



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1961035 B

(45) 授权公告日 2010.11.03

(21) 申请号 200580017185.6

(22) 申请日 2005.05.18

(30) 优先权数据

04102308.6 2004.05.26 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.11.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/052268 2005.05.18

(87) PCT申请的公布数据

W02005/118697 EN 2005.12.15

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 J·-R·鲍奎特 G·莱斯利

N·伯塞伦 D·穆勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹锋 赵苏林

(56) 对比文件

WO 2004/007611 A1, 2004.01.22, 全文.

US 2004/0002559 A1, 说明书第 [0018]-
[0082], [0203]-[0264].

US 4632946 A, 1986.12.30, 说明书第 2 栏第
15 行 - 第 4 栏第 51 行, 第 6 栏第 41 行 - 第 7 栏
第 56 行.

EP 1201714 A1, 2002.05.02, 全文.

US 2003/0195281 A1, 2003.10.16, 全文.

CN 1416450 A, 2003.05.07, 全文.

US 2003/0078325 A1, 2003.04.24, 全文.

US 2002/0035176 A1, 2002.03.21, 说明书第
[0005]-[0014], [0058]-[0081].

US 2002/0035176 A1, 2002.03.21, 说明书第
[0005]-[0014], [0058]-[0081].

US 2001/0036982 A1, 2001.11.01, 全文.

审查员 皋锋

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 54 页

(54) 发明名称

阻燃剂

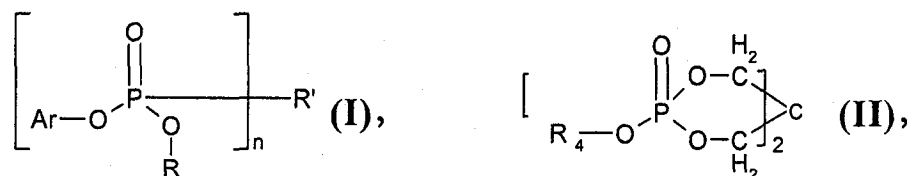
(57) 摘要

通过添加选择的有机磷酸酯及其他组分,如
已知的阻燃剂或常规添加剂,以进一步改善例如
阻燃性或光稳定性,可以使有机聚合物组合物成
为阻燃的。

1. 一种阻燃聚合物组合物,其包括

(A) 有机聚合物基材,和

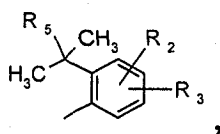
(B) 有效阻燃量的至少一种式 I 和 / 或 II 的化合物



其中

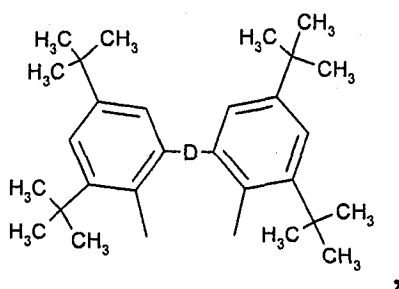
n 是 1 或 2 或 3;

Ar 是如下局部式的基团



其中 R₂ 是叔丁基或 1,1-二甲基苄基, R₃ 是 H 或 C₁-C₁₈ 烷基和 R₅ 是甲基或苯基;而 R 的定义如 Ar;

或者 R 和 Ar 一起是如下局部式的基团



其中 D 是直接的键或 C₁-C₄ 亚烷基;

当 n 是 1 时, R' 是 C₆-C₁₂ 芳基或被 C₁-C₁₈ 烷基取代的 C₆-C₁₂ 芳基,或 R' 是 C₁-C₁₂ 烷氧基或卤素;

当 n 是 2 时, R' 是 C₆-C₁₂ 亚芳基或连接基团 -O-L-O-, 其中 L 是 C₂-C₆ 亚烷基;或者 O-R 和 R' 一起形成结构;

当 n 是 3 时, R' 是 L-(O-)₃, 其中 L 是三 (C₂-C₄ 亚烷基) 氨基;

R₄ 是 H 或 C₁-C₁₈ 烷基或者其定义如 Ar。

2. 根据权利要求 1 的阻燃聚合物组合物,其另外包括至少一种选自以下的化合物:

(a) 位阻硝酰基稳定剂;

(b) 位阻羟胺稳定剂;和

(c) 位阻烷氧基胺或环烷氧基胺稳定剂。

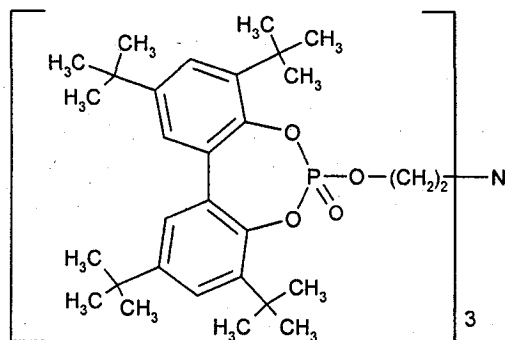
3. 根据权利要求 1 的组合物,其中基于聚合物组合物的总重量,组分 (B) 的含量为 0.25-10.0wt%。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其中在组分 (B) 的式 (I) 和 (II) 中, R₂ 是 4-叔丁基或 4-(1,1-二甲基苄基), R₃ 是 H 或甲基, R₄ 是 C₁-C₁₈ 烷基,定义为 C₆-C₁₂ 芳基的 R' 是苯基或

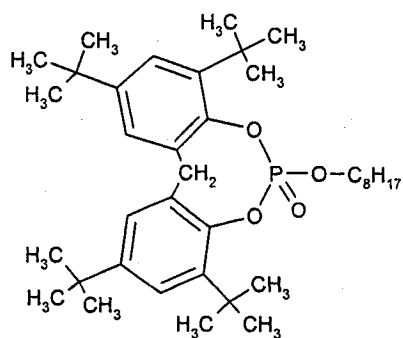
联苯, 定义为卤素的 R' 是氟, 和定义为 C₆-C₁₂ 亚芳基的 R' 是亚苯基或亚联苯基。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中式 I 的化合物选自:

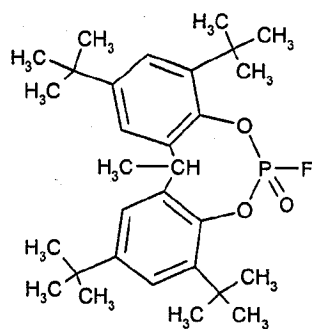
a)



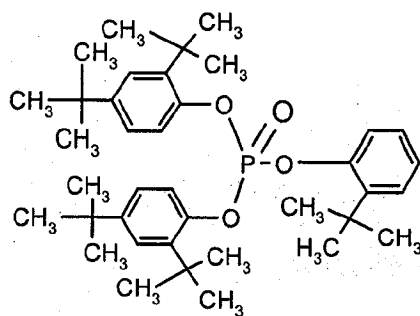
b)



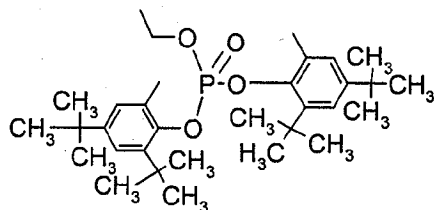
c)



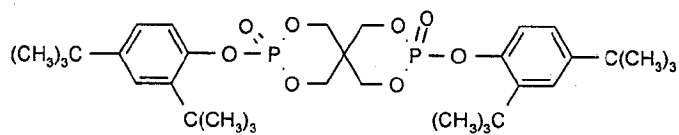
d)



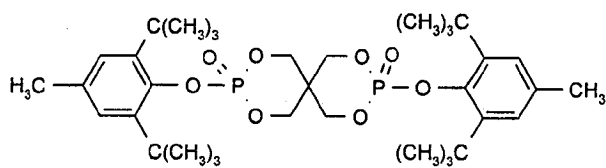
e)



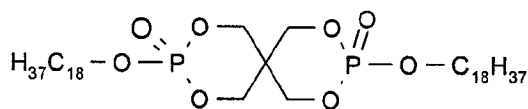
f)

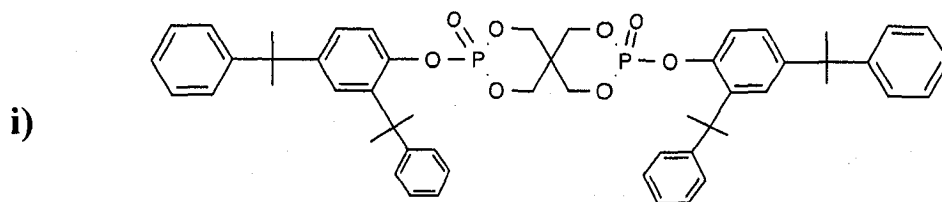


g)

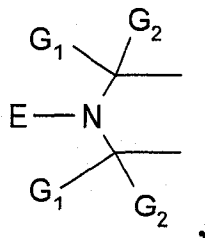


h)





6. 根据权利要求 2 的组合物, 其中附加组分是包含下式部分的化合物:



其中

G_1 和 G_2 独立地是 C_1 - C_8 烷基或一起是五亚甲基;

E 是烃氧基、羟基、烷氧基、环烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、 $-O-CO-OZ_3$ 、 $-O-Si(Z_4)_3$ 、 $-O-PO(OZ_5)_2$ 或者 $-O-CH_2-OZ_6$, 其中 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 和 Z_6 选自氢、脂族、芳脂族和芳族部分; 或者 E 是 $-O-T-(OH)_b$,

T 是直链或支链 C_1 - C_{18} 亚烷基、 C_5 - C_{18} 亚环烷基、 C_5 - C_{18} 亚环烯基、被苯基或被一或两个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基取代的直链或支链 C_1 - C_4 亚烷基; 和

b 是 1、2 或 3, 前提条件是 b 不能超过 T 中碳原子的数目, 并且当 b 是 2 或 3 时, 每个羟基连接到 T 的不同碳原子上。

7. 根据权利要求 6 的组合物, 其中附加组分选自

(a) 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-s-三嗪与 N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺) 的反应产物,

(b) 1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶,

(c) 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,

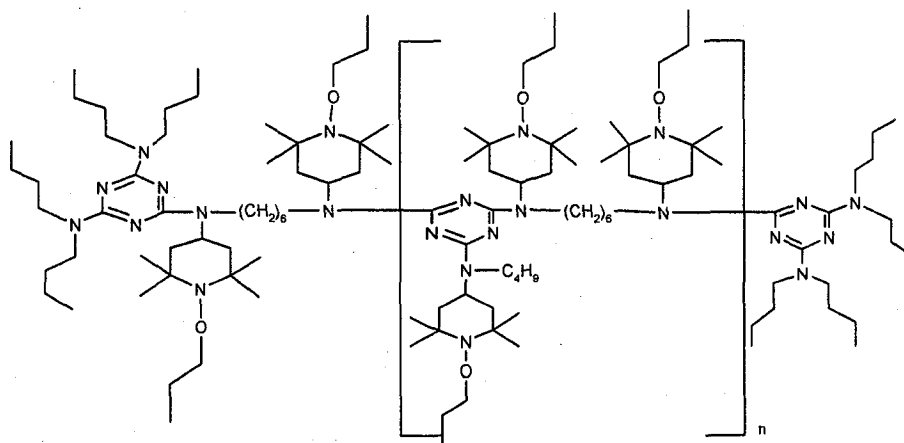
(d) 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪,

(e) 双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,

(h) 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-s-三嗪,

(i) 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和

(j) 下式的化合物



其中 n 是 1-15。

8. 根据权利要求 1 的组合物,其另外包括抗氧化剂、加工稳定剂、光稳定剂、金属钝化剂、羟胺、硝酰基稳定剂、硝酮稳定剂、被取代的羟胺稳定剂、氧化胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、醌的甲基化物稳定剂、2,2' - 亚烷基双酚的单丙烯酸酯、硫代增效化合物、铜盐、成核剂、填料、增强剂、颜料、其它阻燃剂或抗静电剂。

9. 根据权利要求 1 的组合物,其中有机聚合物基材是选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚醚、聚酰胺和聚碳酸酯的热塑性聚合物。

阻燃剂

[0001] 本发明涉及一种通过向有机聚合物基材添加有效阻燃量的某种有机磷酸酯而使其阻燃的新型方法、相应的用途和相应的聚合物组合物、该磷酸酯与其它阻燃剂和 / 或稳定剂组分的增效共混物、以及新型的磷酸酯。

[0002] 在有机聚合物组合物中, 卤化有机磷酸酯常与各种增效剂结合, 已被广泛用作阻燃剂 (FR)。总的说来, 已经逐渐关注在着火期间从这些阻燃剂放出的烟和有毒气体的形成。虽然传统 FR 可以是有效的燃烧抑制剂, 但是它们形成的有毒气体对接触的人构成了威胁。某些非卤化磷酸酯也被建议用于此用途, 因而给基本上不含卤素和锑增效剂的同时仍实现耐火要求的聚合物组合物开辟了道路, 例如 W099/00450 ; W0 02/074847。这些组合物常要求固定的增强组分如填料或纤维, 参看 W0 03/016388、GB-A-2344596。W0 02/074847 还推荐一些有机亚磷酸酯用作阻燃剂组合物中的增效剂。JP-A-2001-348724 公开了含作为阻燃剂的磷酸芳基酯和烷氧基官能化位阻胺的某种混合物的聚丙烯纤维。

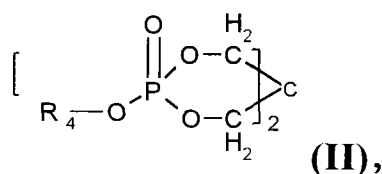
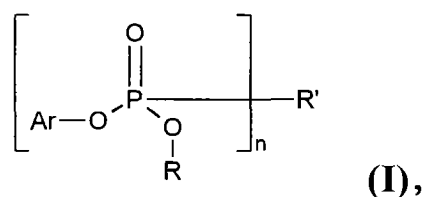
[0003] 现已发现特定种类的有机磷酸酯提供尤其有价值的作为用于有机聚合物的阻燃剂的特性。

[0004] 因而, 本发明涉及一种阻燃聚合物组合物, 其包括:

[0005] (A) 有机聚合物基材, 和

[0006] (B) 有效阻燃量的至少一种式 I 和 / 或 II 的化合物

[0007]

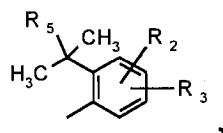


[0008] 其中

[0009] n 是 1 或 2 或 3;

[0010] Ar 是如下局部式的基团

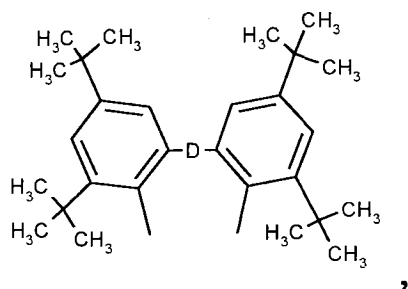
[0011]



[0012] 其中 R₂ 是叔丁基或 1,1-二甲基苄基, R₃ 是 H 或 C₁-C₁₈ 烷基和 R₅ 是甲基或苯基;而 R 的定义如 Ar;

[0013] 或者 R 和 Ar 一起是如下局部式的基团

[0014]



[0015] 其中 D 是直接的键或 C_1-C_4 亚烷基；

[0016] 当 n 是 1 时, R' 是 C_6-C_{12} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{12} 芳基, 或 R' 是 C_1-C_{12} 烷氧基或卤素；

[0017] 当 n 是 2 时, R' 是 C_6-C_{12} 亚芳基或连接基团 $-O-L-O-$, 其中 L 是 C_2-C_6 亚烷基；或者 O-R 和 R' 一起形成结构；

[0018] 当 n 是 3 时, R' 是 $L-(O-)_3$, 其中 L 是三 (C_2-C_4 亚烷基) 氨基；

[0019] R_4 是 H 或 C_1-C_{18} 烷基或者其定义如 Ar。

[0020] 优选地, 上述组合物的组分 (B) 的含量为 0.25-10.0wt%, 特别地, 0.35-5.0wt%, 基于聚合物组合物的总重量。

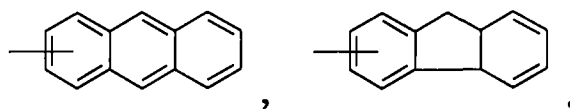
[0021] C_1-C_{18} 烷基是支链或直链烷基, 例如包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基。

[0022] C_1-C_{12} 烷氧基是含 1-12 个碳原子的烷基, 其通过氧连接基 $-O-$ 连接。

[0023] C_1-C_4 亚烷基和 C_2-C_6 亚烷基是分别通过夺取氢原子而衍生自含 1-4 或 2-6 个碳原子的支链或直链烷基的二价基团；键可以位于相同或不同碳原子上。实例是亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基和 1,6-亚己基。

[0024] C_6-C_{12} 芳基代表芳烃基团, 例如苯基或萘基。在所述定义的范围内, 芳基可例如选自苯基、萘基, 以及代表联苯, 或下式的残基：

[0025]



[0026] 优选的是苯基、萘基和联苯, 特别是苯基。

[0027] 被烷基取代的 C_6-C_{12} 芳基代表被一个或多个烷基 (如上述 C_1-C_{18} 烷基所列的那些) 取代的上述芳基；实例是烷基取代的苯基如甲苯基或二甲苯基。

[0028] C_6-C_{12} 芳氧基是含 6-12 个碳原子的芳基, 其通过氧连接基 $-O-$ 连接。

[0029] 上述式 I 中的卤素通常是溴、氯或氟。优选的是 Cl 或 F, 特别是 F。

[0030] C_6-C_{12} 亚芳基是通过夺取另外的氢原子而衍生自 C_6-C_{12} 芳基的二价基团。

[0031] C_3-C_6 烷烃三基是通过夺取 2 个氢原子而衍生自含 3-6 个碳原子的烷基的三价基团；键可以位于相同或不同碳原子上, 优选至多 2 个键位于相同的碳原子上。

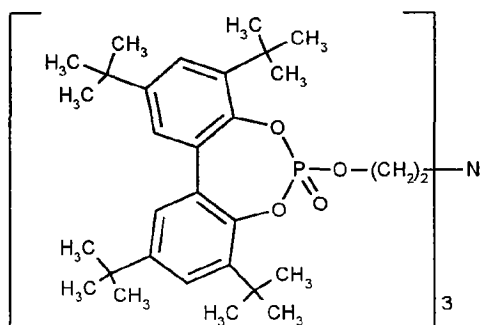
[0032] 三(C₂-C₄亚烷基)氨基是包括键合至3个亚烷基的氮原子的三价基团,每一个亚烷基含2-4个碳原子。优选的是N(CH₂CH₂)₃。

[0033] 根据一种优选实施方案,本发明涉及一种组合物,其中在组分(B)的式(I)和(II)的化合物中,R₂是4-叔丁基或4-(1,1-二甲基苄基),R₃是H或甲基,R₄是C₁-C₁₈烷基、定义为C₆-C₁₂芳基的R'是苯基或联苯,定义为卤素的R'是氟、和定义为C₆-C₁₂亚芳基的R'是亚苯基或亚联苯基。

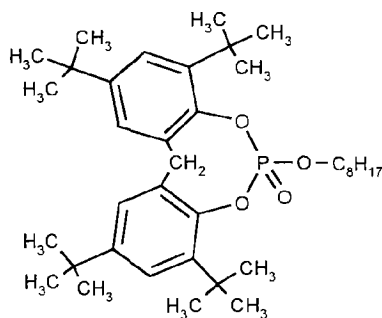
[0034] 特别优选的是这样的组合物,其中组分(B)的化合物是式I。组分B的化合物的实例包括以下结构:

[0035]

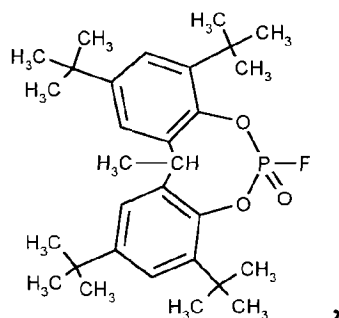
a)



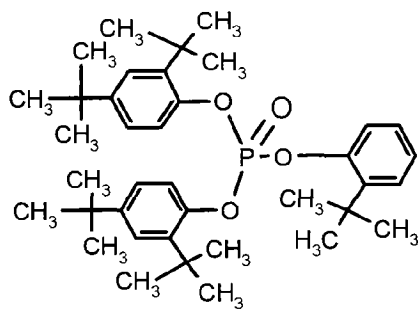
b)



