethylen mit sehr hohem Molekulargewicht (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), niederdichtes Polyethylen (LDPE), linearniederdichtes Polyethylen (LLDPE), verzweigtes niederdichtes Polyethylen (BLDPE).

Polyolefine, d. h. die Polymere der im vorangehenden Absatz beispielhaft angeführten Monoolefine, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch verschiedene und insbesondere die nachstehenden Verfahren hergestellt werden:

a) Radikalische Polymerisation (normalerweise unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur).

b) Katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise eines oder mehr als ein Metall der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems enthält. Diese Metalle weisen gewöhnlich einen oder mehr als einen Liganden, typischerweise Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können, auf. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder gebunden an Substrate, typischerweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)-chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, vorliegen. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können selbst bei der Polymerisation verwendet werden oder weitere Aktivatoren können angewendet werden, beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems sind. Die Aktivatoren können zweckmäßigerweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler(-Natta)-, TNZ- (DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt.

2. Gemische von unter 1) erwähnten Polymeren, zum Beispiel Gemische von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (zum Beispiel PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische von verschiedenen Arten von Polyethylen (zum Beispiel LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere, linearniederdichtes Polyethylen (LLDPE) und Gemische davon mit niederdichtem Polyethylen (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/

len/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylen-Norbornen; und Gemische von solchen Copolymeren miteinander und mit in 1) vorstehend erwähnten Polymeren, zum Beispiel Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, zum Beispiel Polyamiden.

4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly(α -methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acryl-Derivativen, zum Beispiel Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische mit hoher Schlagzähigkeit von Styrol-Copolymeren und anderem Polymer, zum Beispiel einem Polyacrylat, einem Dienpolymer oder einem Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.

6. Ppropf-Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, zum Beispiel Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere; Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate oder -methacrylate auf Polybutadien; Styrol und Acrylnitril auf Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymeren; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat/Butadien-Copolymeren sowie Gemische davon mit den unter 6) aufgeführten Copolymeren, zum Beispiel die Copolymer-Gemische, die als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogen-enthaltende Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes und bromiertes Copolymer von Isobutylen-Isopren (Halogenbutylkautschuk), chloriertes oder sulfochloriertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -Copolymere, insbesondere Polymere von Halogen-enthaltenden Vinylverbindungen, zum Beispiel Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie Copolymere davon, wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-, Vinylchlorid/Vinylacetat- oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere.

[0026] Besonders bevorzugt sind Polypropylen, Polyethylen, thermoplastisches Olefin (TPO), ABS und hochschlagfestes Polystyrol; besonders bevorzugt sind Polypropylen, Polyethylen, thermoplastisches Olefin (TPO).

[0027] Die wirksame flammverzögernde Menge des gehinderten Amins, ist jene, die benötigt wird, um eine flammverzögernde Wirksamkeit zu zeigen, wie durch eines der Standardverfahren gemessen, die zum Bewerten von Flammverzögerung verwendet werden. Diese schließen die NFPA 701-Standard-Verfahren zur Brandprüfung für flammwidrige Textilien und Folien 1989 und 1996er Ausgaben; die UL 94-Test für die Entflammbarkeit von Kunststoffmaterialien für Teile in Vorrichtungen und Geräten, 5. Ausgabe, 29. Oktober 1996, begrenzender Sauerstoffindex, Limiting Oxygen Index (LOI), ASTM D-2863 und Cone Calorimetry (Kegelkalorimetrie) ASTM E-1354 ein.

[0028] Die wirksame Menge an gehindertem Amin zum Erreichen von Flammverzögerung ist häufig 0,25 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polymersubstrat; vorzugsweise 0,5 bis 8 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gewichtsprozent.

[0029] Obwohl die vorliegenden NOR-gehinderten Amine diese erwünschte Flammverzögerungswirksamkeit besitzen, sind die bevorzugten gehinderten Amine jene, worin E Cycloalkoxy oder Aralkoxy darstellt; besonders bevorzugt, worin E Cyclohexyloxy darstellt. Es ist überraschend, dass die NOR-gehinderten Amine diese flammverzögernde Wirksamkeit besitzen.

[0030] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine flammverzögernde Zusammensetzung, die umfasst

- (a) ein Polymersubstrat,
- (b) eine wirksame flammverzögernde Menge eines synergistischen Gemisches von
 - (i) einem wie vorstehend beschriebenen gehinderten Amin und
 - (ii) einer ausgewählten Flammverzögerungsverbindung, ausgewählt aus den halogenierten, Phosphor-, Bor-, Silizium- und Antimonverbindungen, Metallhydroxiden, Metallhydraten, Metalloxiden und Gemischen davon.

[0031] Eine erfindungsgemäße flammverzögernde Zusammensetzung umfasst häufig weitere herkömmliche Additive, wie in WO96/28431, von Seite 20, Zeile 5 bis Seite 29, Zeile 14 und den darin angeführten Veröffentlichungen offenbart; diese herkömmlichen Additive umfassen beispielsweise Antioxidanzien, UV-Absorptionsmittel, gehinderte Aminlichtstabilisatoren, Metalldesaktivatoren, Phosphite oder Phosphonite, Thiosynergisten und Füllstoffe. Bevorzugte herkömmliche Additive schließen eine Phosphorverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], Tetrakis(2,4-di-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythridi-phosphit, 2,2'-Ethylidenbis(2,4-di-tert-butylphenyl)fluorophosphit und 2-Butyl-2-ethylpropan-1,3-diyl-2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphit; oder ein UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-di- α -cumylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amyphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon und 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin, ein.

[0032] Die wirksame flammverzögernde Menge des synergistischen Gemisches (b), das Komponenten (i) und (ii) enthält, ist zweckdienlicherweise 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a).

[0033] In dem synergistischen Gemisch (b) ist die wirksame flammverzögernde Menge eines gehinderten Amins zweckdienlicherweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a), und ist vorzugsweise 0,5 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a).

[0034] In dem synergistischen Gemisch (b) ist die wirksame flammverzögernde Menge einer flammverzögernden Verbindung zweckdienlicherweise 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a), und vorzugsweise 0,5 bis 16 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a).

[0035] In der Zusammensetzung und in dem Verfahren zum Flammverzögern, gemäß der vorliegenden Erfindung, wird vorzugsweise kein flammverzögerndes Mittel aus der Klasse von halogenierten Kohlenwasserstoffphosphaten oder -phosphonaten, wie halogeniertes Phosphat oder Phosphonatester verwendet; besonders bevorzugt wird kein Tris(trihalogenneopentyl)phosphat verwendet.

