



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101278001 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680034114. 1

(22) 申请日 2006. 09. 06

(30) 优先权数据

05108520. 7 2005. 09. 16 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/066045 2006. 09. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02007/031450 EN 2007. 03. 22

(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 D·马德 P·罗塔-格拉佐西

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 范赤

(51) Int. Cl.

C08K 5/524 (2006. 01)

C08K 5/3492 (2006. 01)

C08K 5/5393 (2006. 01)

C08K 5/5313 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004138351 A1, 2004. 07. 15,

CN 1346847 A, 2002. 05. 01,

US 5837760 A, 1998. 11. 17, 全文.

JP 平 9-020743 A, 1997. 01. 21, 全文.

US 2004147648 A1, 2004. 07. 29, 全文.

审查员 苗文俊

权利要求书 7 页 说明书 31 页

(54) 发明名称

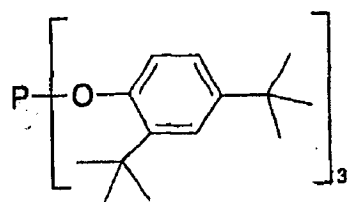
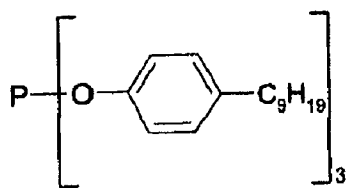
聚氨酯阻燃剂组合物

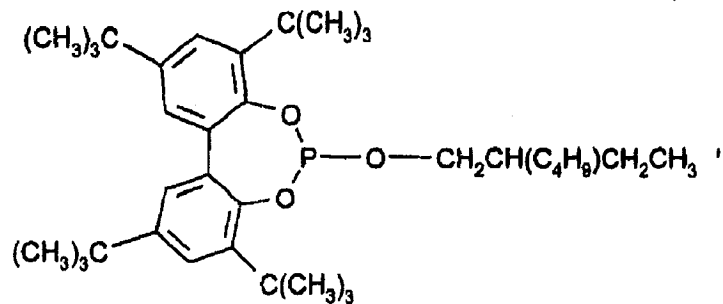
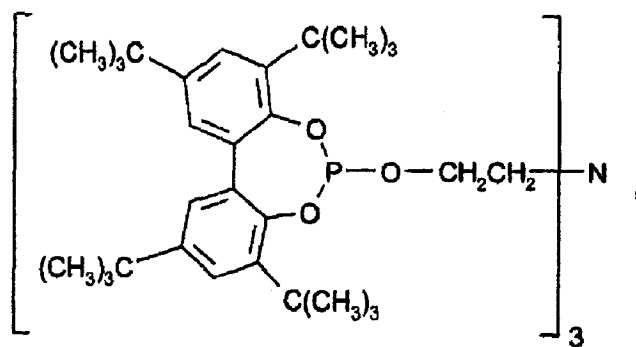
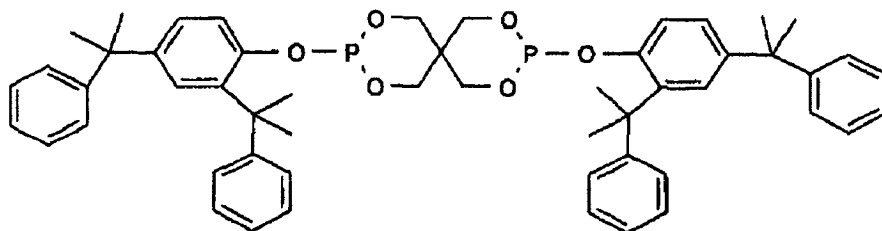
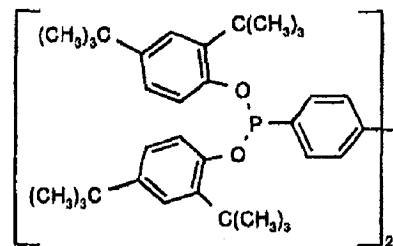
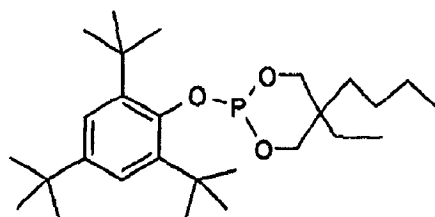
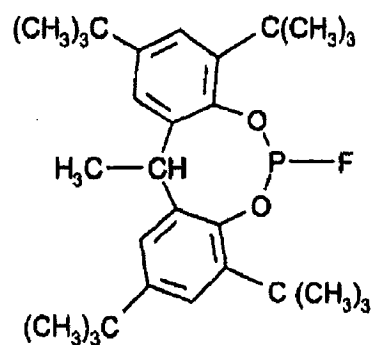
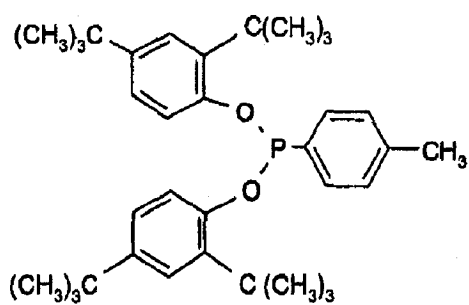
(57) 摘要

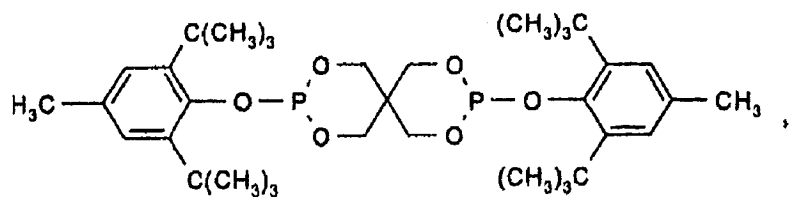
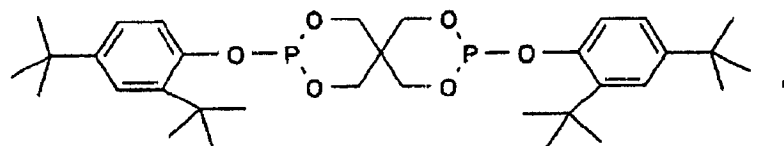
本发明涉及阻燃剂成分组合物, 该组成物包含 a) 至少一种选自亚膦酸和亚磷酸的含磷的含氧酸的酯衍生物 ; b) 至少一种基于氮化合物的阻燃剂成分 ; 特别地为三聚氰胺氰尿酸酯, 和 c) 聚氨酯聚合物基料。

1. 组合物, 包含:

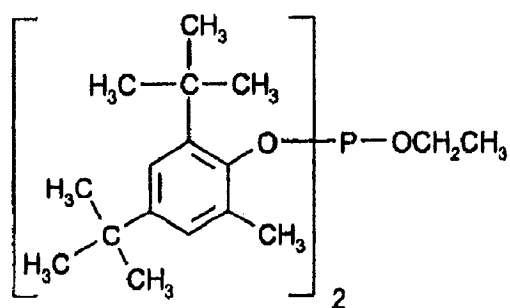
a) 至少一种含磷的含氧酸的酯衍生物, 其中该含磷的含氧酸选自亚膦酸或亚磷酸, 并且该酯衍生物选自:







和



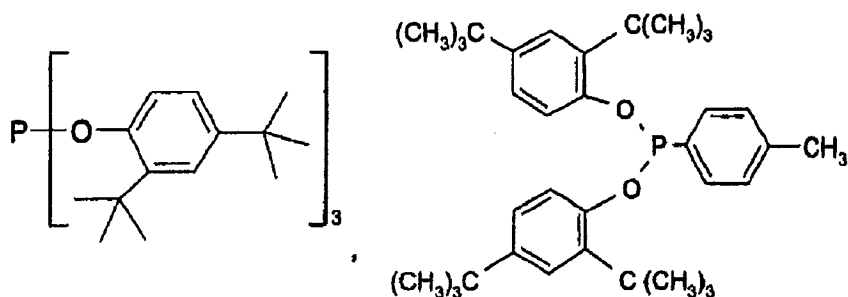
;

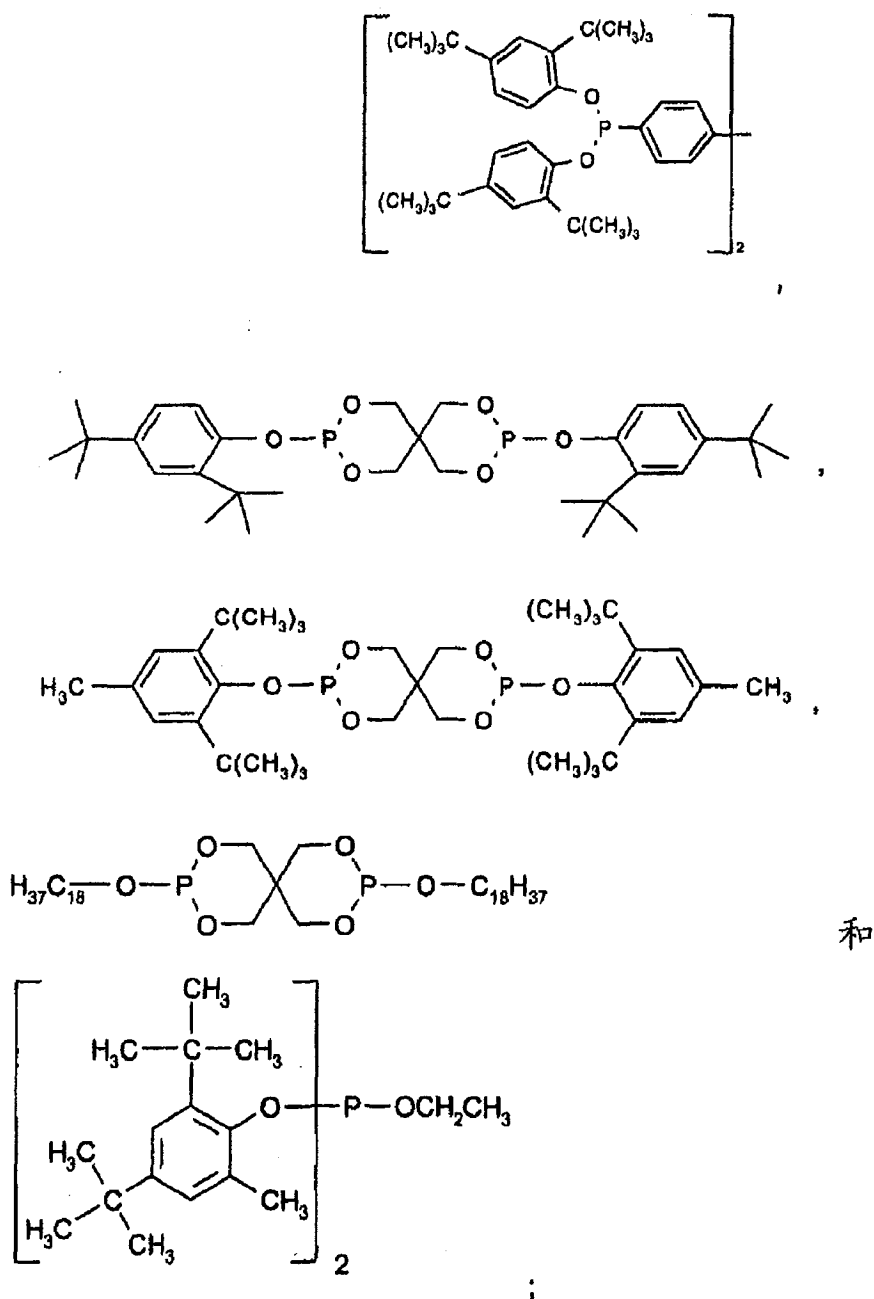
b) 三聚氰胺氰尿酸酯 ;和

c) 聚氨酯聚合物基料。

2. 权利要求 1 的组合物, 包含

a) 至少一种亚膦酸或亚磷酸的酯衍生物, 其中该酯衍生物选自 :





b) 三聚氰胺氰尿酸酯 ;和

c) 聚氨酯聚合物基料。

3. 组合物, 包含 :

a) 亚膦酸或亚磷酸的至少一种酯衍生物, 其中所述酯衍生物选自三(壬基苯基)亚膦酸酯(TNPP)、亚磷酸三苯酯(TPP)、亚磷酸二苯基酯(DPP)、苯基二异癸基亚膦酸酯(PDDP)、二苯基异癸基亚膦酸酯(DPDP)、二苯基异辛基亚膦酸酯(DPIOP)、四苯基二缩二丙二醇二亚膦酸酯(THOP)、聚(二缩二丙二醇)苯基亚膦酸酯(DHOP)、十二烷基二苯基亚膦酸酯(DDPP)、三(异癸基)亚膦酸酯(TDP)、三(十三烷基)亚膦酸酯(TTDP)和三月桂基亚膦酸酯(TLP) ;

b) 三聚氰胺氰尿酸酯 ;和

c) 聚氨酯聚合物基料。

4. 组合物, 包含 :