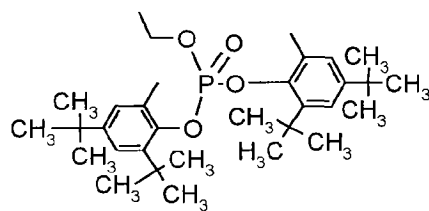
c)



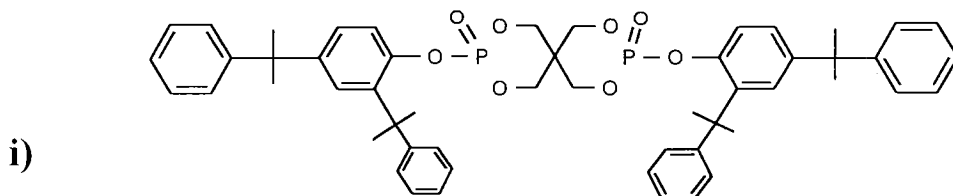
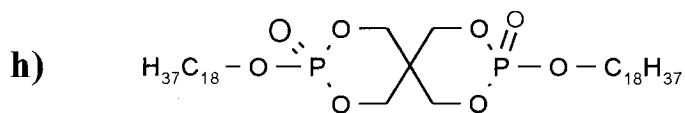
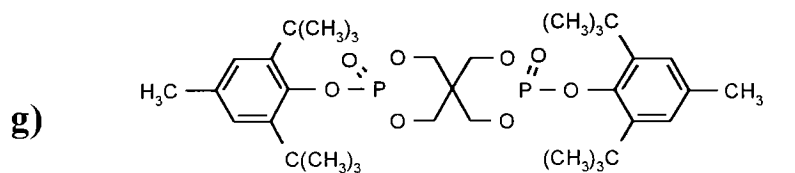
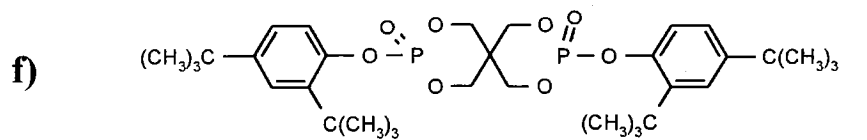
d)



e)

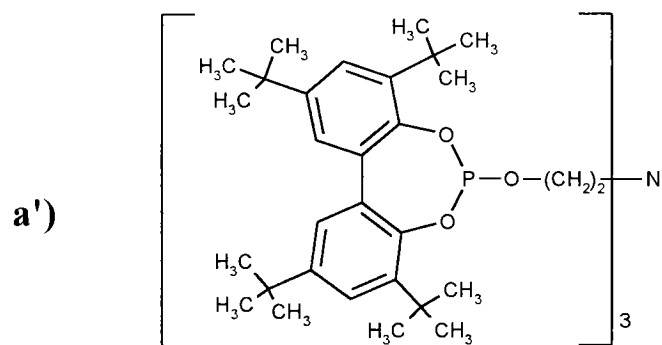


[0036]



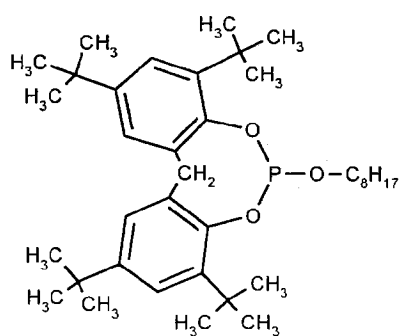
[0037] 上述式 I 或 II 的磷酸酯可以通过氧化相应的亚磷酸酯而获得。特别地,用于上述磷酸酯和膦酸酯的合适的和市售可得的前体是以下化合物:

[0038]

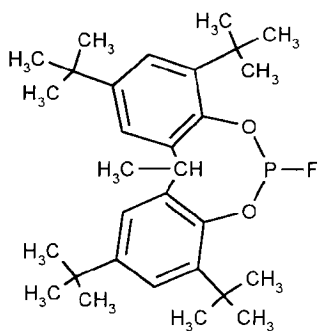


[0039]

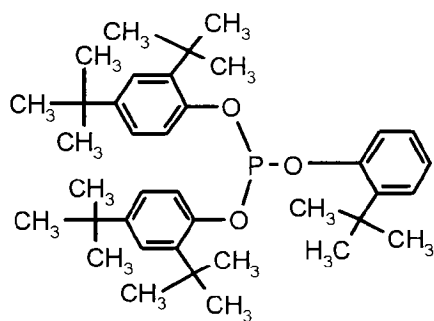
b')



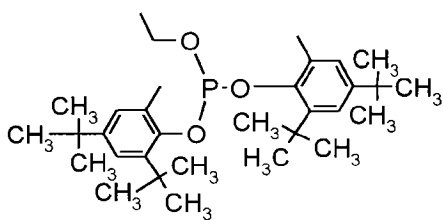
c')



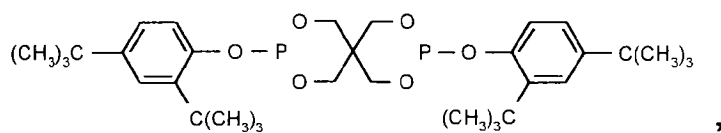
d')



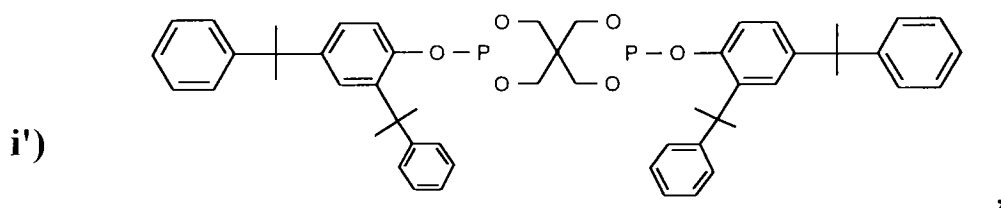
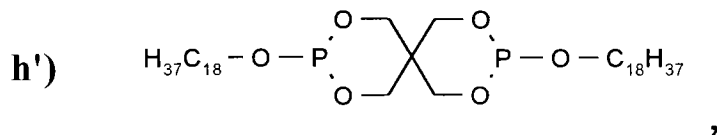
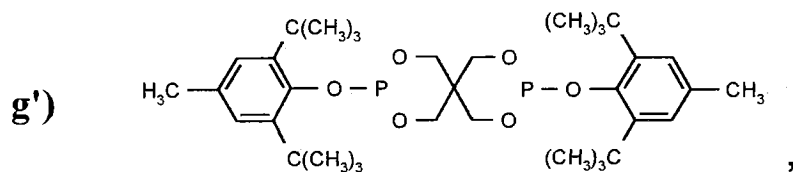
e')



f')

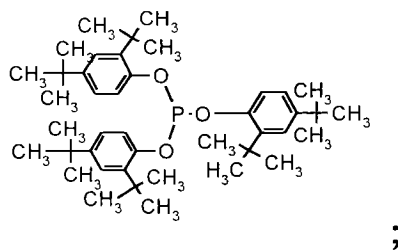


[0040]



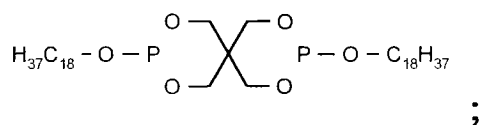
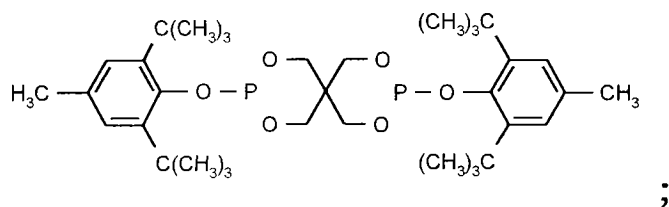
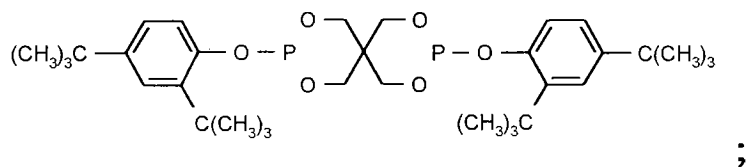
[0041] 对于给定的实例,作为不定组合物的混合物,以下化合物可以以组成可变的混合物的形式市售可得。

[0042]

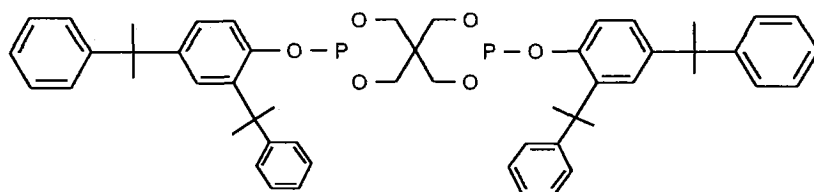


[0043] 进一步有用的亚磷酸酯前体包括：

[0044]



[0045]



[0046] 在上述氧化步骤中或者在原位在加入到有机聚合物的过程中,前体亚磷酸酯可以被转化为本发明组分 B 的磷酸酯(例如,通过有氧氧化,或者通过在空气或另一种氧化产物如过氧化物、氢过氧化物、水(hydrogen oxide)的存在下进行挤出)。

[0047] 以下实例显示了制备本发明组分 B 的优选的磷酸酯;以类似方式可以从亚磷酸酯前体中获得其它的磷酸酯。

[0048] 所用缩写

[0049] IPA:异丙醇;LC:液相色谱法。

[0050] 除非另有陈述百分数是按重量计算的。

[0051] 制备实施例:三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯

[0052] 将三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯(5146g;Irgafos[®] 168, CibaSpecialty Chemicals)和异丙醇(IPA, 7890g)在反应容器中混合并加热到 55-60℃。此时混合物是浆液,含固体约 39.0%。添加过氧化物(549g, 50wt% H₂O₂ 的水溶液, 1 当量)2-3 小时,同时保持罐的温度(反应是放热的)。在加入过氧化物后,将该混合物在 60℃维持 1 小时。反应物料是均质的,并且通过 LC 检查反应的完全度(转化率> 97.0%)。添加水(1355g),将反应物料接种以诱发结晶。两步中慢慢冷却(至 45℃再至 20℃)实现结晶。过滤产物(25 μ 筛),然后用氮气吹扫在完全真空下在 70℃干燥。

[0053] 聚合物组分(A)

[0054] 组分(A)的聚合物基材是各种类型的聚合物,包括聚烯烃,聚苯乙烯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯和 PVC。例如,聚合物基材可以选自树脂聚烯烃、热塑性烯烃、苯乙烯聚合物和共聚物、ABS 和含杂原子、双链或者芳环的聚合物。特定的实施方案是其中组分(A)是聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)、聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、热塑性烯烃(TPO)、ABS 或者高冲击强度聚苯乙烯。

[0055] 例如,聚合物基材选自树脂聚烯烃、热塑性烯烃、苯乙烯聚合物和共聚物和 ABS。

[0056] 本发明的另一个实施方案是聚合物基材,其选自聚丙烯、聚乙烯、热塑性烯烃(TPO)、ABS 和高冲击强度聚苯乙烯。

[0057] 例如,聚合物基材是聚丙烯、聚乙烯或者热塑性烯烃(TPO)。组分 A 的有机聚合物优选是热塑性聚合物如聚烯烃,像聚乙烯、聚丙烯或者其共聚物。最优选的是聚丙烯。

[0058] 根据优选的实施方案,有机聚合物基材是选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚醚、聚酰胺和聚碳酸酯的热塑性聚合物。

[0059] 本发明的阻燃剂显著地适于为合成聚合物、特别是热塑性塑料提供阻燃性能。

[0060] 上述合成聚合物的实例是:

[0061] 1. 单烯烃和双烯烃聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合物,聚乙烯(其任选可以是交联的),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚

乙烯 (HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、(VLDPE) 和 (ULDPE)。

[0062] 聚烯烃,即前段举例说明的单烯烃聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可以通过不同的方法,特别是以下方法制备:

[0063] a) 自由基聚合(通常在高压下和在升温下)。

[0064] b) 使用催化剂的催化聚合,所述催化剂通常包含一种或多于一种周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属。这些金属通常具有一个或多于一个的配体,典型地是氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、链烯基和/或芳基,其可以是 π -或 σ -配位。这些金属配合物可以是游离的形式或者固定在基质上,典型地在活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或二氧化硅上。这些催化剂可以溶于或不溶于聚合介质。在聚合中可以单独使用催化剂,或者可以使用其他的活化剂,典型地是烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或金属烷基醚烷 metal alkyloxane,所述金属是周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族的元素。可以用其他的酯、醚、和胺或甲硅烷基醚基团适当地改性活化剂。这些催化剂体系通常称为 Phillips、Standard Oil Indiana、齐格勒-纳塔、TNZ(杜邦)、茂金属或单中心催化剂(SSC)。

[0065] 2. 1) 中提到的聚合物的混合物,例如,聚丙烯与聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE、PP/LDPE)和不同类型的聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

[0066] 3. 单烯烃和双烯烃彼此之间或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯(LLDPE)和其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/环烯烃共聚物(例如乙烯/降冰片烯如COC)、乙烯/1-烯共聚物,其中1-烯是原位产生的;丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物和其盐(离聚物)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、双环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物;和上述共聚物彼此之间的混合物和上述共聚物与以上1)中提到的聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA和交替或无规聚亚烷基/一氧化碳共聚物和其与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

[0067] 4. 烃类树脂(例如C₅-C₉),包括其氢化变体(例如增粘剂),和聚亚烷基和淀粉的混合物。

[0068] 1. 至4. 的均聚物和共聚物可以具有立体结构,包括间规立构、全同立构、半全同立构或无规立构;其中无规聚合物是优选的。还包括立构嵌段聚合物。

[0069] 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

[0070] 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物,所述单体包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯,全部乙烯基甲苯的异构体,特别是对-乙烯基甲苯,全部乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘和乙烯基蒽的异构体,和其混合物。均聚物和共聚物可以具有立体结构,包括间规立构、全同立构、半全同立构或无规立构;其中无规聚合物是优选的。还包括立构嵌段聚合物。

[0071] a) 包括上述的乙烯基芳族单体和选自以下的共聚单体的共聚物：乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、马来酰亚胺、醋酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物和其混合物，例如苯乙烯 / 丁二烯、苯乙烯 / 丙烯腈、苯乙烯 / 乙烯（共聚物）、苯乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯酸烷基酯、苯乙烯 / 丁二烯 / 甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯 / 马来酸酐、苯乙烯 / 丙烯腈 / 丙烯酸甲酯；高冲击强度的苯乙烯共聚物和另一聚合物的混合物，所述另一聚合物例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物；和苯乙烯的嵌段共聚物如苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯、苯乙烯 / 乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯或苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯。

[0072] b) 衍生自 6) 中提到的聚合物的氢化作用的氢化芳族聚合物，特别包括由氢化无规立构聚苯乙烯制备的聚环己基乙烯 (PCHE)，常称为聚乙烯基环己烷 (PVCH)。

[0073] c) 衍生自 6a) 中提到的聚合物的氢化作用的氢化芳族聚合物。均聚物和共聚物可以具有立体结构，包括间规立构、全同立构、半全同立构或无规立构；其中无规聚合物是优选的。还包括立构嵌段聚合物。

[0074] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯上、苯乙烯在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈在乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物上；苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上，苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯 / 丁二烯共聚物上，以及其与 6) 中所列的共聚物的混合物，例如通称为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0075] 8. 含卤素聚合物如聚氯丁二烯、氯化橡胶、氯化或溴化异丁烯-异戊二烯的共聚物（卤代丁基橡胶）、氯化聚乙烯或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物，特别是含卤素乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、以及其共聚物如氯乙烯 / 偏二氯乙烯、氯乙烯 / 醋酸乙烯酯或偏二氯乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物。

[0076] 9. 衍生自 α , β -不饱和酸和其衍生物的聚合物如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，用丙烯酸丁酯冲击改性的。

[0077] 10. 9) 中提到的单体互相之间或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈 / 丁二烯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈 / 丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈 / 卤乙烯共聚物或丙烯腈 / 甲基丙烯酸烷基酯 / 丁二烯三元共聚物。

[0078] 11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物，例如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基三聚氰胺；以及它们与上述 1. 中提到的烯烃的共聚物。

[0079] 12. 环醚的均聚物和共聚物如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或与其与二缩水甘油醚的共聚物。

[0080] 13. 聚缩醛如聚甲醛和那些含作为共聚单体的环氧乙烷的聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0081] 14. 聚苯醚和聚苯硫醚，和聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0082] 15. 聚氨酯,其衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯作为一方面和脂族或芳族聚异氰酸酯作为另一方面,以及其前体。

[0083] 16. 衍生自二胺和二羧酸和 / 或自氨基羧酸或相应的内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺,例如尼龙 4,尼龙 6,尼龙 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12,尼龙 11,尼龙 12,起始自间苯二甲二胺和己二酸的芳族聚酰胺;由己二胺和间苯二酸或 / 和对苯二酸并且有或者没有作为改性剂的弹性体而制备的聚酰胺,例如聚对苯二甲酰 2,4,4, - 三甲基六亚甲基二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺;以及上述的聚酰胺与以下物质的嵌段共聚物:聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合的或接枝的弹性体;或与聚醚例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物;以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺;和在加工过程中缩合的聚酰胺(RIM 聚酰胺系统)。

[0084] 17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺 - 酰亚胺、聚醚 - 酰亚胺、聚酯 - 酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0085] 18. 衍生自二羧酸和二醇和 / 或自羟基羧酸或相应内酯的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸 1,4- 二羟甲基环己烷酯、聚萘二甲酸亚烷基酯(PAN)和聚羟基苯甲酸酯,以及衍生自羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯;以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0086] 19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0087] 20. 聚酮。

[0088] 21. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0089] 22. 上述聚合物的共混物(高分子共混物),例如 PP/EPDM、聚酰胺 /EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/ 丙烯酸酯、POM/ 热塑性 PUR、PC/ 热塑性 PUR、POM/ 丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0090] 添加其他的阻燃剂和 / 或增效剂(C)

[0091] 本发明进一步地涉及阻燃剂组合物,其包括:

[0092] (A) 有机聚合物基材;

[0093] 有效阻燃量的(B)和(C)的增效混合物

[0094] (B)至少一种如上所定义的式 I 和 / 或 II 的化合物;和

[0095] (C)至少一种选自位阻胺稳定剂、增效剂、其他的阻燃剂如含磷阻燃剂、含氮阻燃剂、卤化阻燃剂、无机阻燃剂的化合物。

[0096] 一种阻燃聚合物组合物具有特别的技术重要性,其中组分 C 包括

[0097] 至少一种选自以下物质的化合物:

[0098] (a) 位阻硝酰基稳定剂;

[0099] (b) 位阻羟胺稳定剂;和

[0100] (c) 位阻烷氧基胺或环烷氧基胺稳定剂。

[0101] 本发明组分(C)的阻燃剂是已知的组分(见例如,最初所引述的出版物)、商业产品、或者可以通过已知的方法获得。

[0102] 典型的有机卤素阻燃剂是例如:

[0103] 多溴二苯醚(DE-60F,Great Lakes Corp.),十溴二苯醚(DBDPO;SAYTEX[®] 102E),

三 [3- 溴 -2,2- 双 (溴甲基) 丙基] 磷酸酯 (PB 370[®], FMCCorp.), 三 (2,3- 二溴丙基) 磷酸酯、三 (2,3- 二氯丙基) 磷酸酯、氯菌酸、四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、双 (N, N' - 羟乙基) 四氯苯二胺、聚 -β- 氯乙基三磷酸酯混合物、四溴双酚 A 双 (2,3- 二溴丙基醚) (PE68)、溴化环氧树脂、亚乙基 - 双 (四溴邻苯二甲酰亚胺) (SAYTEX[®] BT-93)、双 (六氯环戊二烯并) 环辛烷 (DECLORANE PLUS[®])、氯化链烷烃、八溴二苯醚、六氯环戊二烯衍生物、1,2- 双 (三溴苯氧基) 乙烷 (FF680)、四溴双酚 A (SAYTEX[®] RB100)、亚乙基双 (二溴 - 降冰片烷二甲酰亚胺) (SAYTEX[®] BN-451)、双 (六氯环戊二烯并) 环辛烷 [bis-(hexachlorocycloentadeno)cyclooctane]、PTFE、三 (2,3- 二溴丙基) - 异氰脲酸酯和亚乙基 - 双四溴邻苯二甲酰亚胺。