[0036] Im Allgemeinen schließen bevorzugte gehinderte Aminverbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ein

- (a) das Gemisch der Verbindungen der Formel I, II, IIA und III, worin R Cyclohexyl darstellt,
- (b) 1-Cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-octadecylaminopiperidin;
- (d) 2,4-Bis[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazin;
- (e) Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat;
- (g) die oligomere Verbindung, die das Kondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin, endverkappt mit 2-Chlor-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazin darstellt oder
- (h) 2,4-Bis[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-piperidin-4-yl)butylamino]-6-chlor-s-triazin.

[0037] Bevorzugt sind die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Flammverzögerungsverbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetraphenylresorcinoldiphosphit (FYROLFLEX® RDP, Akzo Nobel), Chloralkylphosphatestern (ANTIBLAZE® AB-100, Albright & Wilson; FYROL® FR-2, Akzo Nobel), polybromiertem Diphenyloxid (DE-60F, Great Lakes Corp.), Decabromdiphenyloxid (DBDPO; SAYTEX® 102E), Antimontrioxid (Sb₂O₃), Antimonpentoxid (Sb₂O₅), Tris[3-brom-2,2-(brommethyl)propyl]phosphat (PB 370®, FMC Corp.), Triphenylphosphat, Bis(2,3-dibrompropylether) von Bisphenol A (PE68), Ammoniumpolyphosphat (APP) oder (HOSTAFLAM® AP750), Resorcinoldiphosphatoligomer (RDP), bromiertem Epoxidharz, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) (BT93), Bis(hexachlorcyclopentadien)cyclooctan (DECLORANE PLUS®),

Calciumsulfat,
 chlorierten Paraffinen,
 Magnesiumcarbonat,
 Melaminphosphaten,
 Melaminpyrophosphaten,
 Molybdäntrioxid,
 Zinkoxid,
 1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan (FF680),
 Tetrabrom-bisphenol A (SAYTEX® RB100),
 Magnesiumhydroxid,
 Aluminiumoxytrihydrat,
 Zinkborat,
 Ethylendiamindiphosphat (EDAP),
 Kieselgel,
 Siliconen,
 Calciumsilicat und
 Magnesiumsilicat.

[0038] Die nachstehenden Beispiele sind nur für erläuternde Zwecke gemeint und sind nicht beabsichtigt, den Umfang dieser Erfindung in irgendeiner Weise, wie auch immer zu begrenzen.

[0039] Zur Verwendung mit den vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen in flammverzögernden Zusammensetzungen verwendbare gefundene Coadditive sind wie nachstehend:

Phosphorverbindungen

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, (IRGAFOS® 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, (IRGAFOS® 38, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], (IRGAFOS® 12, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 Tetrakis(2,4-di-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit, (IRGAFOS® P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 Tris(nonylphenyl)phosphit, (TNPP®, General Electric);
 Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythrityldiphosphit, (ULTRANOX® 626, General Electric);
 2,2'-Ethylidenbis(2,4-di-tert-butylphenyl)fluorophosphit, (ETHANOX® 398, Ethyl Corp.)
 2-Butyl-2-ethylpropan-1,3-diyl-2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphit, (ULTRANOX® 641, General Electric).

Flammverzögerungsmittel

Tris[3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl]phosphat, (PB 370®, FMC Corp.)
 Decabromdiphenyloxid, (DBDPO);
 Ethylenbis-(tetrabromphthalimid), (SAYTEX® BT-93);
 Ethylenbis-(dibrom-norbornandicarboximid), (SAYTEX® BN-451)

UV-Absorptionsmittel

2-(2-Hydroxy-3,5-di- α -cumylphenyl)-2H-benzotriazol, (TINUVIN® 234, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, (TINUVIN® P, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol, (TINUVIN® 327, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol, (TINUVIN® 328, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2-(2-Hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, (TINUVIN® 928, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, (TINUVIN® 120, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, (CHIMASSORB® 81, Ciba Specialty Chemicals Corp.);
 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin, (CYASORB® 1164, Cytec).

Testverfahren

NFPA 701 Standardverfahren zur Brandprüfung für flammwidrige Textilien und Folien, Ausgaben 1989 und

1996;

UL 94 Test zur Entflammbarkeit von Kunststoffmaterialien für Teile in Vorrichtungen und Geräten, 5. Ausgabe, 29. Oktober 1996;

Begrenzender Sauerstoffindex (LOI) ASTM D-2863;

Cone Calorimetry (Kegelkalorimetrie), ASTM E-1 oder ASTM E 1354;

ASTM D 2633-82 Verbrennungstest.

Testverbindungen

[0040] HA-1 ist N,N',N'',N'''-Tetrakis[4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-penta-methylpiperidin-4-yl)amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, (CHIMASSORB® Ciba Specialty Chemicals Corp.).

[0041] HA-2 ist Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, (TINUVIN® 770, Ciba Specialty Chemicals Corp.).

[0042] NOR-1 ist das Gemisch von Verbindungen der Formeln I, II, IIA und III, worin R Cyclohexyl darstellt.

[0043] NOR-2 ist 1-Cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-octadecylaminopiperidin.

[0044] NOR-3 ist Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, (TINUVIN® 123, Ciba Specialty Chemicals Corp., Vergleich).

[0045] NOR-4 ist 2,4-Bis[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino-s-triazin).

[0046] NOR-5 ist Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat.

[0047] NOR-6 ist die oligomere Verbindung, die das Kondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-[(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin, endverkappt mit 2-Chlor-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazin (Vergleich), darstellt.

[0048] NOR-7 ist die oligomere Verbindung, die das Kondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin, endverkappt mit 2-Chlor-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazin, darstellt.

[0049] NOR-8 ist 2,4-Bis[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-piperidin-4-yl)butylamino]-6-chlor-s-triazin.

[0050] FR-1 ist Tris[3-Brom-2,2-bis(brommethyl)propyl]phosphat, (PB 370®, FMC Corp.).

[0051] FR-2 ist Ammoniumpolyphosphat (APP).

[0052] FR-3 ist Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Tetrabrombisphenol A (PE68).

[0053] FR-4 ist Ammoniumpolyphosphat/synergistisches Gemisch, HOSTAFLAM® AP750.