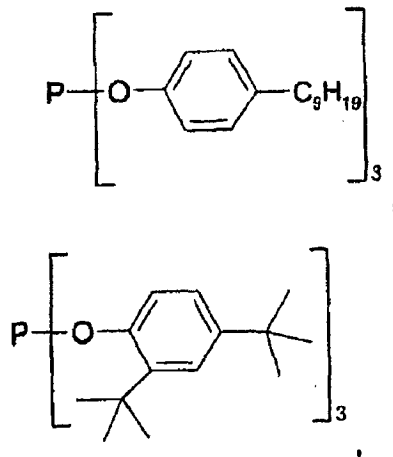
a) 至少一种亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物, 其中该酯衍生物选自 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰基菲-10-氧化物 (DOPPO), 二(2,6-二-叔丁基-4-甲苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯、 $[(C_6H_5-O)_2P]_2(-O-C_2H_4)_2$ 、 $[(C_6H_5-O)_2P]_2(-OC_2H_5)_{14}(C_6H_5-O-P)_6$ 和亚磷酸三苯酯;

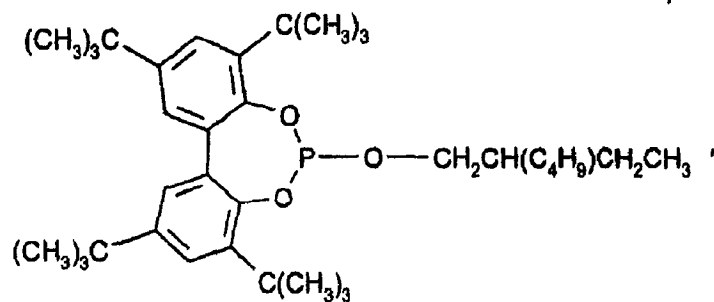
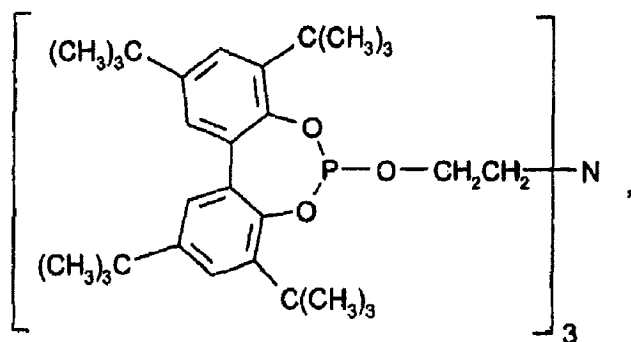
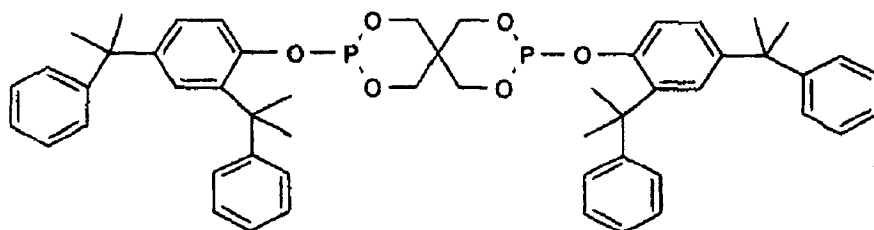
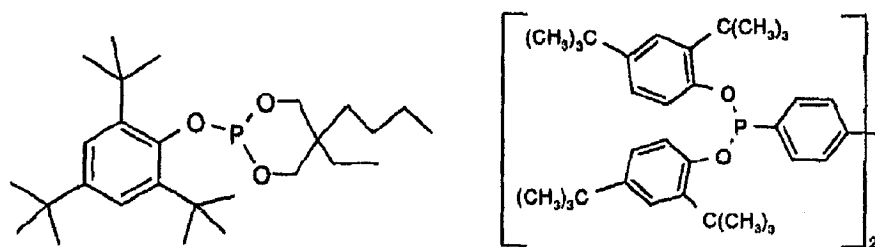
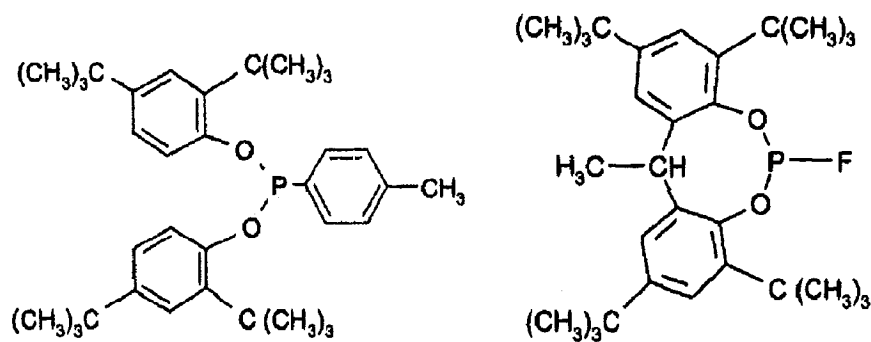
b) 三聚氰胺氰尿酸酯;

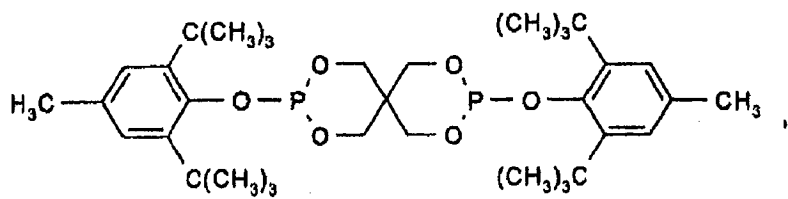
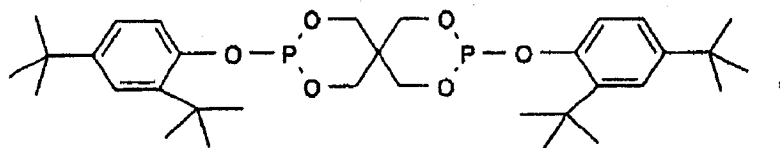
c) 聚氨酯聚合物基料。

5. 用于对聚氨酯聚合物基料赋予阻燃性的方法, 该方法包含将混合物加入到所述聚合物基料中, 该混合物包含:

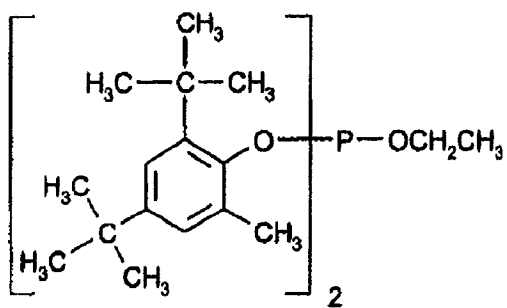
a) 至少一种含磷的含氧酸的酯衍生物, 其中该含磷的含氧酸选自亚膦酸或亚磷酸, 并且该酯衍生物选自:







和



;

和

b) 三聚氰胺氰尿酸酯。

聚氨酯阻燃剂组合物

[0001] 本发明涉及阻燃剂组合物,该组合物包含亚膦酸酯或者亚磷酸酯与含氮的阻燃剂和聚氨酯聚合物底料的组合。

[0002] 热塑性的聚氨酯 (TPU) 用于许多技术应用。特别地参考 Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag D-M ? n-chen, 第一版 1966, 编者 R. Vieweg and A. H ? chtlen, 和第二版, 编者 G. Oertel。

[0003] 许多用于制备聚氨酯的方法是已知的。使形成柔性底料的高分子量聚羟基化合物 (例如聚亚氧烷基乙二醇, 如聚氧化丙烯或者聚氧乙二醇、聚氧化丙烯聚氧乙二醇、聚氧丁二醇、聚氧化丁烯聚氧乙二醇或者聚氧化丁烯聚丙二醇、或者聚酯二醇例如链烷二醇聚二酸酯) 与芳族的或者脂肪族的二异氰酸盐 (例如二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 或者亚己基-1,6-二异氰酸酯 (HDI)) 和用于形成刚性片段的低分子量增链剂 (例如, 链烷二醇或者二烯基乙二醇如 1,4-丁二醇或者二甘醇) 起反应。TPU 的缺陷是他们的易燃性。

[0004] 将阻燃剂加入到聚合原料 (合成的或者天然的) 以增强聚合物的阻燃性质。根据他们的组成, 阻燃剂可以在固体、液体或者气相中起化学作用 (例如作为通过释出氮的起泡剂) 和 / 或物理作用 (例如通过产生泡沫覆盖)。阻燃剂在燃烧过程的特定阶段期间 (例如在发热、分解、点燃或者火焰蔓延期间) 进行干涉。

[0005] 含氮阻燃剂, 尤其那些以三聚氰胺为基准的阻燃剂, 很久以前便被已知, 且它们有时候可以在市场上买到。那些三聚氰胺衍生物还包含磷。与上述的阻燃剂有关的公开的实例有, 尤其为 EP-A-782, 599、EP-A-1, 095, 030 和美国专利 4, 010, 137 和 3, 915, 777。

[0006] 氮阻燃剂与以磷化合物为基础的阻燃剂的组合也是已知的。在这方面特别的参考为, 例如 DE-A-19734437、DE-A-19737727、WO-A-97/39053、EP-A-1070754、EP-A-6568 和 DE-A-19614424。特别的与含氮化合物结合的磷酸酯也是已知为阻燃剂, 例如, 从 EP-A-484832、EP-A-545496、EP-A-707036、WO-A-01/98401、GB-A-1468188 和 EP-A-617079。

[0007] 对于那些有改善的热性质和机械性质的和可以用于不同聚合物基质中的阻燃剂具有持续的需求。特别地, 提高的安全和环保要求表明至今已知的阻燃剂不再能够满足所有要求。

[0008] 在不同的参考文献中已经提出了三聚氰胺或者三聚氰胺衍生物作为 TPU 的阻燃剂的用途。在例如美国专利 5, 837, 760 说明书中已经提出了三聚氰胺氰尿酸酯与有机磷酸酯结合在 TPU 组合物中的应用。

[0009] 已经发现, 选择的阻燃剂, 特别地以三聚氰胺为基础的阻燃剂, 与选自膦酸和亚磷酸的含磷含氧酸的酯的衍生物的组合的应用引起 TPU 的改善热性质和机械性能。

[0010] 因此, 本发明涉及一种组合物, 该组合物包含

[0011] a) 至少一种含磷的含氧酸的酯衍生物, 其中该含磷的含氧酸选自氧杂磷杂环氧化物、亚膦酸和亚磷酸;

[0012] b) 至少一种基于氮化合物的阻燃剂成分; 和

[0013] c) 聚氨酯聚合物底料。

[0014] 根据最优选实施方案, 本发明涉及一种组合物, 该组合物包含

[0015] a) 至少一种选自亚膦酸和亚磷酸的含磷的含氧酸的酯衍生物；

[0016] b) 至少一种基于氮化合物的阻燃剂成分；和

[0017] c) 聚氨酯聚合物底料。

[0018] 根据本发明的组合物根据 UL-94 (Underwriter's Laboratories Subject 94) 获得所希望的 V-0 等级, 及其他相关试验方法中优秀的等级, 而同时保持热塑性聚氨酯的优良的机械的、化学的和热性质, 如颜色和光稳定性。

[0019] 该组合物, 如上面定义, 包含以下组分:

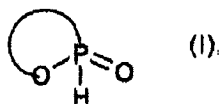
[0020] 组分 a)

[0021] 根据本发明的组合物包含至少一种含磷含氧酸的酯衍生物作为组分 a), 该含磷的含氧酸选自氧杂磷杂环氧化物 (oxaphosphorin oxide)、亚膦酸和亚磷酸。

[0022] 根据最优选实施方案, 根据本发明的组合物包含至少一种含磷的含氧酸的酯衍生物作为组分 a), 该含磷的含氧酸选自亚膦酸和亚磷酸。

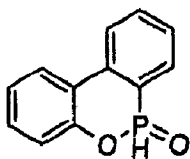
[0023] 氧杂磷杂环氧化物具有环状结构且通过以下通式表示:

[0024]



[0025] 磷原子和氧原子是环状结构的一部分, 特别地为五或六元环, 如下面有代表性的化合物表示:

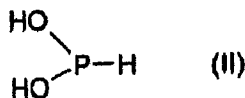
[0026]



[0027] 它可以被命名为 6H-二苯 [c, e][1,2] 氧杂磷杂环 -6- 氧化物, 3,4:5,6-二苯并 -2H-1,2- 氧杂磷杂环 -2- 氧化物或者 9,10-二氢 -9- 氧杂 -10- 磷酰基菲 -10- 氧化物, 缩写为 DOPPO (CA. RN35948-25-5)。上述的化合物可以从 SankoHCA 买到。

[0028] 亚膦酸通过以下通式表示:

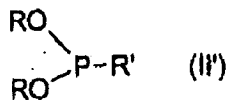
[0029]