[0104] 合适的含磷阻燃剂是例如：

[0105] 四苯基间苯二酚二亚磷酸酯 (FYROLFLEX[®] RDP, Akzo Nobel)、硫化四 (羟甲基) 磷鎓、磷酸三苯酯、二乙基 -N,N- 双 (2- 羟乙基) - 氨基磷酸酯、亚磷酸 (phosphorus acid) 的羟烷基酯、多磷酸铵 (APP) 或 (HOSTAFLAM[®] AP750)、间苯二酚二磷酸酯低聚物 (RDP)、磷腈阻燃剂、乙二胺二磷酸盐 (EDAP)、膦酸酯和其金属盐和次膦酸酯和其金属盐。

[0106] 含氮阻燃剂如异氰脲酸酯阻燃剂包括聚异氰脲酯、异氰脲酸的酯和异氰脲酸酯。例如, 羟烷基异氰脲酸酯如三 (2- 羟乙基) 异氰脲酸酯、三 (羟甲基) 异氰脲酸酯、三 (3- 羟基 -n- 丙基) 异氰脲酸酯或三缩水甘油基异氰脲酸酯。

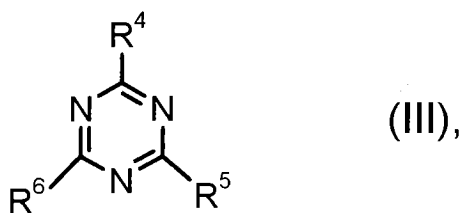
[0107] 含氮阻燃剂包括三聚氰胺型阻燃剂, 其实例是：

[0108] 氰尿酸三聚氰胺、硼酸三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、三聚氰胺多磷酸铵和三聚氰胺焦磷酸铵。

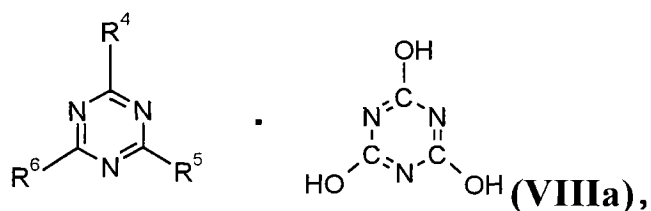
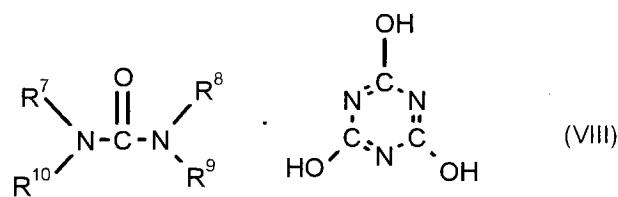
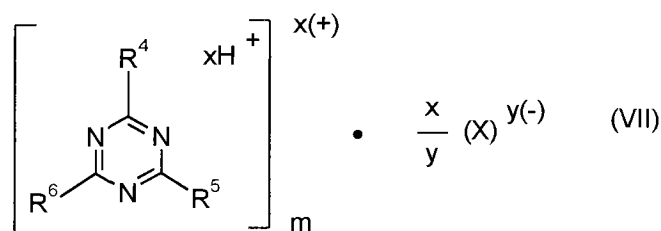
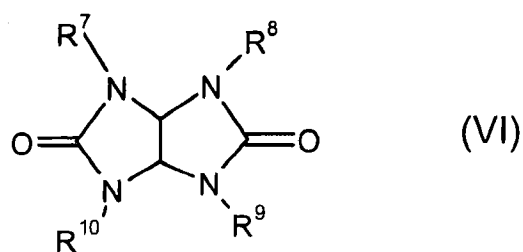
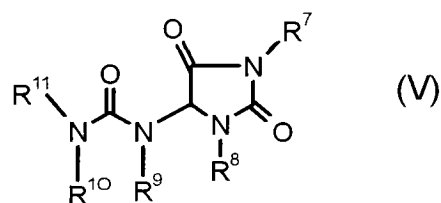
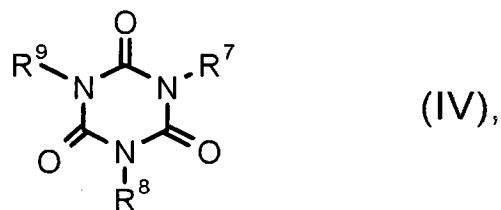
[0109] 作为附加阻燃剂, 可以包括硼酸。

[0110] 含氮阻燃剂包括式 III-VIIIa 的化合物：

[0111]



[0112]



[0113] 其中

[0114] R^4 至 R^6 各自独立地是氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_5 - C_6 环烷基,各自未被取代或被羟基或 C_1 - C_4 -羟烷基取代; C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-酰基、-酰氧基、 C_6 - C_{12} 芳基、 $-\text{O}-\text{R}^2$ 或 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{R}^3$ 、并且 R^2 和 R^3 是氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_4 羟烷基或 C_6 - C_{12} 芳基,前提条件是 R^4 至 R^6 不同时是氢以及,在式 III 中不同时是 $-\text{NH}_2$,

和在式 VII 中,至少有一个能够添加质子的基团存在;

[0115] R^7 至 R^{11} ,彼此间相互独立,具有与 R^4 至 R^6 相同可能的含义,例外是 $-N(R^2)R^3$, X 是给质子酸的阴离子, x 是后者向三嗪化合物转移质子的数目, y 是从给质子酸夺取质子的数目;

[0116] 或者是多磷酸铵、三聚氰胺磷酸铵、三聚氰胺多磷酸铵、三聚氰胺焦磷酸铵、三聚氰胺的缩合产物或 / 和三聚氰胺与磷酸的反应产物或 / 和三聚氰胺的缩合产物与磷酸的反应产物或其混合物。

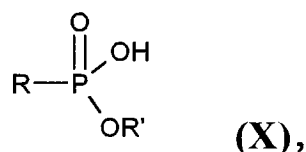
[0117] 实例是苯胍胺、三(羟乙基)异氰脲酸酯、尿囊素、甘脲、氰尿酸三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、磷酸双三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、氰尿酸脲、多磷酸三聚氰胺、硼酸三聚氰胺、多磷酸铵、三聚氰胺多磷酸铵或者三聚氰胺焦磷酸铵,优选地,自蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酸胺和 / 或较高缩合的化合物系列的三聚氰胺的缩合产物或者三聚氰胺与磷酸的反应产物和 / 或三聚氰胺的缩合产物与磷酸的反应产物或者其混合物。特别重要的是,焦磷酸双三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜勒胺、多磷酸蜜白胺、和 / 或上述类型的混合聚合盐,更特别是多磷酸三聚氰胺。

[0118] 卤化阻燃剂可以选自有机芳族卤化化合物如卤化的苯、联苯、酚、其醚或者酯、双酚、二苯醚、芳族羧酸或者多酸、酸酐、其酰胺或者酰亚胺;有机环脂族或者聚环脂族的卤化化合物;和有机脂族卤化化合物如卤化的链烷烃、低聚物或聚合物、磷酸烷基酯或者异氰脲酸烷基酯。这些组分在本领域基本上是已知的,见例如美国专利 No. 4, 579, 906 (例如列 3 行 30-41)、5, 393, 812;还见 *Plastics Additives Handbook*, 编辑 H. Zweifel, 第 5 版, Hanser Publ., Munich 2001, 页 681-698。这些化合物中所含的卤素通常是氯和 / 或溴;对于上述系统,优选的是溴化阻燃剂。

[0119] 含磷阻燃剂可以选自磷腈阻燃剂,其在本领域中众所周知。例如其在以下专利文件中公开:EP1104766、JP07292233、DE19828541、DE1988536、JP11263885、美国专利 Nos. 4, 107, 108、4, 108, 805、4, 079, 035 和 6, 265, 599。

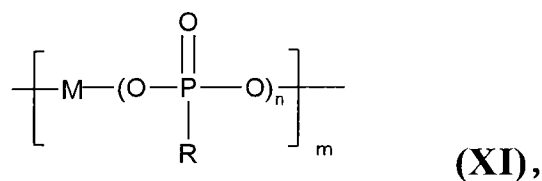
[0120] 含磷阻燃剂可以选自式 X 的磷酸的金属或者准金属的盐。

[0121]



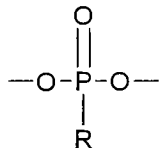
[0122] 其中 R 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{11} 芳烷基和 R' 是氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_7 - C_{11} 芳烷基,除氢以外的取代基 R 和 R' 是未被取代的或被卤素、羟基、氨基、 C_1 - C_4 烷基氨基、二 $-C_1$ - C_4 烷基氨基、 C_1 - C_4 烷氧基、羧基或 C_2 - C_5 烷氧羰基取代;金属或准金属来自于周期表的 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IVA、VA 或 VIII 族。盐可以以简单离子化合物的形式存在,包括磷酸的阴离子和金属或准金属的阳离子。当 R' 是氢并且金属或准金属的具有多于一的化合价时,盐可以具有根据以下式 XI 的聚合结构

[0123]



[0124] 其中 R 如上文所定义, M 是金属或准金属, n 具有相当于 M 的化合价减 1 的值, m 是 2 至 100 并且其中各个基团

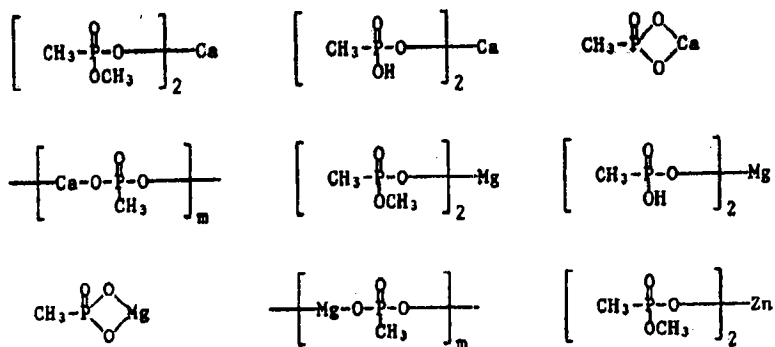
[0125]



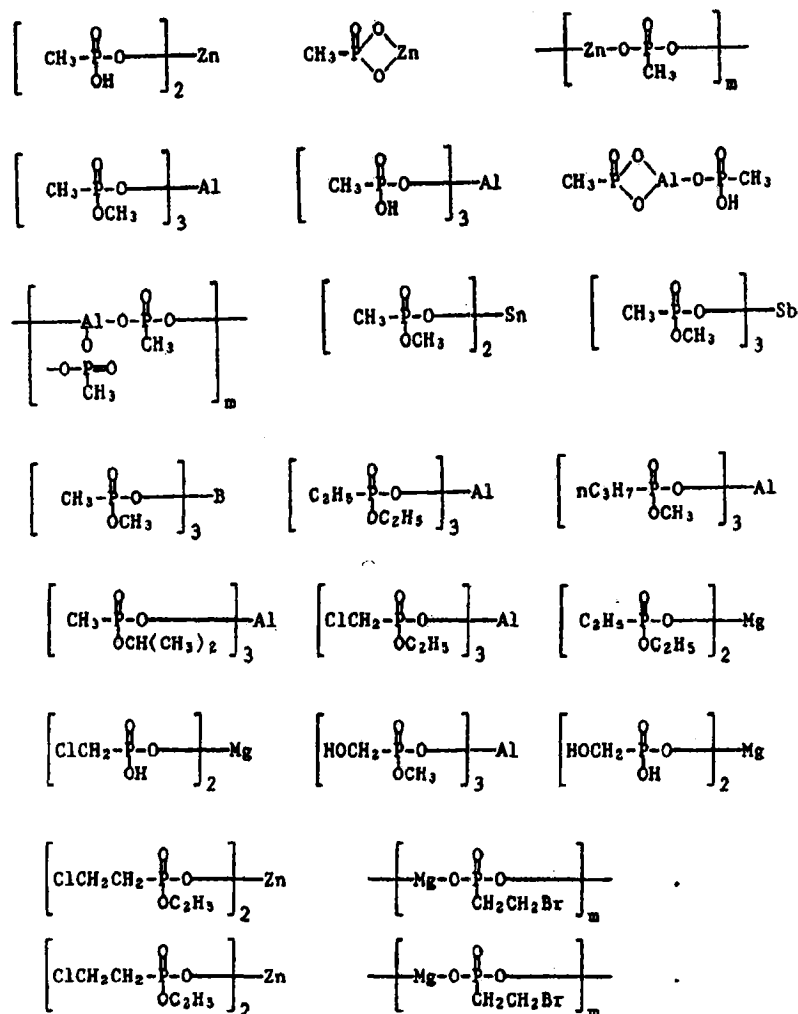
[0126] 仅键合到 M 原子。

[0127] 可能提及的根据本发明可以使用的磷酸盐的实例是：

[0128]



[0129]



[0130] 根据该定义的磷酸盐是已知的或者可以本身根据已知的方法制备。上述方法的实例,特别地,可见于 EP-A-245 207, 页 4 和 5 至 7(实施例 1 至 14)。

[0131] PTFE, 聚四氟乙烯(例如 Teflon[®] 6C; E. I. Du Pont), 有利地, 可以作为附加阻燃剂添加到本发明的组合物中, 如 WO 03/016388 所公开的。

[0132] 上述类型的常规阻燃剂在本发明的组合物中的含量有利的是有机聚合物基材的约 0.5wt% 至约 45.0wt%; 例如约 3.0wt% 至约 40.0wt%; 例如聚合物的约 5.0wt% 至约 35.0wt%。例如, 基于聚合物基材的重量, 组分 (C) 的阻燃剂的用量为约 0.5wt% 至约 10.0wt%, 约 1.0wt% 至约 10.0wt%, 约 3.0wt% 至约 10.0wt% 或约 5.0wt% 至约 10.0wt%。例如, 基于聚合物基材的重量, 组分 (C) 的用量为约 0.5wt% 至约 8.0wt%, 约 0.5wt% 至约 6.0wt%, 约 0.5wt% 至约 5.0wt%, 约 0.5wt% 至约 3.0wt%。

[0133] 本发明的组合物可进一步地包括除酸剂。除酸剂是例如水滑石和无定形的碱性碳酸镁铝, 如描述于美国专利 Nos. 4, 427, 816、5, 106, 898 和 5, 234, 981 中的那些。水滑石又名 hycite 或 DHT4A。

[0134] 水滑石是天然的或合成的。天然水滑石总具有以下结构: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

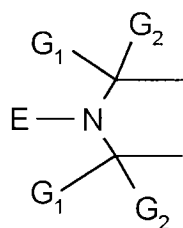
[0135] 合成水滑石的典型经验式是 $\text{Al}_2\text{Mg}_{4.35}\text{OH}_{11.36}\text{CO}_{3(1.67)} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 。

[0136] 合成产物的实例包括: $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.54 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{4.2}\text{Al}(\text{OH})_{12.4}\text{CO}_3$ 。

[0137] 在聚合物组合物中,基于聚合物组分的重量,除酸剂的含量例如是约 0.1wt% 至约 1.0wt%。例如,基于聚合物组分的重量,本发明的除酸剂的含量是约 0.2wt% 至约 0.8wt% 或约 0.4wt% 至约 0.6wt%。例如,基于聚合物组分的重量,本发明的除酸剂的含量是约 0.1wt% 至约 0.8wt%, 约 0.1wt% 至约 0.6wt%, 约 0.1wt% 至约 0.4wt% 或约 0.1wt% 至约 0.2wt%。例如,基于聚合物组分的重量,本发明的除酸剂的含量是约 0.2wt% 至约 1.0wt%、约 0.4wt% 至约 1.0wt%、约 0.6wt% 至约 1.0wt% 或约 0.8wt% 至约 1.0wt%。除酸剂在颜色、气味和稳定性方面有助于本发明的组合物。

[0138] 本发明组分 (C) 的位阻胺优选是硝酰基、羟胺、烷氧基胺或羟基烷氧基胺类;例如含如下局部式部分:

[0139]



[0140] 其中

[0141] G_1 和 G_2 独立地是 1 至 8 个碳原子的烷基或者在一起是五亚甲基;

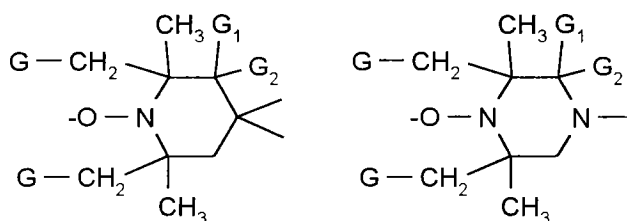
[0142] E 是烃氧基、羟基、烷氧基、环烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、 $-O-CO-OZ_3$ 、 $-O-Si(Z_4)_3$ 、 $-O-P(OZ_5)_2$ 或者 $-O-CH_2-OZ_6$, 其中 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 和 Z_6 选自氢、脂族、芳脂族和芳族部分;或者 E 是 $-O-T-(OH)_b$;

[0143] T 是 1 至 18 个碳原子的直链或支链亚烷基、5 至 18 个碳原子的亚环烷基、5 至 18 个碳原子的亚环烯基、被苯基或被一或两个 1 至 4 个碳原子的烷基取代的苯基取代的 1 至 4 个碳原子的直链或支链亚烷基;和

[0144] b 是 1、2 或 3 前提条件是 b 不能超过 T 中碳原子的数目,并且当 b 是 2 或 3 时,每个羟基连接到 T 的不同碳原子上。

[0145] 它通常包含至少一个活性的如下局部式部分

[0146]

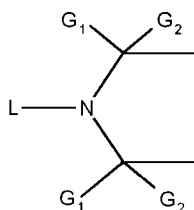


[0147] 其中 G 是氢或甲基,和

[0148] G_1 和 G_2 ,彼此间相互独立,是氢、甲基或一起是取代基 = 0。

[0149] 含如下局部式基团的化合物也是重要的:

[0150]



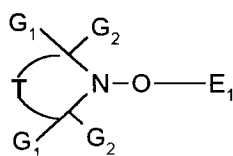
[0151] 其中 G_1 和 G_2 独立地是 1 至 4 个碳原子的烷基或一起是五亚甲基,

[0152] L 是 $=O$ 、 $-OH$ 或 $-O-E_1$; 和

[0153] E_1 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_7-C_{15} 芳烷基; 或 E_1 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或 C_7-C_{15} 芳烷基, 其各自在脂族部分被 1-3 个 OH 基团取代;

[0154] 或者是低聚或聚合位阻胺分子, 其由二烷基酯或异氰酸酯与下式化合物的反应制备:

[0155]



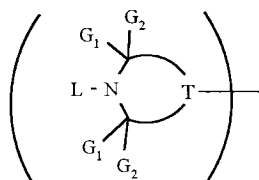
[0156] 其中 G_1 和 G_2 是如上所定义的, 并且其中 E_1 含 1 个 OH 基团, 和 T 是 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;

[0157] 或者是上式化合物的简单二酯或氨基甲酸乙酯衍生物, 其中 E_1 含 1 个 OH 基团并且 T 是 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 。

[0158] 该组分的分子量通常为 170-10000g/mol, 优选 500-5000g/mol (数均, 由 GPC 确定)。

[0159] 含一个或多个如下局部式基团的化合物被适当地使用。

[0160]



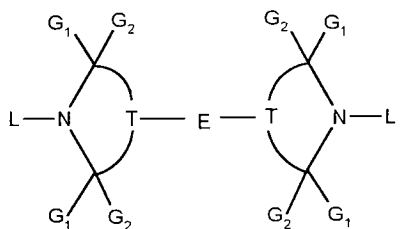
[0161] 其中

[0162] T 是形成五元或六元环的基团; 和

[0163] L、 G_1 和 G_2 是如上所定义的。

[0164] 上式两个或更多个硝酰基可以存在于同一分子中, 其通过 T 部分连接, 如以下例证, 其中 E 是连接基团:

[0165]



[0166] 优选地, G_1 和 G_2 各自是甲基。

[0167] 当 L 是 $O-E_1$ 且 E_1 是亚甲基 $-OH$ 、亚乙基 $-OH$ 、2-亚丙基 $-OH$ 或 2-甲基-2-亚丙基 $-OH$ 时,符合上式的化合物具有特别的技术重要性。

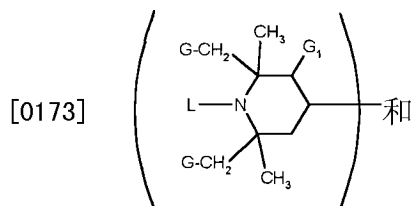
[0168] 当 E_1 不包含 OH 基团时,它优选是 C_1-C_{18} 烷基或环己基。

[0169] 当 E_1 包含 1 个 OH 基团时,它是碳中心基团或双基团,其优选形成自 2-甲基-2-丙醇、2-丙醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丁醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十八烷醇、2-丁醇、2-戊醇、2-乙基-1-己醇、环己醇、环辛醇、烯丙醇、苯乙醇或 1-苯基-1-乙醇;最优选形成自 2-甲基-2-丙醇 (=叔丁醇) 或环己醇。

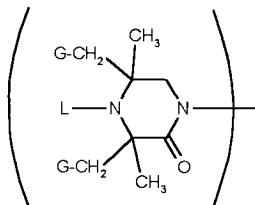
[0170] 当 E_1 包含 2 个 OH 基团时,它是碳中心基团或双基团,其优选形成自 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇 (propanedial)、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或 1,4-环己二醇;最优选形成自 1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或 1,4-环己二醇。

[0171] 当 E_1 包含 3 个 OH 基团时,它是碳中心基团或双基团,其形成自丙三醇、1,1,1-三(羟甲基)甲烷、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇或 1,2,6-己三醇;最优选形成自丙三醇、1,1,1-三(羟甲基)甲烷、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇。

[0172] 有用的位阻胺,当组分 (C) 的化合物的部分包括以下通式那些时:



[0174]

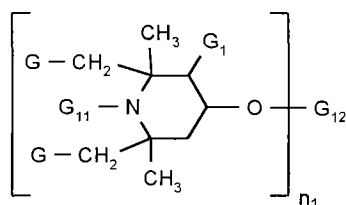


[0175] 其中 L 是如上所述的并且 G 和 G_1 各自独立地选自氢或甲基。还包括含多于一个的位阻胺的氧化胺并且每分子有多于一个的饱和氧化胺。优选的是烷氧基胺或羟基烷氧基胺的位阻胺,即,其中 L 是 $-O-E_1$ 的那些。

[0176] 更优选地,本发明组分 (C) 的位阻胺化合物符合如下 a') 至 m') 中所述的各式和化合物。

[0177] a') 下式的化合物

[0178]



[0179] 其中 n_1 是 1 至 4, G 和 G_1 , 彼此间相互独立, 是氢或甲基。

[0180] G_{11} 是 O、羟基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基、 C_7 - C_{15} 苯基烷氧基; 或 G_{11} 是 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基或 C_7 - C_{15} 苯基烷氧基, 其各自在脂族部分被 1-3 个 OH 基团取代; G_{11} 优选是 C_1 - C_{12} 烷氧基或环己基氧基或 C_2 - C_8 羟基烷氧基, 特别是辛基氧基、环己基氧基或 2-羟基-2-甲基丙氧基和如果 n_1 是 1, G_{12} 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基 (连续的或者被一个或多个氧原子中断)、COO 和 / 或 CONH 基团, 或者是氰乙基、苯甲酰基、缩水甘油基, 脂族、环脂族、芳脂族、不饱和或芳族羧酸、氨基甲酸或含磷酸的一价基团或一价甲硅烷基基团, 优选地, 具有 2-18 个碳原子的脂族羧酸基团、具有 7 至 15 个碳原子的环脂族羧酸基团、或具有 3 至 5 个碳原子的 α 、 β -不饱和羧酸基团或具有 7 至 15 个碳原子的芳族羧酸基团, 其中各个羧酸可以在脂族、环脂族或芳族部分中被 1 至 3 个 $-\text{COOZ}_{12}$ 基团取代, 其中 Z_{12} 是 H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 链烯基、 C_5 - C_7 环烷基、苯基或苯甲基,

[0181] 如果 n_1 是 2, G_{12} 是 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_4 - C_{12} 亚烯基、亚二甲苯基、脂族、环脂族、芳脂族或芳族二羧酸、二氨基甲酸或含磷酸的二价基团或二价甲硅烷基基团, 优选地, 具有 2 至 36 个碳原子的脂族二羧酸基团、具有 8-14 个碳原子的环脂族或芳族二羧酸基团或具有 8-14 个碳原子的脂族、环脂族或芳族二氨基甲酸基团, 其中各个二羧酸可以在脂族、环脂族或芳族部分被一或两个 $-\text{COOZ}_{12}$ 基团取代。

[0182] 如果 n_1 是 3, G_{12} 是脂族、环脂族或芳族三羧酸的三价基团, 所述三羧酸可以在脂族、环脂族或芳族部分被 COOZ_{12} 取代; 芳族三氨基甲酸或含磷酸的三价基团; 三价甲硅烷基基团; 优选的基团包括次氨基三乙酸或苯三羧酸的三酰基基团,

[0183] 和如果 n_1 是 4, G_{12} 是脂族、环脂族或芳族四羧酸的四价基团。

[0184] 上述羧酸基团是指局部式 $(-\text{CO})_x\text{R}$ 的基团, 其中 x 是如上 n_1 所定义的, 并且 R 的含义来自上文所给出的定义。

[0185] 具有最多为 20 个碳原子的烷基是例如, 甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四基、正十六烷基或正十八基。

[0186] C_1 - C_{18} 烷氧基 G_{11} 是例如, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十六烷氧基和十八烷氧基。 C_6 - C_{12} 烷氧基, 尤其庚氧基和辛氧基, 是优选的。

[0187] C_5 - C_{12} 环烷氧基 G_{11} 是例如, 环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基, 环癸氧基和环十二烷氧基。 C_5 - C_8 环烷氧基, 尤其环戊氧基和环己氧基是优选的。

[0188] C_7 - C_9 苯基烷氧基是例如苄氧基。

[0189] G_{11} 如在脂族部分被 1-3 个 OH 基团取代的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基或 C_7 - C_{15} 苯基烷氧基是通过优选从下述物质中夺取碳-键合的氢原子而形成的基团: 2-甲基-2-丙醇 (叔丁醇)、2-丙醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丁醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、

1-戊醇、1-己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十八烷醇、2-丁醇、2-戊醇、2-乙基-1-己醇、环己醇、环辛醇、烯丙醇、苯乙醇或1-苯基-1-乙醇;1,2-乙二醇、1,2-丙二醇(propanedial)、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇;丙三醇、1,1,1-三(羟甲基)甲烷、2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇或1,2,6-己三醇。

[0190] 更优选地, G_{11} 是由2-甲基-2-丙醇或环己醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇形成。最优的羟基取代的 G_{11} 是2-羟基-2-甲基丙氧基。

[0191] 若干 G_{12} 基团的实例如下。

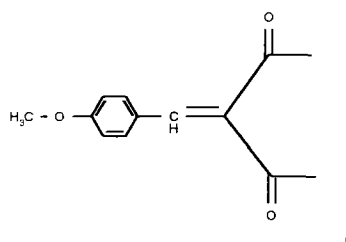
[0192] 如果 G_{12} 是羧酸的一价基团,它是例如乙酰基、己酰基、硬脂酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯甲酰基或 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基。

[0193] 如果 G_{12} 是一价甲硅烷基基,它是例如如下局部式的基团:

[0194] $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$, 其中 j 是2至5的整数, Z' 和 Z'' , 彼此间相互独立, 是 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基。

[0195] 如果 G_{12} 是二羧酸的二价基团,它是例如丙二酰、琥珀酰、戊二酰、己二酰、辛二酰、癸二酰、马来酰、衣康酰、邻苯二甲酰、二丁基丙二酰、二苄基丙二酰、丁基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙二酰或二环庚烯二羧基或如下局部式的基团

[0196]



[0197] 如果 G_{12} 是三羧酸的三价基团,它是例如偏苯三酰基、柠檬酰基或次氨基三乙酰基。

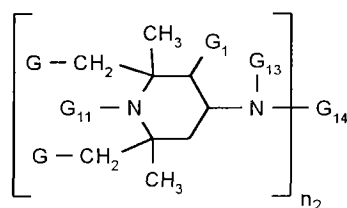
[0198] 如果 G_{12} 是四羧酸的四价基团,它是例如丁烷-1,2,3,4-四羧酸或均苯四酸的四价基团。

[0199] 如果 G_{12} 是二氨基甲酸的二价基团,它是例如六亚甲基二氨基甲酰基或2,4-甲代亚苯基二氨基甲酰基。

[0200] 优选的化合物是其中 G 和 G_1 是氢, G_{11} 是氢或甲基, n_1 是2和 G_{12} 是具有4-12个碳原子的脂族二羧酸的二酰基者。

[0201] b') 下式的化合物

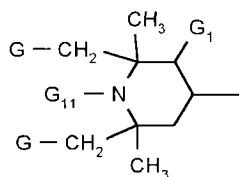
[0202]



[0203] 其中 n_2 是数字1、2或3,和 G 、 G_1 和 G_{11} 是如 a') 所定义的,

[0204] G_{13} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_5 羟烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_1 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基、苯甲酰基或如下局部式的基团

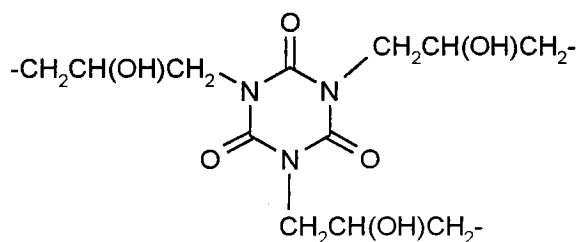
[0205]



[0206] 和,如果 n_2 是 1, G_{14} 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_8 链烯基、 C_5 - C_7 环烷基、被羟基、氰基、烷氧羰基或脲取代的 C_1 - C_4 烷基或局部式 $-\text{CONH}-Z$ 的基团,或者 G_{14} 是缩水甘油基、局部式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-Z$ 的基团或局部式 $-\text{CONH}-Z$ 的基团,其中 Z 是氢、甲基或苯基或 $\text{CH}_2-\text{OZ}_{14}$,而 Z_{14} 是氢或 C_1 - C_{18} 烷基;或

[0207] 如果 n_2 是 2, G_{14} 是 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_6 - C_{12} 亚芳基、亚二甲苯基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$ 基或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-D-\text{O}-$ 基,其中 D 是 C_2 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{15} 亚芳基、 C_6 - C_{12} 亚环烷基,或者,假如 G_{13} 不是烷酰基、烯酰基或苯甲酰基, G_{14} 另外可以是 1-氧代- C_2 - C_{12} 亚烷基、脂族、环脂族或芳族二羧酸或二氨基甲酸的二价基团或者 $-\text{CO}-$ 基;或者如果 n_2 是 3, G_{14} 是基团

[0208]



[0209] 或者,如果 n_2 是 1, G_{13} 和 G_{14} 一起可以是脂族、环脂族或者芳族 1,2- 或 1,3- 二羧酸的二价基团。

[0210] 对于基团 G_{13} 、 G_{14} 和 D 的一些实例如下。烷基取代基如上 a') 所定义的。

[0211] C_5 - C_7 环烷基取代基尤其是环己基。

[0212] C_7 - C_8 芳烷基 G_{13} 尤其是苯乙基或特别是苯甲基。

[0213] C_2 - C_5 羟烷基 G_{13} 尤其是 2- 羟乙基或 2- 羟丙基。

[0214] C_1 - C_{18} 烷酰基 G_{13} 是例如,甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、辛酰基、十二烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基,但优选乙酰基,并且 C_3 - C_5 烯酰基 G_{13} 尤其是丙烯酰基。

[0215] C_2 - C_8 链烯基 G_{14} 是例如,烯丙基、甲代烯丙基、2- 丁烯基、2- 戊烯基、2- 己烯基或 2- 辛烯基。

[0216] G_{14} 如羟基-、氰基-、烷氧羰基-或脲-取代的 C_1 - C_4 烷基可以是例如,2- 羟乙基、2- 羟丙基、2- 氰乙基、甲氧基羰基甲基、2- 乙氧基羰基乙基、2- 氨基羰基丙基或 2-(二甲基氨基羰基) 乙基。

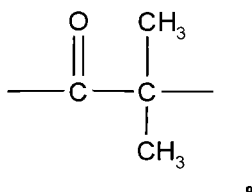
[0217] C_2 - C_{12} 亚烷基基团是例如,亚乙基、亚丙基、2,2- 二甲基亚丙基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基或十二亚甲基。

[0218] C_6 - C_{15} 亚芳基取代基是例如,o-、m- 或 p- 亚苯基、1,4- 亚萘基或 4,4- 二亚苯基。

[0219] C_6 - C_{12} 亚环烷基尤其是亚环己基。

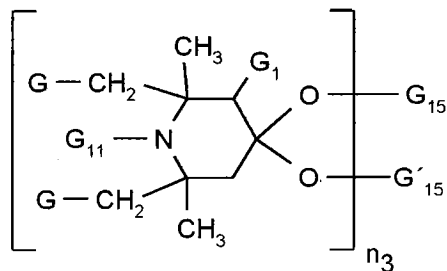
[0220] 如 1- 氧代- C_2 - C_{12} 亚烷基的 G_{14} 优选是

[0221]



[0222] c') 下式的化合物

[0223]



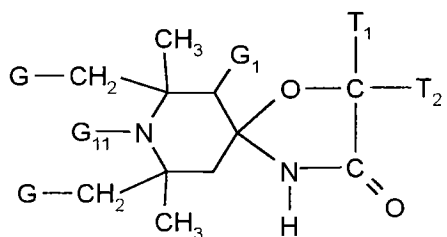
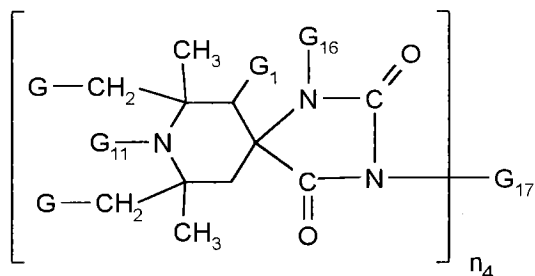
[0224] 其中 n_3 是数字 1 或 2, G 、 G_1 和 G_{11} 是如 a') 所定义的, 如果 n_3 是 1, G_{15} 和 G'_{15} 独立地是 C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_7 - C_{12} 芳烷基, 或者 G_{15} 还是氢, 或者 G_{15} 和 G'_{15} 一起是 C_2 - C_8 亚烷基、 C_5 - C_{15} 亚烯基、 C_2 - C_8 羟基亚烷基或者 C_4 - C_{22} 酰氧基亚烷基, 并且如果 n_3 是 2, G_{15} 和 G'_{15} 一起是 $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ 基。

[0225] C_2 - C_8 亚烷基或者 C_2 - C_8 羟基亚烷基 G_{15} 和 G'_{15} 是例如, 亚乙基、1-甲基亚乙基、亚丙基、2-乙基亚丙基或者 2-乙基-2-羟甲基亚丙基。

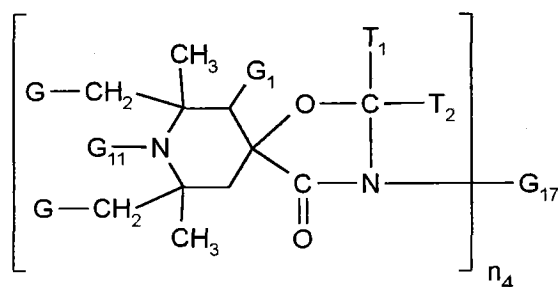
[0226] C_4 - C_{22} 酰氧基亚烷基 G_{15} 和 G'_{15} 是例如, 2-乙基-2-乙酰氧基甲基亚丙基。

[0227] d') 下式的化合物:

[0228]



[0229]



[0230] 其中 n_4 是数字 1 或 2, 和 G 、 G_1 和 G_{11} 是如 a') 所定义的,

[0231] G_{16} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、烯丙基、苄基、缩水甘油基或者 C_2 - C_6 烷氧基烷基, 并且如果 n_4 是 1, G_{17} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_5 链烯基、 C_7 - C_9 芳烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_2 - C_4 羟烷基、 C_2 - C_6 烷氧基烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、缩水甘油基或者如下局部式的基团 $-(CH_2)_p-COO-Q$ 或 $-(CH_2)_p-O-CO-Q$, 其中 p 是 1 或 2, 和 Q 是 C_1 - C_4 烷基或者苯基, 而如果 n_4 是 2, G_{17} 是 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_4 - C_{12} 亚烯基、 C_6 - C_{12} 亚芳基、如下局部式的基团 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D'-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, 其中 D' 是 C_2 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{15} 亚芳基或者 C_6 - C_{12} 亚环烷基, 或者如下局部式的基团 $-CH_2CH(OD'')CH_2-(OCH_2-CH(OD''))CH_2)_2-$, 其中 D'' 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基、烯丙基、苄基、 C_2 - C_{12} 烷酰基或者苯甲酰基,

[0232] T_1 和 T_2 , 彼此间相互独立, 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基或者未被取代的或者卤素 - 或 C_1 - C_4 烷基 - 取代的 C_6 - C_{10} 芳基或者 C_7 - C_9 芳烷基, 或者

[0233] T_1 和 T_2 与键合它们的碳原子一起形成 C_5 - C_{14} 环烷烃环。

[0234] C_1 - C_{12} 烷基取代基是例如, 甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2- 乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基或者正十二烷基。

[0235] C_1 - C_{18} 烷基取代基可以是例如, 上述的基团和另外, 例如, 正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或者正十八烷基。

[0236] C_2 - C_6 烷氧基烷基取代基是例如, 甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 丙氧基甲基, 叔丁氧基甲基, 乙氧基乙基, 乙氧基丙基, 正丁氧基乙基, 叔丁氧基乙基, 异丙氧基乙基或者丙氧基丙基。

[0237] C_3 - C_5 链烯基 G_{17} 是例如, 1- 丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2- 丁烯基或者 2- 戊烯基。

[0238] C_7 - C_9 芳烷基 G_{17} 、 T_1 和 T_2 尤其是苯乙基或者特别是苄基。如果 T_1 和 T_2 与碳原子一起形成环烷烃环, 这可以是例如, 环戊烷、环己烷、环辛烷或者环十二烷环。

[0239] C_2 - C_4 羟烷基 G_{17} 是例如, 2- 羟乙基、2- 羟丙基、2- 羟丁基或者 4- 羟丁基。

[0240] C_6 - C_{10} 芳基 G_{17} 、 T_1 和 T_2 尤其是苯基或者 α - 或者 β - 萘基, 其是未被取代的或者被卤素或 C_1 - C_4 烷基取代。

[0241] C_2 - C_{12} 亚烷基 G_{17} 是例如, 亚乙基、亚丙基、2, 2- 二甲基亚丙基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基或十二亚甲基。

[0242] C_4 - C_{12} 亚烯基 G_{17} 尤其是 2- 亚丁烯基、2- 亚戊烯基或者 3- 亚己烯基。

[0243] C_6 - C_{12} 亚芳基 G_{17} 是例如, o-、m- 或 p- 亚苯基、1, 4- 亚萘基或 4, 4' - 二亚苯基。

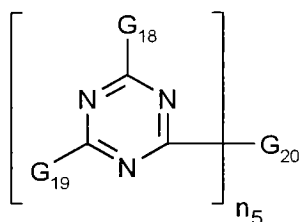
[0244] C_2 - C_{12} 烷酰基 D'' 是例如, 丙酰基、丁酰基、辛酰基、十二烷酰基, 但是优选乙酰基。

[0245] C_2 - C_{10} 亚烷基、 C_6 - C_{15} 亚芳基或者 C_6 - C_{12} 亚环烷基 D' 具有例如 b') 中对于 D 所给