[0054] FR-5 ist Decabromdiphenyloxid, SAYTEX® 102E.

[0055] FR-6 ist Ethylenbis-(tetrabromphthalimid), (SAYTEX® BT-93).

Beispiel 1

[0056] Polypropylen mit Faserqualität, enthaltend 0,05 Gewichtsprozent Calciumstearat und 0,05 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit und 0,05% eines N,N-Dihydroxylamins, hergestellt durch direkte Oxidation von N,N-di(hydriertem Talg)amin wird mit den Testadditiven trockenvermischt und dann bei 234°C (450°F) zu Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann bei 246°C (470°F) in Faser, unter Anwendung eines Faserextruders Labormodell von Hills gesponnen. Der gesponnene Faden von 41 Filamenten wird bei einem Verhältnis von 1 : 3,2 verstreckt, unter Gewinnung eines fertigen Denier-Werts von 615/41.

[0057] Socken werden aus der stabilisierten Polypropylenfaser an einem Lawson-Hemphill Analysis Knitter

(Wirkmaschine) gestrickt und unter NFPA 701, vertikales Brennverfahren, getestet. Die Zeit in Sekunden für die gestrickte Socke, um nachdem die schädigende Flamme entfernt worden ist, zu verlöschen, wird als „nach der Flamme“ bezeichnet. Sowohl die maximale Zeit für jede einfache Wiederholung als auch die Gesamtzeit für alle 10 Wiederholungen werden in der nachstehenden Tabelle gezeigt. Die Wirksamkeit als Flammverzögerungsmittel zeigt sich, wenn niedrige „nach der Flamme“-Zeiten beobachtet werden, bezogen auf eine Blindprobe, die kein Flammverzögerungsmittel enthält.

Nach der Flamme (Zeit Sekunden)		
Formulierung	Max	Gesamt
Blindprobe	55	177
*HA-1 (1%)	131	231
Bromierte Flammverzögerungsmittel		
*FR-1 (3%)	0	0
*FR-1 (1%)	10	27
NOR gehinderte Amine		
NOR-1 (1%)	0	0
NOR-2 (1%)	0	0
NOR-3 (1%, Vergleich)	15	43

*zum Vergleich

[0058] Obwohl herkömmliche gehinderte Amine höchstens eine im Wesentlichen neutrale Wirkung auf die Flammverzögerung ausüben, sind die vorliegenden 1-Kohlenwasserstoffoxy(NOR)gehinderten Amine überraschenderweise so wirksam wie bromierte Flammverzögerungsmittel bei einem Drittel des Konzentrationsanteils. Diese NOR-gehinderten Amine haben keine negativen Wirkungen, die mit anorganischen Flammverzögerungsmitteln verbunden sind.

Beispiel 2

[0059] Gemäß dem in Beispiel 1 eingeführten Verfahren werden stabilisierte Polypropylenfasern hergestellt.

[0060] Socken werden aus der stabilisierten Polypropylenfaser an einem Lawson-Hemphill Analysis Knitter gestrickt und unter NFPA 701, vertikales Brennverfahren, getestet. Verschiedene andere Arten von gehinderten Aminen werden mit den NOR-gehinderten Aminen als potenzielle Flammverzögerungsmittel, unter Verwendung des NFPA 701 Testverfahrens verglichen. Die Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Nach der Flamme (Zeit Sekunden)		
Formulierung	Max	Gesamt
Blindprobe	26	69
*FR-1 (3%)	0	0
*FR-2 (0,5%)	32	70
Nicht NOR-gehinderte Amine		
*HA-1 (1%)	39	175
*HA-2 (1%)	52	144
NOR gehinderte Amine		
NOR-4 (1%)	0	0
NOR-5 (1%)	0	0
NOR-6 (1%, Vergleich)	6	10
NOR-1 (1%)	0	0
NOR-7 (1%)	0	0
NOR-8 (1%)	0	0
NOR-1 (1%)	0	0
NOR-1 (0,5%)	0	0
NOR-1 (0,25%)	18	33

zum Vergleich

[0061] Es wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen NOR-gehinderten Amine als eine Gruppe beim Bereitstellen von Flammverzögerung für Polypropylenfasern wie einige Phosphorflammverzögerungsmittel wirksam sind und sie können beim Vermindern von „nach der Flamme“-Werten bei Anteilen von nur 0,25 Gewichtsprozent wirksam sein.

Beispiel 3

[0062] Polypropylen von Formqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann in Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann in Testprobenstücke, unter Verwendung eines Wabash-Druckformers druckgeformt.

[0063] Testplättchen werden unter UL-94, vertikalen Brandtestbedingungen, getestet. Die durchschnittliche Zeit in Sekunden für die Testprobe, um, nachdem die schädigende Flamme entfernt worden ist, zu verlöschen, wird angeführt. Die Wirksamkeit als Flammverzögerungsmittel zeigt sich, wenn niedrige Flammzeiten beobachtet werden, bezogen auf die kein Flammverzögerungsmittel enthaltende Blindprobe.

[0064] Alle Proben, die die vorliegenden NOR-gehinderten Amine enthalten, sind selbst löschend nach Anwendung der ersten Flamme. Dies zeigt, dass die vorliegenden NOR-Verbindungen bemerkenswerte Wirksamkeit als Flammverzögerungsmittel zeigen, die im Wesentlichen gleich ist, zu jenen der besten durch ein halogeniertes oder Phosphatflammverzögerungsmittel. Die Blindprobe verbrannte vollständig nach Anwendung der ersten Flamme.

Formulierung	Erste Flamme (Durchschnitt Sekunden)
Blindprobe	172
FR-3 (1,75%) +	
Sb ₂ O ₃ (1%)	5
FR-4 (25%)	4
NOR-1 (1%)	4
NOR-1 (5%)	4
NOR-1 (10%)	3

Beispiel 4

[0065] Polyethylen von Folienqualität wird mit den Testadditiven trockenvermischt und dann in Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte, vollständig formulierte Harz wird dann bei 205°C unter Verwendung eines MPM-Blasfolienextruders von Superior geblasen.

[0066] Die Folien werden unter NFPA 701 Testbedingungen auf Flammverzögerung getestet. Die Folien, die die vorliegenden NOR-Verbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

[0067] Polypropylen von Folienqualität wird in einer ähnlichen Weise gehandhabt und Polypropylenfolien, die die vorliegenden NOR-Verbindungen enthalten, zeigen auch Flammverzögerung.