[0030] 该酸是含磷含氧酸大类的一员, 它包括其他的成员, 如磷酸、亚磷酸或者三价膦酸。亚膦酸在水溶液中不存在游离态。

[0031] 亚膦酸的酯衍生物通过以下通式表示:

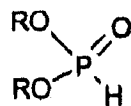
[0032]



[0033] 其中 R 表示有机酯类和 R' 表示氢或者直接地附着于磷原子上的有机取代基。

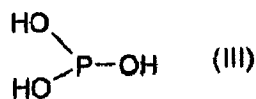
[0034] 如果 R' 表示氢, 式子 M' 在它的范围内包含在以下异构结构:

[0035]



[0036] 亚磷酸通过以下通式表示：

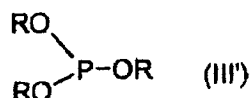
[0037]



[0038] 该酸是含磷含氧酸大类的另外成员且在水溶液中也不存在它的游离态。

[0039] 亚磷酸的酯衍生物通过术语“亚磷酸酯”进行定义。它们通过以下通式表示：

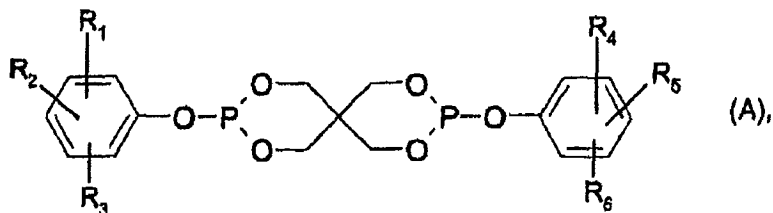
[0040]



[0041] 其中 R 表示有机酯类。

[0042] 优选实施方案涉及包含如以下通式表示的亚磷酸的酯衍生物作为组分 a)：

[0043]

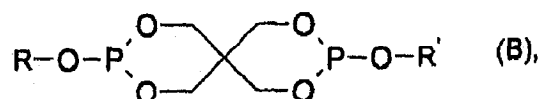


[0044] 其中

[0045] R_1 、 R_2 和 R_3 之一和 R_4 、 R_5 和 R_6 之一表示氢且另一个表示 C_1 - C_8 烷基或者芳基 - C_1 - C_4 烷基；或者

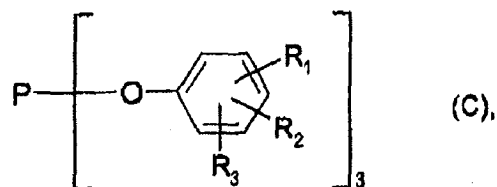
[0046] R_1 、 R_2 和 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 表示 C_1 - C_8 烷基；或者

[0047]



[0048] 其中 R 和 R' 表示 C_9 - C_{20} 烷基；或者

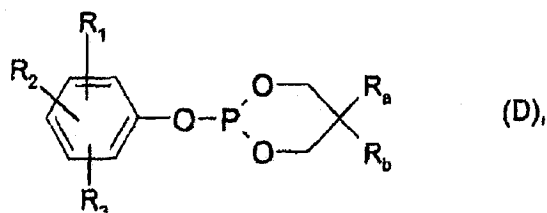
[0049]



[0050] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 表示 C_1 - C_{18} 烷基；或者

[0051] R_1 、 R_2 和 R_3 中的一个或两个表示氢和另一个表示 C_1 - C_{18} 烷基；或者

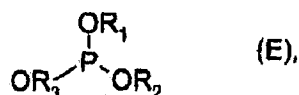
[0052]



[0053] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 之一表示甲基和另一个表示 C_3 - C_4 烷基 ;或者 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立表示 C_1 - C_4 烷基 ;和

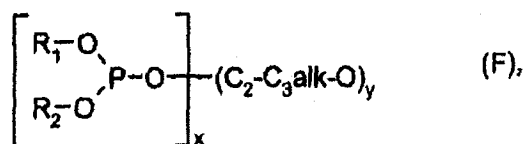
[0054] R_a 和 R_b 表示甲基或者乙基 ;或者

[0055]



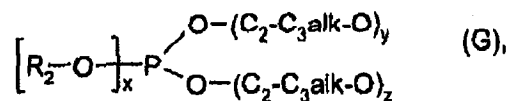
[0056] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立表示苯基或者 C_5 - C_{20} 烷基 ;或者

[0057]



[0058] 其中 x 表示 2 或者大于 2 的数字 ; y 表示 1 或者大于 1 的数字和 R_1 和 R_2 彼此独立表示苯基或者 C_5 - C_{20} 烷基 ;或者

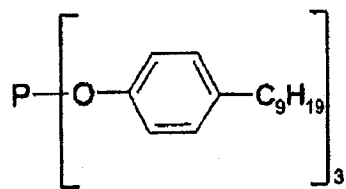
[0059]



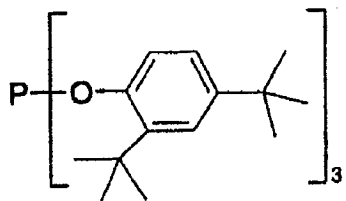
[0060] 其中 x 表示温或者大于 1 的数字和 y 和 z 表示 2 或者大于 2 的数字。

[0061] 优选实施方案涉及包含亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物作为组分 a) 的组合物, 该亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物选自 :

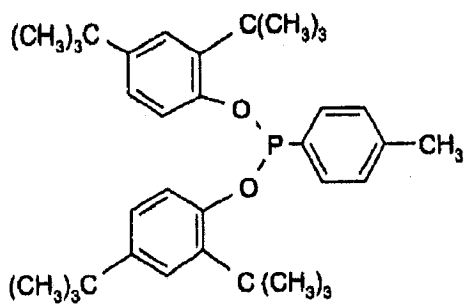
[0062]



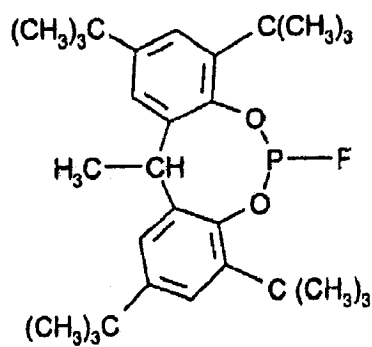
(Irgafos® TNPP, Doverphos® HiPure 4),



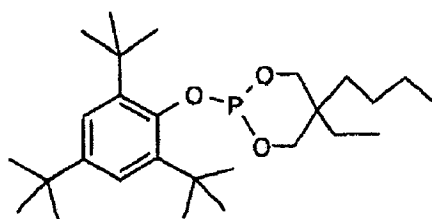
(IRGAFOS 168, DOVERPHOS S-480, S-680),



(IRGAFOS P-EPQ, Sandostab® P-EPQ),

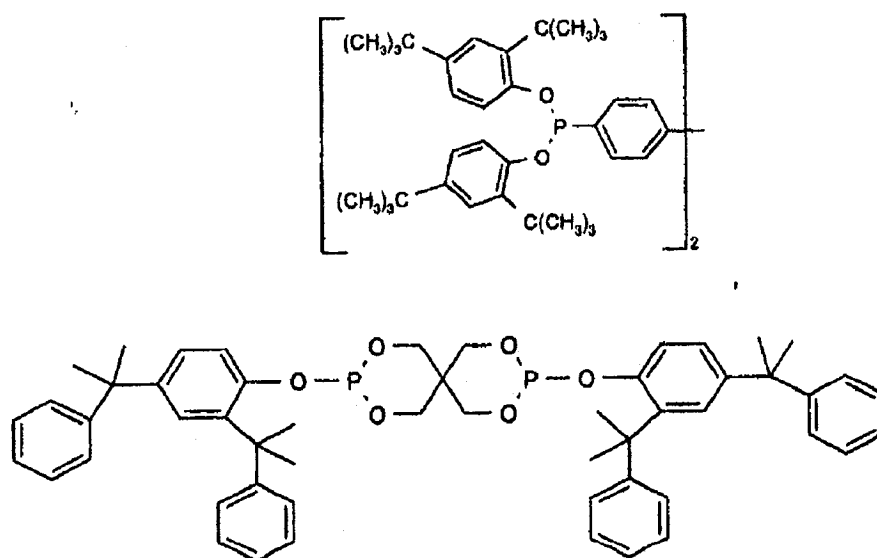


(Ethanox®398)

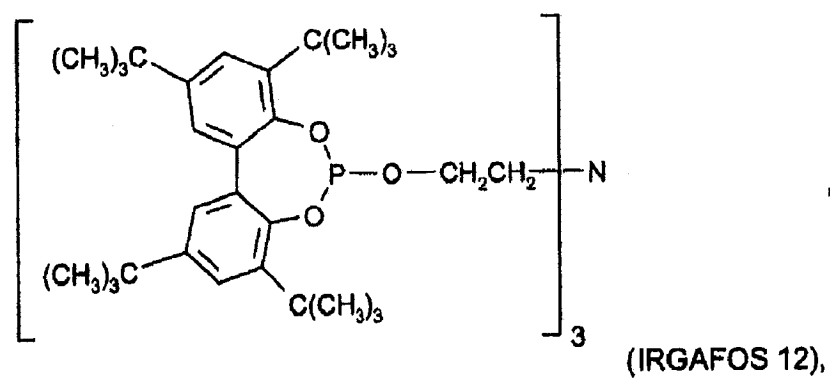


(Ultrinox®641),

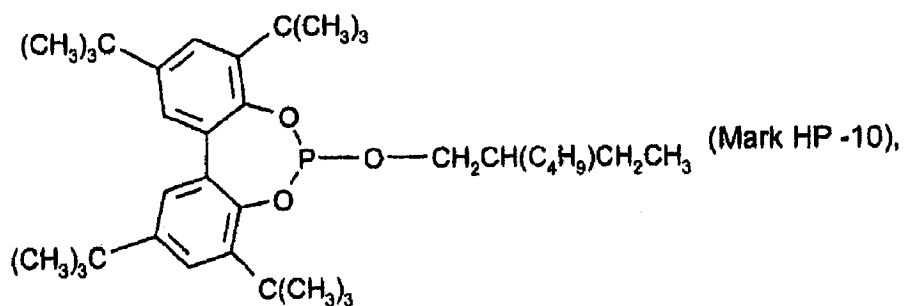
[0063]



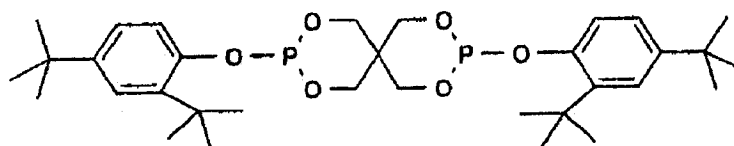
(DOVERPHOS S-9228),



(IRGAFOS 12),

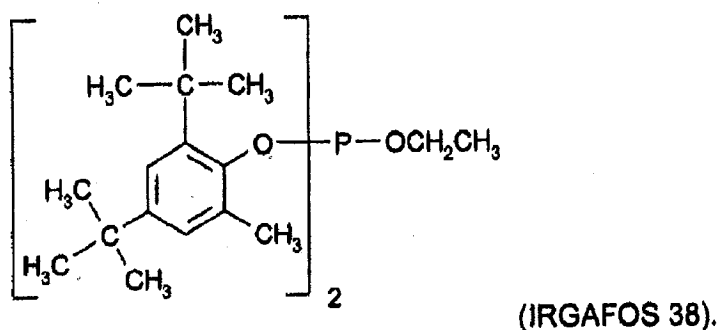
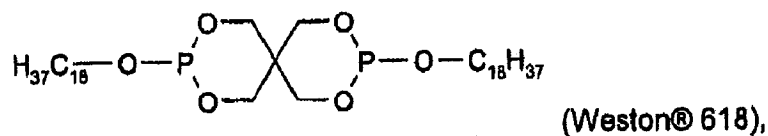
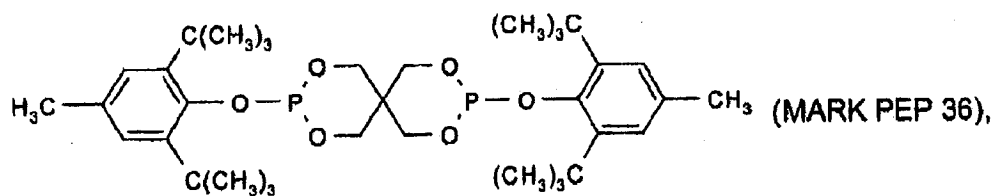


(Mark HP -10),



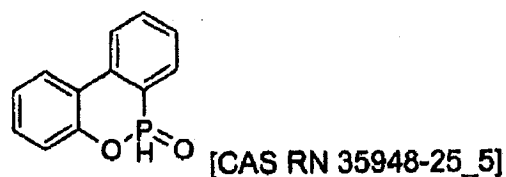
(ULTRANOX 626, IRGAFOS 126),

[0064]