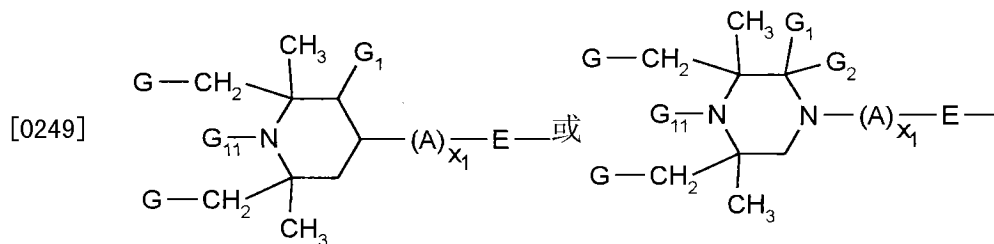
出的定义之一。

[0246] e') 下式的化合物

[0247]



[0248] 其中 n_5 是数字 1 或 2, 和 G_{18} 是如下局部式的基团



[0250] 其中 G 和 G_{11} 如 a') 所定义的, 并且 G_1 和 G_2 是氢、甲基, 或者, 一起是取代基 = 0,

[0251] E 是 $-O-$ 或 $-ND'''-$,

[0252] A 是 C_2-C_6 亚烷基或者 $-(CH_2)_3-O-$ 和

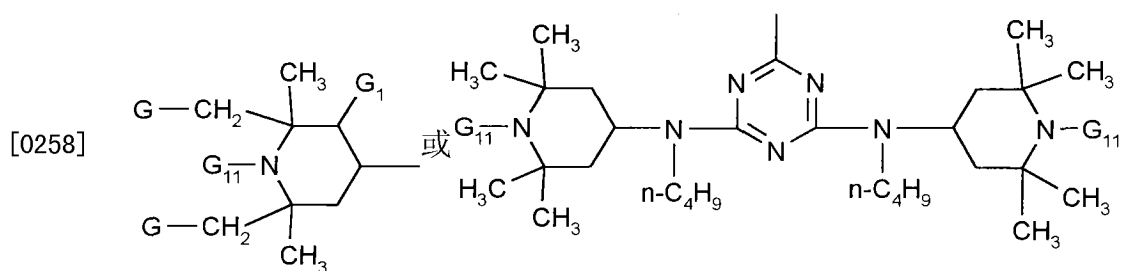
[0253] x_1 是数字 0 或 1,

[0254] D''' 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 亚烷基 $-N(D^V)_2$ 、 C_2-C_5 羟烷基或者 C_5-C_7 环烷基, 其中 D^V , 独立地是氢或者丁基,

[0255] G_{19} 与 G_{18} 相同, 或者是基团 $-N(G_{21})(G_{22})$ 、 $-OG_{23}$ 、 $-N(H)(CH_2OG_{23})$ 或 $-N(CH_2OG_{23})_2$ 之一,

[0256] 如果 $n_5 = 1$, G_{20} 与 G_{18} 或者 G_{19} 相同, 和如果 $n_5 = 2$, G_{20} 是 $-E-D^{IV}-E-$ 基团, 其中 D^{IV} 是 C_2-C_8 亚烷基或者 C_2-C_8 亚烷基, 其被 1 或 2 个 $-NG_{21}-$ 基团中断,

[0257] G_{21} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、环己基、苄基或者 C_1-C_4 -羟烷基或者基团例如



[0259] G_{22} 是 C_1-C_{12} 烷基、环己基、苄基或者 C_1-C_4 羟烷基, 和

[0260] G_{23} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或者苯基, 或者 G_{21} 和 G_{22} 一起是 C_4-C_5 亚烷基或者 C_4-C_5 氧杂亚烷基, 例如 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, 或者如下局部式的基团 $-CH_2CH_2-N(G_{11})-CH_2CH_2-$ 。

[0261] 在根据 e') 的化合物中的取代基的一些实例如下。

[0262] C_1-C_{12} 烷基取代基是例如, 甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基或者正十二烷基。

[0263] 羟烷基取代基是例如, 2-羟乙基、2-羟丙基、3-羟丙基、2-羟丁基或者 4-羟丁基。

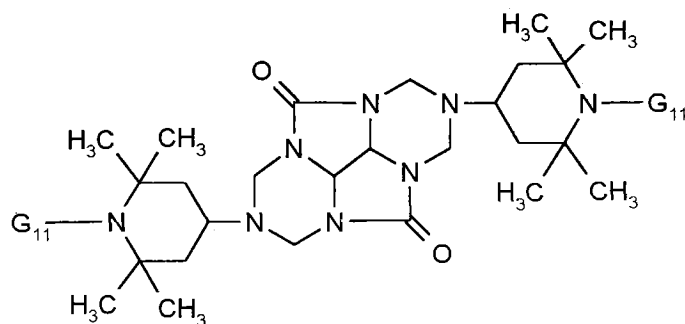
[0264] C_5-C_7 环烷基取代基是例如, 环戊基、环己基或者环庚基。环己基是优选的。

[0265] C_2-C_6 亚烷基 A 是例如, 亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基、四亚甲基或者六亚甲基。

[0266] 如果 G_{21} 和 G_{22} 一起是 C_4-C_5 亚烷基或者氧杂亚烷基, 它们是例如, 四亚甲𐍇、五亚甲基或者 3-氧杂五亚甲基。

[0267] f') 下式的化合物

[0268]



[0269] 其中 G_{11} 是如 a') 所定义的。

[0270] g') 低聚或者聚合化合物, 其重复结构单位包含 2,2,6,6-四烷基哌啶基, 尤其是包含上述基团的聚酯、聚醚、聚酰胺、聚胺、聚氨酯、聚脲、聚氨基三嗪、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰胺和其共聚物。

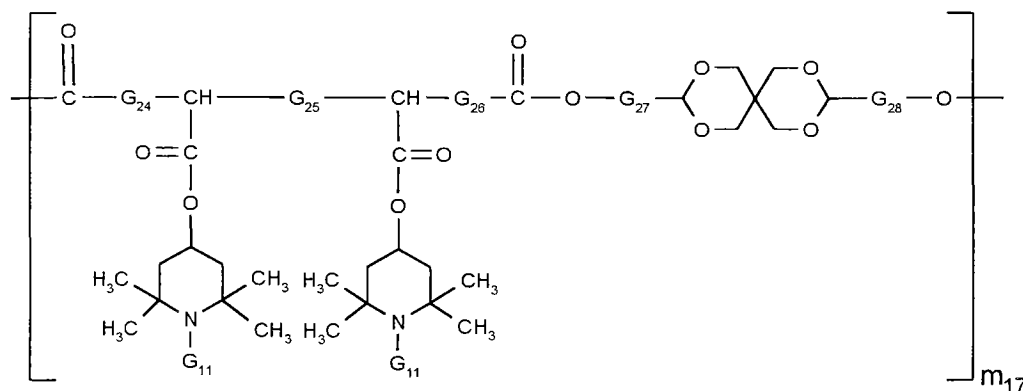
[0271] 出自此类的 2,2,6,6-聚烷基哌啶化合物的实例是下式的化合物。 m_1 至 m_{14} 是 2 至约 200 的数字, 优选 2 至 100, 例如 2 至 50, 2 至 40, 3 至 40 或者 4 至 10。

[0272] 使在以下所述的低聚物或者聚合物中自由价饱和的端基的意义取决于用于制备所述化合物的方法。在合成化合物后, 端基还可以另外被改性。

[0273] 聚合物的实例是:

[0274] 1) 下式的化合物

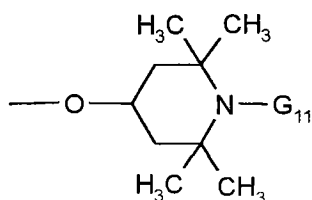
[0275]



[0276] 其中 G_{24} 、 G_{25} 、 G_{26} 、 G_{27} 和 G_{28} , 彼此间相互独立、是直接的键或 C_1-C_{10} 亚烷基, G_{11} 是如 a') 所定义的, 并且 m_{17} 是数字 1 至 50。

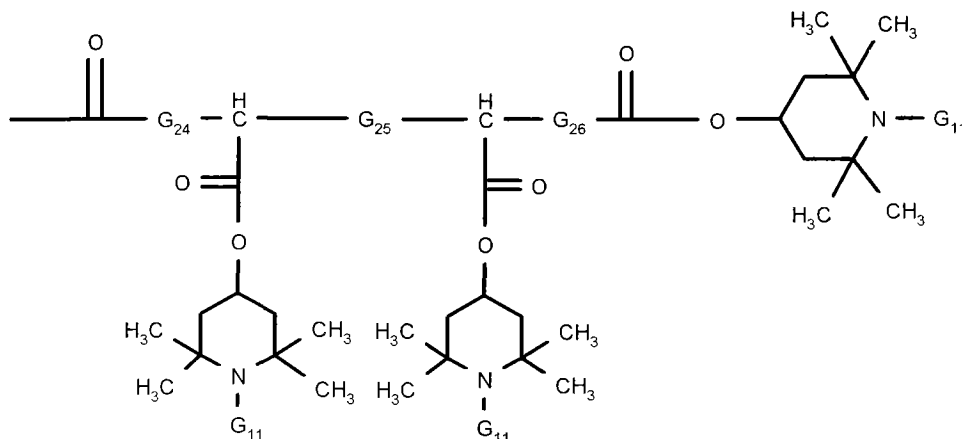
[0277] 在此化合物中, 键合至 $>C=O$ 基团的端基可以是例如,

[0278]



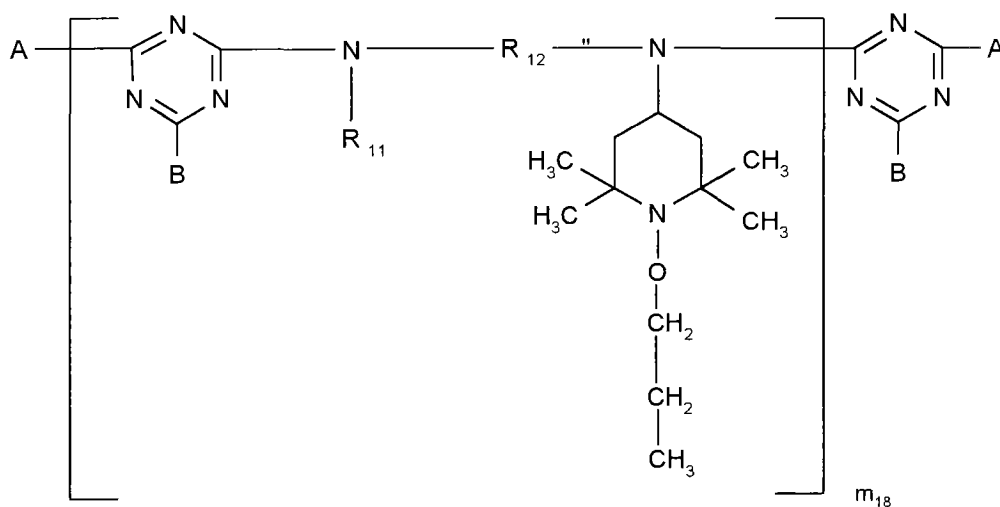
[0279] 键合至氧的端基可以是,例如

[0280]



[0281] 2) 下式的化合物

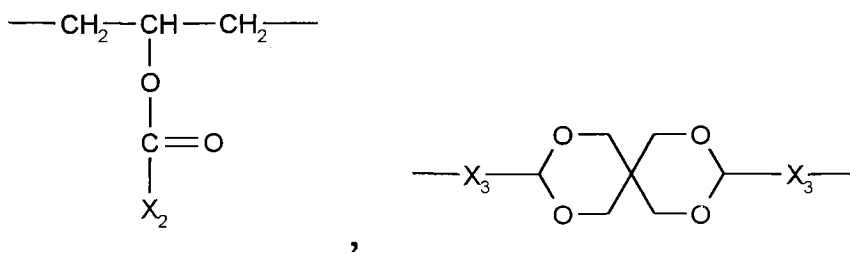
[0282]



[0283] 其中下标 m_{18} 是数字 1 至 15 ;

[0284] R_{12} 是 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_4-C_{12} 亚烯基、 C_5-C_7 亚环烷基、 C_5-C_7 亚环烷基 - 二 (C_1-C_4 亚烷基)、 C_1-C_4 亚烷基二 (C_5-C_7 亚环烷基)、亚苯基二 (C_1-C_4 亚烷基) 或者被 1,4- 哌嗪二基、-O- 或者 $>N-X_1$ 所中断 C_4-C_{12} 亚烷基, X_1 是 C_1-C_{12} 酰基或者 (C_1-C_{12} 烷氧基) 羰基或者具有如下 R_{14} 的定义之一 (除氢外); 或者 R_{12} 是如下局部式的基团:

[0285]

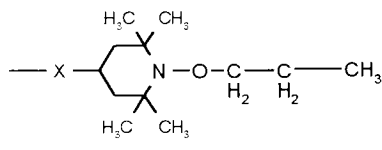


[0286] 其中 X_2 是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基（是未被取代的或者被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代）、苯基（是未被取代的或者被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或者 C_1 - C_4 烷氧基取代）、 C_7 -Ca 苯基烷基（是未被取代的或者在苯基上被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代）；

[0287] 基团 X_3 彼此间相互独立地是 C_2 - C_{12} 亚烷基；

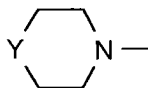
[0288] 基团 A 彼此间相互独立的是 $-\text{OR}_{13}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{14})$ (R_{15}) 或者如下局部式的基团

[0289]



[0290] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} ，其相同或者不同，是氢、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基（是未被取代的或者被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代）； C_3 - C_{18} 链烯基、苯基（是未被取代的或者被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代）； C_7 - C_9 苯基烷基（其是未被取代的或者在苯基上被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代）；四氢化糠基或者 C_2 - C_4 烷基，其在 2、3 或 4 位置上被 $-\text{OH}$ 、 C_1 - C_8 烷氧基、二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基或者如下局部式的基团取代；

[0291]



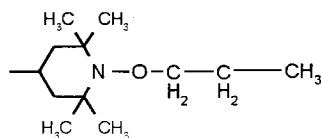
[0292] 其中 Y 是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或者 $> \text{N}-\text{CH}_3$ ；

[0293] 或者 $-\text{N}(\text{R}_{14})$ (R_{15}) 还是如下局部式的基团；

[0294] X 是 $-\text{O}-$ 或者 $> \text{N}-\text{R}_{16}$ ；

[0295] R_{16} 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 链烯基、 C_5 - C_{12} 环烷基（是未被取代的或者被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代）； C_7 - C_9 苯基烷基（是未被取代的或者在苯基上被 1、2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代）；四氢化糠基、如下局部式的基团 ($2g^V$)，

[0296]



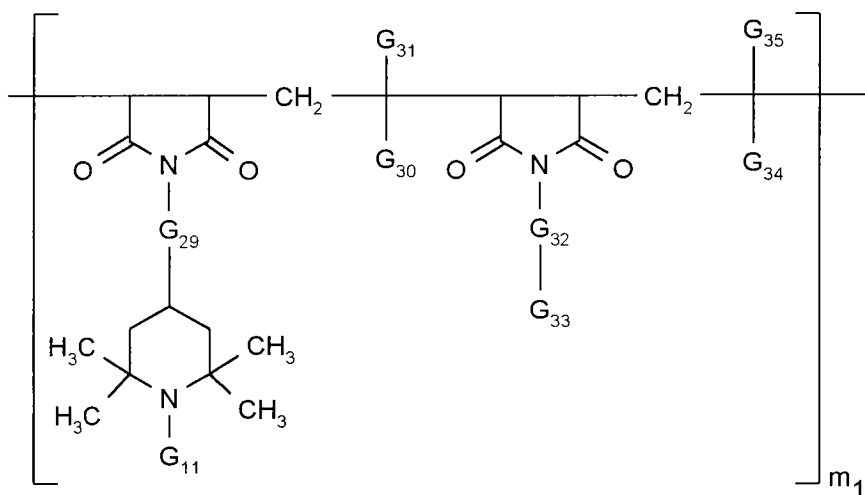
[0297] 或者 C_2 - C_4 烷基，其在 2、3 或者 4 位置上被 $-\text{OH}$ 、 C_1 - C_8 烷氧基、二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基取代或者是如上局部式的基团；

[0298] R_{11} 具有对于 R_{16} 所给出的定义之一；和

[0299] 基团 B 具有彼此间相互独立的对于上述化合物所给出的定义之一，如描述于美国专利 No. 6, 117, 995 中的那些。

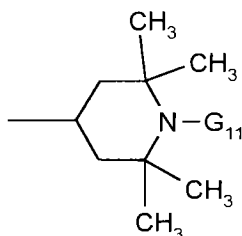
[0300] 3) 下式的化合物

[0301]



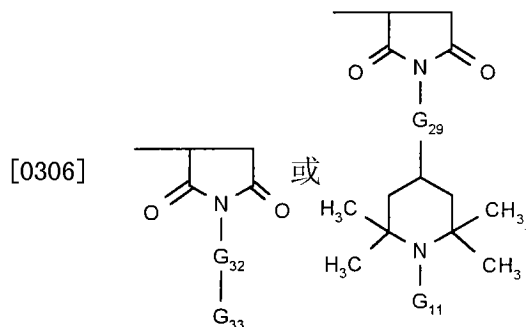
[0302] 其中 G_{11} 是如 a') 所定义的, G_{29} 和 G_{32} , 彼此间相互独立, 是直接的键或者 $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)-$ 基, 其中, X_1 和 X_3 , 彼此间相互独立, 是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基或者下局部式的基团

[0303]



[0304] 和 X_2 是直接的键或者 C_1-C_4 亚烷基, G_{30} 、 G_{31} 、 G_{34} 和 G_{35} , 彼此间相互独立, 是氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或者苯基, G_{33} 是氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、苯基或者如上局部式的基团, m_{19} 是数字 1 至 50。

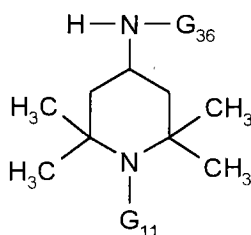
[0305] 在 3) 的化合物中, 键合至 2,5- 二氧化吡咯烷环的端基可以是例如氢, 和键合至 $-C(G_{34})(G_{35})-$ 基的端基可以是例如



[0306]

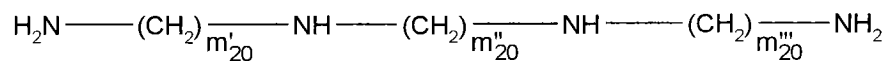
[0307] 4) 可通过下述中间产物与下式的化合物的反应而获得的产物,

[0308]



[0309] 该中间产物是通过下式的多胺与氰尿酸氯的反应获得的,

[0310]