Beispiel 5

[0068] Geformte Testprobenstücke werden durch Spritzgießformen von thermoplastischen Olefin(TPO) pellets, die eine NOR-gehinderte Aminverbindung enthalten, hergestellt. Die TPO-Formulierungen können auch ein Pigment, ein Phosphit, ein phenolisches Antioxidans oder Hydroxylamin, ein Metallstearat, ein UV-Absorptionsmittel oder einen gehinderten Aminstabilisator oder ein Gemisch von gehindertem Amin und UV-Absorptionsmittel enthalten.

[0069] Pigmentierte TPO-Formulierung, zusammengesetzt aus Polypropylen, gemischt mit einem Kautschukmodifizierungsmittel, wobei das Kautschukmodifizierungsmittel ein in-situ umgesetztes Copolymer oder vermisches Produkt, das Copolymere von Propylen und Ethylen enthält, mit oder ohne eine ternäre Komponente, wie Ethylidennorbornen, darstellt, wird mit einem Basenstabilisierungssystem, stabilisiert aus einem N,N-Dialkylhydroxylamin oder einem Gemisch von gehindertem phenolischem Antioxidans und einer Organophosphorverbindung, stabilisiert.

[0070] Die TPO-Plättchen werden unter Verwendung von UL-94, vertikale Brennbedingungen, auf Flammverzögerung getestet. Ein Minimum von 3 Wiederholungen wird getestet. Die Wirksamkeit als ein Flammverzögerungsmittel wird, bezogen auf eine Blindprobe, die kein Flammverzögerungsmittel enthält, gemessen.

[0071] Die TPO-Formulierungen, die ein vorliegendes NOR-gehindertes Amin enthalten, zeigen Flammverzögerungswirksamkeit.

Beispiel 6

[0072] Ethylen/Vinylacetat(EVA)-Copolymere von Folienqualität, die 20 Gewichtsprozent oder weniger Vinylacetat enthalten, werden mit Testadditiven trockenvermischt und dann in Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann bei 205°C unter Verwendung eines MPM-Blasfolienextruders von Superior zu einer Folie geblasen.

[0073] Die Folien werden auf Flammverzögerung unter NFPA 701 Testbedingungen getestet. Die Folien, die die vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

[0074] Niederdichtes Polyethylen (LDPE) von Folienqualität, das etwas linear niederdichtes Polyethylen (LLDPE) und/oder Ethylen/Vinylacetat (EVA) enthält, wird mit Testadditiven trockenvermischt und zu einer Folie, wie vorstehend für EVA-Copolymerharz beschrieben, geblasen. Die Folien werden auf Flammverzögerung

unter NFPA 701 Testbedingungen getestet und jene, die die vorliegenden NOR-gehinderten Amine enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 7

[0075] Polypropylen von Faserqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann bei 204°C (400°F) schmelzvermischt. Zusätzlich zu den vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen werden halogenierte Flammverzögerungsmittel in die Formulierungen eingeschlossen. Typische Formulierungen enthalten die vorliegenden NOR-Verbindungen und ein Flammverzögerungsmittel, wie Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Bisphenol A (PE68), Decabromdiphenyloxid (DBDPO), Ethylenbistetraabromphthalimid (SAYTEX BT-93) oder Ethylenbisdibromnorbomandicarboximid (SAYTEX BN-451). Andere Formulierungen können Antimontrioxid zusätzlich zu bromierten Flammverzögerungsmitteln enthalten. Andere Formulierungen können auf Phosphor basierende Flammverzögerungsmittel, wie Ethylenbisphosphat (EDAP) oder Ammoniumpolyphosphat (APP), enthalten.

[0076] Fasern werden aus diesen Formulierungen, unter Verwendung eines Faserextruders Labormodell von Hills bei 246°C (475°F) extrudiert. Socken werden aus diesen Fasern gestrickt und auf Flammverzögerung, gemäß den NFPA 701, vertikale Brandprüfbedingungen, getestet. Die Fasern, die die NOR-gehinderten Aminverbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 8

[0077] Polypropylen von Formqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Zusätzlich zu den vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen sind auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel eingeschlossen. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann, unter Verwendung eines Wabash Druckformers zu Testprobenstücken druckgeformt.

[0078] Testplättchen werden unter UL-94, vertikale Brandbedingungen, getestet. Ein Minimum von drei Wiederholungen wird getestet. Die mittlere Zeit für die Testprobe, um nach einer ersten und zweiten schädigenden Flamme zu verlöschen, wird in Sekunden angeführt. Die Wirksamkeit als Flammverzögerungsmittel zeigt sich, wenn niedrige Flammzeiten beobachtet werden.

Formulierung	1. Flammzeit (Durchschnitt Sekunden)	2. Flammzeit (Durchschnitt Sekunden)
Bindprobe	172	**
FR-3 (1,75%) + Sb ₂ O ₃ (1%)	5	22
FR-3 (1,75%) + Sb ₂ O ₃ (1%) + NOR-1 (5%)	2	1
FR-4 (10%)	103	**
FR-4 (10%) + NOR-1 (5%)	5	4

* keine Zeit wird für die zweite Flamme gezeigt, da die Probe vollständig nach Anwendung der ersten Flamme verbraucht ist.

[0079] Alle Proben, die die vorliegende NOR-Verbindung zusammen mit einem Flammverzögerungsmittel enthalten, sind selbstlöschend nach Anwendung der ersten und zweiten Flamme. Zusätzlich sinkt die Zeit nach Brennen wesentlich im Vergleich zu der Formulierung, die Flammverzögerungsmittel allein enthält. Dies zeigt, dass die vorliegenden NOR-Verbindungen die Flammverzögerung eines halogenierten oder Phosphatflammverzögerungsmittels verstärken.

Beispiel 9

[0080] Geformte Testprobenstücke werden durch Spritzgießformen von thermoplastischen Olefin(TPO)pellets, wie in Beispiel 5 beschrieben, hergestellt. Typische Formulierungen enthalten die vorliegenden NOR-Verbindungen und ein Flammverzögerungsmittel, wie Tris[3-brom-2,2,-bis(brommethyl)propyl]phosphat (PB370), Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Tetrabrombisphenol A (PE68), Decabromdiphenyloxid (DBDPO), Ethylen-bis-tetrabromphthalimid (SAYTEX BT-93) oder Ethylen-bis-dibromnornorbornandicarboximid (SAYTEX BN-451). Andere Formulierungen können Antimontrioxid zusätzlich zu bromierten Flammverzögerungsmitteln enthalten. Andere Formulierungen können auf Phosphor basierende Flammverzögerungsmittel, wie Ethylen-diamin-diphosphat (EDAP), enthalten.