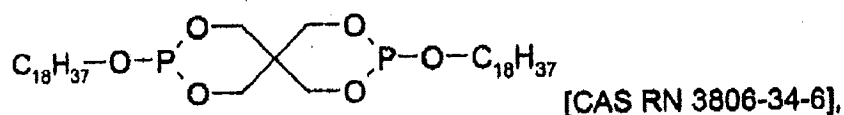
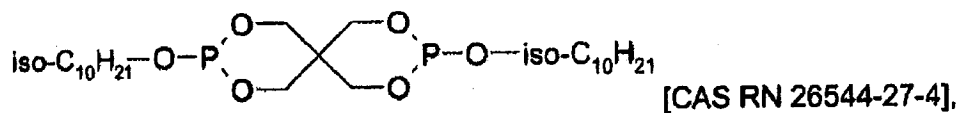
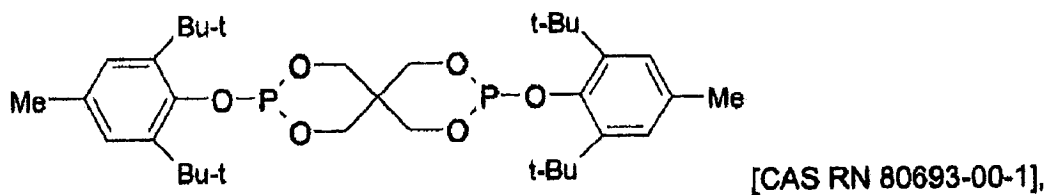
[0065] 另一个优选实施方案涉及包含式的环状的氧杂磷杂环氧化物作为组分 a)

[0066]

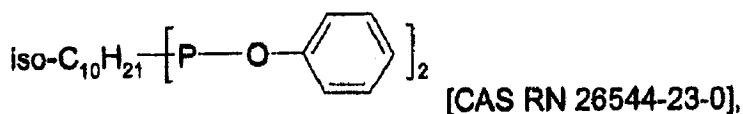
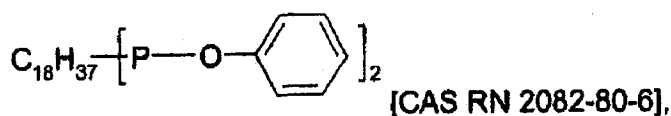


[0067] 或者亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物,其选自二缩二丙二醇亚磷酸酯 [CASRN40305-86-0],

[0068]



[0069]



[0070] $\text{P}(-\text{O}-\text{异 C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{P}(-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37})_3$ 、

[0071] $\text{P}(-\text{O}-\text{异 C}_{10}\text{H}_{21})_3$ 、 $\text{P}(-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、

[0072] $\text{P}(-\text{O}-2-\text{乙基己基})(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、

[0073] $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{P}(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、

[0074] $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}]_2(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [CASRN57077-45-9]、

[0075] $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}]_2(-\text{OC}_2\text{H}_5)_{14}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{P})_6$ [CAS RN₆7383-54-4]、

[0076] $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}]_2(-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_{14}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{P})_6$ [CASRN80584-86-7] 和

[0077] 三 [2-(2-羟基丙氧基)-1-甲基乙基] 亚磷酸酯 [CASRN13474-96-9]。

[0078] 特别优选的实施方案涉及包含亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物作为组分 a) 的组合物, 该亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物选自: 亚膦酸三苯酯、亚膦酸二苯烷基酯、苯二烷基亚膦酸酯、三(壬基苯基)亚膦酸酯、三月桂基亚膦酸酯、三(十八烷基)亚膦酸酯、二硬酯基酰季戊四醇二亚膦酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚膦酸酯、二异癸基季戊四醇二亚膦酸酯、二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚膦酸酯、二异癸氧基苯季戊四醇二亚膦酸酯、二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚膦酸酯、二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基二亚膦酸酯、二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基二亚膦酸酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-噁环辛磷酸、2,2',2''-次氮基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚膦酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚膦酸酯、5-丁基-5-乙基2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-dioxaphosphirane。

[0079] 特别优选的实施方案涉及包含亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物作为组分 a) 的组合物, 该亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物选自: 有机亚膦酸芳基酯, 如三(壬基苯基)亚膦酸酯(TNPP DOVERPHOS 4), 亚膦酸三苯酯(TPP DOVERPHOS10) 或者亚膦酸二苯基酯(DPP DOVERPHOS213)、芳基烷基有机亚膦酸酯, 如苯基二异癸基亚膦酸酯(PDDP DOVERPHOS7), 二苯基异癸基亚膦酸酯(DPDP DOVERPHOS8)、二苯基异辛基亚膦酸酯(DPIOP DOVERPHOS9)、四苯基二丙二醇二亚膦酸酯(THOPDOVERPHOS11)、聚(二丙二醇)苯基亚膦酸酯(DHOP DOVERPHOS12) 或者十二烷基二苯基亚膦酸酯(DDPP)、和有机亚膦酸烷基酯, 如三(异癸基)亚膦酸酯(TDP DOVERPHOS 6)、三(十三烷基)亚膦酸酯(TTDPDOVERPHOS 49) 或者三月桂基亚膦酸酯(TLP DOVERPHOS 53)。

[0080] 本发明的更非常优选的实施方案涉及包含亚膦酸或者亚磷酸酯衍生物作为组分 a) 的组合物, 该亚膦酸或者亚磷酸酯的衍生物选自: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰基菲-10-氧化物(DOP0)、二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亚膦酸酯 [CASRN80693-00-1]、 $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}]_2(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [CASRN57077-45-9]、 $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})_2\text{P}]_2(-\text{OC}_2\text{H}_5)$

₁₄(C₆H₅-O-P)₆[CASRN67383-54-4] 和亚磷酸三苯酯。

[0081] 亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物是已知的化合物,且可以从市场上获得。

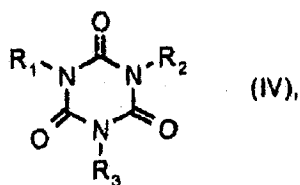
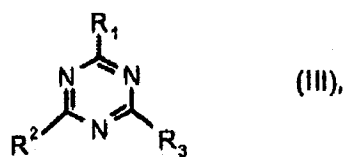
[0082] 根据本发明的特别优选的实施方案涉及包含亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物作为组分 a) 的组合物,该亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物选自商品 IRGAFOS 126、168、38、PEPQ、12、TNPP 和 DDPP、WESTON618 和 MarkPEP36。

[0083] 根据本发明的特别优选的实施方案涉及组合物,其中组分 a) 以等于或大于 1wt% 的量存在(以组合物的总重量为基准)。

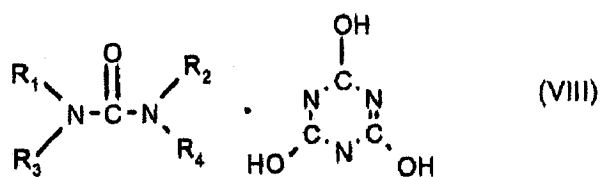
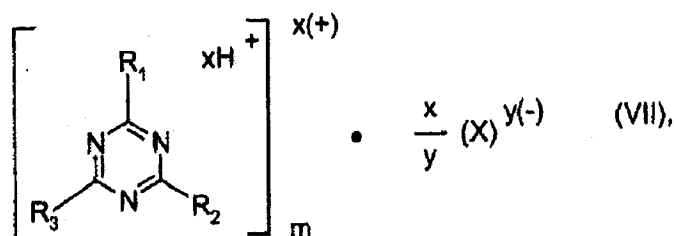
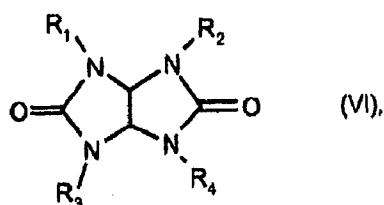
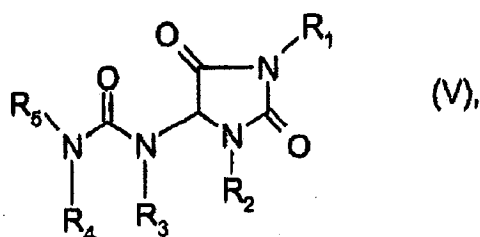
[0084] 组分 b)

[0085] 根据本发明的组合物包含至少一种氮化合物作为组分 b),该氮化合物选自:

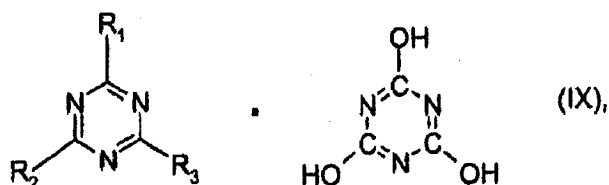
[0086]



[0087]



和



[0088] 其中,在该化合物 (III)、(VII) 和 (IX) 中:

[0089] R_1 、 R_2 或者 R_3 彼此独立表示取代基,该取代基选自 C_1 - C_8 烷基, C_5 - C_6 环烷基和 C_1 - C_4 烷基- C_5 - C_6 环烷基,和氢作为任选的取代基;或者表示取代基,该取代基选自 C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、 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、 $-O-R_1$ 和 $-N(R_1)R_2$, 其中 R_1 和 R_2 彼此独立表示氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_2 - C_4 羟基烷基或者 C_6 - C_{12} 芳基;或者, R_1 、 R_2 和 R_3 之一表示氢和 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个表示如上定义的取代基;或者 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两种表示氢和 R_1 、 R_2 和 R_3 之一表示如上定义的取代基。

[0090] X 表示质子酸的阴离子;

[0091] x 是表示从后者到三嗪化合物的质子传递的数目;和

[0092] y 是从质子酸提取出的质子数目;

[0093] 前提条件

[0094] 在化合物 (VII) 中,存在一种能加入质子的基体;和

[0095] 化合物 (III) 被排除,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 表示部分式子的基团 $-N(R_1)R_2$, 且 R_1 和 R_2 表

示氢；

[0096] 且其中，在该化合物 (IV)、(V) 和 (VI) 和 (VIII) 中：

[0097] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地表示氢或取代基，该取代基选自 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基和 C_1 - C_4 烷基- C_5 - C_6 环烷基且羟基作为任选的取代基；或者表示选自 C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_8 - 烷氧基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_8 烷氧基、酰基、酰氧、 C_6 - C_{12} 芳基和 $-O-R_1$ ，其中 R_1 表示氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_4 羟基烷基或 C_6 - C_{12} 芳基的取代基。

[0098] 根据本发明的另一个实施方案，组合物包含至少一种氮化合物，该氮化合物选自聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸铵、三聚氰胺聚磷酸铵、三聚氰胺焦磷酸铵、三聚氰胺与磷酸的缩合产物及其他三聚氰胺与磷酸的反应产物和它们的混合物。

[0099] 在式 VII 的符号 X 表示，例如磷酸的、聚磷酸的（直线的或者分支的）、焦磷酸的、次磷酸的、膦酸的或者硼酸的阴离子。

[0100] 根据优选的实施方案，组合物包含化合物 (III)、(VII) 和 (IX) 作为组分 b)，其中 R_1 、 R_2 或者 R_3 彼此独立地表示取代基，该取代基选自取代基选自 C_1 - C_4 烷基、环戊基、环己基、甲基环己基、 C_1 - C_4 羟基烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、苯基，该苯基被 1-3 个选自甲基、甲氧基的取代基和被卤素、 $-OR_1$ 和被 $N(R_1)R_2$ 取代，其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢、 C_1 - C_4 烷基、羟基- C_2 - C_4 烷基、环烷基、甲基环己基、苯基或者苯基，其被 1-3 个选自甲基、甲氧基的取代基和被卤素取代。

[0101] 根据特别优选的实施方案，组合物包含化合物 (III)、(VII) 和 (IX) 作为组分 b)，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 之一表示氢和 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个表示如上定义的取代基；或者 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两种表示氢和 R_1 、 R_2 和 R_3 之一表示如上定义的取代基。

[0102] 根据另一个优选的实施方案，组合物包含化合物 (IV)、(V) 和 (VI) 和 (VIII) 作为组分 b)，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地表示氢或者取代基，该取代基选自取代基选自 C_1 - C_4 烷基、环戊基、环己基、甲基环己基、羟基 C_2 - C_4 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、苯基、该苯基被 1-3 个选自甲基、甲氧基和卤素和被 $-OR^1$ 取代，其中 R^1 表示氢、 C_1 - C_4 烷基、羟基 C_2 - C_4 烷基、环烷基、甲基环己基、苯基或者该苯基被 1-3 个选自甲基、甲氧基和卤素的取代基取代。

[0103] 根据特别优选的实施方案，组合物包含氮化合物作为组分 b)，该氮化合物选自苯代三聚氰胺（式 III， R_1 = 苯基， R_2 = R_3 = $-NH_2$ ）、三（羟乙基）异氰脲酸酯（式 IV， R_1 = R_2 = R_3 = $-CH_2-CH_2-OH$ ）、尿囊素（式 V， R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H）、基脲（式 VI， R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H）、三聚氰胺磷酸酯、二（三聚氰胺）磷酸酯、三聚氰胺焦磷酸酯、三聚氰胺多磷酸酯、三聚氰胺硼酸盐（所有式 VII 类型）、尿素氰尿酸酯（式 VIII 类型）、三聚氰胺尿酸酯（式 IX 类型）、蜜白胺或者蜜勒胺磷酸酯、蜜白胺或者蜜勒胺多磷酸酯、聚磷酸铵、和三聚氰胺磷酸铵、焦磷酸酯和多磷酸酯。