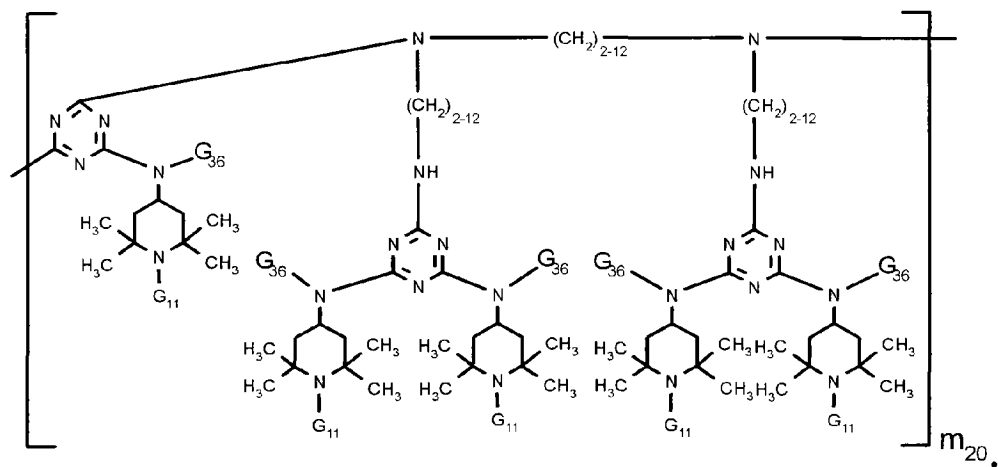
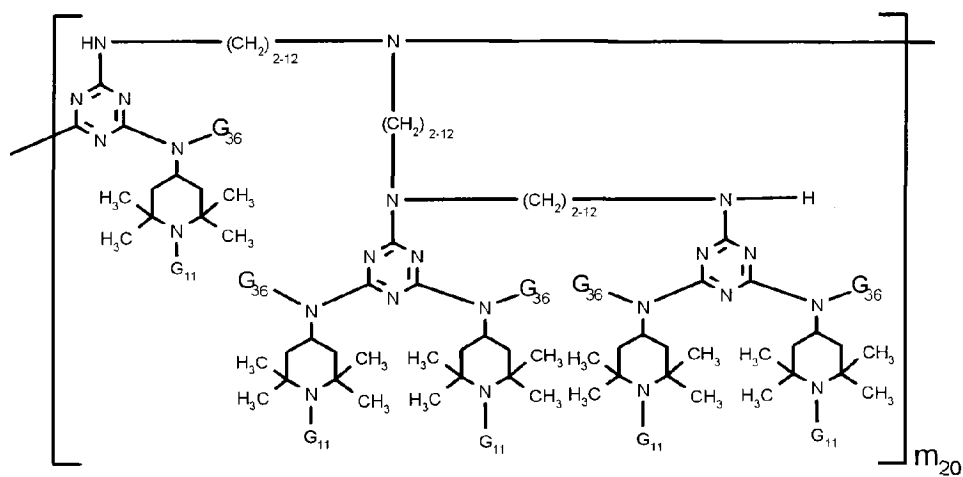
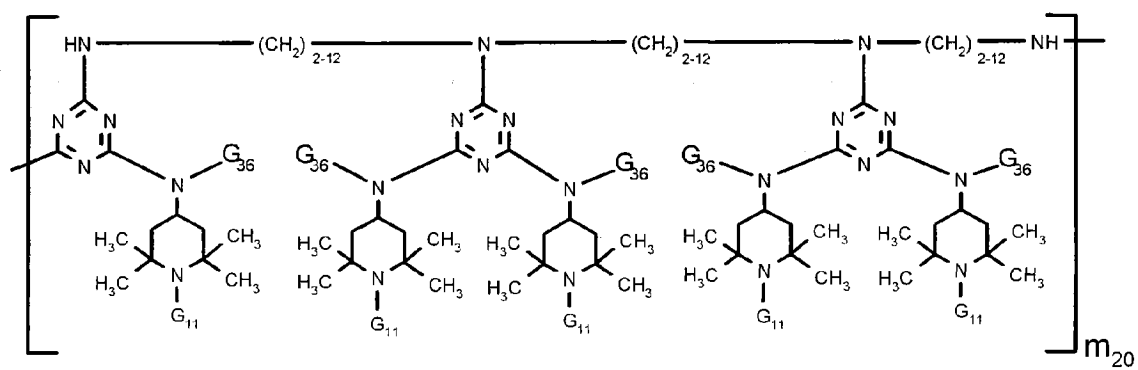


。 ,

[0311] 其中 m'_{20} 、 m''_{20} 和 m'''_{20} , 彼此间相互独立, 是数字 2 至 12,[0312] G_{36} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、苯基或者 C_7 - C_9 苯基烷基, 和[0313] G_{11} 是如 a') 所定义的。

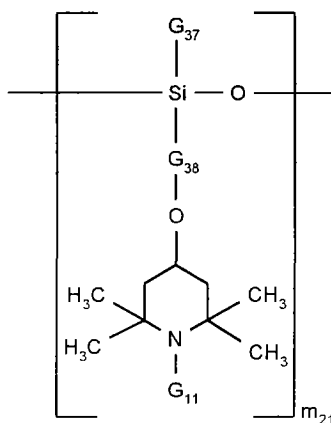
[0314] 通常, 上述反应产物可以例如由以下三式的化合物所表示。其还可以这三种化合物的混合物的形式存在。

[0315]



[0316] 5) 下式的化合物

[0317]



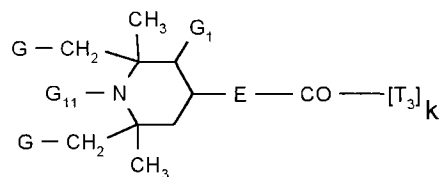
[0318] 其中 G_{11} 是如 (a') 所定义的, G_{37} 是 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_4 烷基 - 取代的 C_5 - C_{12} 环烷基、苯基或者 C_1 - C_{10} 烷基取代的苯基、 G_{38} 是 C_3 - C_{10} 亚烷基和 m_{21} 是数字 1 至 50。

[0319] 在上式化合物中, 键合至硅原子的端基可以是例如 $(G_{37})_3Si-O-$, 和键合至氧的端基可以是例如 $-Si(G_{37})_3$ 。

[0320] 如果 m_{21} 是数字 3 至 10 的话, 即结构式中所示的自由价然后形成直接的键, 上式化合物还可以是环状化合物的形式。

[0321] 6) 下式的化合物

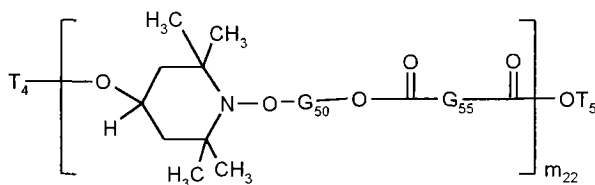
[0322]



[0323] 其中 E 是, 如 (e') 所定义的, $-O-$ 或 $-ND'''-$; T_3 是亚乙基或者 1,2-亚丙基, 是衍生自与丙烯酸烷基酯或者甲基丙烯酸烷基酯的 α -烯烃共聚物的重复结构单位; 优选乙烯和丙烯酸乙酯的共聚物, 和其中 k 是 2 至 100。

[0324] 7) 下式的化合物

[0325]



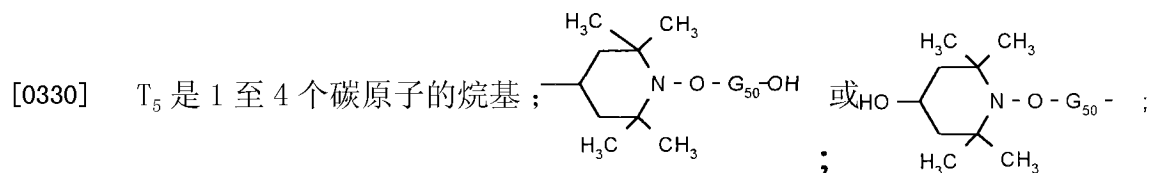
[0326] 其中, m 是 1 至 100;

[0327] G_{50} 是 1 至 18 个碳原子的直链或支链亚烷基、5 至 8 个碳原子的亚环烷基、5 至 8 个碳原子的亚环烯基、3 至 18 个碳原子的亚烯基、1 至 4 个碳原子的直链或支链亚烷基 (被苯基或者被一或两个 1 至 4 个碳原子的烷基取代的苯基取代), 前提条件是在式中, 连续位阻胺部分可以以头对头或者头尾相接的方式取向;

[0328] T_4 是氢或者 $\text{O}=\text{C}-\text{G}_{55}-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{T}_5$;

[0329] G_{55} 是 1 至 18 个碳原子的直链或支链亚烷基、5 至 8 个碳原子的亚环烷基或者亚环烯基、亚苯基或者 2-18 个碳原子的 $-NH-$ 亚烷基 $-NH-$, 包括 5-氨基-1-氨基-1,3,3-三

甲基环己烷和 $-\text{NH}-$ 亚二甲苯基 $-\text{NH}-$;



[0331] 在上述低聚物和聚合物中, 烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基和二十二烷基 ;

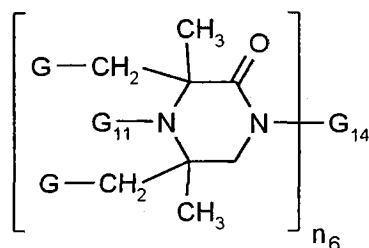
[0332] 环烷基的实例是环戊基、环己基、环庚基和环辛基 ;

[0333] C_7-C_9 苯基烷基的实例是苄基 ; 和

[0334] 亚烷基的实例是亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、2,2-二甲基三亚甲基、六亚甲基、三甲基六亚甲基、八亚甲基和十亚甲基。

[0335] h') 下式的化合物

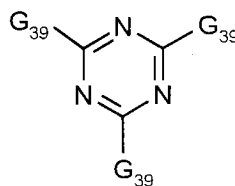
[0336]



[0337] 其中 n_6 是数字 1 或 2, G 和 G_{11} 是如 a') 所定义的, 和 G_{14} 是如 b') 所定义的, 但 G_{14} 不能是 $-\text{CONH}-Z$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-D-\text{O}-$ 。

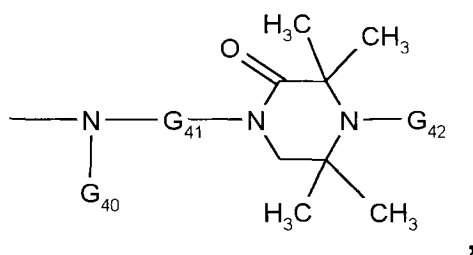
[0338] (i') 下式的化合物

[0339]



[0340] 其中基团 G_{39} , 彼此间相互独立, 是下式基团 :

[0341]



[0342] 其中 G_{40} 是 C_1-C_{12} 烷基或者 C_5-C_{12} 环烷基, G_{41} 是 C_2-C_{12} 亚烷基和 G_{42} 是如以上 G_{11} 所定义的。

[0343] 烷基例如是 C_1-C_4 烷基, 尤其是甲基、乙基、丙基或者丁基。

[0344] 环烷基优选是环己基。

[0345] 亚烷基是例如亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、2,2-二甲基三亚甲基或者六亚甲基。

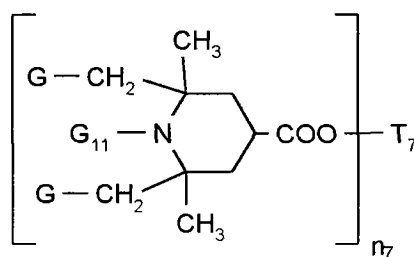
[0346] 链烯基优选是烯丙基。

[0347] 苯基烷基优选是苄基。

[0348] 酰基优选是乙酰基。

[0349] j') 下式的化合物

[0350]



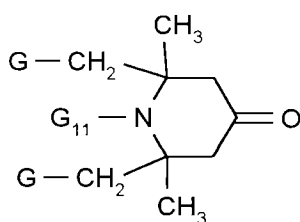
[0351] 其中 G 、 G_{11} 是如上所定义的和

[0352] 当 n_7 是 1 时, T_7 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_5 链烯基、 C_7-C_9 芳烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_2-C_4 羟烷基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_6-C_{10} 芳基、缩水甘油基、基团式 $-(CH_2)_t-COO-Q$ 或者式 $-(CH_2)_t-O-CO-Q$, 其中 t 是 1 或 2, 和 Q 是 C_1-C_4 烷基或者苯基; 或者

[0353] 当 n_7 是 2 时, T_7 是 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、基团 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 其中 X 是 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{15} 亚芳基或者 C_6-C_{12} 亚环烷基, 或者基团 $-CH_2CH(OZ')-CH_2-(OCH_2-CH(OZ'))_2-$ 其中 Z' 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、烯丙基、苄基、 C_2-C_{12} 烷酰基或者苯甲酰基。

[0354] k') 下式的化合物

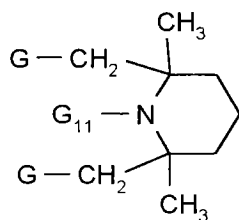
[0355]



[0356] 其中 G 、 G_{11} 是如上所定义的。

[0357] (1') 下式的化合物

[0358]

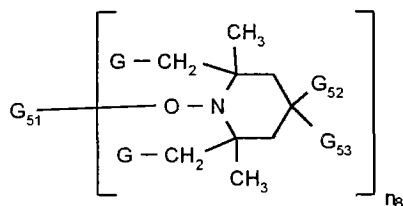


,

[0359] 其中 G、G₁₁ 是如上所定义的。

[0360] m') 下式 (1m) 的化合物

[0361]



,

[0362] 其中 G 是如上所定义的, n₈ 是 1、2 或 3;

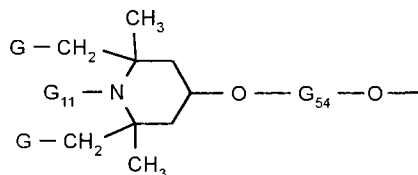
[0363] 如果 n₈ 是 1, G₅₁ 是 -G₅₀-O-CO-G₅₆; G₅₂ 是 -O-CO-G₅₆; 和 G₅₃ 是氢; 其中 G₅₆ 是 1 至 18 个碳原子的烷基或者 -NH- 烷基或者 5 至 8 个碳原子的 -NH- 环烷基;

[0364] 如果 n₈ 是 2, G₅₁ 是 1 至 18 个碳原子的亚烷基、3 至 18 个碳原子的羟基亚烷基、5 至 8 个碳原子的亚环烷基、5 至 8 个碳原子的亚环烯基或者羟基亚环烷基、3 至 18 个碳原子的亚烯基、或者 1 至 4 个碳原子的直链或支链亚烷基或者 2 至 4 个碳原子的羟基亚烷基 (被苯基或者被一或两个 1 至 4 个碳原子的烷基取代的苯基取代); 或者 G₅₁ 是脂族、环脂族、芳脂族或者芳族二羧酸的二价酰基或者二氨基甲酸的二价酰基, 优选具有 2-18 个碳原子的脂族二羧酸的酰基、具有 8-14 个碳原子的环脂族或者芳族二羧酸的酰基,

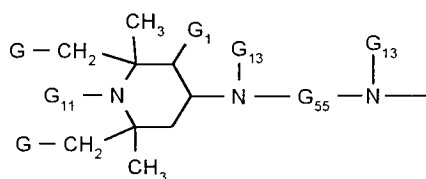
[0365] 如果 n₈ 是 3, G₅₁ 是 1 至 18 个碳原子的烷烃三基、3 至 18 个碳原子的羟基烷烃三基、5 至 8 个碳原子的环烷烃三基、5 至 8 个碳原子的环烯烃三基、3 至 18 个碳原子的烯烃三基、直链或支链 1 至 4 个碳原子的烷烃三基 (被苯基或者被一或两个 1 至 4 个碳原子的烷基取代的苯基取代);

[0366] 如果 n₈ 是 2 或 3, 则 G₅₂ 是氢; -O-G₁₂; -N(G₁₃)G₁₄; -O-G₁₅; -COO-T₇; 或者下式之一:

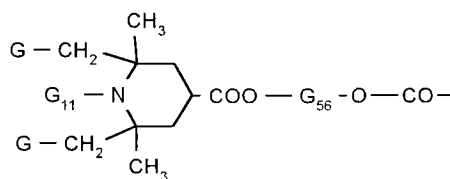
[0367]



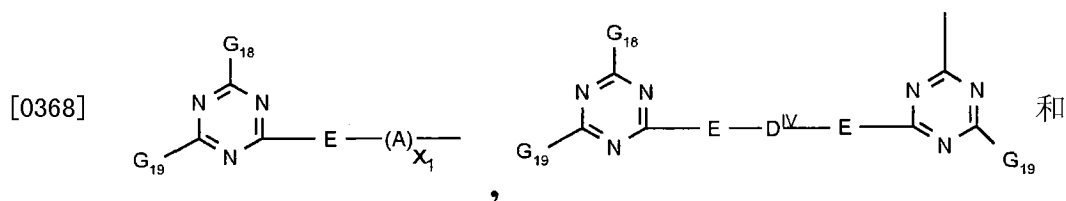
,



,

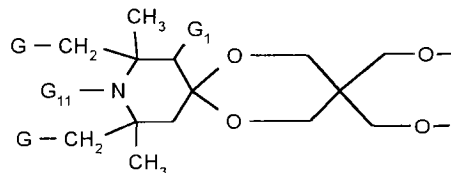


,



[0369] G_{53} 是氢, 或者, 如果 G_{52} 是 $-O-G'_{15}$, 则是 $O-G'_{15}$; 或者 G_{52} 和 G_{53} 一起是 $=O$; 或者下式基:

[0370]



[0371] 其中 G_{11} 和 G_{12} 是如上 a') 所定义的, 如果 n_1 是 1; G_{13} 和 G_{14} 是如上 b') 所定义的, 如果 n_2 是 1; G_{15} 和 G'_{15} 是如上 c') 所定义的, 如果 n_3 是 1; G_{18} , G_{19} , A , E , D^{IV} , x_1 是如上 e') 所定义的; T_7 是如上 (j') 所定义的, 如果 n_7 是 1;

[0372] G_{54} 是如上 a') 对于 G_{12} 所定义的, 如果 n_1 是 2; G_{55} 是如上 b') 对于 G_{14} 所定义的, 如果 n_2 是 2; G_{56} 是如上 j') 对于 T_7 所定义的, 如果 n_7 是 2。

[0373] 酰基是优选包含 2-18 个碳原子的羧酸的残基; 对于一价酰基的实例 包括脂族或者不饱和脂族的羧酸或者氨基甲酸的酰基, 环脂族羧酸或氨基甲酸的酰基, 或者芳族酸的酰基如乙酰基、丙酰基、丁酰基、(甲基) 丙烯酰基等直至硬脂酰、苯甲酰基、肉桂酰基; 脂族或者不饱和脂族的二羧酸或二氨基甲酸, 或者环脂族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基, 芳族二羧酸如草酸、马来酸、琥珀酸、邻苯二甲酸等的二价酰基; 脂族、不饱和脂族或环脂族三羧酸或三氨基甲酸的三价酰基、或芳族三羧酸或三氨基甲酸的三价酰基或含 12-24 个碳原子的三聚氰酸的三(烷基氨基甲酸)衍生物如 1,3,5-三[6-羧基氨基己基]-2,4,6-三氧代-s-三嗪的三价酰基; 脂族、环脂族或芳族四羧酸如 1,2,3,4-丁烷四羧酸、1,2,3,4-丁-2-烯四羧酸、1,2,3,5-戊烷四羧酸和 1,2,4,5-戊烷四羧酸的四价酰基。

[0374] 烷基通常是 1 至 18 个碳原子的烷基, 除非另有陈述。环烷基通常包含 5-12 个碳原子并且优选代表环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基。芳基优选是苯基。

[0375] 组分 (C) 的硝酰基位阻胺, 其中 L 是 0, 例如, 是 W099/05108 中所公开的那些。

[0376] 典型的组分 (C) 的硝酰基化合物, 其中 L 是 0, 包括双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯、4-羟基-1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-乙氧基-1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙氧基-1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-乙酰氨基-1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基乙酸酯、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 2-乙基己酸酯、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基苯甲酸酯、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 4-叔丁基-苯甲酸酯、双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 琥珀酸酯、双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 己二酸酯、双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 正丁基丙二酸酯、双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 邻苯二甲酸酯、双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 对

苯二甲酸酯、双(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六氢对苯二甲酸酯、N,N'-双(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酰二胺、N-(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺、N-(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基丁二酰亚胺、2,4,6-三[N-丁基-N-(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪、4,4'-亚乙基双(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮)、2-炔氧基-1,1,3,3-四甲基-2-异吡啶、1-炔氧基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷和N,N-双(1,1,3,3-四甲基丁基)硝基氧[N,N-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)nitroxide]。

[0377] 组分(C)的硝酰基稳定剂是例如双(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、4-羟基-1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-乙氧基-1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙氧基-1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-乙酰氨基-1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮。

[0378] 特定的实施方案是其中组分(C)的硝酰基稳定剂是双(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯和4-羟基-1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0379] 组分(C)的羟胺稳定剂,其中L是-OH,例如在以下文件中公开:美国专利Nos. 4,590,231;4,668,721;4,691,015;4,831,134;5,006,577和5,064,883。

[0380] 组分(C)的烷氧基胺或羟基烷氧基胺稳定剂,其中L是-O-E₁,例如公开在以下文件中:美国专利Nos5,004,770;5,096,950;5,112,890;5,124,378;5,145,893;5,204,473;5,216,156;5,300,544;5,844,026;6,117,995;或出版物WO 99/00450和GB-A-2,347,928以及公布的美国专利申请Nos. 09/257,711和09/794,710。