[0081] Plättchen werden unter dem UL-94 Testverfahren getestet. Ein Minimum von drei Wiederholungen wird getestet. Die durchschnittliche Zeit in Sekunden für die Testprobe zum Löschen, nachdem eine erste und zweite verstärkte Flamme entfernt wird, wird angeführt. Die vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen verstärken die Flammverzögerung von einem halogenierten oder Phosphatflammverzögerungsmittel, verglichen damit, wenn das Flammverzögerungsmittel einzeln verwendet wird.

Beispiel 10

[0082] Polyethylen von Folienqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Zusätzlich zu den vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen sind Flammverzögerungsmittel auch in die Formulierung eingeschlossen. Typische Formulierungen enthalten die NOR-Verbindungen und ein Flammverzögerungsmittel, wie Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Tetrabrombisphenol A (PE68), Decabromdiphenyloxid (DBDPO) oder Ethylen-bis-tetrabromphthalimid (SAYTEX BT-93). Andere Formulierungen können Antimontrioxid zusätzlich zu bromierten Flammverzögerungsmitteln enthalten. Andere Formulierungen können auf Phosphor basierende Flammverzögerungsmittel, wie Ethylen-diamin-diphosphat (EDAP) oder Ammoniumpolyphosphat (APP), enthalten. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann bei 205°C unter Verwendung eines Blasfolienextruders von Superior zu einer Folie geblasen.

[0083] Die Testprobenstücke werden unter NFPA 701 Testbedingungen getestet. Die vorliegenden NOR-gehinderten Amine verstärken die Flammverzögerung von einem halogenierten oder Phosphatflammverzögerungsmittel.

Beispiel 11

[0084] Thermoplastische Harze, einschließlich Polypropylen, Polyethylen-Homopolymer, Polyolefin-Copolymer oder thermoplastische Olefine (TPO), Polystyrol hoher Schlagfestigkeit (HIPS) und ABS, werden mit den vorliegenden NOR-Verbindungen trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann zu einem verwendbaren Gegenstand, wie Extrusion zu Fasern; Blas- oder Gießextrusion zu einer Folie; blasgeformt zu Flaschen; spritzgießgeformt zu Formgegenständen, warmgeformt zu Formgegenständen, extrudiert zu Draht- und Kabelgehäusen oder rotationsgeformt zu Hohlkörpern, verarbeitet.

[0085] Die die vorliegenden NOR-Verbindungen enthaltenden Gegenstände zeigen Flammverzögerung, wenn durch ein bekanntes Standardtestverfahren zum Bewerten von Flammverzögerung getestet.

[0086] Polyethylen-Draht- und Kabelanwendungen werden auf Flammverzögerung gemäß ASTM D-2633-82 Brandprüfverfahren getestet. Die die vorliegenden NOR-Verbindungen enthaltenden Materialien zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 12

[0087] Gemäß Beispiel 11 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich einen Organophosphorstabilisator, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo-[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], Tetraakis(2,4-di-butylphenyl)4,4'biphenylendiphosphonit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythrityldiphosphit, 2,2'-Ethyliidenbis(2,4-di-tert-butylphenyl)fluorophosphit und 2-Butyl-2-ethylpropan-1,3-diyl-2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphit, sowie die vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen enthalten, zeigen gute Flammverzögerungseigenschaften.

Beispiel 13

[0088] Gemäß Beispiel 11 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich ein o-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol-, ein Hydroxyphenylbenzophenon- oder ein o-Hydroxyphenyl-s-triazin-UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-di- α -cumylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon und 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin, sowie die vorliegenden NOR-gehindernden Aminverbindungen enthalten, zeigen gute Flammverzögerung.

Beispiel 14

[0089] Gemäß Beispiel 11 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich ein o-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol-, ein Hydroxyphenylbenzophenon- oder ein o-Hydroxyphenyl-s-triazin-UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-di- α -cumylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon und 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin, sowie die vorliegenden NOR-gehinderten Aminverbindungen und ein Flammverzögerungsmittel, wie Tris[3-Brom-2,2-bis(brommethyl)propyl]phosphat (PB 370), Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Tetrabrombisphenol A (PE68), Decabromdiphenyloxid (DBDPO), Ethylen-bis-tetrabromphthalimid (SAYTEX BT-93) oder Ethylen-bis-dibromnornbornandicarboximid (SAYTEX BN-451), enthält, zeigen gute Flammverzögerungseigenschaften.

[0090] Andere Formulierungen können Antimontrioxid zusätzlich zu bromierten Flammverzögerungsmitteln enthalten. Andere Formulierungen können auf Phosphor basierende Flammverzögerungsmittel, wie Ethylen-diamin-diphosphat (EDAP), enthalten.

Beispiel 15

[0091] ABS Polymer (Dow 342EZ) wird mit den Teststabilisatoren und Additiven vermischt und auf einem Doppelschneckenextruder bei einer Düsentemperatur von 220°C vermischt und das Extrudat wird pelletisiert. Die Pellets werden auf einer BOY 50-Maschine zur Herstellung von Riegeln der Abmessungen 5"L \times 0,5"W \times 0,125"D spritzgießgeformt. Gegebenenfalls werden die ABS-Pellets bei 220°C zur Herstellung von Testplättchen von 4"L \times 4"W \times 0,125"D für den Kegelkalorimetrietest druckgeformt.

[0092] Der Kegelkalorimetrietest der druckgeformten Plättchen wird gemäß ASTM E 1354 ausgeführt. Die Ergebnisse der Tests werden nachstehend gezeigt.

	A		B		C		D	
Probe*	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
PHRR	1240	1273	1007	1085	1209	1265	1200	1265
Ave HRR	740	745	393	394	652	653	435	476
Gesamt HRR	97	96	44	47	86	85	48	53
Ave CO _y	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ave CO _{2y}	2,4	2,4	0,8	0,9	2,3	2,3	1,4	1,5

*PHRR – Peak Wärmefreisetzungsrate Ave HRR – mittlere Wärmefreisetzungsrate über die Zeit des Tests Gesamt HR – Gesamte entwickelte Wärme (Fläche unter der Kalorimetriekurve) Ave CO_y – mittlere Kohlenmonoxidausbeute Ave CO_{2y} – mittlere Kohlendioxidausbeute

[0093] Probe A ist eine Blindprobe ohne vorliegendes Flammverzögerungsmittel.