[0104] 如上所定义的氮化合物是已知的化合物或者是可以通过已知的方法获得。它们中一些是市场上可买到的。

[0105] 根据本发明的特别优选的实施方案，组合物包含至少一种氮化合物作为组分 b)，该氮化合物选自化合物 (VII)、化合物 (IX)、聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸铵、三聚氰胺多磷酸铵、三聚氰胺焦磷酸铵、三聚氰胺与磷酸的缩合产物及其他三聚氰胺与磷酸的反应产物和它们的混合物。

[0106] 根据本发明的非常优选的实施方案,组合物包含氮化合物作为组分 b),该氮化合物选自苯代三聚氰胺、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、尿囊素、基脲、三聚氰胺氰尿酸酯、三聚氰胺磷酸酯、二(三聚氰胺)磷酸酯、三聚氰胺焦磷酸酯、尿素氰尿酸酯、三聚氰胺多磷酸酯、三聚氰胺硼酸酯、聚磷酸铵、三聚氰胺聚磷酸铵、三聚氰胺焦磷酸铵、选自蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酸胺的三聚氰胺的缩合产物和更高缩合化合物和其他三聚氰胺与磷酸的反应产物和它们的混合物。

[0107] 特别强调的是二(三聚氰胺)焦磷酸酯、三聚氰胺多磷酸酯、蜜勒胺多磷酸酯、蜜白胺多磷酸酯、和/或它们的混合聚合盐,特别是三聚氰胺多磷酸酯。

[0108] 根据非常优选的实施方案,组合物包含三聚氰胺氰尿酸酯(如以名称为 MELAPURMC、MC15、MC25、MC50 从市场上可买到)作为组分 b)。

[0109] 组分 a) 和 b) 的比率可以在很宽的范围内变化,且依赖于预定用途。比率 a : b 的实例(重量比)为 5 : 95-95 : 5,例如 10 : 90-90 : 10,优选地 20 : 80-80 : 20,尤其 30 : 70-70 : 30 和 40 : 60-60 : 40。

[0110] 组分 c)

[0111] 根据发明的组合物包含聚氨酯聚合物底料作为组分 c)。

[0112] 该聚合物底料可以是热塑性的聚氨酯(TPU),PU 弹性体、人造革、PU 皮、PU 杂散涂料或者反应注塑(RIM)、浇铸 PU、甲硅烷基化的聚氨酯(SPUR)、PU 热熔胶或者 PU 热熔胶。

[0113] 聚氨酯可通过使聚醚、聚酯和包含末端羟基类(即,多元醇)的聚丁二烯与脂肪族的或者芳族的聚异氰酸酯进行反应而获得。

[0114] 具有末端羟基的聚醚和聚酯是已知的和可获得的,例如通过使环氧化物(如环氧乙烷、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯、或者表氯醇)与他们自己聚合,例如,在有 BF_3 存在时,通过这些环氧化物,单独地或作为混合物或顺序地,与包含活泼氢原子的起始组分(如酒精、氨或者胺,例如乙二醇、丙烯 1,3- 和 1,2- 乙二醇、三羟甲基丙烷、4,4'-二羟基二苯基丙烷、苯胺、乙醇胺、或者乙二胺)的加成反应。根据本发明蔗糖聚醚也是合适的。在很多情况下,优选那些聚醚,该聚醚主要地(直至 90wt%,以存在于聚醚的全部 OH 基团为基准)包含伯 OH 基。此外,通过乙烯基聚合物改性的聚醚,如,例如通过使苯乙烯和丙烯腈在聚醚存在时聚合而形成的,是合适的,如,是包含 OH 基的聚丁二烯。

[0115] 这些化合物通常具有 40 的分子量和是多羟基化合物,特别是包含 2-8 羟基的化合物,特别是那些分子量为 800-10000 的化合物,优选 1000-6000,例如包含至少 2 个羟基(通常 2-8,但是优选 2-4)的聚醚,如已知的用于制备同质聚氨酯和蜂窝状的聚氨酯。

[0116] 当然使用以上所述的包含至少 2 个异氰酸酯-活泼氢原子特别具有 400-10000 分子量的化合物的混合物也是可能的。

[0117] 合适的聚异氰酸酯是脂肪族的、树脂族的、芳脂肪族的、芳族的和杂环的聚异氰酸酯,例如乙烯二异氰酸酯,1,4- 四亚丁基二异氰酸酯,1,6- 己撑二异氰酸酯、1,12- 十二烷二异氰酸酯、环丁烷 1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,3- 和 -1,4- 二异氰酸酯还和这些异构体的任何希望的混合物,1- 异氰氧基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰氧基甲基环己烷,2,4- 和 2,6- 六氢亚苄基二异氰酸酯和这些异构体的任何希望的混合物、六氢 1,3- 和 / 或 -1,4- 亚苄基二异氰酸酯、过氢 2,4'- 和 / 或 -4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3- 和 1,4- 亚苄基二异氰酸酯,2,4- 和 2,6- 甲苯基二异氰酸酯、以及这些异构体的任何希望的混合物,二苯甲

烷 2,4' - 和 / 或 4,4' - 二异氰酸酯、亚萘基 1,5- 二异氰酸酯、三苯甲烷 4,4' ,4'' - 三异氰酸酯、聚苯 - 聚甲烯聚异氰酸酯,如通过苯胺 - 甲醛缩合然后 phosgenization 而获得,间 - 和对 - 异氰氧基苯基磺酰基异氰酸酯、全氯代芳基聚异氰酸酯、包含碳二亚胺类的聚异氰酸酯、包含异氰脲酸酯类的聚异氰酸酯、包含异氰脲酸酯类的聚异氰酸酯、包含尿烷类的聚异氰酸酯、包含酰化尿素类的聚异氰酸酯、包含缩二脲类的聚异氰酸酯、包含酯类的聚异氰酸酯、上述异氰酸酯与乙缩醛的反应产物、和包含聚合的脂肪酸基团的聚异氰酸酯。

[0118] 当它们是或者溶于一种或多种上述聚异氰酸酯时,使用包含蒸馏残渣的异氰酸酯类也是可能的,它在工业的制备异氰酸酯的过程中获得。另外,使用上述的聚异氰酸酯的任何希望的混合物也是可能的。

[0119] 特别优选地一般为聚异氰酸酯,聚异氰酸酯可容易地工业获得,例如芳族异氰酸酯(如,2,4- 和 2,6- 甲苯基二异氰酸酯和这些异构体("TDI")的任何希望的混合物,如通过苯胺 - 甲醛缩合然后 phosgenization 制备的聚苯 - 聚甲烯 - 聚异氰酸酯("粗的MDI"),和包含碳二亚胺、尿烷、脲基甲酸、异氰脲酸酯、尿素或者缩二脲类的聚异氰酸酯("改性的聚异氰酸酯")。

[0120] 聚氨酯优选地从液体起动组分,即,在一步过程中彼此将进行反应的起动原料混合一起。

[0121] 组分 c) 的聚合物底料可以另外包含,以作为混合物或者作为共聚物的形式,多种其他的合成聚合物,该合成聚合物包括聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸酯、热塑性的聚氨酯、聚砜、聚缩醛和 PVC,包括合适的相容性试剂。例如聚合物底料可以另外包含选自树脂的热塑性聚合物,该树脂包括聚烯烃、热塑性的聚氨酯、聚苯乙烯和它们的共聚物。特定的实施方案包括聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、乙二醇改性的聚亚己基亚甲基对酞酸酯(PCTG)、聚砜(PSU)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、热塑性的聚氨酯(TPU)、丙烯腈二乙烯树脂(ABS)、丙烯腈 - 苯乙烯 - 丙烯酸酯(ASA)、丙烯腈 - 乙烯 - 丙烯 - 苯乙烯(AES)、苯乙烯 - 马来酞(SMA)或者耐冲性聚苯乙烯(HIPS)。

[0122] 合适的合成聚合物的名单如下:

[0123] 1、单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯,聚异丁烯,聚丁-1-烯,聚-4-甲基戊-1-烯,聚乙烯环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环状烯烃聚合物,例如环戊烯或降冰片烯的聚合物,聚乙烯(任选地加以交联),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),中等密度聚乙烯(MDPE),低密度聚乙烯(LDPE),线性低密度聚乙烯(LLDPE),(VLDPE)和(ULDPE)。聚烯烃,即在前面的段落中列举的单烯烃的聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,能够通过不同的方法,和优选通过下面的方法来制备:

[0124] a) 自由基聚合反应(一般在高压和升高的温度下)。

[0125] b) 使用一般含有一种或多种的元素周期表的 IVb, Vb, VIb 或 VIII 族的金属的催化剂的催化聚合反应。这些金属通常具有一个或一个以上的配位体,典型的是 π 键或 σ 键配位的氧化物,卤化物,醇化物,酯类,醚类,胺类,烷基类,链烯基类和 / 或芳基类。这些金属配合物可以是游离形式或被固定在基底上,典型地在活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以溶于或不溶于聚合反应介质中。该催化剂本身可用于聚合

反应或另外使用活化剂,典型的是金属烷基化物,金属氢化物,金属烷基卤化物,金属烷基氧化物或金属烷基噻烷(alkyloxanes),该金属是元素周期表的 Ia, IIa 和 / 或 IIIa 族的元素。活化剂可以方便地另外用酯,醚,胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常被命名为 Phillips, StandardOilIndiana, Ziegler(-Natta), TNZ(Dupont), 金属茂或单中心(singlesite) 催化剂(SSC)。

[0126] 2、在以上 1) 项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)。

[0127] 3、单烯烃和二烯烃彼此之间的共聚物,或单烯烃和二烯烃与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物,线性低密度聚乙烯(LLDPE)和它与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物,丙烯/丁烯-1 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/环烯共聚物(例如乙烯/降冰片烯如 COC)、乙烯/1-烯共聚物(其中,该 1-烯是原位产生);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、乙烯橡胶丙烯酸酯、乙烯/烷基甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或者乙烯/丙烯酸酯橡胶和他们的盐(离聚物),以及乙烯与丙烯和二烯(如己二烯、双环戊二烯或者亚乙基-降冰片烯)的三元共聚物;和上述的共聚物彼此的和与上面在 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/乙烯醋酸乙烯酯橡胶(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA 和交互的或者随机的聚亚烷基/一氧化碳共聚物和它们与其他的聚合物的混合物,例如聚酰胺。

[0128] 4、烃类树脂(例如 C_5-C_9),包括它们的氢化改性物(例如增粘剂)和聚亚烷基和淀粉的混合物。上述的均聚物和共聚物可以具有包括间规立构的、全同立构的半全同立构的或者无规的立体结构;其中无规聚合物是优选的。立构规正嵌段聚合物也被包括的。

[0129] 5、聚苯乙烯,聚(对-甲基苯乙烯),聚(α -甲基苯乙烯)。

[0130] 6. 来源于乙烯基芳族单体的芳族均聚物和其聚物,包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有的异构体、尤其对-乙烯基甲苯、乙基苯乙烯的所有的异构体、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、和乙烯基蒽、和他们的混合物。均聚物和共聚物可以具有立体结构,立体结构包括间规立构的、全同立构的、半全同立构的或者无规的立体结构;其中无规聚合物是优选的。立构规正嵌段聚合物也被包括。

[0131] a) 共聚物包括上述的乙烯基芳族单体和共聚单体(该共聚单体选自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、马来酸酐、顺丁烯二酰亚胺、醋酸乙烯酯、和氯乙烯或者丙烯酸的衍生物和它们的混合物)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/烷基异丁烯酸酯、苯乙烯/丁二烯/烷基丙烯酸酯、苯乙烯/丁二烯/烷基异丁烯酸酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯;苯乙烯共聚物和另一种聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或者乙烯/丙烯/二烯三元共聚物)的高冲力混合物;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/苯乙烯或者苯乙烯/乙烯/丙烯苯乙烯。

[0132] b) 来源于在 6) 中提到的聚合物的氢化作用的氢化的芳族的聚合物,特别地包括通过氢化无规的聚苯乙烯而制备的聚环己基乙二烯(PCHE)、通常被称为聚乙烯基环己烷

(PVCH)。

[0133] c) 来源于在 6a) 中提到的聚合物的氢化作用的氢化的芳族的聚合物。均聚物和共聚物可以具有立体结构,该立体结构包括间规立构的、全同立构的、半全同立构的或者无规的立体结构;其中无规聚合物是优选的。立构规正嵌段聚合物也被包括。

[0134] 7、乙烯基芳族单体(如苯乙烯或者 α -甲基苯乙烯)的接枝共聚物,例如聚丁二烯上接枝苯乙烯,聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上接枝苯乙烯;聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈);聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯;聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酸酐;聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺;聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酰亚胺;聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯;乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈;聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上接枝苯乙烯和丙烯腈;丙烯酸酯/丁二烯共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈,以及它们与 6) 项所列举的共聚物的混合物,例如已知为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0135] 8、含卤素的聚合物类,如聚氯丁二烯,氯化橡胶,异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤代丁基橡胶),氯化或氯磺化聚乙烯,乙烯和氯化乙烯的共聚物,表氯醇均-和共聚物,尤其含卤素的乙烯基化合物的聚合物,例如聚氯乙烯,聚偏氯乙烯,聚氟乙烯,聚偏氟乙烯,以及它们的共聚物,如氯乙烯/偏氯乙烯,氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0136] 9、从 α , β -不饱和羧酸和其衍生物得到的聚合物,如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;用丙烯酸丁酯进行冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

[0137] 10、在 9) 项中提到的单体相互之间的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/卤代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。

[0138] 11、从不饱和醇类和胺类或酰基衍生物或其缩醛类得到的聚合物,例如聚乙烯醇,聚乙酸乙烯酯,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,聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺;以及它们与以上 1) 项中提到的烯烃的共聚物。

[0139] 12、环醚的均聚物和共聚物,如聚亚烷基二醇,聚环氧乙烷,聚环氧丙烷或它们与双缩水甘油基醚的共聚物。

[0140] 13、聚缩醛类,如聚甲醛和含有环氧乙烷作为共聚单体的那些聚甲醛;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛类。

[0141] 14、聚苯氧和聚苯硫,聚苯氧与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0142] 15、从二胺和二羧酸和/或氨基羧酸或相应的内酰胺衍生而来的聚酰胺和共聚酰胺,例如聚酰胺 4,聚酰胺 6,聚酰胺 6/6,6/10,6/9,6/12,4/6,12/12,聚酰胺 11,聚酰胺 12,以间-二甲苯二胺和己二酸为原料的芳族聚酰胺;从六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备的和有或没有高弹体作为改性剂的聚酰胺,例如聚-2,4,4-三甲基亚己基对苯二甲酰二胺或聚间亚苯基间苯二甲酰二胺;还有上述聚酰胺与聚烯烃,烯烃共聚物,离聚物或化学键连接的或接枝的弹性体,或与聚醚类,如聚乙二醇、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 聚酰胺体系)。

[0143] 16、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。

[0144] 17、从二羧酸和二醇和 / 或羟基羧酸或相应的内酯衍生而来的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚 1,4- 二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯,以及从羟基封端的聚醚衍生而来的嵌段共聚酯;还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯类。

[0145] 18. 聚酮

[0146] 19. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0147] 20、上述聚合物的共混物(多元共混物),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,PP0/HIPS,PP0/PA6.6 和共聚物,PA/HDPE,PA/PP,PA/PP0,PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0148] 根据发明的组合物的制备可以或者通过加入或使用由根据本发明的组分 a) 和 b) 组成的阻燃剂,或者然而通过分别地加入或应用单个组分而进行。

[0149] 优选使用组分 a) 和 b), 每种彼此独立,在 0.1-30.0wt % 的浓度,例如 0.2-20.0wt %,优选地 0.2-15.0wt %,以聚合物底料的重量为基准。

[0150] 根据本发明的组合物包含由一定量的组分 a) 和 b) 组成的阻燃剂,例如 0.1-50.0wt %,优选 0.3-40.0wt %,特别地 0.3-30.0wt % 或者 0.8-30.0wt %,以组合物的重量为基准。

[0151] 该阻燃剂聚合物组合物是合适的,尤其,对于生产模制零件、薄膜、线和纤维,例如通过注入塑模、挤出或者压缩塑模。另外组分

[0152] 其他组分

[0153] 本发明进一步关于组合物,它包含,除了如上定义的组分 a)、b) 和 c) 外,选自聚合物稳定剂的进一步添加剂的组分 d) 和另外的选自含磷阻燃剂、卤化阻燃剂和无机阻燃剂的阻燃剂。

[0154] 稳定剂优选为不含卤素和选自硝酰稳定剂、硝酮稳定剂、氧化胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯稳定剂、醌甲基化物稳定剂和 2,2' - 亚烷基二酚单丙烯酸酯稳定剂。

[0155] 另外的阻燃剂,如存在的组分 d) 是已知组分、商品或通过已知的方法可以获得。

[0156] 代表性的含磷阻燃剂,除了上面关于组分 a) 所定义的那些,为例如:

[0157] 四苯基间苯二酚二亚磷酸酯 (**FYROLFLEX[®]** RDP, Akzo Nobel)、四(羟甲基)磷硫化物、磷酸三苯酯、二乙基-N,N-二(2-羟乙基)-氨基-膦酸甲酯、磷酸羟烷基酯、间苯二酚二磷酸酯低聚物(RDP)、磷腈阻燃剂或者乙二胺二磷酸酯(EDAP)。

[0158] 代表性的卤化阻燃剂是,例如:

[0159] 多溴联苯氧化物(DE-60F, GreatLakesCorp.)、十溴联苯醚(DBDPO;**SAYTEX[®]** 102E)、三[3-溴-2,2-二(溴乙烷)丙基]磷酸酯(**PB370[®]**, 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、四溴苯二甲酸、聚β-氯乙烷基三膦酸酯混合物、四溴双酚 A 二(2,3-二溴丙基醚)(PE68)、溴化环氧树脂、

乙烯-二(四溴邻苯二甲酰亚胺)(**SAYTEX**[®] BT-93)、二(六氯环戊二烯基)-环辛烷(**DECLORANEPLUS**[®])、氯化石蜡、八溴二苯基醚、六氯环戊二烯衍生物、1,2-二(三溴苯氧基)乙烷(F680)、四溴双酚 A(**SAYTEX**[®] RB100)、亚乙基二(二溴-降冰片烷二羧酰亚胺)(**SAYTEX**[®] BN-451)、二(六氯环戊二烯基)环辛烷、PTFE、三(2,3-二溴丙基)-异氰尿酸酯和亚乙基-二-四溴邻苯二甲酰亚胺。

[0160] 上述的阻燃剂通常地是与无机氧化物协合剂相结合。对于这种用途最常见的是氧化锌或者氧化锑,例如 Sb_2O_3 或者 Sb_2O_5 。硼化合物也是合适的。

[0161] 上述阻燃剂种类有利地以有机聚合物基料的重量的约 0.5-约 45.0% 的量被包含在本发明的组合物中;例如约 3.0%-约 40.0%;例如聚合物重量的约 5.0%-约 35.0%。例如,组分 b) 的阻燃剂是以约 0.5%-约 10.0wt% 进行使用,约 1.0-约 10.0wt%、约 3.0-约 10.0% 或者约 5.0-约 10.0wt%、以聚合物基料的重量为基准。例如,以聚合物基料的重量为基准,组分 b) 以约 0.5-约 8.0wt%、约 0.5-6.0wt%、约 0.5-约 5.0wt% 或者约 0.5-约 3.0wt% 的浓度进行使用。如上述,根据本发明的组合物可以另外包含一种或多种的常规的添加剂,例如选自颜料、染料、增塑剂、抗氧化剂、触变剂、均化剂、碱性共稳定剂、金属减活剂、金属氧化物、有机磷酸酯化合物、另外的抗光剂和它们的混合物,特别地为颜料、酚类抗氧化剂、硬脂酸钙、硬脂酸锌、2-羟基二苯甲酮、2-(2'-羟基苯基)连三氮杂茛和/或 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类的紫外线吸收剂。更特定的实例是以下组分:

[0162] 1、抗氧化剂

[0163] 1.1、烷基化一元酚类,例如,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,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-正丁基苯酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚;壬基苯酚类,它是线性的或在支链上支化,例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚;以及它们的混合物。

[0164] 1.2、烷基硫代甲基酚类,例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚,2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚。

[0165] 1.3、氢醌类或烷基化氢醌类,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-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二叔丁基氢醌,2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯,己二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

[0166] 1.4、生育酚,例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和它们的混合物(维生素 E)。

[0167] 1.5、羟基化硫代二苯基醚类,例如,2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-辛基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),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)二硫醚。

[0168] 1.6、亚烷基双酚类,例如,2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1'-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷基硫基丁烷,双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸]乙二醇酯,双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苄基)二环戊二烯,对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苄基]酯,1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷,2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷,2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷基硫基丁烷,1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

[0169] 1.7、O-, N- 和 S- 苄基化合物类,例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚,4-羟基-3,5-二甲基苄基硫基乙酸十八烷基酯,4-羟基-3,5-二叔丁基苄基硫基乙酸十三烷基酯,三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺,二硫代对苯二甲酸双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯,双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸异辛基酯。

[0170] 1.8、羟苄基化丙二酸酯类,例如,2,2-双-(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯,2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯,2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(十二烷基硫基乙基)酯,2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]酯。

[0171] 1.9、芳族羟苄基化合物类,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)苯酚。

[0172] 1.10、三嗪化合物类,例如 2,4-双(辛基硫基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基硫基-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-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0173] 1.11、苄基膦酸酯类,例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯,5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷基)酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

[0174] 1.12、酰基氨基酚类,例如 4-羟基月桂酰苯胺,4-羟基硬脂酰苯胺,N-(3,5-二叔

丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0175] 1.13、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,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,异氰脲酸三(羟基乙基)酯, N,N'-双(羟基乙基)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-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0176] 1.14、 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,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,异氰脲酸三(羟基乙基)酯, N,N'-双(羟基乙基)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-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0177] 1.15、 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,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,异氰脲酸三(羟基乙基)酯, N,N'-双(羟基乙基)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-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0178] 1.16、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,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,异氰脲酸三(羟基乙基)酯, N,N'-双(羟基乙基)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-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0179] 1.17、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺类,例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼, N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺 (Naugard® XL-1, 由 Uniroyal 提供)。

[0180] 1.18、抗坏血酸(维生素 C)

[0181] 1.19、胺类抗氧化剂,例如 N,N'-二异丙基-对-亚苯基二胺, N,N'-二仲丁基-对-亚苯基二胺, N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对-亚苯基二胺, N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对-亚苯基二胺, N,N'-双(1-甲基庚基)-对亚苯基二胺, N,N'-二环己基-对亚苯基二胺, N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺, N,N'-双(2-萘基)-对-亚苯基二胺, N-异丙基-N'-苯基-对-亚苯基二胺, N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺, N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺, N-环己基-N'-苯基-对-亚苯基二胺, 4-(对甲苯氨磺酰基)二苯胺, N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对亚苯基二胺, 二苯胺, N-烯丙基二苯胺, 4-异丙氧基-二苯胺, N-苯基-1-萘基胺, N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺, N-苯基-2-萘基胺, 辛基化二苯胺(例如 p, p'-二叔辛基二苯胺), 4-正丁基氨基苯酚, 4-丁酰氨基苯酚, 4-壬酰氨基苯酚, 4-十二酰氨基苯酚, 4-十八酰氨基苯酚, 双(4-甲氧基苯基)胺, 2,6-二叔丁基-4-二甲氨基甲基苯酚, 2,4'-二氨基二苯基甲烷, 4,4'-二氨基二苯基甲烷, N, N, N', N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲

烷,1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷,1,2-双(苯基氨基)丙烷,(邻甲苯基)双胍,双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺,叔辛基化N-苯基-1-萘基胺,单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化壬基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化十二烷基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化异丙基/异己基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化叔丁基二苯基胺类的混合物,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)-六亚甲基二胺,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。

[0182] 2. UV吸收剂和光稳定剂

[0183] 2.1、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)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'-羟基苯基)-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'-羟基苯基)苯并三唑,2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-双-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)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)-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-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-5'-(2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基)-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,和2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑的混合物,2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的酯基转移产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$ -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。

[0184] 2.2、2-羟基二苯甲酮类,例如4-羟基,4-甲氧基,4-辛氧基,4-癸氧基,4-十二烷氧基,4-苄氧基,4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0185] 2.3、取代的和未取代的苯甲酸的酯类,例如水杨酸4-叔丁基-苯基酯,水杨酸苯酯,水杨酸辛基苯酯,二苯甲酰基间苯二酚,双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚,苯甲酰基间苯二酚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

[0186] 2.4、丙烯酸酯类,例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯, α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯, α -甲酯基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯,

α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯, α -甲酯基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0187] 2.5、镍化合物类,例如 2,2'-硫代-双-[4-(1,1,3,3-四甲基-丁基)苯酚]的镍配合物,如 1:1 或 1:2 配合比,有或没有附加的配位体如正丁基胺,三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺,二丁基二硫代氨基甲酸镍,4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯(例如甲酯或乙酯)类的镍盐,酮肟例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物类,1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物,有或没有附加的配位体。

[0188] 2.6、其它的空间位阻胺;例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯,癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)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)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物,次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,1,1'-(1,2-亚乙基)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,2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)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,癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯,丁二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, N, N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物,2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-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-正丁基氨基-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-2,2,6,6-四甲基哌啶和 4-硬脂氧基-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)六亚甲基二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物,1,2-双(3-氨基-丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合物,以及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS 登记号 [136504-96-6]); 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)六亚甲基二胺,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,聚[甲基丙基-3-氧基-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,2,4-双[N-(1-环己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基-氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪。

[0189] 2.7、草酰胺类,例如 4,4'-二辛氧基 N, N'-草酰二苯胺,2,2'-二乙氧

基 N, N' - 草酰二苯胺, 2, 2' - 二辛氧基 -5, 5' - 二叔丁氧基 N, N' - 草酰二苯胺 (2, 2' dioctyloxy-5, 5' -di-tert-butoxanilide), 2, 2' - 二 (十二烷氧基) -5, 5' - 二叔丁氧基 N, N' - 草酰二苯胺, 2- 乙氧基 -2' - 乙基 N, N' - 草酰二苯胺, N, N' - 双 (3- 二甲氨基丙基) 草酰胺, 2- 乙氧基 -5- 叔丁基 -2' - 乙氧基 N, N' - 草酰二苯胺和它与 2- 乙氧基 -2' - 乙基 -5, 4' - 二叔丁氧基 N, N' - 草酰二苯胺的混合物以及邻 - 和对 - 甲氧基双取代的 N, N' - 草酰二苯胺类的混合物和邻 - 和对 - 乙氧基 - 二取代的 N, N' 草酰二苯胺类的混合物。

[0190] 2.8、2-(2- 羟基苯基)-1,3,5- 三嗪类, 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- 二羟基苯基) -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- 辛氧基 - 丙氧基) 苯基] -4,6- 双 (2,4- 二甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-[4-(十二烷氧基 / 十三烷氧基 -2- 羟基丙氧基) -2- 羟基 - 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- 十二烷氧基 - 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- 羟基苯基) -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- 羟基丙氧基] 苯基} -4,6- 双 (2,4- 二甲基苯基) -1,3,5- 三嗪, 2-{2- 羟基 -4-[1- 辛氧基羰基 - 乙氧基] 苯基} -4,6- 双 (4- 苯基苯基) -1,3,5- 三嗪, 其中辛基结构部分是不同异构体的混合物。

[0191] 3. 金属减活剂类, 例如 N, N' - 二苯基草酰胺, N- 水杨醛 -N' - 水杨酰基肼, N, N' - 双 (水杨酰基) 肼, N, N' - 双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基丙酰基) 肼, 3- 水杨酰基氨基 -1,2,4- 三唑, 双 (亚苄基) 草酰二肼, N, N' - 草酰二苯胺, 间苯二甲酰二肼, 癸二酰双 (苯基肼), N, N' - 二乙酰基己二酰二肼, N, N' - 双 (水杨酰基) 草酰二肼, N, N' - 双 (水杨酰基) 硫代丙酰基二肼。

[0192] 4. 羟基胺类, 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- 二月桂基羟基胺, N, N- 二 (十四烷基) 羟基胺, N, N- 二 (十六烷基) 羟基胺, N, N- 二 (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, 从氢化牛胺得到的 N, N- 二烷基羟基胺。

[0193] 5. 硝酮类, 例如 N- 苄基 - α - 苯基 - 硝酮, N- 乙基 - α - 甲基 - 硝酮, N- 辛基 - α - 庚基 - 硝酮, N- 月桂基 - 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, 从氢化牛胺衍生而来的 N, N- 二烷基羟基胺获得的硝酮。

[0194] 6. 硫代协合剂, 例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

[0195] 7. 过氧化物清除剂, 例如 β - 硫代二丙酸的酯类, 例如月桂基、硬脂基、十四烷基

或十三烷基酯类, 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, 二(十八烷基)二硫醚, 四(β-十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

[0196] 8. 聚酰胺稳定剂, 例如铜盐与碘化物和 / 或磷化合物的混合物, 和二价锰的盐。

[0197] 9. 碱性助稳定剂, 例如蜜胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 双氰胺, 三烯丙基氰脲酸酯, 脲衍生物, 脲衍生物, 胺类, 聚酰胺类, 聚氨酯类, 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, 二十二烷酸镁, 硬脂酸镁, 蓖麻酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

[0198] 10. 成核剂类, 例如, 无机物质, 如滑石, 金属氧化物类如二氧化钛或氧化镁, 优选碱土金属的磷酸酯、碳酸盐或硫酸盐; 有机化合物如单或多羧酸类和它们的盐类, 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; 聚合化合物如离子共聚物(“离聚物”)。

[0199] 11. 填料和增强剂, 例如碳酸钙, 硅酸盐, 玻璃纤维, 玻璃珠, 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, 木粉和其它天然产物的粉末或纤维, 合成纤维。

[0200] 12. 苯并呋喃酮类和二氢吡啶酮类, 例如在 US4, 325, 863, US4338244, US5, 175, 312, US5, 216, 052, US5, 252, 643, DE-A-4, 316, 611, DE-A-4, 316, 622, DE-A-4, 316, 876; EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开的那些, 或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)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-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮, 3-(4-乙酰氧基-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。

[0201] 13. 抗空气褪色剂, 例如 1,1,1',1'-四甲基-4,4'-(亚甲基-二-对-亚苯基)二氨基脲; 1,6-六亚甲基二(N,N-二甲基氨基脲); 11-[6-[(2,2-二-甲基胍基)羰基]氨基]己基]-10,12-二氧代-二(2,2-二甲基胍基)。

[0202] 14. 其它添加剂, 例如增塑剂, 润滑剂, 乳化剂, 颜料, 流变添加剂, 催化剂, 流动控制剂, 荧光增白剂, 抗静电剂和发泡剂。

[0203] 通过已知的方法将添加剂组分 a) 和 b) 和任选的其他组分加入到聚合物组分 c) 中, 该方法如用粉末的形式干混合, 或者用溶液、分散体、或者悬浮液形式液态混合, 例如在惰性溶剂、水或油中。可以加入添加剂组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂, 例如, 在模塑之前和之后或者通过对聚合物材料施加溶解或者分散添加剂或者添加剂混合物, 有或没有随后的溶剂或者悬浮液 / 分散剂的蒸发。它们可以直接地被加入到处理装置中(例如挤压机、密闭式混合机等等), 例如作为干混合气或者粉末, 或者作为溶液或者分散体或者悬浮液或者熔化物。

[0204] 加入添加剂组分到聚合物基底 c) 中可以在所有通常的混合机器中进行, 在该机器中聚合物被熔化和与添加剂混合。合适的机器对于本领域技术人员是已知的。它们主要是混合器、捏和机和挤压机。处理优选地在挤压机中在处理期间通过加入添加剂而进行。

[0205] 特别优选的特别加工机械是单螺旋的挤压机、逆转和共旋转双螺杆挤压机、行星

齿轮挤压机、环挤压机、或者混炼挤出机。使用提供有至少一个可以施加真空的脱气室的加工机械也是可能的。

[0206] 合适的挤压机和捏和机在,例如 Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Herisen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7) 中得到描述。

[0207] 例如螺旋长度是 1-60 倍螺旋直径,优选地 35-48 倍螺旋直径。螺旋的转速优选地是每分钟 10-600 转 (rpm),非常特别优选地为 25-300rpm。

[0208] 最大处理量取决于螺旋直径、转速和推动力。本发明的处理还能通过改变提到的参数或者使用称重机递送用量数量在低于最大处理量的水平进行。

[0209] 如果加入多种组分,它们可以被预混合或者分别地加入。

[0210] 还可以将添加剂组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂喷雾在聚合物基料 c) 上。该添加剂混合物稀释其他的添加剂,例如如上所述的常规的添加剂,或者它们的熔化物以便它们同时和这些添加剂一起可以被喷雾在聚合物基料上。通过在聚合催化剂的去活作用期间喷雾的加入是特别有利的;在这种情况下,该蒸汽 evolved 可以被用来进行催化剂的去活作用。如果是球状聚合的聚烯烃,例如,通过喷雾施加本发明的添加剂(任选地和其他的添加剂一起)可能是有利的。

[0211] 还可以将添加剂组分 a) 和 b) 和任选的其他添加剂聚合物以母料形式("浓缩物")加入到聚合物中,该浓缩物包含组分,例如以加入到聚合物中的重量的约 1.0-约 40.0%和优选地 2.0-约 20.0%的浓度。聚合物具有与添加剂最后被加入的聚合物相同结构不是必要的。在上述的操作中,聚合物可以以粉末、颗粒、溶液、和悬浮液或者以格栅形式进行使用。

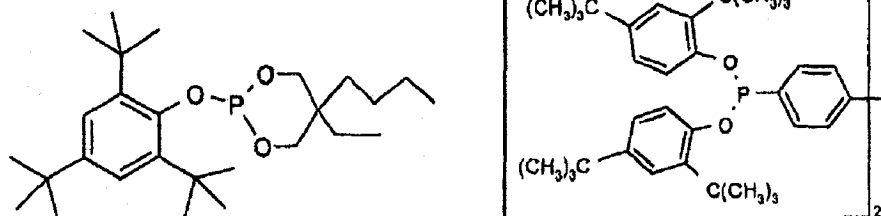
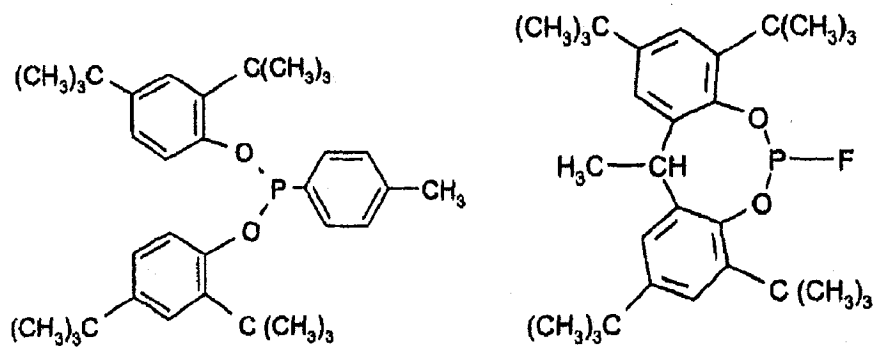
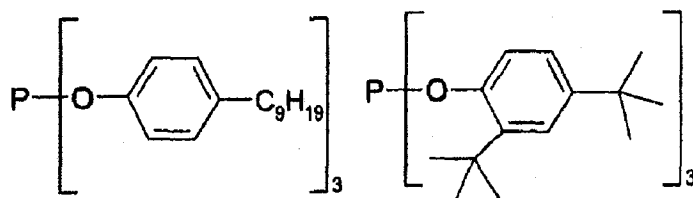
[0212] 加入操作可以在成形操作之前或期间进行。包含本发明的添加剂的本文所述的原料用于生产模制品,例如转轮模制品、注入模制品、profiles 等等,和特别地为纤维、旋转熔化物非编织布、薄膜或者泡沫。

[0213] 因此,本发明进一步涉及包含本发明组合物的塑造或者挤压制品,纤维、自旋熔化物非编织布或者泡沫

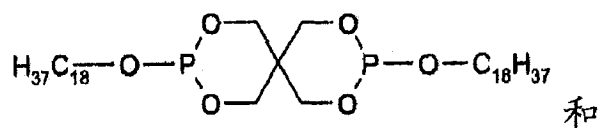
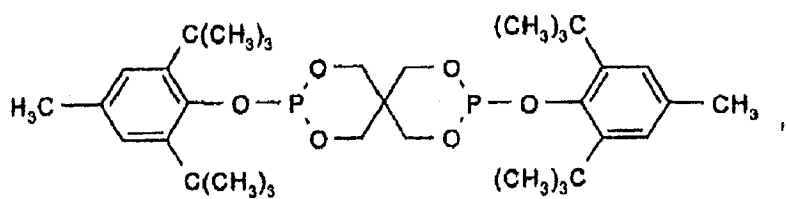
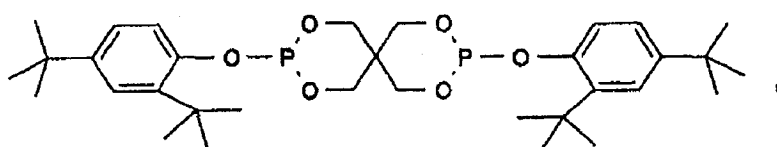
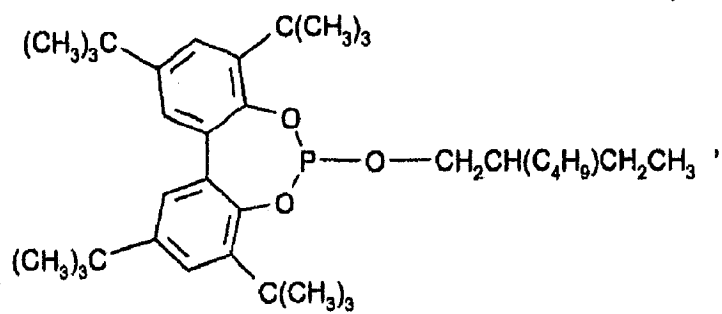
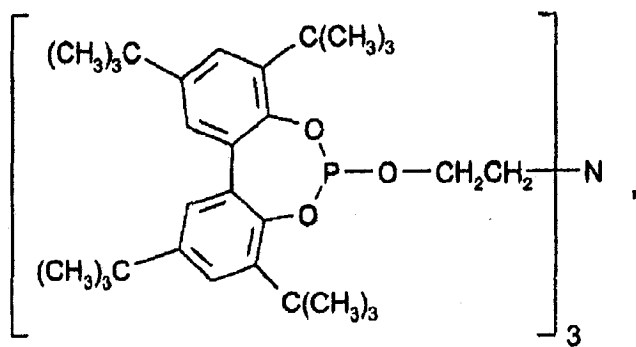
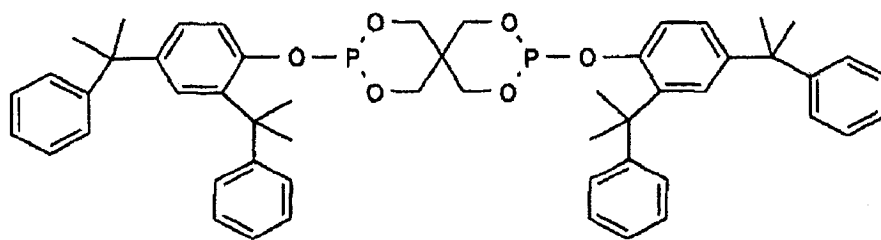
[0214] 本发明的特别优选的实施方案涉及组合物,该组合物包含 a) 至少一种亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物;b) 三聚氰胺氰尿酸酯;和 c) 聚氨酯聚合物基料。

[0215] 本发明的另一特别优选的实施方案涉及组合物,该组合物包含 a) 至少一种亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物,该酯衍生物选自:

[0216]

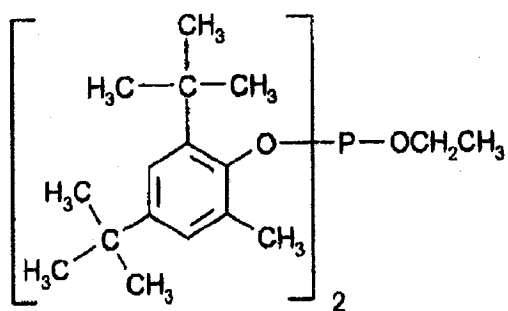


[0217]



和

[0218]



;

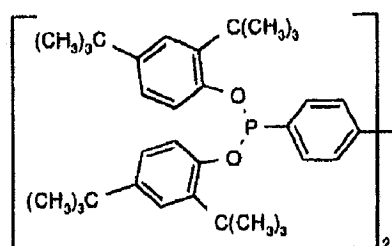
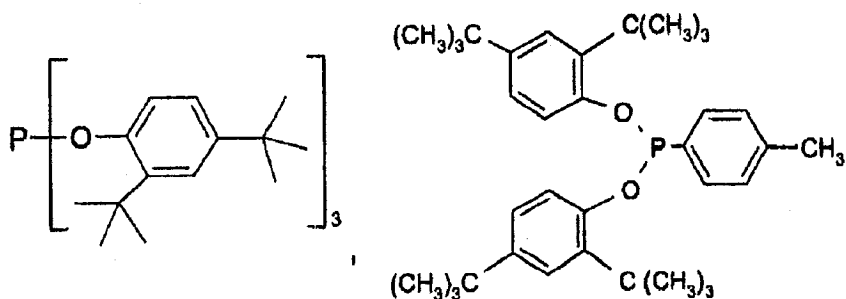
[0219] b) 三聚氰胺氰尿酸酯;和

[0220] c) 聚氨酯聚合物基料。

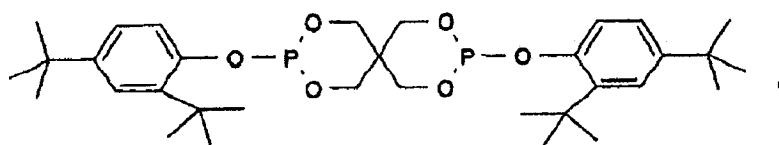
[0221] 本发明的特别优选的实施方式涉及组合物,该组合物包含:

[0222] a) 至少一种亚膦酸和亚磷酸的酯衍生物,该酯衍生物选自:

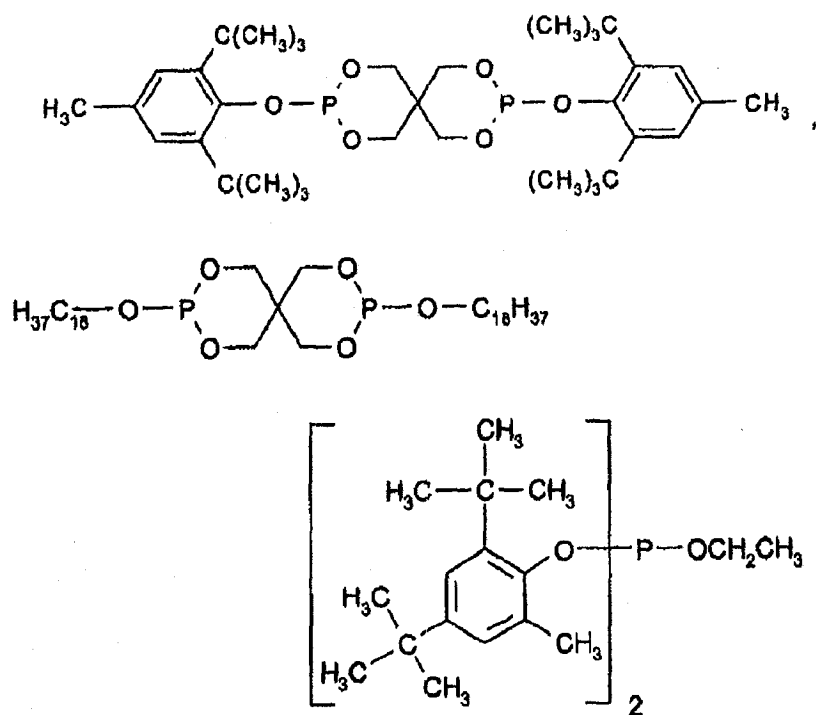
[0223]



,



[0224]



[0225] b) 三聚氰胺氰尿酸酯 ;和

[0226] c) 聚氨酯聚合物基料。

[0227] 本发明的另一优选的实施方案涉及组合物,该组合物包含

[0228] a) 亚膦酸和亚磷酸的至少一种酯衍生物,酯衍生物选自三(壬基苯基)亚膦酸酯(TNPP)、亚磷酸三苯酯(TPP)亚磷酸二苯基酯(DPP)、苯基二异癸基亚膦酸酯(PDDP)、二苯基异癸基亚膦酸酯(DPDp)、二苯基异辛基亚膦酸酯(DPIOP)、四苯基二缩二丙二醇二亚膦酸酯(THOP)、聚(二缩二丙二醇)苯基亚膦酸酯(DHOP)、十二烷基二苯基亚膦酸酯(DDPP)、三(异癸基)亚膦酸酯(TDP)、三(十三烷基)亚膦酸酯(TTDP)和三月桂基亚膦酸酯(TLP) ;

[0229] b) 三聚氰胺氰尿酸酯 ;和

[0230] c) 聚氨酯聚合物基料。

[0231] 本发明另一个特别优选的实施方案涉及组合物,该组合物包含 :

[0232] a),至少一种亚膦酸或者亚磷酸的酯衍生物,酯衍生物选自 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰基菲-10-氧化物(DOPPO),二(2,6-二-叔丁基-4-甲基)-季戊四醇二亚膦酸酯[CASRN80693-00-1]、[(C₆H₅-O-)₂P]₂(-O-C₂H₄)₂[CASRN57077-45-9]、[(C₆H₅-O-)₂P]₂(-O-C₂H₅)₁₄(C₆H₅-O-P)₆[CASRN67383-54-4]和亚磷酸三苯酯 ;

[0233] b) 三聚氰胺氰尿酸酯 ;

[0234] c) 聚氨酯聚合物基料。

[0235] 本发明的进一步的实施方案涉及用于对聚氨酯聚合物赋予阻燃性的方法,该方法包含加入混合物到所述聚合物基料中,该混合物包含 :

[0236] a) 至少一种选自氧杂磷杂环氧化物、亚膦酸和亚磷酸的含磷含氧酸的酯衍生物 ;和

[0237] b) 至少一种基于氮化合物的阻燃剂。

[0238] 以下实施例举例说明本发明 :

[0239] 实施例 1

[0240] 原料和方法

[0241] 在滚动混合器中将 4kg 的聚酯热塑性的聚氨酯 (TPU) 小球 (**Estane®** GP72DBNAT021P (**Noveon®**)) 与 5-10% 的二 (2,4-二叔丁基-苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (IRGAFOS126)、25% 三聚氰胺氰尿酸酯 (MELAPURMC25) 和季戊四醇四 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯 (IRGANOX1066) 混合均匀。该共混物在高至 220℃ 的温度下在双螺杆挤压机 (Berstorff) 进行化合。挤出物在被拉经过水浴和冷却后进行粒化。

[0242] 从通过注入制模机 (Arburg 320S) 方式在高至 220℃ 的温度下制成的颗粒被模制为 125mm×13mm×1.6mm 测试板 (模制温度: 50℃)。样品通过 UL94V 厚片测试 (Underwriter's Laboratories UL94 Flammability Test: UL94 Test for Flammability of Plastic Materials for parts in Devices and Appliances, 5th Edition, 1996) 进行测试阻燃性。

[0243] 结果

[0244] 表格 1

[0245]	测试编号	量	组分	UL94 等级*)
	1	25	MELPUR MC 25	V-2
	2	25	MELPUR MC 25	V-0
		5	IRGAFOS 126	
	3	25	MELPUR MC 25	V-0
		10	IRGAFOS 126	

[0246] *) V-0 : 非常好 ; V-1 : 好 ; V-2 : 合格

[0247] 实施例 2

[0248] 原料和方法

[0249] 在滚动混合器中将 4kg 的聚酯热塑性聚氨酯 (TPU) 小球 (Estane58311Natural028P) 与不同浓度的二 (2,4-二叔丁基-苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (IRGAFOS126)、不同浓度的三聚氰胺氰尿酸酯 (MELAPURMC25) 和 1% 的季戊四醇四 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯 (IRGANOX1066) 混合均匀。该共混物在高至 220℃ 的温度下在双螺杆挤压机 (Berstorff) 进行化合。挤出物在被拉经过水浴和冷却后进行粒化。

[0250] 注入模制和阻燃性测试与实施例 1 相似的方法进行。

[0251] 结果

[0252] 表格 2

[0253]

测试编号	量	组分	UL94 等级*)
1	30	MELPUR MC 25	V-2
2	30 7.5	MELPUR MC 25 IRGAFOS 126	V-0
3	35 7.5	MELPUR MC 25 IRGAFOS 126	V-0
4	28 7.0	MELPUR MC 25 IRGAFOS 126	V-0

[0254] 实施例 3

[0255] 原料和方法

[0256] 在滚动混合器中将 4kg 的聚酯热塑性聚氨酯 (TPU) 小球 (Estane58311Natural028P) 与不同浓度的二 (2,4-二叔丁基-苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (IRGAFOS126)、不同浓度的三聚氰胺氰尿酸酯 (MELAPURMC25) 和在表格 3 提到的测试化合物和 1% 的季戊四醇四 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯 (IRGANOX1066) 混合均匀。该共混物在高至 220℃ 的温度下在双螺杆挤压机 (Berstorff) 进行化合。挤出物在被拉经过水浴和冷却后进行粒化。注入模制和阻燃性测试与实施例 1 相似的方法进行。

[0257] 结果

[0258] 表格 3

[0259]

测试编号	量	组分	UL94 等级
1	25 %	MELPUR MC 25	V-2
2	30 %	MELPUR MC 25	V-2

[0260]

3	35 %	MELPUR MC 25	V-2
4	25 % 5 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
5	25 % 7.5 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
6	30 % 5 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
7	30 % 7.5 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
8	30 % 10 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
9	35 % 5 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
10	35 % 10 %	MELPUR MC 25 DOPO	V-0
11	30 % 7.5 %	MELPUR MC 25 ADK STAB PEP 36	V-0
12	25 % 10 %	MELPUR MC 25 THOP	V-0
13	30 % 10 %	MELPUR MC 25 THOP	V-0
14	25 % 7.5 %	MELPUR MC 25 DHOP	V-0
15	30 % 10 %	MELPUR MC 25 DHOP	V-0
16	35 % 10 %	MELPUR MC 25 DHOP	V-0
17	35 % 10 %	MELPUR MC 25 TPP	V-0

[0261] (V-0 :非常好 ;V-1 :好 ;V-2 :合格)