[0381] 组分(C)可以是单个化合物或化合物的混合物。

[0382] 典型的组分(C)的烷氧基胺或羟基烷氧基胺稳定剂,其中L是-O-E₁,包括

[0383] (a)2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺)的反应产物[CAS登记号191680-81-6];

[0384] (b)1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶;

[0385] (c)双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯;

[0386] (d)2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁氨基]-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪;

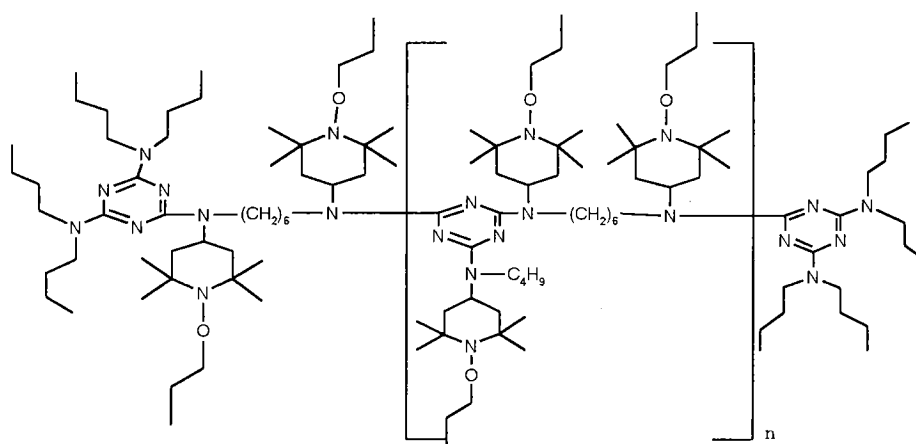
[0387] (e)双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯;

[0388] (f)2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-s-三嗪;

[0389] (g)1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶;或

[0390] (h)下式的化合物

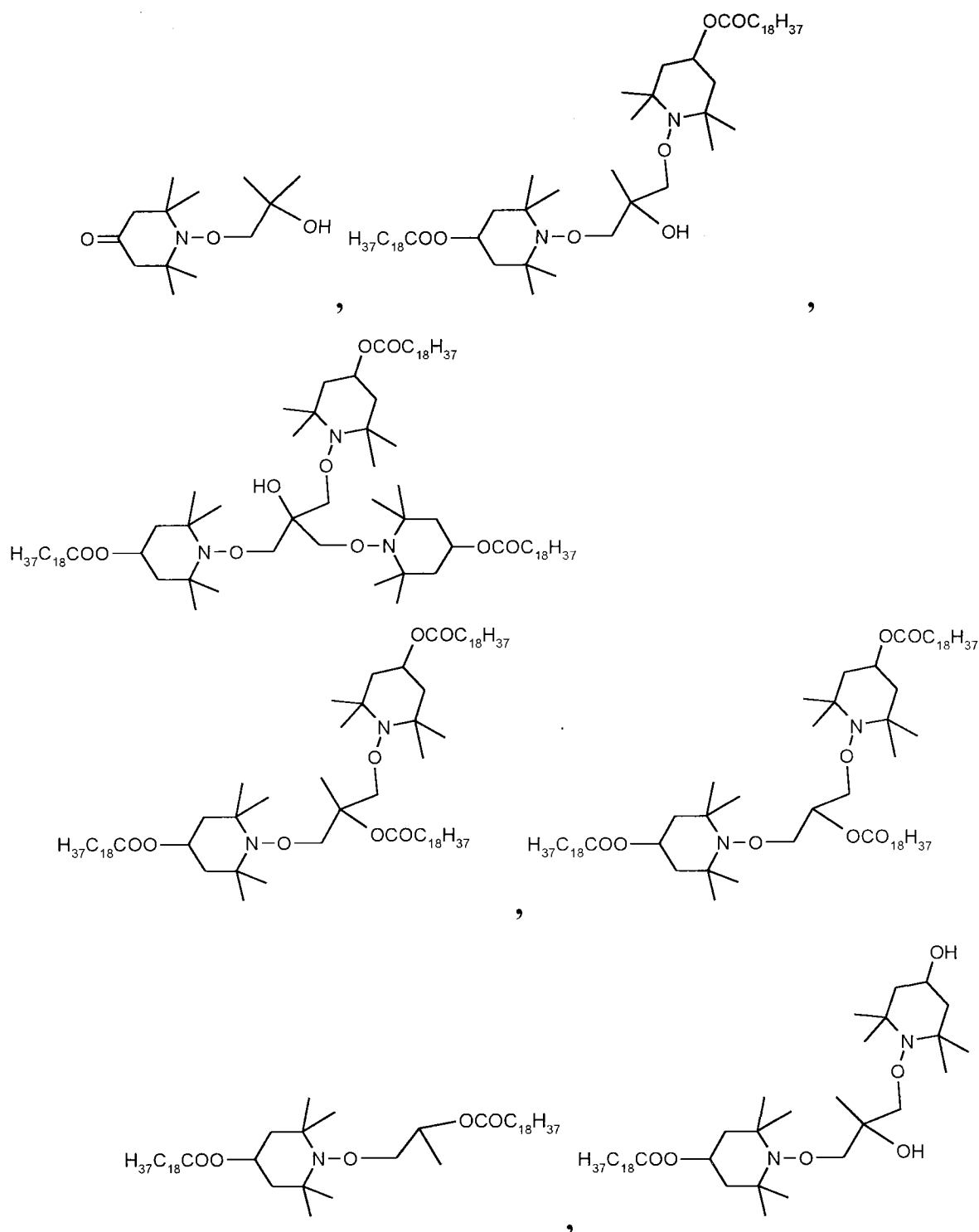
[0391]



[0392] 其中 n 是 1-15。

[0393] 化合物 (g), 例如根据 GB-A-2347928 的实施例 73 制备, 可包含副产品, 通常是较小量的, 如 0-5.0wt%, 特别是 0.01-1.0wt%, 如下式的化合物:

[0394]



[0395] 化合物 (g) 也可以是关于十八烷酰部分的化合物的混合物,例如当从工业硬脂酸甲酯 (除硬脂酸酯基外,在其它链长度中,还包含棕榈酸、花生酸和油酸酯基) 制备时。

[0396] 化合物 (h) 公开在美国专利 No. 6, 117, 995 的实施例 2 中。

[0397] 优选地,位阻烷氧基胺或羟基烷氧基胺是 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁氨基]-6-氯-s-三嗪与 N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺的反应产物 [CAS 登记号 191680-81-6];双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯;或上述化合物 (g) 和 / 或 (h)。

[0398] 含至少一种位阻胺化合物的本发明的组合物是优选的,例如一种或多种上述位阻

胺化合物 (a)-(h)。有利地,在本发明的组合物中,组分 (C) 的位阻胺的含量,基于聚合物基材 (A) 按重量计算为 0.1 至 10.0%;更优选 0.25 至 8.0%;和最优选 0.5 至 3.0%。

[0399] 增效剂优选是无卤素的并且选自

[0400] (a') 硝酰基稳定剂,

[0401] (b') 羟胺稳定剂,

[0402] (c') 硝酮稳定剂,

[0403] (d') 被取代的羟胺稳定剂,

[0404] (e') 氧化胺稳定剂,

[0405] (f') 苯并呋喃酮稳定剂,

[0406] (g') 亚磷酸酯和亚膦酸酯稳定剂,

[0407] (h') 醌的甲基化物稳定剂和

[0408] (i') 2,2'-亚烷基双酚的单丙烯酸酯稳定剂。

[0409] 优选的增效剂组分 (a')-(i') 是公开在 WO 02/074847 和其中所引述参考文献中的那些;特别地,参见此参考文献的页 3-32。

[0410] 对于给予阻燃剂组合物特别好的耐候性(对光、热和湿度的稳定性,例如适于户外天气),本发明组分 B 与如上所述用于组分 C 的位阻胺和/或光稳定剂(例如选自以下清单第 2 节)的组合,可以有利地被预期;使用低分子量位阻胺醚和高分子量位阻胺是优选的。

[0411] 因而,本发明还涉及阻燃剂和耐候稳定的组合物,其包括

[0412] A) 热塑性聚合物,特别是聚烯烃,

[0413] B) 如上所定义的式 I 和/或 II 的阻燃剂和

[0414] C) 位阻胺光稳定剂的组合,其包括

[0415] c1) 低分子量位阻胺醚,和

[0416] c2) 高分子量仲或烷基化或聚合叔位阻胺或位阻胺醚。

[0417] 本组合物优选包含

[0418] (c1) 40 至 95 重量份例如羟基烷基氧基胺或烷基氧基胺基的低分子量位阻胺醚,和

[0419] (c2) 5 至 60 重量份的高分子量位阻胺。

[0420] 低分子量位阻胺 (c1) 的分子量优选为 200 至 1000g/mol,和高分子量位阻胺 (c2) 的分子量优选为 1200 至 10000g/mol。例如,都基于组分 (A) 的重量,组分 (B) 的含量可以是 0.5 至 50.0wt%,组分 (c1) 和 (c2) 之和的含量为 0.01 至 10.0wt%。

[0421] 如果期望添加以上为解释本发明组分 C 所述的常规阻燃剂,例如为了更大的阻燃性改进同时保持好的耐候稳定性,该阻燃剂优选选自多磷酸铵、卤化和/或三聚氰胺型阻燃剂,特别是选自以下化合物:

[0422] b1) 三聚氰胺型阻燃剂和/或多磷酸铵,

[0423] b2) 双(六氯环戊二烯并)环辛烷,

[0424] b3) 三(2,3-二溴丙基)-异氰尿酸酯,

[0425] b4) 亚乙基-双四溴邻苯二甲酰亚胺,

[0426] b5) 1,2,5,6,9,10-六溴-环十二烷,

[0427] b6) 乙烷 -1,2- 双 (五溴苯基),

[0428] b7) 三 (3- 溴 -2,2- 双 (溴甲基) 丙基) 磷酸酯。

[0429] 在本发明中用作组分 (C) 的任选与其它常规阻燃剂一起的这类组分 (c1) 和 (c2) 的组合可以是公开在 GB-A-2373507 或 WO 03050175 中的那些。

[0430] 组分 B 和 C 的比值可变化幅度大并且取决于预期的用途。比值 B : C 的实例是 5 : 95 至 95 : 5, 例如 10 : 90 至 90 : 10、优选 20 : 80 至 80 : 20、特别是 30 : 70 至 70 : 30 和 40 : 60 至 60 : 40。

[0431] 本发明的组合物可包含除对于组分 C 如上所述的那些以外的其它组分。例如, 本发明的组合物可包括抗氧化剂、加工稳定剂、光稳定剂、金属钝化剂、羟胺、硝酰基稳定剂、硝酮稳定剂、被取代的羟胺稳定剂、氧化胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、醌的甲基化物稳定剂、2,2' - 亚烷基双酚的单丙烯酸酯、硫代增效化合物、铜盐、成核剂、填料、增强剂、颜料、其它阻燃剂或 / 和抗静电剂。

[0432] 加工稳定剂优选选自有机亚磷酸酯和 / 或亚膦酸酯, 光稳定剂优选选自位阻胺和 / 或苯并三唑、二苯甲酮、草酰替苯胺和 / 或三嗪类的紫外线吸收剂, 其它阻燃剂优选选自四苯基间苯二酚二亚磷酸酯、磷酸三苯酯、多磷酸铵、间苯二酚二磷酸酯低聚物、硫酸钙、碳酸镁、三聚氰胺型阻燃剂如磷酸三聚氰胺和焦磷酸三聚氰胺、有或者没有锑增效剂的卤化阻燃剂、三氧化钼、氧化锌、氢氧化镁、三水氧化铝、硼酸锌、乙二胺二磷酸盐、硅石、硅树脂、硅酸钙、硅酸镁。

[0433] 卤化阻燃剂通常与无机氧化物增效剂相组合。为此最常用的是锌或锑的氧化物, 例如 Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 。

[0434] 优选的是包含小于 1.0wt% 的锑化合物和卤素化合物的组合物。

[0435] 更有利的是, 根据本发明的组合物包含小于 3.0wt% 的填料。

[0436] 如上所述, 根据本发明的组合物另外可包含一种或多种常规添加剂, 例如选自颜料、染料、增塑剂、抗氧化剂、触变剂、均化助剂、碱性共稳定剂、金属减活剂、金属氧化物、有机磷化合物、羟胺、其它光稳定剂和其混合物, 特别是颜料、酚类抗氧化剂、硬脂酸钙、硬脂酸锌、位阻胺、诸如 2- 羟基 - 二苯甲酮、2-(2' - 羟基苯基) 苯并三唑和 / 或 2-(2- 羟基苯基) -1, 3, 5- 三嗪类的 UV 吸收剂。更具体的实例是以下组分:

[0437] 1. 抗氧化剂

[0438] 1.1. 烷基化单酚, 例如 2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲酚、2- 叔丁基 -4,6- 二甲基苯酚、2, 6- 二 - 叔丁基 -4- 乙基苯酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 正 - 丁基酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 异丁基酚、2,6- 二环戊基 -4- 甲酚、2-(α - 甲基环己基) -4,6- 二甲苯酚、2,6- 双十八烷基 -4- 甲酚、2,4,6- 三环己基酚、2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲氧基甲基酚、在侧链是直链或支链的壬基酚, 例如 2,6- 二 - 壬基 -4- 甲酚、2,4- 二甲基 -6-(1' - 甲基十一烷 -1' 基) 酚、2,4- 二甲基 -6-(1' - 甲基十七烷 -1' 基) 酚、2,4- 二甲基 -6-(1' - 甲基十三烷 -1' 基) 酚和其混合物。

[0439] 1.2. 烷基硫代甲基酚, 例如 2,4- 二辛基硫代甲基 -6- 叔 - 丁基酚、2,4- 二辛基硫代甲基 -6- 甲基酚、2,4- 二辛基硫代甲基 -6- 乙基酚、2,6- 二 - 十二烷基硫代甲基 -4- 壬基酚。

[0440] 1.3. 氢醌和烷基化氢醌、例如 2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲氧基苯酚、2,5- 二 - 叔 - 丁

基氢醌、2,5-二-叔-戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷基氧基酚、2,6-二-叔-丁基氢醌、2,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯。

[0441] 1.4. 生育酚,例如 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚和其混合物(维生素E)。

[0442] 1.5. 羟基化硫代二苯醚,例如 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基酚)、2,2'-硫代双(4-辛基酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基酚)、4,4'-硫代双(3,6-二-仲-戊基苯酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫。

[0443] 1.6. 亚烷基双酚,例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔-丁基酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔-丁基酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲苯甲基)-4-壬基酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔-丁基酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0444] 1.7. O-、N-和S-苯甲基化合物,例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二-叔-丁基苄基巯基乙酸酯、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

[0445] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯,例如双十八烷基-2,2-双(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基)丙二酸酯、二-十二烷基巯基乙基-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

[0446] 1.9. 芳族羟基苄基化合物,例如 1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)酚。

[0447] 1.10 三嗪化合物,例如 2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,

5-二-叔丁基-4-羟基苯乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-双环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0448] 1.11. 苄基膦酸酯,例如二甲基-2,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、双十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸-乙基酯的钙盐。

[0449] 1.12. 酰基氨基酚、例如4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺、辛基N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸酯。

[0450] 1.13. β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与下列物质的酯:一或多元醇,例如甲醇、乙醇、正辛醇、异-辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0451] 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与下列物质的酯:一或多元醇,例如甲醇、乙醇、正-辛醇、异-辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷;3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

[0452] 1.15. β -(3,5-双环己基-4-羟基苯基)丙酸与下列物质的酯:一或多元醇,例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0453] 1.16. 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸与下列物质的酯:一或多元醇,例如甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0454] 1.17. β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰氨,例如N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰氨、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二酰氨、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基]丙酸基)乙基]草酰胺(Naugard® XL-1,由Uniroyal提供)。

[0455] 1.18. 抗坏血酸(维生素C)。

[0456] 1.19 胺类抗氧化剂,例如N,N'-二-异丙基-p-苯二胺、N,N'-二-仲丁基-p-苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-p-苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-p-苯二胺、N,N'-双环己基-p-苯二胺、N,N'-二苯基-p-苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-p-苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-p-苯

二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-苯二胺、N-环己基-N'-苯基-p-苯二胺、4-(p-甲苯磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-p-苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、n-(4-叔-辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺,例如p,p'-二-叔-辛基二苯胺、4-正丁基氨基酚、4-丁酰基氨基酚、4-壬酰基氨基酚、4-十二烷酰基氨基酚、4-十八烷酰基氨基酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲酚、2,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基4,4'-二氨基二苯甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(0-甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔-辛基化N-苯基-1-萘胺、单和二烷基化叔丁基/叔-辛基二苯胺的混合物、单和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单和二烷基化叔-丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单和二烷基化叔丁基/叔-辛基吩噻嗪的混合物、单和二烷基化叔-辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-己二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

[0457] 2. 光稳定剂

[0458] 2.1. 2-(2'-羟苯基)苯并三唑,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-叔丁基-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-特戊基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α-二甲基苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛基氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]-2H-苯并三唑和聚乙二醇300的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$,其中R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羟基-3'-(α,α-二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑;2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α-二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

[0459] 2.2. 2-羟基二苯甲酮,例如该4-羟基、4-甲氧基、4-辛基氧基、4-癸基氧基、4-十二烷基氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0460] 2.3. 取代和未被取代的苯甲酸的酯,例如水杨酸4-叔丁苯酯、水杨酸苯酯、水杨

酸辛基苯基酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔-丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、2,4-二-叔-丁基苯基 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八烷基 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2-甲基-4,6-二-叔-丁基苯基 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

[0461] 2.4. 丙烯酸酯,例如乙基 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、异辛基 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基 α -甲酯基肉桂酸酯、甲基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯、丁基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯、甲基 α -甲酯基-p-甲氧基肉桂酸酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0462] 2.5. 镍化合物,例如 2,2'-硫代双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]的镍络合物、如以 1:1 或 1:2 的络合物,有或者没有另外的配体,如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺、二丁基二硫代氨基甲酸镍、单烷基酯的镍盐,如 4-羟基-3,5-二-叔-丁基苄基膦酸的甲基或乙基酯、酮肟的镍络合物,如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟、1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍络合物,有或者没有另外的配体。

[0463] 2.6. 其他的位阻胺,例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-叔-辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氮基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二-叔-丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状的缩合物、2-氯-4,6-双(4-正丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、2-氯-4,6-二-(4-正丁氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和 4-十八烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物、1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS 登记号 [136504-96-6]); 1,6-己二胺和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及 N,N-二丁胺和 4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合物(CAS 登记号 [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4,5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺-[4,5]癸烷和表氯

乙醇的反应产物、1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯、N,N'-双-甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺、4-甲氧基亚甲基丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯、多[甲基丙基-3-氧-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷、马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物。

[0464] 2.7. 草酰胺,例如4,4'-二辛基氧基草酰替苯胺、2,2'-二乙氧基草酰替苯胺、2,2'-二辛基氧基-5,5'-二-叔-丁基草酰替苯胺、2,2'-双十二烷基氧基-5,5'-二-叔-丁基草酰替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰替苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰替苯胺,和其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-叔-丁基草酰替苯胺的混合物、o-和p-甲氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物和o-和p-乙氧基-二取代的草酰替苯胺的混合物。

[0465] 2.8. 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙基氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛基氧基丙基氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙基氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

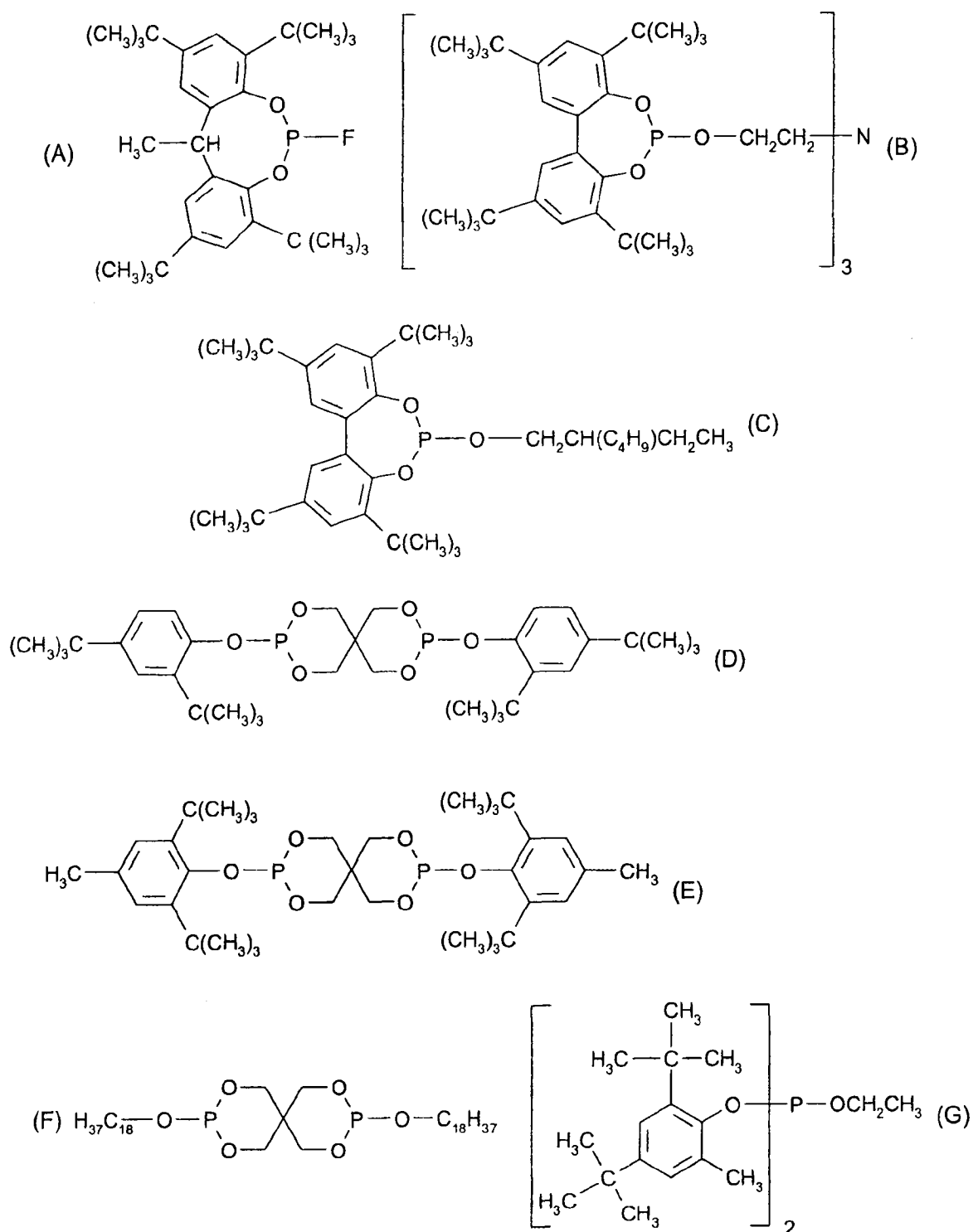
[0466] 3. 金属钝化剂,例如N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰)肼、N,N'-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(苯亚甲基)草酰肼、草酰替苯胺、间苯二酰肼、癸二酰二苯基酰肼、N,N'-双乙酰己二酰肼、N,N'-双(水杨酰)草酰肼、N,N'-双(水杨酰)硫代丙酰基二酰肼。

[0467] 4. 其他的亚磷酸酯和亚膦酸酯,例如亚磷酸三苯酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(十二烷基)亚磷酸酯、三(十八烷基)亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔-丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸基氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔-丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二-叔-丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯、6-异辛基氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯基[d, g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯

基) 甲基亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基) 乙基亚磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苄基[d, g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、2,2',2''-次氮基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔-丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷。

[0468] 以下亚磷酸酯是特别优选的：

[0469] 三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos® 168, Ciba SpecialtyChemicals), 三(壬基苯基)亚磷酸酯,
[0470]



[0471] 5. 其它羟胺, 例如 N,N-二苄基羟基胺、N,N-二乙基羟基胺、N,N-二辛基羟基胺、N,N-双十二烷基羟基胺、N,N-双十四烷基羟基胺、N,N-双十六烷基羟基胺、N,N-双十八烷基羟基胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺、衍生自氢化牛脂胺的 N,N-二烷基羟基胺。

[0472] 6. 其它硝酮, 例如 N-苄基- α -苄基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-十二烷基- α -十一烷基硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六

烷基硝酮、由衍生自氢化牛脂胺的 N, N- 二烷基羟基胺衍生的硝酮。

[0473] 7. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸双十二烷基酯或者硫代二丙酸双十八烷基酯。

[0474] 8. 过氧化物清除剂, 例如 β - 硫代二丙酸的酯, 如十二烷基、十八烷基、十四烷基或十三烷基酯、巯基苯并咪唑或 2- 巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、双十八烷基二硫化物、季戊四醇四 (β - 十二烷基巯基) 丙酸酯。

[0475] 9. 聚酰胺稳定剂, 例如与碘化物和 / 或磷化合物组合的铜盐和二价锰的盐。

[0476] 10. 碱性共稳定剂, 例如三聚氰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐、例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山嵛酸镁、硬脂酸镁、蓖麻油酸钠和棕榈酸钾、邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

[0477] 11. 成核剂, 例如无机物, 如滑石, 金属氧化物, 如二氧化钛或氧化镁; 优选碱土金属的, 磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐; 有机化合物, 如单或多元羧酸和其盐、例如 4- 叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠; 聚合物, 比如离子共聚物 (离聚物)。特别优选的是 1,3:2,4- 双 (3', 4' - 二甲基亚苄基) 山梨糖醇、1,3:2,4- 二 (对甲基二亚苄基) 山梨糖醇和 1,3:2,4- 二 (亚苄基) 山梨糖醇。

[0478] 12. 其它填料和增强剂, 例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨、木屑和其它天然产物的粉末或纤维、合成纤维。

[0479] 13. 其他的添加剂, 例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动调节剂、荧光增白剂、耐焰剂、抗静电剂和发泡剂。

[0480] 14. 其它苯并呋喃酮和二氢吡喃酮, 例如公开于以下专利文献中的那些: U. S. 4, 325, 863; U. S. 4, 338, 244; U. S. 5, 175, 312; U. S. 5, 216, 052; U. S. 5, 252, 643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 或 EP-A-0591102, 或者 3-[4-(2- 乙氧基乙氧基) 苯基]-5,7- 二 - 叔丁基苯并呋喃 -2- 酮、5,7- 二 - 叔丁基 -3-[4-(2- 硬脂酰氧基乙氧基) 苯基] 苯并呋喃 -2- 酮、3,3' - 双 [5,7- 二 - 叔丁基 -3-(4-[2- 羟基乙氧基] 苯基) 苯并呋喃 -2- 酮]、5,7- 二 - 叔丁基 -3-(4- 乙氧苯基) 苯并呋喃 -2- 酮、3-(4- 乙氧基 -3,5- 二甲基苯基) -5,7- 二 - 叔丁基苯并呋喃 -2- 酮、3-(3,5- 二甲基 -4- 新戊酰氧基苯基) -5,7- 二 - 叔丁基苯并呋喃 -2- 酮、3-(3,4- 二甲基苯基) -5,7- 二 - 叔丁基苯并呋喃 -2- 酮、3-(2,3- 二甲基苯基) -5,7- 二 - 叔丁基苯并呋喃 -2- 酮。

[0481] 优选地, 上述添加剂的含量是, 相对于聚合物组分 (A) 的重量, 0.01-10.0%, 特别是 0.05-5.0%。

[0482] 向聚合物中加入本发明的添加剂和任选的其它组分是通过已知方法进行的, 如以粉末形式的干混合, 或者以溶液形式的湿混合, 分散或者悬浮例如在惰性溶剂、水或者油中。在有或者没有随后蒸发溶剂或者悬浮 / 分散剂的情况下, 例如, 在模塑前或后或者还通过向聚合物材料中施加溶解或者分散的添加剂或者添加剂混合物, 可以添加本发明的添加剂和任选的其它添加剂。它们可以被直接添加到处理装置 (例如挤出机、密炼机等) 中, 例如以干混合物或者粉末的形式或者以溶液或者分散液或者悬浮液或者熔化物的形式。

[0483] 因此, 本发明还涉及一种给予有机聚合物阻燃性的方法, 该方法包括向聚合物中添加如上所定义的式 I 和 / 或 II 的化合物。

[0484] 本发明还涉及一种给予有机聚合物光稳定性和阻燃性的方法,该方法包括向该聚合物中添加式 I 和 / 或 II 的化合物和位阻胺和 / 或光稳定剂,以及涉及式 I 的化合物和 / 或式 II 的化合物作为用于有机聚合物的阻燃剂的用途。

[0485] 可以在装备有搅拌器的可加热容器中,例如在密闭装置如捏和机、混合器或者搅拌容器中进行所述添加。所述添加优选是在挤出机或者捏和机中进行。处理过程是在惰性气氛中或者是在氧气存在的条件下进行是不重要的。

[0486] 具有特别的技术重要性的实施方案是一种阻燃添加剂组合(共混物),其包括

[0487] (i) 至少一种化合物,其选自

[0488] (a) 位阻硝酰基稳定剂,

[0489] (b) 位阻羟胺稳定剂和

[0490] (c) 位阻烷氧基胺或环烷氧基胺稳定剂和

[0491] (ii) 至少一种式 I 的化合物。

[0492] 本发明阻燃添加剂组合物优选地含 20.0-100.0%、特别是 25.0-90.0% 的组分(ii),按整个组合物的重量计。

[0493] 向聚合物中添加添加剂或者添加剂共混物可以在所有常规混合机器中进行,其中聚合物被熔化并且与添加剂混合。合适的机器是本领域技术人员所已知的。它们主要是混合器、捏和机和挤出机。

[0494] 优选地,通过在加工期间引入添加剂而在挤出机中进行所述方法。

[0495] 特别优选的加工机器是单螺杆挤出机,反向旋转和同向旋转双螺杆挤出机、行星齿轮挤出机、环式挤出机(ring extruder)或者共捏和机。还可以使用装备有至少一个可向其施加真空的脱气室的加工机器。

[0496] 合适的挤出机和捏和机例如描述于 Handbuch derKunststoffextrusion, 卷 1 Grundlagen, Editors F.Hensen, W.Knappe, H.Potente,1989, 页 3-7, ISBN: 3-446-14339-4(卷 2 Extrusionsanlagen1986, ISBN 3-446-14329-7) 中。

[0497] 例如,螺杆长度是 1-60 螺杆直径,优选地 35-48 螺杆直径。螺杆的转速优选是 10-600 每分钟转数(rpm),非常特别优选 25-300rpm。

[0498] 最大处理量取决于螺杆直径、转速和驱动力。通过改变上述参数或者使用量重器输送配料量,本发明方法还可以在低于最大处理量的水平上进行。

[0499] 如果添加多个组分,这些组分可以被预混合或者单独地添加。

[0500] 本发明的添加剂和任选的其它的添加剂还可以被喷雾到聚合物材料上。它们能够稀释其它添加剂(例如如上所述的常规添加剂)或其熔化物以便它们也可以与这些添加剂一起被喷雾到材料上。在聚合催化剂钝化期间,通过喷雾添加是特别有利的;在这种情况下,所释放的蒸汽可被用来钝化催化剂。至于球状聚合的聚烯烃,可以例如有利地任选与其它添加剂一起,通过喷雾施加本发明的添加剂。

[0501] 本发明的添加剂和任选的其它的添加剂还可被以母料("浓缩物")的形式添加到聚合物中,所述母料包含的组分为,例如,约 1.0% - 约 40.0% 和优选地 2.0% - 约 20.0%,以添加到聚合物中的重量计。母料聚合物不必必须同添加剂最终所添加到的聚合物是相同结构。在上述操作中,聚合物可以以粉末、颗粒、溶液和悬浮液的形式或者以晶格(lattices)形式使用。

[0502] 可以在成型操作前或之中进行添加。含本文所述本发明添加剂的材料优选地用于生产模制品,例如滚塑制品、注塑制品、型材等等,和特别地,纤维、熔体纺丝无纺布、薄膜或泡沫。

[0503] 因而,本发明还涉及一种包括本发明的组合物的模塑或挤塑制品、纤维、熔体纺丝无纺布或泡沫。

[0504] 通过以下应用实施例来更进一步举例说明本发明。这些仅仅是为举例说明的目的,无论如何绝不被认为是以任何方式限制本发明的范围。在所给出的情况中,室温是指温度为 20-25℃。除非另有陈述,百分数是按聚合物基材的重量计算。

[0505] 组分 (B) 的有效阻燃量是所需显示出阻燃效力的量,其通过一种用于评定阻燃性的标准方法来测量。这些方法包括 DIN 4201- 第 1 部分和极限氧指数 (LOI)。

[0506] 试验方法

[0507] DIN 4201- 第 1 部分,建筑材料和建筑构件的着火性能,第 1 部分:建筑材料,术语,技术要求和试验,1998-05(Fire behaviour of building materials and building components, Part 1: Building materials, terminology, requirements and tests, 1998-05)

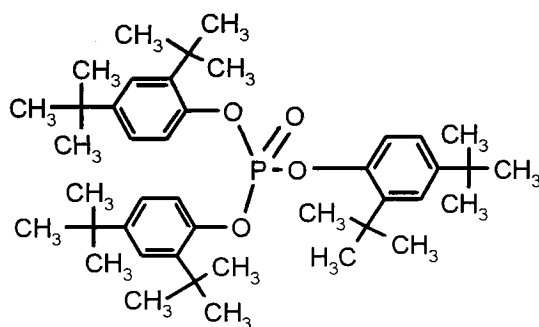
[0508] ASTM D-2863, 极限氧指数 (LOI)。

[0509] ISO 4892-2, 塑料——暴露于实验室光源的方法 - 第 2 部分: 氙 - 弧光源 (Plastics-Methods of exposure to laboratory light sources-Part 2: Xenon-arc sources)。

[0510] 试验化合物

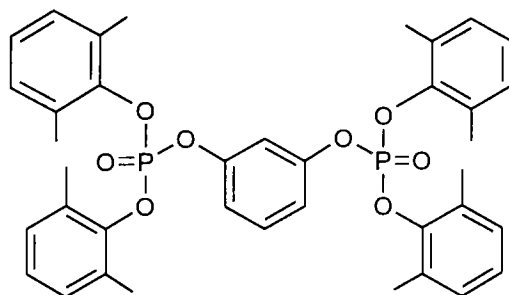
[0511] PHA-1 是下式的磷酸酯:

[0512]



[0513] PHA-C 是下式的磷酸酯, 1,3- 亚苯基 - 双 (2,6- 二甲基苯基磷酸酯):

[0514]



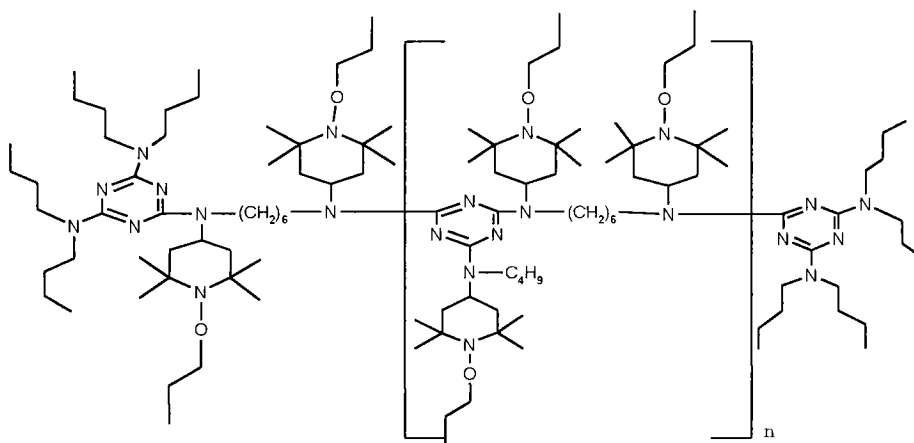
[0515] (如 JP-A-2001-348724 所公开的磷酸酯)。

[0516] NOR-1 是 2,4- 双 [(1- 环己氧基 -2,2,6,6- 哌啶 -4- 基) 丁氨基] -6- 氯 -s- 三嗪

与 N, N' - 双 (3- 氨基丙基) 乙二胺) 的反应产物 [CAS 登记号 191680-81-6 ;如上所述作为位阻胺醚 (a)] ;

[0517] NOR-2 是下式的化合物

[0518]



[0519] 其中 n 是 1-15 (如上所述作为位阻胺醚 (j))。

[0520] PP 是聚丙烯。

[0521] 实施例 1

[0522] 将挤出级聚丙烯与试验添加剂干混,然后挤出机在 220℃ 配混。基本稳定 (Base stabilization) 是 2000 ppm IRGANOX[®] B 501W 和 1000ppm 硬脂酸钙。

[0523] 在 240℃ 进行 PP 复丝的熔纺。纤维包括 80 根单丝,总旦数为 800,拉伸比为 1 : 3.2。织造短袜,然后在 220℃ 再加压成低残余应力 200- 微米的薄膜。

[0524] 按照 DIN 4102- 第 1 部分,随后对薄膜进行着火试验以得到对比 FR 性能数据。比较燃烧长度。

[0525] 结果如下所示。

[0526]

制剂	添加剂	级别	按照 DIN 4102 的 燃烧长度 (mm)
对比	无		150
1	1.0% PHA-1		80
2	0.5% NOR-1+0.5% PHA-1		36
3	1.0% NOR-1		77

[0527] PHA-1 提供优良的阻燃效果 ;共混物 PHA-1/NOR-1 是增效的。

[0528] 实施例 2

[0529] 将挤出级聚丙烯与试验添加剂干混,然后挤出机配混。基本稳定如实施例 1 所述。

[0530] 在 240℃ 进行 PP 复丝的熔纺。纤维包括 40 根单丝,总旦数为 200,拉伸比为

1 : 3.2。针织短袜,然后在 220℃再加压成低残余应力 200-微米薄膜。

[0531] 根据 LOI (ASTM D2863) 试验规程,对样品的阻燃性进行试验。

[0532] 结果如下所示。

[0533]

添加剂	LOI (%)
1.0% PHA-1	22.6
0.5% NOR-2+0.5% PHA-1	26
1.0% NOR-2	23.7
0.5% NOR-1+0.5% PHA-1	28.6
1.0% NOR-1	25

[0534] 实施例 3

[0535] 将挤出级聚丙烯与试验添加剂干混,然后挤出机在 220℃配混。基本稳定是 2000ppm IRGANOX[®] B 501W 和 1000ppm 硬脂酸钙。在 240℃进行 PP 复丝的熔纺。纤维包括 80 根单丝,总旦数为 800,拉伸比为 1 : 3.2。针织短袜,然后在 220℃再加压成低残余应力 200-微米薄膜。按照 DIN 4102-第 1 部分,随后对薄膜进行着火试验以得到对比 FR 性能数据。比较燃烧长度。结果如下所示。

[0536]

制剂	添加剂	按照 DIN 4102 的燃烧长度 (mm)
对比	无	150
1	1.0% PHA-1	80
2	1.0% PHA-C	150

[0537] PHA-1 明显优于 PHA-C。

[0538] 实施例 4

[0539] 将挤出级聚丙烯与试验添加剂干混,然后挤出机在 220℃配混。基本稳定是 2000 ppm IRGANOX[®] B 501W 和 1000ppm 硬脂酸钙。在 240℃进行 PP 复丝的熔纺。纤维包括 80 根单丝,总旦数为 800,拉伸比为 1 : 3.2。织造短袜,然后在 220℃再加压成低残余应力 200-微米薄膜。根据 LOI (ASTM D2863) 试验规程,对样品的阻燃性进行试验。结果如下所示。

[0540]

制剂	添加剂	LOI (%)
对比	无	22.1
2	0.5% NOR-1+0.5% PHA-1	27.5
3	0.5% NOR-1+0.5% PHA-3	25.8

[0541] 共混物 NOR-1/PHA-1 明显优于 NOR-1/PHA-C。