[0094] Probe B enthält 15 Gewichtsteile FR-5 und 4 Gewichtsteile Antimontrioxid.

[0095] Probe C enthält 4 Gewichtsteile NOR-1.

[0096] Probe D enthält 15 Gewichtsteile FR-5 und 4 Gewichtsteile NOR-1.

[0097] Die Untersuchung der Ergebnisse in der Tabelle zeigt, dass Probe C, die das NOR-1 enthält, eine unerwartete Verminderung der mittleren Wärmefreisetzungsrate und Verminderung in der gesamten Wärmefreisetzungsrate, verglichen mit der unstabilisierten ABS-Blindprobe von Probe A, ergibt.

[0098] Nahezu äquivalente Werte der mittleren Wärmefreisetzungsrate und gesamten Wärmefreisetzungsrate werden beobachtet, beim Vergleichen eines kommerziellen FR-Systems, wie in Probe B ersichtlich, mit einer Kombination von FR-5 und NOR-1, wie in Probe D ersichtlich. In diesem Fall wird die vorliegende NOR-1-Verbindung angewendet, um Antimonoxid zu ersetzen. Dies ist vorteilhaft, um ein Schwermetall (Antimon) aus dem System zu entfernen und nicht die ausgezeichnete Flammverzögerungsleistung zu opfern, die mit dem FR-System des Standes der Technik erreicht werden kann.

Beispiel 16

[0099] Gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 15 wird hoch schlagfestes Polystyrol(HIPS)-Polymer (STYRON® 484C Dow Chemical Co.) mit dem vorliegenden NOR-gehinderten Amin vermischt, pelletisiert und dann zu Plättchen spritzgieß- oder druckgeformt. Diese Plättchen werden auf Flammverzögerungswirksamkeit unter Verwendung von Cone Calorimetry (Kegelkalorimetrie), LOI oder UL-94 Testverfahren getestet.

[0100] Die NOR-Verbindung enthaltenden Plättchen zeigen Flammverzögerung. Flammverzögernde HIPS-Polymere finden Anwendung für Gehäuse von Büromaschinen.

Beispiel 17

[0101] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit der vorliegenden NOR-Verbindungen in PVC-Formulierungen. Solche Formulierungen sind in biegsamem oder steifem PVC verwendbar und in Draht- und Kabelanwendungen. Typische Formulierungen werden nachstehend ersichtlich:

Komponente	Teile	Teile	Teile	Teile
PVC-Harz	100	100	100	100
Zinnmercaptid	1,5	–	2,0	–
Zinncarboxylat	–	2,5	–	2,0
Verfahrenshilfe	1,5	1,5	2,0	2,0
Schlagmodifizierung	6,0	6,0	7,0	7,0
Paraffinwachs	1,0	0,3	1,0	1,0
Polyethylwachs	0,1	0,1	0,2	0,2
Ca-stearat	1,0	–	0,8	–
Pigment	1,0	0,9	5,0	5,0

[0102] Vollständig formuliertes PVC, das die NOR-Verbindung enthält, wird pelletisiert und dann zur Prüfung der Flammverzögerung, unter Verwendung des UL-94 oder LOI-Testverfahrens zu Testplättchen spritzgießgeformt. Die PVC-Plättchen, die die vorliegende NOR-Verbindung enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 18

[0103] Polypropylen, wobei das Grundharz 0,05 Gewichtsprozent Calciumstearat, 0,1 Gewichtsprozent Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphit und 0,05 Gewichtsprozent Neopentanteträyltetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) enthält, wird auf einem Einschnckenextruder bei 425°F (218°C) mit den entsprechenden Additiven schmelzvermischt, unter Bildung der in nachstehender Tabelle angegebenen Formulierungen. 125 mil Plättchen werden bei 400°F (204°F) druckgeformt. Die Plättchen werden durch den UL 94V-Dickenabschnittstest auf Flammverzögerung getestet.

Formulierung	1. Flammzeit (Durchschnitt Sek.)	2. Flammzeit (Durchschnitt Sek.)
FR-4 (5%)	252	**
FR-4 (10%)	103	**
FR-4 (5%) + NOR-1 (5%)	3	83
FR-4 (10%) + NOR-1 (5%)	5	4
FR-4 (25%)	7	11

*keine Zeit wird für die zweite Flamme angezeigt, da die Probe nach Anwendung der ersten Flamme vollständig verbraucht ist.

[0104] Es wird deutlich, dass die Kombination von dem gehinderten Amin NOR-1 mit anorganischem Flammverzögerungsmittel bei der gleichen Gesamtkonzentration die Wirksamkeit des anorganischen Flammverzögerungsmittels verstärkt, wodurch eine geringere Konzentration des anorganischen Flammverzögerungsmittels verwendet werden kann, wenn mit der gehinderten Aminkomponente kombiniert. Dies ist ein synergistischer Effekt.

[0105] Auch wenn das anorganische Flammverzögerungsmittel bei sehr hohen Anteilen allein verwendet wird, kann es nicht so viel Flammverzögerung wie die Kombination des Flammverzögerungsmittels mit dem gehinderten Amin bei einer viel niedrigeren Gesamtkonzentration bereitstellen.

Beispiel 19

[0106] Gemäß dem Verfahren von Beispiel 18 werden Polypropylen Folien von 10 mil von der Flammverzögerungsformulierung bei 400°F (204°C) druckgeformt. Diese Folien werden auf Flammverzögerung unter Verwendung des 1989 und 1996 NFPA 701 Tests getestet.

1996 NFPA 701-Test

Formulierung	Brandabfall	Gewichtsverlust	bestanden/versagt
Durchgangskriterien	< 2 s	< 40%	
Blindprobe	> 2 s	39%	versagt
NOR-1 (1%)	< 2 s	7%	bestanden
NOR-1 (5%)	> 2 s	31%	versagt
NOR-1 (10%)	> 2 s	57%	versagt

1989 NFPA 701-Test

Formulierung	Nach Flamme	Brandabfall	Kohlelänge	bestanden/versagt
Bestandene Kriterien	< 2 s	0	< 5,5 in	
Blindprobe	28 s	> 2 s	10 in	versagt
NOR-1 (1%)	< 2 s	0 s	3,4 in	bestanden
NOR-1 (5%)	24 s	> 2 s	9,3 in	versagt
NOR-1 (10%)	21 s	> 2 s	10 in	versagt

Beispiel 20

[0107] Polyethylen von Faserqualität wird mit den Testadditiven trockenvermischt und bei 210°C (400°F) schmelzvermischt. Fasern werden aus dieser Formulierung, unter Verwendung eines Faserextruders Labormodell von Hills extrudiert. Socken werden aus den Fasern gestrickt und werden auf Flammverzögerung gemäß NFPA 701, vertikales Brandverfahren, getestet. Die Fasern, die die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 21

[0108] Polyethylenfasern, hergestellt wie in Beispiel 20 ersichtlich, enthalten eine vorliegende NOR-Verbindung in Kombination mit einem klassischen Flammverzögerungsmittel, wie Decabromdiphenyloxid (DBDPO), Bis(2,3-dibrompropyl)ether von Tetrabrombisphenol A (PE68), Ethylenbis-tetrabromphthalimid (SAYTEX® BT-93) und dergleichen. Diese formulierten Fasern werden auf Flammverzögerung gemäß NFPA 701 getestet.

[0109] Die Fasern, die sowohl eine NOR-Verbindung als auch ein klassisches halogeniertes oder Phosphorflammverzögerungsmittel enthalten, zeigen verstärkte Flammverzögerung, verglichen mit dem klassischen Flammverzögerungsmittel allein.

Beispiel 22

[0110] Polyethylen (LDPE) wird an einem Doppelschneckenextruder bei 450°F (232°C) mit den entsprechenden Additiven schmelzvermischt, unter Bildung der Formulierungen, die in der nachstehenden Tabelle angegeben werden. 125 mil Plättchen werden bei 400°F (204°C) druckgeformt.

[0111] Die Plättchen werden auf Flammverzögerung durch den UL 94V Dickenabschnittstest getestet.

Formulierung	1. Flammzeit (Durchschnitt Sek.)	2. Flammzeit (Durchschnitt Sek.)
Blindprobe	163	
NOR-1 (1%)	149	
NOR-1 (5%)	124	
FR-6 (3%) + Sb ₂ O ₃ (1%)	1	250
FR-6 (3%) + Sb ₂ O ₃ (1%) NOR-1 (5%)	11	8
FR-4 (10%)	198	**
FR-4 (5%) + NOR-1 (5%)	118	-
FR-4 (10%) + NOR-1 (5%)	1	64

* keine Zeit wird für die zweite Flamme gezeigt, da die Probe nach Anwendung der ersten Flamme vollständig verbraucht ist.

[0112] Es wird deutlich, dass die Kombination des gehinderten Amins NOR-1 mit dem anorganischen Flammverzögerungsmittel bei der gleichen Gesamtkonzentration die Wirksamkeit des anorganischen Flammverzögerungsmittels verstärkt, wodurch eine geringere Konzentration des anorganischen Flammverzögerungsmittels angewendet werden kann, wenn mit der gehinderten Aminkomponente verglichen. Dies ist ein synergistischer Effekt.

Beispiel 23

[0113] Polyethylen (LDPE) wird in einem Doppelschneckenextruder bei 450°F (232°C) mit den entsprechenden Additiven schmelzvermischt, unter Bildung der in nachstehender Tabelle angegebenen Formulierungen. 2 mil dicke Folien werden auf einem MPM-Extruder bei 400°F (204°C) geblasen.

[0114] Die Folien werden durch den 1989 NFPA 701 Test auf Flammverzögerung getestet.

1989 NFPA-Test

Formulierung	Nach Flamme	Brandabfall	Kohlelänge	bestanden/versagt
Bestandene Kriterien	< 2 s	0	< 5,5 in	
Blindprobe	0-14 s	0-2 s	8,5 in	versagt
NOR-1 (1%)	0 s	0 s	4,8 in	bestanden
NOR-1 (5%)	0 s	0 s	4,8 in	bestanden
NOR-1 (10%)	0 s	0 s	7,9 in	versagt

Beispiel 24

[0115] Poly(ethylenterephthalat) (PET) von Faserqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt, dann bei 288°C (550°F) schmelzvermischt und dann pelletisiert. Die Polyesterpellets werden bei 79,4°C (175°F) für 24 Stunden unter Vakuum getrocknet. Die getrockneten Pellets werden unter Verwendung eines Faserextruders Labormodell von Hills bei 288°C (550°F) zu Fasern extrudiert. Socken werden aus diesen Fasern gestrickt und gemäß NFPA 701 Testverfahren auf Flammverzögerung getestet.

[0116] Die die vorliegende NOR-gehinderte Aminverbindung enthaltenden Polyesterfasern zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 25

[0117] Polyester(PET)-Fasern, hergestellt wie in Beispiel 24 ersichtlich, enthalten eine vorliegende NOR-Verbindung in Kombination mit einem klassischen Flammverzögerungsmittel. Diese formulierten Fasern werden gemäß NFPA 701, vertikales Brandtestverfahren, auf Flammverzögerung getestet.

[0118] Die Fasern, die sowohl eine NOR-Verbindung, als auch ein klassisches halogeniertes oder Phosphor-Flammverzögerungsmittel enthalten, zeigen verstärkte Flammverzögerung, verglichen mit der klassischen Flammverzögerung allein.

Beispiel 26

[0119] Polyethylen mit Schaumqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann zu Schaum geblasen.

[0120] Aus dem Schaum geschnittene Testproben werden unter der UL-94 Brandtestbeschreibung getestet. Der die vorliegenden NOR-Verbindungen enthaltende Schaum zeigt Flammverzögerung.

Beispiel 27

[0121] Polyethylenschaum, hergestellt wie in Beispiel 26 ersichtlich, enthält eine vorliegende NOR-Verbindung in Kombination mit einem klassischen Flammverzögerungsmittel. Der formulierte Schaum wird gemäß dem UL-94 Brandtestverfahren auf Flammverzögerung getestet.

[0122] Der Schaum, der sowohl eine NOR-Verbindung, als auch ein klassisches Flammverzögerungsmittel enthält, zeigt verstärkte Flammverzögerung, verglichen mit dem klassischen halogenierten oder Phosphor-Flammverzögerungsmittel allein.

Beispiel 28

[0123] Polyethylen mit Draht- und Kabelqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann auf Draht extrudiert.

[0124] Testprobenstücke werden auf Flammverzögerung, unter Verwendung der Brandtestbedingungen von ASTM-D 2633-82 getestet. Die Formulierungen, die die vorliegenden NOR-Verbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 29

[0125] Polyethylen mit Draht- und Kabelqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Das pelletisierte vollständig formulierte Harz wird dann auf Draht extrudiert.

[0126] Testprobenstücke werden auf Flammverzögerung, unter Verwendung der Brandtestbedingungen von ASTM-D 2633-82 getestet. Die Formulierungen, die sowohl eine NOR-Verbindung, als auch ein klassisches Flammverzögerungsmittel enthalten, zeigen verstärkte Flammverzögerung, verglichen mit dem klassischen halogenierten oder Phosphor-Flammverzögerungsmittel allein.

Beispiel 30

[0127] Polyethylen mit Faserqualität wird mit gehinderten Amintestadditiven trockenvermischt. Vliestextilien werden aus der Polymerblendformulierung durch ein spingebundenes oder Schmelzblasverfahren hergestellt.

[0128] Die Vliestextilien, die dadurch hergestellt werden, werden gemäß der NFPA 701, vertikale Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die Textilien, die die gehinderten Aminverbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 31

[0129] Polyethylen mit Faserqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt. Zusätzlich zu einem gehinderten Amin werden auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel in die verschiedenen Formulierungen eingeschlossen. Vliestextilien werden aus den Polymerblendformulierungen durch ein spingebundenes oder Schmelzblasverfahren hergestellt.

[0130] Die Vliestextilien, die dabei hergestellt werden, werden gemäß den NFPA 701, vertikale Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die Textilien, die die gehinderten Aminverbindungen und ausgewählte Flammverzögerungsmittel enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 32

[0131] Polypropylen mit Faserqualität wird mit gehinderten Amintestadditiven trockenvermischt. Vliestextilien werden aus der Polymerblendformulierung durch ein spingebundenes oder Schmelzblasverfahren hergestellt.

[0132] Die Vliestextilien, die dabei hergestellt werden, werden gemäß den NFPA 701, vertikale Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die die gehinderten Aminverbindungen enthaltenden Textilien zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 33

[0133] Polypropylen mit Faserqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt. Zusätzlich zu einem gehinderten Amin werden auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel in die verschiedenen Formulierungen eingeschlossen. Vliestextilien werden aus den Polymerblendformulierungen durch ein spingebundenes oder Schmelzblasverfahren hergestellt.

[0134] Die Vliestextilien, die dabei hergestellt werden, werden gemäß den NFPA 701, vertikale Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die Textilien, die die gehinderten Aminverbindungen und ausgewählte Flammverzögerungsmittel enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 34

[0135] Polystyrol mit Schmelzqualität wird mit gehinderten Amintestverbindungen trockenvermischt und dann schmelzvermischt. Die Probenstücke werden aus diesen Testformulierungen spritzgießgeformt.

[0136] Die Probenstücke werden gemäß den UL-94, Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die die gehinderten Aminverbindungen enthaltenden geschmolzenen Probenstücke zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 35

[0137] Polystyrol mit Schmelzqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann schmelzvermischt. Zusätzlich zu den gehinderten Aminen werden auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel in die verschiedenen Formulierungen eingeschlossen. Die Probenstücke werden aus diesen Formulierungen spritzgießgeformt.

[0138] Die Probenstücke werden gemäß den UL-94, Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die geformten Probenstücke, die die gehinderten Aminverbindungen und ausgewählte Flammverzögerungsmittel enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Beispiel 36

[0139] Polystyrol mit Schaumqualität wird mit den gehinderten Amintestadditiven trockenvermischt und dann schmelzvermischt. Schaumpolystyrol-Probenstücke werden aus diesen Testformulierungen hergestellt.

[0140] Die Probenstücke werden gemäß den UL-94, Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die Schaumprobenstücke, die die gehinderten Aminverbindungen enthalten, zeigen Flammverzögerung.

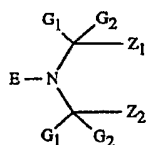
Beispiel 37

[0141] Polystyrol mit Schaumqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann schmelzvermischt. Zusätzlich zu den gehinderten Aminen, werden auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel in diese Testformulierung eingeschlossen. Schaumpolystyrol-Probenstücke werden aus diesen Testformulierungen hergestellt.

[0142] Die Probenstücke werden gemäß den UL-94, Brandtest-Spezifikationen, auf Flammverzögerung getestet. Die Schaumprobenstücke, die die gehinderten Aminverbindungen und Flammverzögerungsmittel enthalten, zeigen Flammverzögerung.

Patentansprüche

1. Verwendung einer gehinderten Aminverbindung, enthaltend eine Gruppe der Formel



worin

G₁ und G₂ unabhängig Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder zusammen Pentamethylen darstellen,

Z₁ und Z₂ jeweils Methyl darstellen oder Z₁ und Z₂ zusammen eine Bindungseinheit bilden, die zusätzlich mit einer Ester-, Ether-, Amid-, Amino-, Carboxy- oder Urethangruppe substituiert sein kann, und

E C₅-C₁₂-Cycloalkoxy, C₇-C₂₅-Aralkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy darstellt, als Flammverzögerungsmittel für ein Polymersubstrat.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymersubstrat aus der Gruppe von Harzen, bestehend aus den Polyolefinen, den thermoplastischen Olefinen, Styrolpolymeren und -Copolymeren und ABS, ausgewählt ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das gehinderte Amin 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymersubstrat, ist.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das gehinderte Amin aus der Klasse von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinen, substituiert an dem Stickstoffatom mit Cycloalkoxy mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aralkoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, ausgewählt ist.

5. Verfahren zur Flammverzögerung eines Polymersubstrats durch Zugabe einer wie in Anspruch 1 be-

schriebenen gehinderten Aminverbindung dazu.

6. Flammverzögerungszusammensetzung, die umfasst

- (a) ein Polymersubstrat,
- (b) ein synergistisches Gemisch von
 - (i) einem wie in Anspruch 1 beschriebenen gehinderten Amin und
 - (ii) einer ausgewählten Flammverzögerungsverbindung, ausgewählt aus den halogenierten, Phosphor-, Bor-, Silizium- und Antimonverbindungen, Metallhydroxiden, Metallhydraten, Metalloxiden und Gemischen davon.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen