



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101663374 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 200880011294. 0

(22) 申请日 2008. 03. 25

(30) 优先权数据

07105543. 8 2007. 04. 03 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 10. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/053474 2008. 03. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/119693 EN 2008. 10. 09

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·罗特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09K 21/12 (2006. 01)

C08K 5/53 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1732232 A, 2006. 02. 08, 说明书第 2 页第 21 行至第 3 页第 2 行, 第 22 页第 13-18 行, 第 23 页第 18-25 行, 第 61 页第 5-22 行, 第 65 页第 13 行至第 66 页第 9 行.

CN 1498240 A, 2004. 05. 19, 说明书第 21 页第 4 段.

W0 2005121232 A1, 2005. 12. 22, 说明书第 2 页第 18-27 行, 第 3 页.

审查员 程晓奕

权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

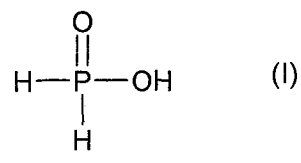
DOPD 阻燃剂组合物

(57) 摘要

本发明设计阻燃剂聚合物组合物, 该组合物包括次膦酸的盐和二氢-氧杂-磷杂菲衍生物的混合物。该组合物在制备基于缩聚物比如聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯的阻燃化合物时特别有用。

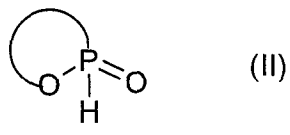
1. 一种组合物,其包含

a) 下式的次膦酸 (I) 的铝盐



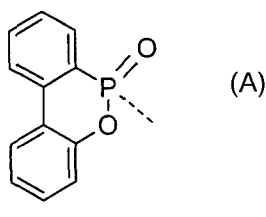
;

b) 至少一种氧磷杂环烷基氧化物的衍生物



,

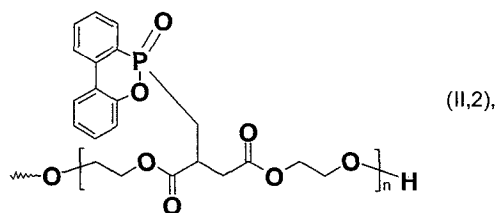
其中存在以下部分式的基团



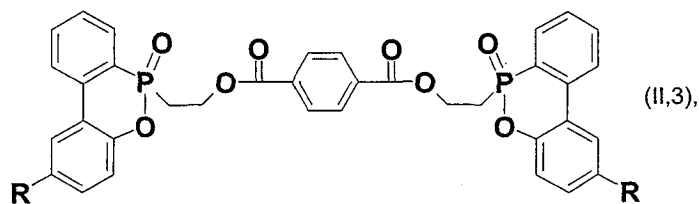
,

其中氧磷杂环烷基氧化物 (II) 的衍生物选自由以下组成的组:

6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂环己烷-6-氧化物 (DOPPO), 下式的低聚物:

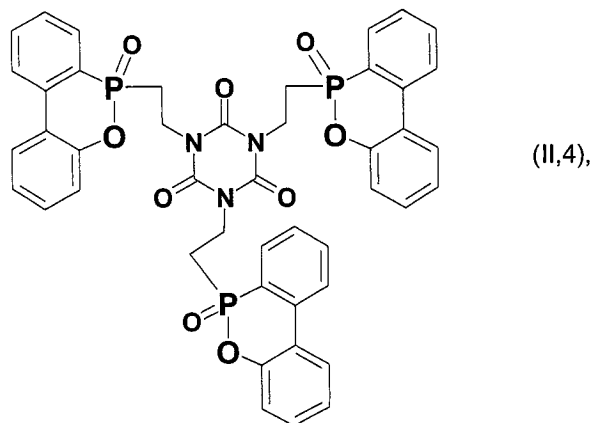


羟基官能化 DOPPO 的低聚酯



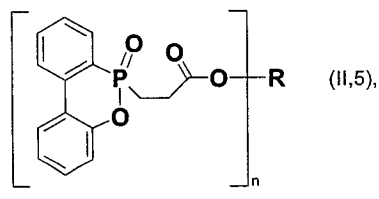
其中 R 代表 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基;

DOPPO 与 1,3,5-三(2-羟乙基)-氰尿酸的缩合产物:



以及

与丙烯酸酯的加合物



其中 n 代表 2-6 的数字, 并且 R 代表多元醇的酯基 ; 以及

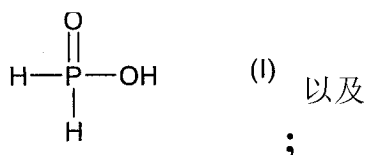
c) 聚合物基底

其中组分 a) 和 b) 的混合物以 0.2-20.0 重量 % 的浓度存在于聚合物基底组分 c) 中, 聚合物中组分 a) 与组分 b) 之间的重量比例为 20 : 1-1 : 20。

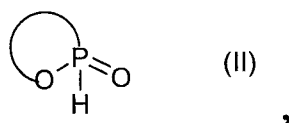
2. 根据权利要求 1 的组合物, 其进一步含有其他选自由聚合物稳定剂和额外的阻燃剂组成的组的添加剂。

3. 一种赋予聚合物基底阻燃性的方法, 该方法包括向聚合物基底中加入一种混合物, 其包含 :

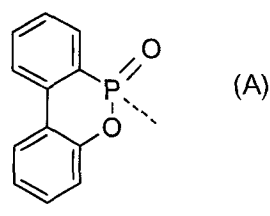
a) 下式的次膦酸的铝盐



b) 至少一种氧磷杂环烷基氧化物的衍生物

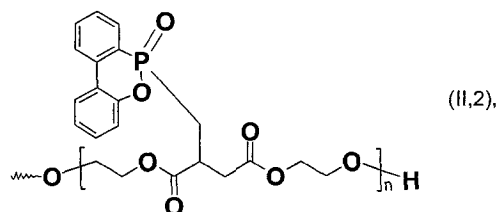


其中存在以下部分式的基团

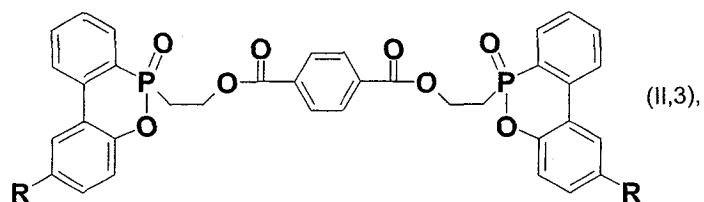


其中氧磷杂环烷基氧化物 (II) 的衍生物选自由以下组成的组 :

6H- 二苯并 [c, e] [1,2] 氧磷杂环己烷 -6- 氧化物 (DOPPO), 下式的低聚物 :

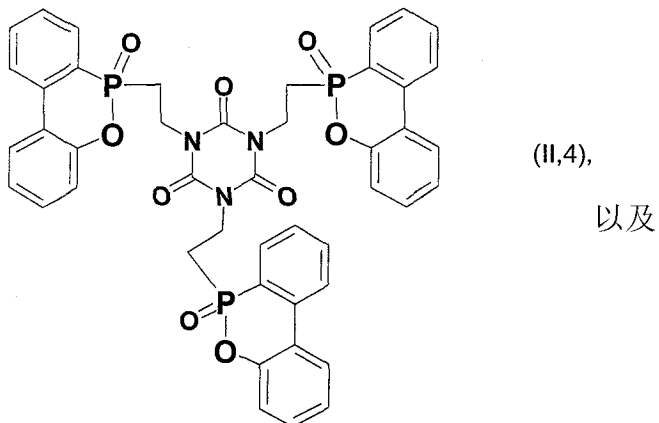


羟基官能化 DOPPO 的低聚酯

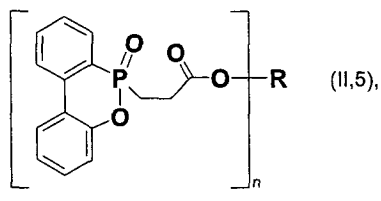


其中 R 代表  $C_1-C_4$  烷基；

DOPPO 与 1,3,5-三(2-羟乙基)-氰尿酸的缩合产物：



与丙烯酸酯的加合物



其中 n 代表 2-6 的数字, 并且 R 代表多元醇的酯基

其中以 0.2-20.0 重量%的量将组分 a) 和 b) 的混合物加入聚合物基底中, 聚合物中组分 a) 与组分 b) 之间的重量比例为 20 : 1-1 : 20。

## DOPO 阻燃剂组合物

[0001] 本发明涉及阻燃剂聚合物组合物,其包含次膦酸盐和二氢-氧杂-磷杂菲衍生物的混合物。该组合物特别用于制造基于类似聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯的缩聚物的阻燃剂化合物。

[0002] 阻燃剂加入到聚合物材料(合成或天然的)中以增强聚合物的阻燃性能。依赖其组成,阻燃剂可以以固体、液体或气相化学地(例如通过氮的释放作为发泡剂),和/或物理地(例如通过产生泡沫覆盖)起作用。阻燃剂妨碍燃烧过程的特定阶段,例如在加热、分解、点火或火焰蔓延期间。

[0003] 仍然需要可用于不同的聚合物基底的具有改善性能的阻燃剂组合物。关于安全和环境需求标准的提高导致更加严格的规定。特别地,已知的含卤素的阻燃剂不再适应所有必需的需求。因此,优选无卤素阻燃剂,特别地考虑到其在与火有关的烟密度方面的良好性能。无卤素阻燃剂组合物的进一步的优点是改善的热稳定性和较低的腐蚀性。

[0004] 已经意外发现通过次膦酸的金属盐与二氢-氧杂-磷杂菲衍生物的组合加入到聚合物基底中制备了具有优异阻燃性能的聚合物。此外,用火过程中的燃烧滴下物明显减少。

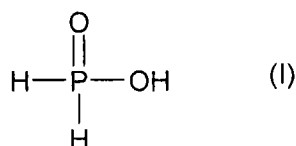
[0005] 本发明的进一步优点是通过使用卤化FR体系不能达到的改善的电性能(CTI = 相对耐电弧径迹指数(comparative tracking index))以及在加工期间与聚合基底较低的相互作用(减少的分子量降低)。此外,阻燃剂是抗水解的(浸提试验:水,70°C,168h),所以与水接触不会减少它们的阻燃活性。

[0006] 已经意外发现通过利用根据本发明的阻燃剂组合物,含卤素阻燃剂、铈化合物和填料可以被大大地减少或代替。

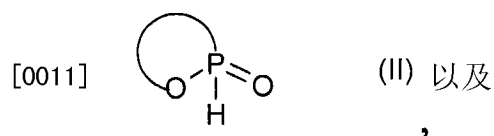
[0007] 本发明涉及一种组合物,其包含:

[0008] a) 至少一种下式的次膦酸的盐

[0009]



[0010] b) 至少一种下式的氧磷杂环烷基氧化物(Oxaphosphorinoxide)



[0012] c) 聚合物基底。

[0013] 根据本发明的组合物获得了根据 UL-94(Underwriter's Laboratories Subject 94) 所需的 V-0 等级,及其他有关试验方法的优异等级,特别是传统的FR体系倾向于失效的玻璃纤维增强配方。

[0014] 如上定义的,该组合物包含下列组分:

[0015] 组分 a)

[0016] 术语次膦酸的盐在其优选范围内包含金属盐例如碱金属或碱土金属盐,例如钠、

钾、镁或钙盐或锌或硼盐。

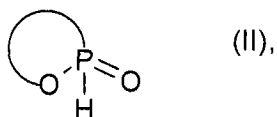
[0017] 根据一个优选的实施方式,组合物包含次膦酸的铝盐。

[0018] 根据一个替换性的实施方式,术语盐包括非金属盐类,例如铵  $(C_1-C_{22} \text{ 烷基})_{1-4}$  铵或  $(2\text{-羟乙基})_{1-4}$  铵,例如四甲基铵、四乙基铵或 2-羟乙基三甲基铵盐。

[0019] 组分 b)

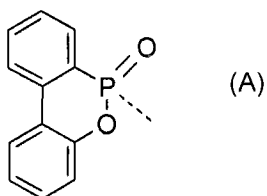
[0020] 氧磷杂环烷基氧化物具有环结构并且通过以下通式表示:

[0021]



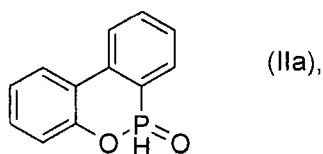
[0022] 在氧磷杂环烷基氧化物 (II) 中磷原子和一个氧原子是环结构的一部分,特别是五或六元环,并且存在用以下结构式表示的部分通式的至少一个基团。

[0023]



[0024] 根据一个优选的实施方式,氧磷杂环烷基氧化物 (II) 通过以下结构式表示:

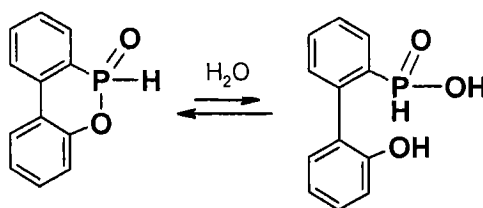
[0025]



[0026] 其可命名为 6H-二苯并 [c, e] [1,2] 氧磷杂环己烷 -6- 氧化物 (6H-dibenz [c, e] [1,2] oxaphosphorin-6-oxide), 3,4 :5,6- 二苯并 -2H-1,2- 氧磷杂环己烷 -2- 氧化物,或 9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物,简称为 DOPPO (C. A. RN 35948-25-5)。上述化合物可由 Sanko Co, Ltd. 以商品名 Sanko-HCA 商购得到。

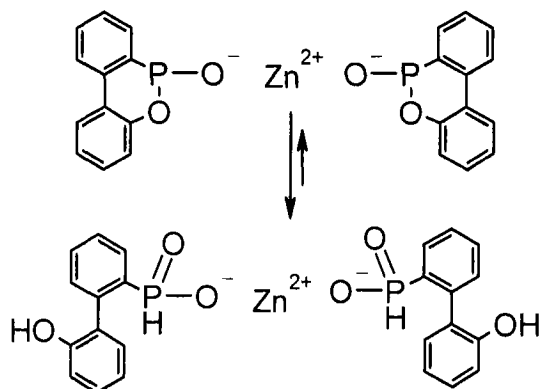
[0027] 两种不同的结构可指定为 DOPPO 及其水解产物:

[0028]



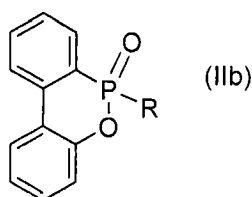
[0029] 氧磷杂环烷基氧化物的合适的衍生物为 9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物 (DOPPO), DOPPO 的盐,比如锌盐

[0030]



[0031] 具有下式的 R 取代的氧磷杂环己烷氧化物

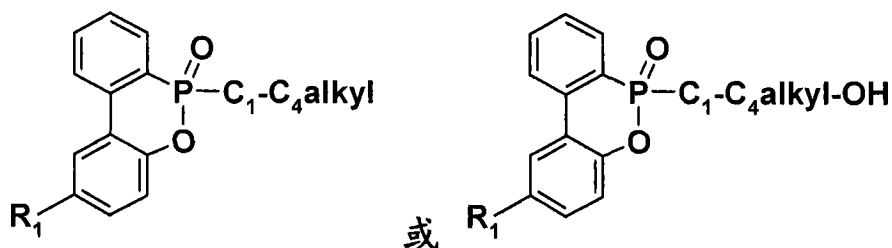
[0032]



[0033] 其中苯基可由附加的取代基取代,同时 R 代表  $C_1-C_{18}$  烷基或  $C_6-C_{12}$  芳基,其也可进一步由取代基取代。

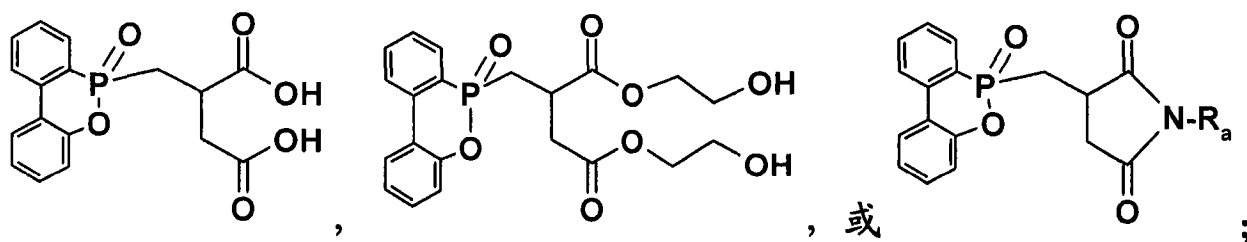
[0034] 化合物 (IIb) 的代表化合物为具有下式的化合物:

[0035]



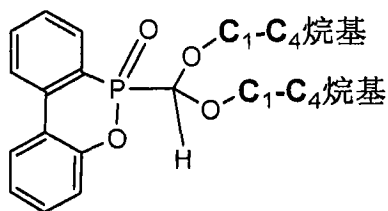
[0036] 其中  $R_1$  代表氢或  $C_1-C_4$  烷基;其他代表性的 (IIb) 化合物中 R 代表羧烷基、被羧烷基酯化的羧烷基、或者代表羧酰亚胺烷基,比如具有下式的化合物:

[0037]



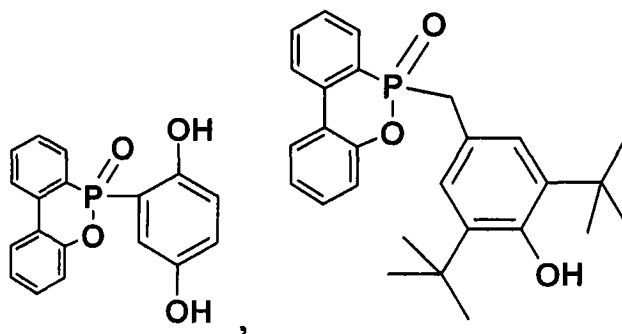
[0038] 其中  $R_a$  代表氢或  $C_1-C_4$  烷基;或者代表了烷氧基烷基,比如具有下式的化合物:

[0039]



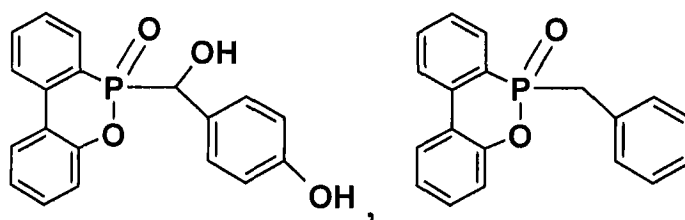
[0040] 或者代表了芳基,比如具有下式的化合物:

[0041]



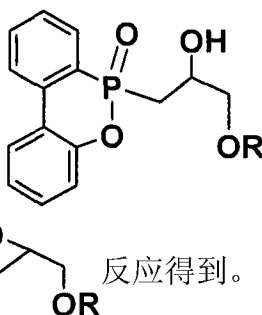
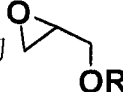
[0042] 或者其中的 R 代表了芳基烷基, 比如具有下式的化合物:

[0043]



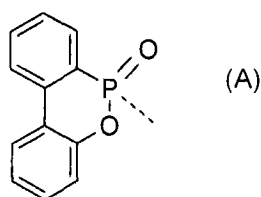
[0044] 或者, 其中的 R 代表了被羟基取代的烷氧基烷基, 比如具有下式的化合物:

[0045]

[0046] 其通过 DOPPO 与环氧化物  反应得到。

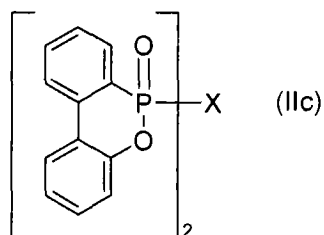
[0047] 根据另一实施方式, 氧磷杂环烷基氧化物的合适的取代物的特征在于存在两组具有如下式的部分式:

[0048]



[0049] 上述基团与二价桥基团 X 连接, 比如具有下式的化合物:

[0050]

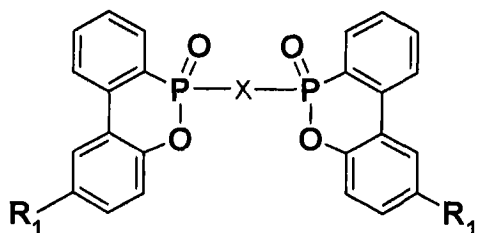


[0051] 其中的苯基可进一步由其他取代基团取代。

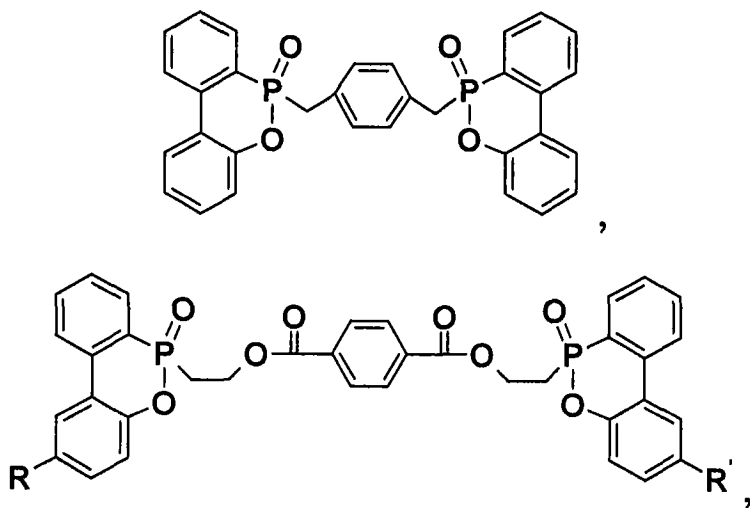
[0052] 上述化合物的代表性例子为具有下式的化合物:



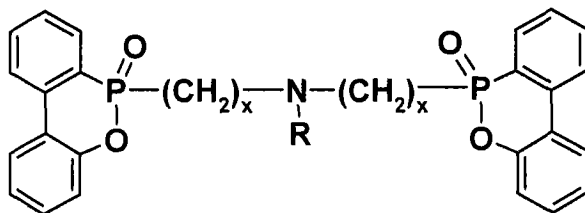
[0053]

[0054] 其中 X 代表 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基, 同时 R<sub>1</sub> 和 R<sub>1</sub>' 代表氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基

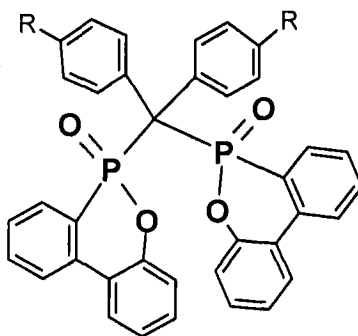
[0055]

[0056] 其中 R 和 R' 代表氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基;

[0057]

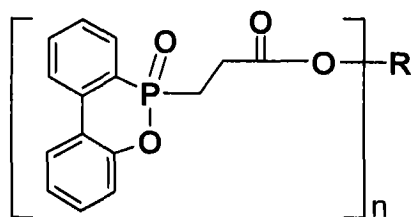
[0058] 其中 x 代表 2-4 之间的数字同时 R 代表 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基或甲苯磺酰基;

[0059]



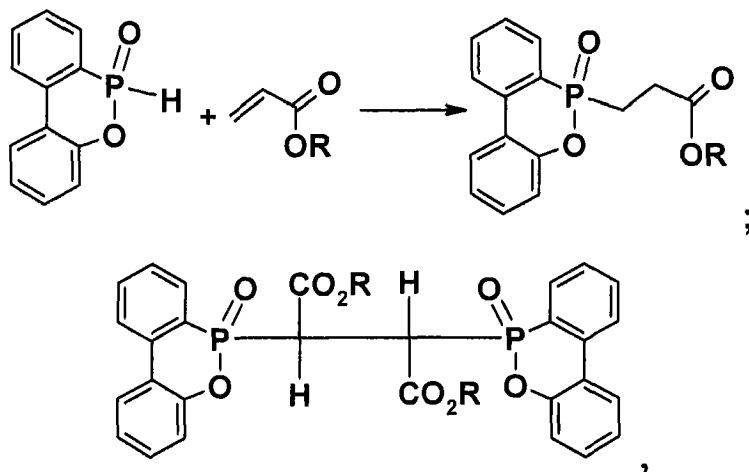
[0060] 其中 R 代表羟基或氨基;

[0061]



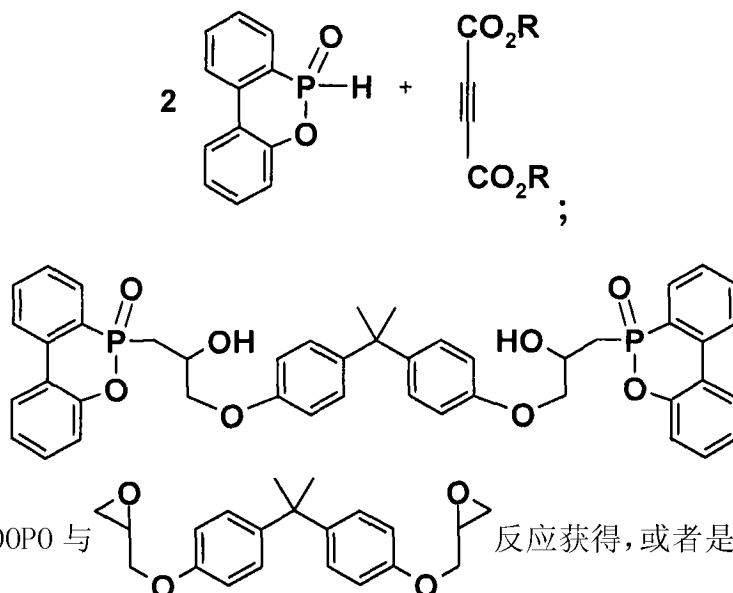
[0062] 其中  $n$  代表 2-6 之间的数字,同时  $R$  代表由多醇得到的酯基,比如二、三-、或四羟基醇,例如,乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇或二季戊四醇,如通过 DOPO 与丙烯酸- $R$ -酯的反应和后续的酯基交换反应制得的:

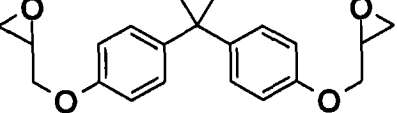
[0063]



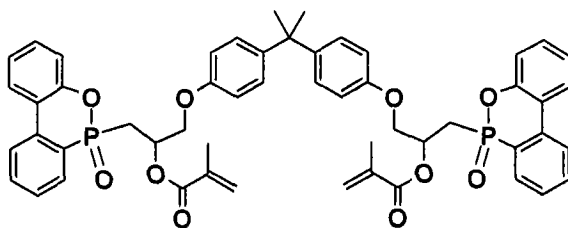
[0064] 其中  $R$  代表  $C_1$ - $C_4$  烷基,如通过如下反应获得的:

[0065]



[0066] 其通过 DOPO 与  反应获得,或者是与其相应的具有下式的二酰基衍生物反应获得:

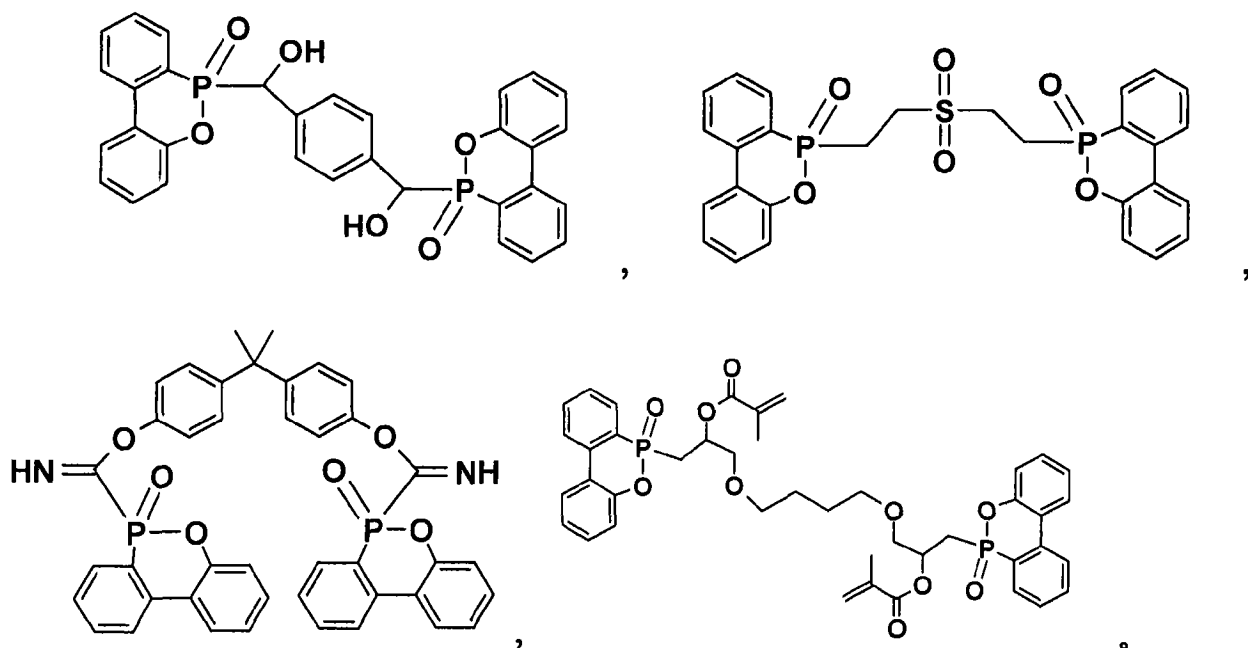
[0067]



[0068] (酰基:(甲基)丙烯酰基);

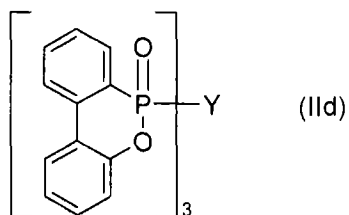
[0069] 或者是具有下式的化合物:

[0070]



[0071] 根据另一实施方式,氧磷杂环烷基氧化物的合适的衍生物的特征在于存在具有部分式(A)的三组基团。这些基团与三价基团Y相连,比如具有下式的化合物:

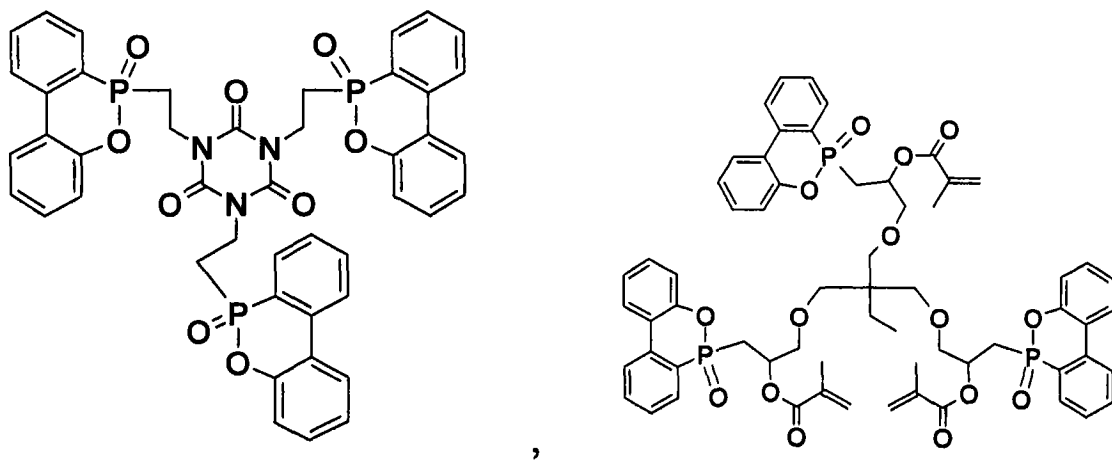
[0072]



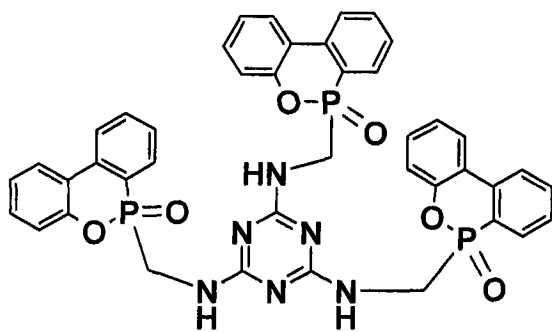
[0073] 其中的苯基可进一步由其他取代基取代。

[0074] 该类化合物的代表性化合物为具有下式的化合物:

[0075]

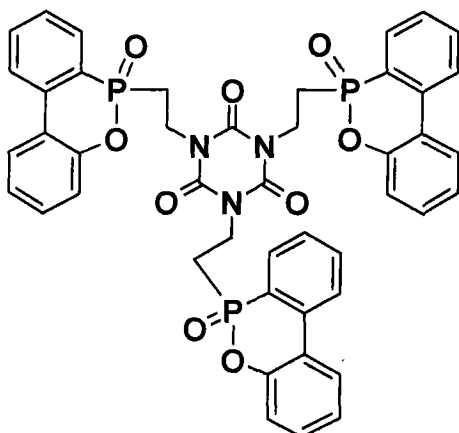


[0076]

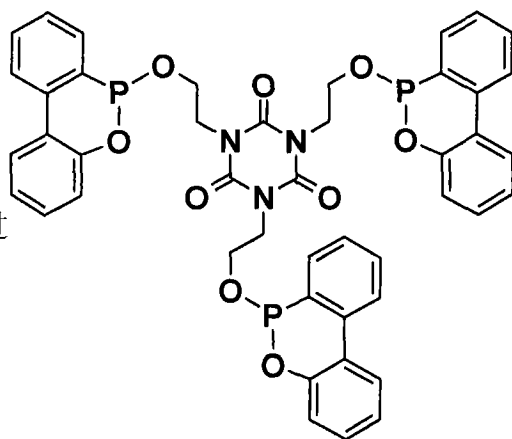


[0077] 其可通过将 DOPPO、三聚氰胺和甲醛缩合获得,或者是具有下式的化合物:

[0078]



[0079] 如通过

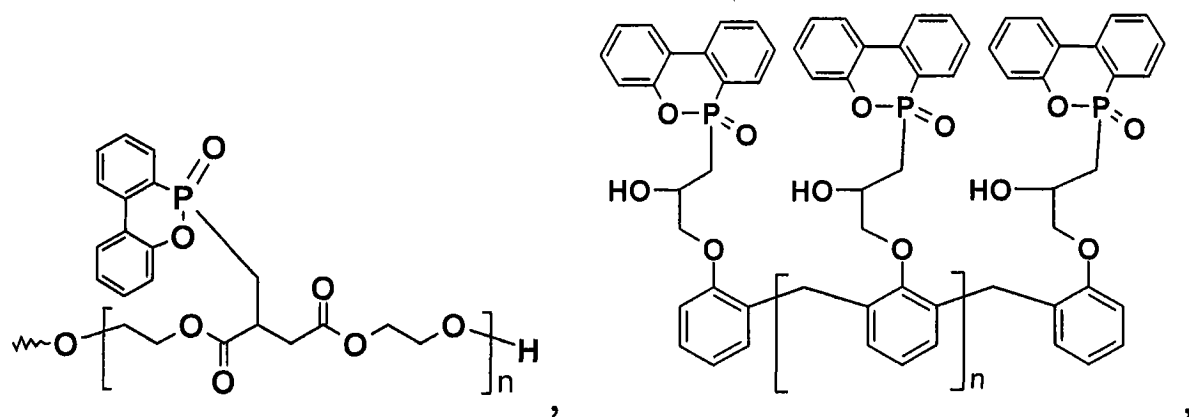


的分子内 Michaelis-Arbuzov 反应得

到的。

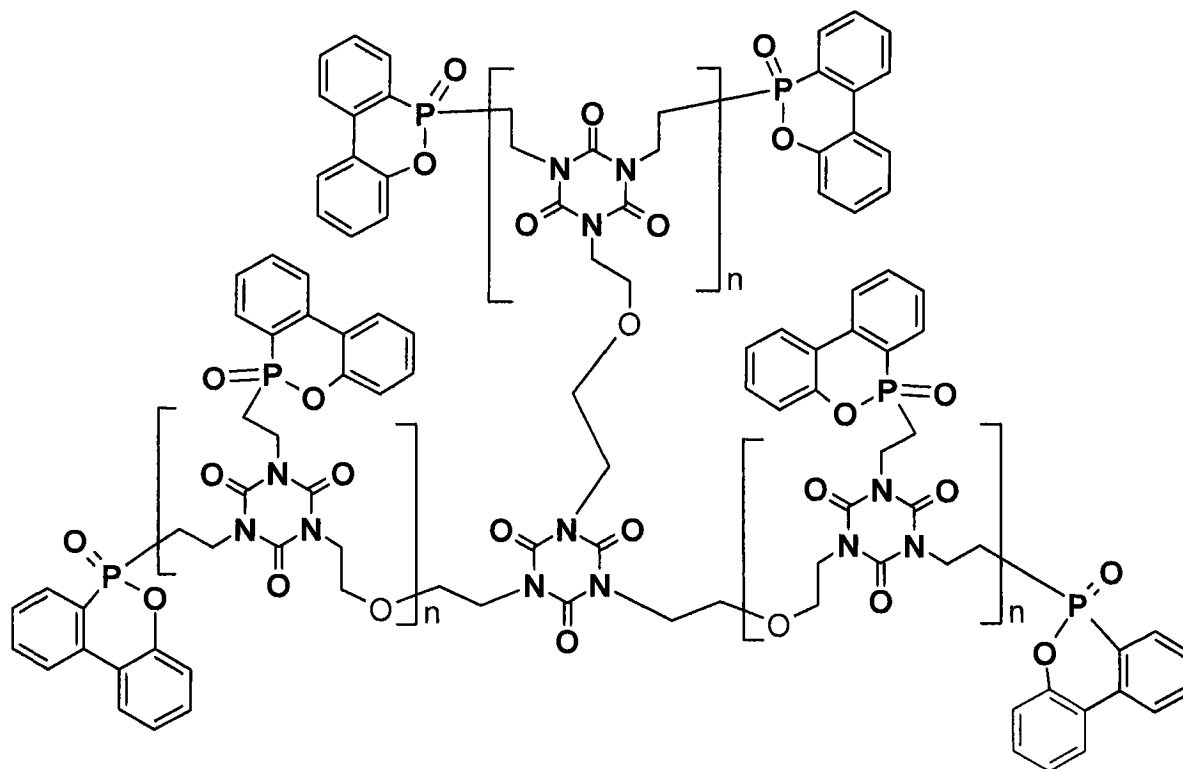
[0080] 根据另一实施方式,氧磷杂环烷基氧化物的合适的衍生物的特征在于存在多于三个具有部分式 (A) 的基团,该基团具有如下结构式:

[0081]



[0082] 其中 n 为 1-30 间的数字,或者更为优选为 2-10 之间的数字。

[0083]



[0084] 以上定义的氧磷杂环烷基氧化物均为已知的化合物,或者可通过已知的方法制备。其中的一些可通过商购得到。

[0085] 组分 c)

[0086] 术语聚合物基底在其范围内包括热塑性聚合物及热固性聚合物。

[0087] 下面列举合适的合成聚合物:

[0088] 1. 单烯和二烯的聚合物,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,以及环烯的聚合物,例如环戊烯或降冰片烯、聚乙烯(其可任选为交联的),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HEPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(HMPE)、低密度聚乙

烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、(VLDPE)、和 (ULDPE)。

[0089] 聚烯烃,也就是在前文中例举过的单烯烃的聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,其可通过不同方法制得,特别是通过下述方法制得:

[0090] a) 自由基聚合(通常在高压及升高的温度下)

[0091] b) 催化聚合,使用的催化剂通常含有一个或多于一个的元素周期表 IVb, Vb, VIb 或 VIII 族金属。这些金属通常具有一个或多个配体,典型为氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷基、烯基和 / 或芳基,上述基团为  $\pi$ - 或  $\sigma$ - 配位。这些金属络合物可为自由形态或者负载在载体上,典型负载在活性氯化镁、三氯化钛 (III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可为可溶或不可溶。在聚合反应中这些催化剂可自身使用,或者进一步使用活化剂,典型的为烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或烷基环氧化金属,上述金属为元素周期表 Ia, IIa 和 / 或 IIIa 族的元素。催化剂可进一步通过酯、醚、胺或甲硅烷醚基团方便地改性。上述催化剂体系通常被称为 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler-Natta), TNZ (DuPont), 茂金属或单中心催化剂 (SSC)。

[0092] 2. 在 1) 中所述的聚合物的混合物,例如聚丙烯和聚异丁烯的混合物,聚丙烯和聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE, PP/LDPE)以及不同类型的聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

[0093] 3. 单烯和二烯彼此之间或与其他乙烯单体的共聚物,例如,乙烯 / 丙烯共聚物,线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其混合物和低密度聚乙烯 (LDPE), 聚丙烯 / 丙-1-烯共聚物,聚丙烯 / 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 / 乙烯环己烷共聚物,乙烯 / 环烯共聚物(例如乙烯 / 降冰片烯比如 COC), 乙烯 / 1- 烯炔共聚物,其中 1- 烯炔原位发生; 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 / 甲基丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物, 乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物或乙烯 / 丙烯酸共聚物及其盐(离聚物), 以及乙烯和丙烯和二烯比如己二烯二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三元共聚物; 以及上述共聚物之间的混合物和与 1) 中聚合物的混合物, 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 和交替或无规聚烯烃 / 一氧化碳聚合物以及与其他聚合物例如聚酰胺的混合物。

[0094] 4. 烃树脂(例如  $C_5$ - $C_9$ ), 包括其加氢改性物(例如增粘剂)以及聚烯烃和淀粉的混合物;

[0095] 上述的均聚物和共聚物可具有立体结构, 包括间同立构、全同立构半全同异构或无规立构。其中优选无规立构聚合物。也包括立构嵌段聚合物。

[0096] 5. 聚苯乙烯、聚(p-甲基苯乙烯)、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯);

[0097] 6. 芳香族均聚物和共聚物, 其衍生自乙烯芳香族单体, 包括苯乙烯  $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体, 特别是 p- 乙烯基甲苯、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、以及乙烯基蒽的所有异构体, 及其混合物。上述均聚物和共聚物可具有立体结构, 包括间同立构、全同立构、半全同异构或无规立构。其中优选无规立构聚合物。也包括立构嵌段聚合物。

[0098] a) 共聚物包括前述的乙烯基芳香族单体和选自乙烯、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的共聚物单体及其混合物,例如,苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(互聚物)、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/甲基丙烯酸酯;高冲击强度苯乙烯共聚物和其他聚合物的混合物,例如,聚丙烯酸酯、二烯烃聚合物或乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物;以及苯乙烯的嵌段聚合物,比如苯乙烯/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。

[0099] b) 衍生自上述 6) 中的聚合物的氢化的氢化芳香族聚合物,特别包括聚环己基乙烯(PCHE),通过氢化无规聚苯乙烯制得,通常称为聚乙烯基环己烷(PVCH)。

[0100] c) 衍生自上述 6a) 中的聚合物的氢化的氢化芳香族聚合物。上述均聚物和共聚物可具有立体构型,包括间同立构、全同立构、半全同立构或无规立构。其中优选无规立构聚合物。也包括立构嵌段聚合物。

[0101] 7. 乙烯基芳香族单体比如苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝在聚丁二烯上,苯乙烯接枝在聚丁二烯-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)接枝在聚丁二烯上;苯乙烯,丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐接枝在聚丁二烯上;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酰亚胺接枝在聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯接枝在聚丁二烯上;苯乙烯和丙烯腈接枝在乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物上,苯乙烯和丙烯腈接枝在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上,苯乙烯和丙烯腈接枝在丙烯酸酯/丁二烯共聚物上,以及与 6) 中所列共聚物例如 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的混合物。

[0102] 8. 含卤素聚合物,比如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯和异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤化丁基橡胶)、氯化或硫氯化聚乙烯、乙烯和氯乙烯的共聚物、表氯醇均聚和共聚物,特别是含卤乙烯化合物的聚合物,比如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、以及其共聚物,比如氯乙烯/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。

[0103] 9.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酸及其衍生物的聚合物,比如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈,用丙烯酸丁酯冲击改性。

[0104] 10. 9 中所述的单体之间或与其他未饱和单体之间的共聚物,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共聚物或丙烯腈/卤化乙烯共聚物,或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

[0105] 11. 由不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛形成的聚合物,例如,聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚乙烯苯甲酸、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯缩丁醛(polyvinyl butyral)、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基三聚氰胺,以及他们与 1. 中所述的烯烃的共聚物。

[0106] 12. 环醚的均聚物和共聚物,比如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或与其与二缩水甘油醚的共聚物。

[0107] 13. 聚缩醛,比如聚甲醛和那些含有氧亚烷基作为单体的聚甲醛;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0108] 14. 聚苯烯氧化物和硫化物,以及聚苯烯氧化物和苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0109] 15. 衍生自,一方面,羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯,另一方面,脂肪族或芳香族聚亚安酯的聚氨基酯,及其前体。

[0110] 16. 衍生自二胺和二羧酸和 / 或氨基羧酸 / 或相应的内酰胺的聚酰胺和共缩聚酰胺,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、由 m-二甲苯二胺和脂肪酸起始得到的芳香聚酰胺;由己二胺和间苯二甲酸或 / 和对苯二甲酸并且使用或不使用弹性体作为改性剂制得的聚酰胺,例如,聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二酰胺、或聚间苯二甲酰间苯二酰胺;以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键连和或接枝弹性体的嵌段共聚物,或者是与聚醚,例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物;同时还有使用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共缩聚酰胺;以及在生产中缩合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺体系)。

[0111] 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。

[0112] 18. 由二羧酸和二醇和 / 或由羟基羧酸或相应的内酯衍生得到的聚酯,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、聚亚烷基萘二酸酯 (PAN)、和聚羟基苯甲酸酯,以及由端羟基聚醚制得的嵌段共聚醚酯;同时还包括用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

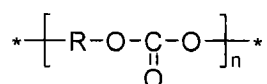
[0113] 19. 聚酮。

[0114] 20. 聚砜、聚砜醚和聚醚酮。

[0115] 21. 上述聚合物的混合物 (聚合物共混物),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/PA 6.6 和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

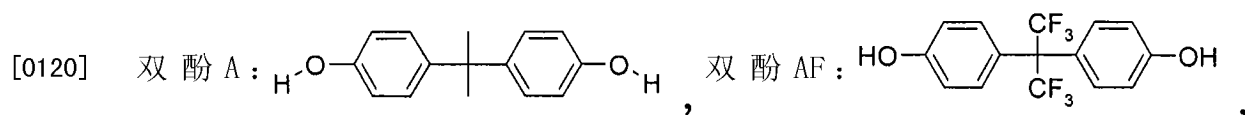
[0116] 22. 下式的聚碳酸酯:

[0117]



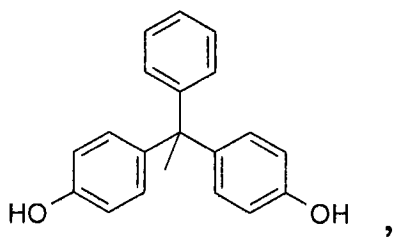
[0118] 上述聚碳酸酯可通过界面过程或通过熔融过程 (催化酯交换) 方法制得。该聚碳酸酯结构上可为支化或直链,同时可包括任何取代官能团。聚碳酸酯共聚物和聚碳酸酯混合物也在本发明的范围内。术语“聚碳酸酯”应理解为包括共聚物和其他热塑性塑料的混合物。制备聚碳酸酯的方法是已知的,例如,可由美国专利 3,030,331;3,169,121;4,130,458;4,263,201;4,286,083;4,552,704;5,210,268;和 5,606,007 处得到。可使用两种或多种不同分子量的聚碳酸酯的组合。

[0119] 优选的聚碳酸酯可通过二苯酚,比如双酚 A,与碳酸源反应制得。合适的二苯酚的例子为:

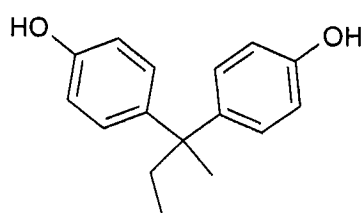




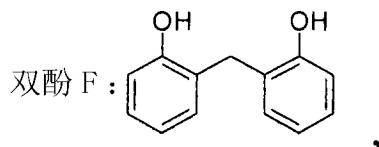
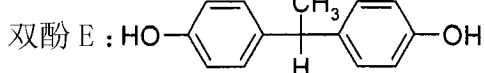
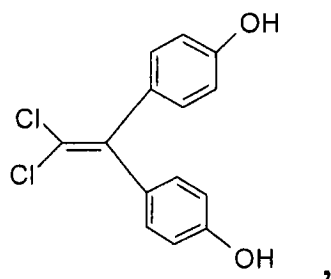
双酚 AP :



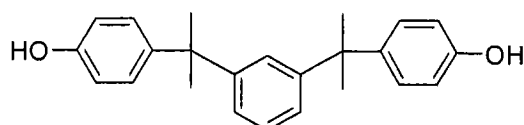
双酚 B :



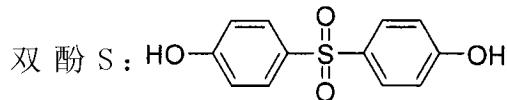
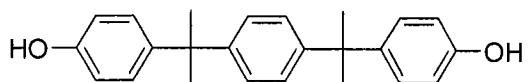
双酚 C :



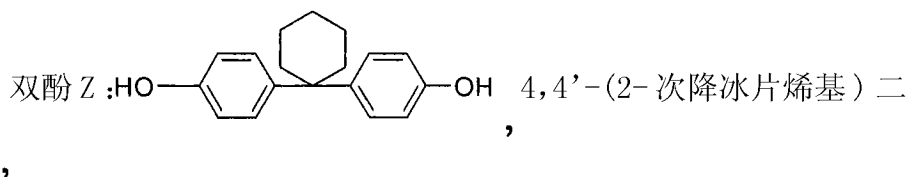
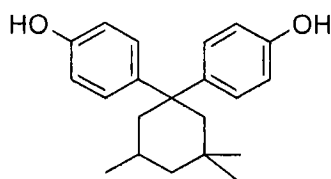
双酚 M :



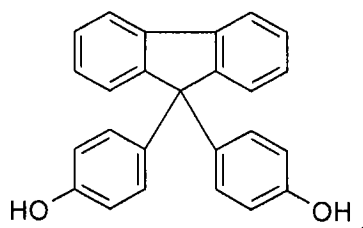
双酚 P :



双酚 TMC :



(2,6-二氯酚)(4,4'-(2-norbornylidene)bis(2,6-dichlorophenol));或芬-9-双酚:  
[0121]



[0122] 碳酸源可为碳酰卤、碳酸酯或卤甲酸酯。合适的碳酰卤为光气或溴化碳。合适的碳酸酯为二烷基碳酸酯,比如,二甲基-或二乙基碳酸酯、二苯基碳酸酯、苯基-烷基苯基碳酸酯,比如苯基-甲苯基碳酸酯、二烷基碳酸酯,比如二甲基-或二乙基碳酸酯,二(卤苯基)碳酸酯,比如二(氯苯基)碳酸酯、二(溴苯基)碳酸酯、二(三氯苯基)碳酸酯或二(三氯苯基)碳酸酯,二(烷基苯基)碳酸酯,比如二-甲苯基碳酸酯、萘基碳酸酯、二氯萘基碳酸酯和其他。

[0123] 上述包括聚碳酸酯或聚碳酸酯混合物的聚合物基体是聚碳酸酯-共聚物,其中存在间苯二酸/对苯二酸-间苯二酚片段。上述聚碳酸酯可商购获得,例如**Lexan®** SLX(General Electrics Co. USA)。其他组分 b) 的聚合物基体可进一步含有以混合物或以共聚物形式存在的大量合成聚合物,包括聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚砜、聚缩醛和PVC,包括合适的相容剂。例如,聚合物基体可进一

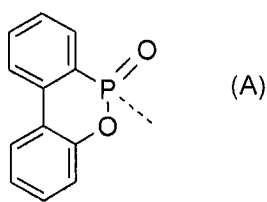
步含有选自聚烯烃、热塑性聚氨酯、苯乙烯聚合物及其共聚物组成的树脂组成的组的热塑性聚合物。特定的实施方式包括聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚酰胺 (PA)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、二醇改性的环己烷亚甲基对苯二甲酸酯 (glycol-modified polycyclohexylenemethylene terephthalate, PCTG)、聚砜 (PSU)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、热塑性聚氨酯 (TPU)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA)、丙烯腈-乙烯-丙烯-苯乙烯 (AES)、苯乙烯-马来酸酐 (SMA) 或耐冲击性聚苯乙烯 (HIPS)。

[0124] 本发明优选实施方式涉及一种组合物,该组合物含有:

[0125] a) 至少一种次膦酸 (I) 的盐,

[0126] b) 至少一种氧磷杂环烷基氧化物 (I) 的衍生物,其中存在如下部分式的基团,

[0127]



[0128] 以及

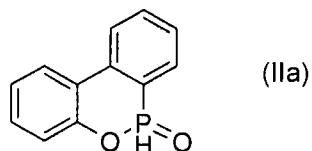
[0129] c) 聚合物基底

[0130] 特别优选实施方式涉及一种组合物,该组合物含有:

[0131] a) 次膦酸 (I) 的铝盐、钙盐、镁盐或锌盐;

[0132] b) 具有如下结构式的 6H-二苯并 [c, e] [1,2] 氧磷杂环己烷-6-氧化物,或其衍生物,以及

[0133]



[0134] c) 聚合物基底

[0135] 本发明高度优选的实施方式涉及一种组合物,该组合物含有:

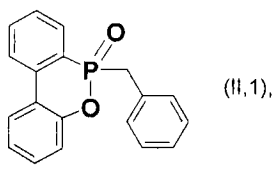
[0136] a) 次膦酸 (I) 的铝盐;

[0137] b) 至少一种氧磷杂环烷基氧化物 (I) 的衍生物,其中存在的部分式 (A) 选自由以下组成的组

[0138] 6H-二苯并 [c, e] [1,2] 氧磷杂环己烷-6-氧化物 (DOPO),

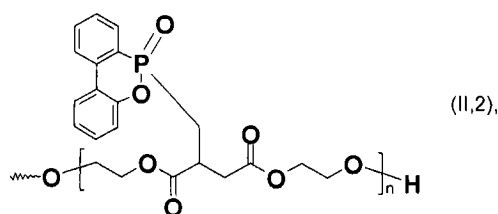
[0139] 苯甲基-DOPO;

[0140]



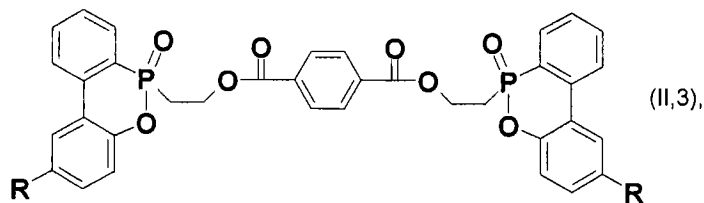
[0141] 下式的低聚物:

[0142]



[0143] 羟基官能化 DOPPO 的低聚酯

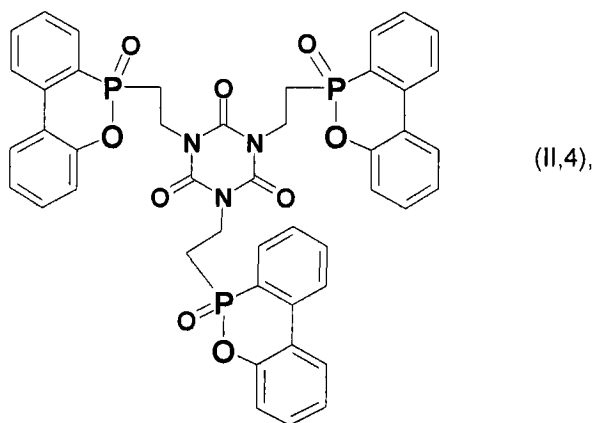
[0144]



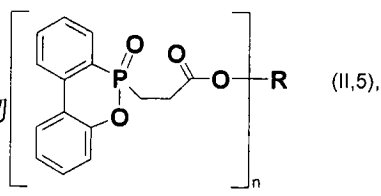
[0145] 其中 R 代表 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

[0146] DOPPO 与 1,3,5-三(2-羟乙基)-氰尿酸的缩合产物；

[0147]



[0148] 以及与丙烯酸酯的加合物

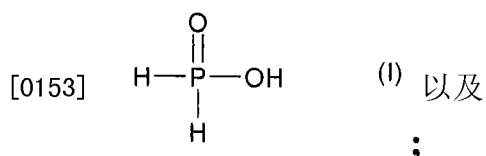


[0149] 其中 R 代表 2-6 的数字,同时 R 代表多元醇的酯基,例如,乙二醇、三羟甲基丙烷、异戊四醇或二季戊四醇;以及

[0150] c) 聚合物基底。

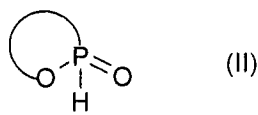
[0151] 另一个实施方式涉及一种阻燃剂组合物,其包括:

[0152] a) 至少一种具有下式结构的次膦酸的盐



[0154] b) 至少一种具有下式结构的氧磷杂环烷基氧化物的衍生物

[0155]



[0156] 组分 a) 和 b) 的混合物向基底组分 c) 中加入的量为大约 0.1-30.0 重量%，优选 0.2-20.0 重量%。

[0157] 组分 a) 与组分 b) 之间的重量比例为 20 : 1-1 : 20, 优选 10 : 1-1 : 10。

[0158] 另一实施方式涉及给予聚合物基底耐火性的方法, 该方法包括向聚合物基底加入如上文定义的混合物。

[0159] 附加组分

[0160] 本发明进一步涉及一种组合物, 其含有除上文定义的组分 a)、b) 和 c) 之外的其他添加剂, 该添加剂选自所谓抗滴落剂、聚合物稳定剂和额外的阻燃剂, 比如含磷阻燃剂、含氮阻燃剂、卤化阻燃剂和无机阻燃剂组成的组。

[0161] 根据本发明涉及的组合物的一优选方式, 该实施方式进一步含有选自有聚合物稳定剂和附加阻燃剂组成的组的添加剂。

[0162] 根据另一实施方式, 本发明涉及一组合, 该组合进一步含有所谓抗滴落剂的组分。

[0163] 这些抗滴落剂能减缓热塑性聚合物的熔体流动, 同时抑制在升高的温度下形成液滴。多种参考文献, 比如美国专利 4, 263, 201, 公开了向阻燃剂组合中加入抗滴落剂。

[0164] 在升高的温度下能够抑制液滴形成的合适的添加剂包括玻璃纤维、聚四氟乙烯 (PTFE)、高温弹性体、碳纤维、玻璃球及类似物。

[0165] 在多种参考文献中已经公开了加入不同结构的聚硅氧烷, 比如美国专利 6, 660, 787, 6, 727, 302 或 6, 730, 720。

[0166] 稳定剂优选不含卤素, 同时选自硝酰基稳定剂、硝酮稳定剂、氧化胺稳定剂、苯并呋喃稳定剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯稳定剂、醌稳定剂和 2, 2' - 次烷基双酚的单丙烯酸酯稳定剂。

[0167] 出现的附加阻燃剂为已知组分, 可商购或通过已知方法制得。

[0168] 除了上述定义的关于组分 a) 之外, 具有代表性的含磷阻燃剂为, 例如: 四苯基间苯二酚二亚磷酸酯 (**FYROLFLEX**<sup>®</sup> RDP, Akzo Nobel), 四羟甲基硫化磷、磷酸三苯酯、二乙基 -N, N- 二 (2- 羟乙基) 氨基甲基膦酸酯、含磷酸的羟烷基酯、聚磷酸铵 (APP) 或 (**HOSTAFLAM**<sup>®</sup> AP750)、间苯二酚二磷酸酯 (RDP)、膦腈阻燃剂和乙二胺二磷酸酯 (EDAP)。

[0169] 含氮阻燃剂为, 例如, 异氰尿酸酯阻燃剂, 比如聚异氰尿酸酯、异氰尿酸的酯或异氰尿酸酯。代表性的例子为羟烷基异氰尿酸酯, 比如三 (2- 羟乙基) 异氰尿酸酯、三 (羟甲基) 异氰尿酸酯、三 (3- 羟基 - 正丙基) 异氰尿酸酯或三缩水甘油基异氰尿酸酯。

[0170] 含氮阻燃剂包括三聚氰胺基阻燃剂。代表性的例子为: 三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺硼酸盐、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸铵和三聚氰胺焦磷酸铵。

[0171] 更多的例子为: 苯代三聚氰胺、三 (羟乙基) 异氰尿酸酯、尿囊素、甘脲、氰尿酸三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、磷酸二三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺氰尿酸脲、聚磷酸三聚氰胺、硼酸

三聚氰胺、聚磷酸铵、聚磷酸铵三聚氰胺或焦磷酸铵三聚氰胺,由一系列蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酸胺得到的三聚氰胺缩合产品和 / 或高级缩合化合物或三聚氰胺和磷酸的反应产物,和 / 或三聚氰胺和磷酸的缩合反应产物,或上述的混合物。

[0172] 需要特别强调的是焦磷酸双三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜勒胺、聚磷酸蜜白胺和 / 或上述类型的聚盐,更为强调的是聚磷酸三聚氰胺。

[0173] 代表性的有机卤素阻燃剂为,例如:

[0174] 多溴二苯基氧化物 (DE-60F, Great Lakes Corp.), 十溴二苯基氧化物 (DBDPO; **SAYTEX**<sup>®</sup> 102E), 三 [3- 溴 -2,2- 二 (溴甲基) 丙基] 磷酸酯 (**PB370**<sup>®</sup>, FMC Corp.), 三 (2,3- 二溴丙基) 磷酸酯, 三 (2,3- 二氯丙基) 磷酸酯, 氯茵酸, 四氯邻苯二甲酸, 四溴邻苯二甲酸, 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, 乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺 ((**SAYTEX**<sup>®</sup> BT-93), 二 (六氯环戊二烯)- 环辛烷 (**DECLORANE PLUS**<sup>®</sup>), 氯化石蜡, 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**<sup>®</sup> RB100), 亚乙基二- (二溴- 冰片烷二羧酰亚胺) (ethylene bis-(dibromo-norbornanedicarboximide, **SAYTEX**<sup>®</sup> BN-451), bis-(hexachlorocyclooctadiene)cyclooctane, PTFE, 三- (2,3- 二溴丙基)- 异氰脲酸酯, 和乙烯基- 二- 四溴邻苯二甲酰亚胺。

[0175] 上述阻燃剂可按常规与无机氧化物增效剂组合使用。最为常见的使用的为锌或锑氧化物, 例如, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。同时硼化合物也适用。

[0176] 上述附加类阻燃剂在本发明的组合物中的含量为基于有机聚合物基底重量的大约 0.5% 到大约 45.0%, 例如大约 1.0% 到大约 40.0%; 例如基于聚合物重量的大约 5.0% 到大约 35.0%。

[0177] 如前所述, 本发明的组合物可附加含有一种或多种传统添加剂, 例如选自颜料、染料、增塑剂、抗氧化剂、触变剂、均化助剂、碱共稳定剂、金属减活剂、金属氧化物、有机磷化合物、另外的光稳定剂及其混合物, 特别是颜料、酚类抗氧化剂、硬脂酸钙、硬脂酸锌、2- 羟基- 苯甲酮、2- (2'- 羟基苯基) 苯并三唑和 / 或 2- (2- 羟基苯基)-1,3,5- 三嗪基团的 UV 吸收剂。更为具体的例子为如下组分:

[0178] 1. 抗氧化剂

[0179] 烷基化单苯酚, 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, 侧链为直链或支化的壬基酚, 例如 2,6- 二- 壬基-4- 甲基苯酚, 2,4- 二甲基-6- (1'- 甲基十一碳-1'- 基) 苯酚, 2,4- 二甲基-6- (1'- 甲基十七碳-1'- 基) 苯酚, 2,4- 二甲基-6- (1'- 甲基十三碳-1'- 基) 苯酚及上述物质的混合物。

[0180] 烷基硫代甲基苯酚, 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- 二- 正十二烷基硫甲基-4- 壬基苯酚。

[0181] 对苯二酚和烷基对苯二酚, 例如 2,6- 二- 叔丁基-4- 甲氧基苯酚, 2,5- 二- 叔丁基

基对苯二酚,2,5-二-叔戊基对苯二酚,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二-叔丁基对苯二酚,2,5-二-叔丁基-4-壬基苯酚,3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚,3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯,二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)己二酸。

[0182] 生育酚,例如  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -生育酚及其混合物(维生素E)。

[0183] 羟基化硫代二苯醚,例如2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代二(4-辛基苯酚),4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代(3,6-二-仲戊基苯酚),4,4'-二(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物。

[0184] 次烷基双酚,例如2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基二[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基二(4,6-二-叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基二(4,6-二-叔丁基苯酚),2,2'-亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ -甲基苯甲基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苯甲基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基二(2,6-二-叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯甲基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷,乙二醇二[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸盐],二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯甲基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二酸酯,1,1-二-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷,2,2-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷,2,2-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正巯基丁烷,1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0185] 0-, N- 和 S- 苯甲基化合物,例如3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苯甲醚,十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苯甲基巯基乙酸酯,十三烷基-4-羟基-3,5-二-叔丁基苯甲基巯基乙酸酯,三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)胺,二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯甲基)二硫代对苯二酸酯,二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)硫化物,异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基巯基乙酸酯。

[0186] 羟基苯甲基化丙二酸酯,例如二-十八烷基-2,2-二(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯甲基)丙二酸酯,二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯甲基)丙二酸酯,二-十二烷基巯基乙基-2,2-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)丙二酸酯,二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)丙二酸酯。

[0187] 芳香族羟基苯甲基化合物,例如1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯,1,4-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)苯酚。

[0188] 三嗪化合物,例如2,4-二(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-4,6-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-二(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-羟基苯)异氰尿酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯甲基)异氰尿酸酯,2,4,6-三(3,5-二-叔丁

基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-双环己基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯。

[0189] 苯甲基膦酸酯,例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基膦酸酯,二乙基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基膦酸酯,双十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基膦酸酯,双十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲苄基膦酸酯,3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基膦酸的单乙基酯的钙盐。

[0190] 酰氨基苯酚,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。

[0191]  $\beta$ -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、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)异氰尿酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫十一醇、3-硫正戊醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷,例如可商购的产品如**Irganox®** 1076的酯。

[0192]  $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与单或多元醇的酯,所述单或多元醇例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、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)异氰尿酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫十一醇、3-硫正戊醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷,3,9-二[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。

[0193]  $\beta$ -(3,5-双环己基-4-羟基苯基)丙酸与单或多元醇的酯,所述单或多元醇例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、乙二醇、1,9-壬二醇、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)异氰尿酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫十一醇、3-硫十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0194] 3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸与单或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、乙二醇、1,9-壬二醇、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)异氰尿酸酯、N,N'-二(羟乙基)草酰胺、3-硫十一醇、3-硫十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷。

[0195]  $\beta$ -(3,5-双环己基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六甲基二胺,N,N'-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三甲基二胺,N,N'-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼,N,N'-二[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,Uniroyal提供)。

[0196] 抗坏血酸(维生素C)

[0197] 2. 光稳定剂

[0198] 2-(2'-羟基苯基)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-氯代苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑,2-(3'-仲丁

基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑,2-(2'-羟基-4'-辛基羟苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二-叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苯甲基)-2'-羟苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯代苯并三唑,2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯代苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯代苯并三唑,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'-羟苯基)苯并三唑,2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2,2'-亚甲基二[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'-羟苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯化产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ ,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'-( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苯甲基)-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'-( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苯甲基)苯基]苯并三唑,比如可商购的**Tinuvin®**系列光稳定,比如 TINUVIN234,326,329,350,360 或 TINUVIN 1577。

[0199] 2-羟基二苯甲酮,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。

[0200] 取代和未取代安息香酸的酯,例如 4-叔丁基苯基水杨酸酯,苯基水杨酸酯,辛基苯基水杨酸酯,二苯甲酰间苯二酚,二(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-羟基安息香酸酯,十六烷基 3,5-二-叔丁基-4-羟基安息香酸酯,十八烷基 3,5-二-叔丁基-4-羟基安息香酸酯,2-甲基-4,6-二-叔丁基苯基 3,5-二-叔丁基-4-羟基安息香酸酯。

[0201] 丙烯酸酯,例如  $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸乙酯, $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸异辛酯, $\alpha$ -甲酯基肉桂酸甲酯, $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-p-甲氧基肉桂酸甲酯, $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-p-甲氧基肉桂酸丁酯, $\alpha$ -甲酯基-p-甲氧基肉桂酸甲酯和 N-( $\beta$ -甲酯基- $\beta$ -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

[0202] 镍化合物,例如 2,2'-硫代二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物,比如 1:1 或 1:2 配合物,含有或不含有附加的配体,比如 n-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,例如 4-羟基-3,5-二叔丁基苯甲基膦酸的甲酯或乙酯,酮肟的镍配合物,例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物,1-苯基-4-月桂酰-5-羟基哌嗪的镍配合物,含有或不含有附加配体。

[0203] 草酰胺,例如 4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺,2,2'-diethoxyxanilide,2,2'-二辛氧基-5,5'-二-N-叔丁酰苯胺,2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二-N-叔丁酰苯胺,2-ethoxy-2'-ethyloxanilide,N,N'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺,2-乙氧基-5-叔丁基-2'-N-乙酰苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-N-叔丁酰苯胺的混合物,o-和 p-甲氧基-二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物,以及 o-和 p-乙氧基-二取代基-N,N'-草酰二苯胺的混合物。

[0204] 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)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2,4-二(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)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(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]-4,6-二(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]-4,6-二(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]-4,6-二(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]-4,6-二(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)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

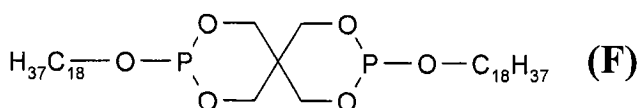
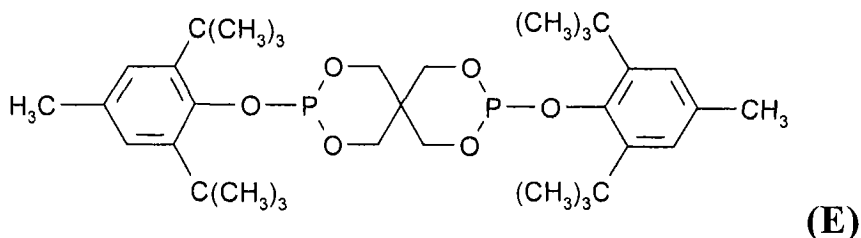
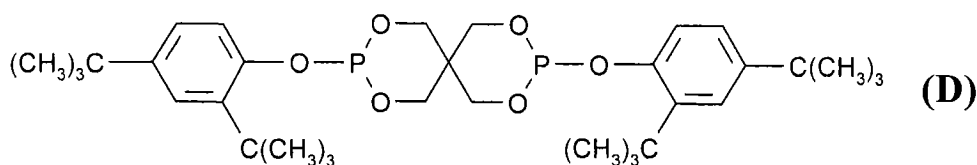
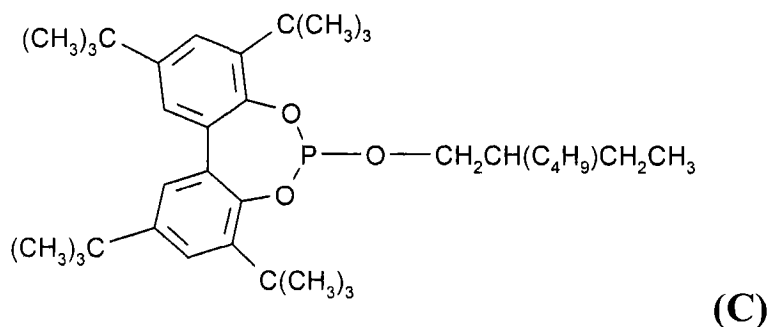
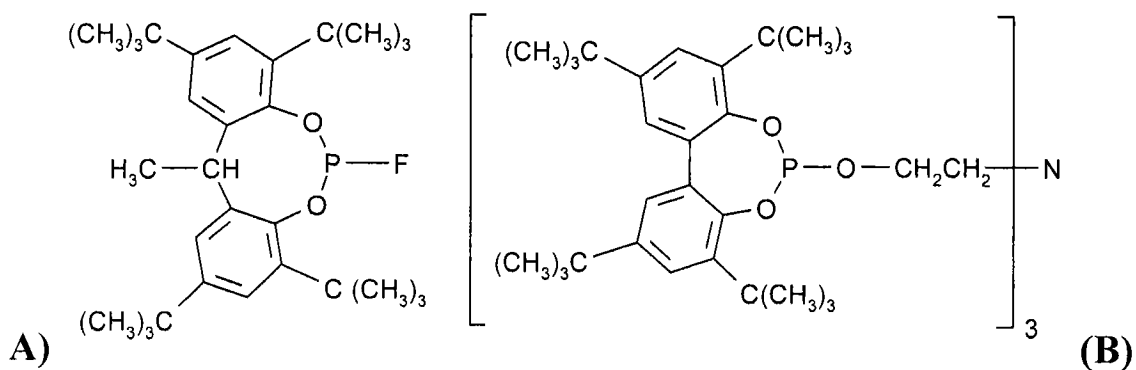
[0205] 3. 金属钝化剂,例如 N,N'-二苯基草酰胺,N-水杨醛-N'-水杨酰肼,N,N'-二(水杨酰)肼,N,N'-二(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼,3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑,二(苯亚甲基)草酰二酰肼,N,N'-草酰二苯胺,异酞酰二酰肼,癸二酰二苯基酰肼,N,N'-二乙酰己二酰二酰肼,N,N'-二(水杨酰)草酰二酰肼,N,N'-二(水杨酰)硫代丙酰基二酰肼。

[0206] 4. 另外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,二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,二(2,4-二-异丙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,二异癸氧季戊四醇二亚磷酸酯,二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,二(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,三硬脂酸山梨醇三亚磷酸酯,四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯二亚膦酸酯,6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯[d,g]1,3,2-二氧磷杂八环,二(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯,二(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-二苯[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环,2,2',2''-脞[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)-1,3,2-二氧磷杂环丙烷。

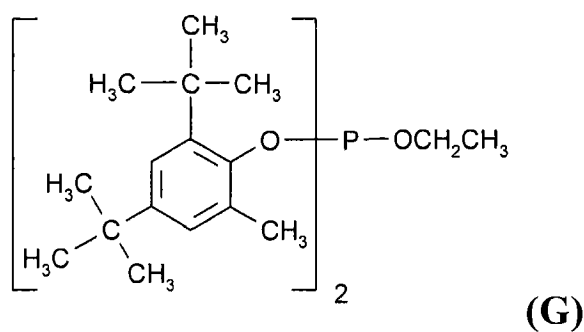
[0207] 特别优选下列亚膦酸酯。

[0208] 三(2,4-二-叔丁基苯基)亚膦酸酯(**Irgafos<sup>®</sup>** 168, Ciba Specialty Chemicals), 三(壬基苯基)亚膦酸酯,

[0209]



[0210]



[0211] 5. 其他硝酮, 例如 N-苯甲基- $\alpha$ -苯基硝酮, N-乙基- $\alpha$ -甲基硝酮, N-辛基- $\alpha$ -庚基硝酮, N-十二烷基- $\alpha$ -十一烷基硝酮, N-十四烷基- $\alpha$ -十三烷基硝酮, N-十六烷基- $\alpha$ -十五烷基硝酮, N-十八烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮, N-十六烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮,

N-十八烷基- $\alpha$ -十五烷基硝酮, N-十七烷基- $\alpha$ -十七烷基硝酮, N-十八烷基- $\alpha$ -十六烷基硝酮, 由氢化牛脂胺衍生得到的 N, N-二烷基羟胺衍生得到的硝酮。

[0212] 6. 硫增效剂, 例如二(十二烷基)硫代二丙酸酯或二硬脂酸硫代二丙酸酯。

[0213] 7. 过氧化物净化剂, 例如  $\beta$ -硫代二丙酸的酯, 例如和月桂酯, 硬脂酯, 十四烷基酯或十三烷基酯, 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( $\beta$ -十二烷基巯基)丙酸酯。

[0214] 8. 聚酰胺稳定剂, 例如铜盐, 其与碘化物组合, 和 / 或磷化合物和二价锰盐。

[0215] 9. 碱共稳定剂, 例如三聚氰胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 双氰胺, 三烯丙基异氰尿酸酯, 脲衍生物, 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, 二十二烷酸镁, 硬脂酸镁, 蓖麻油酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑或邻苯二酚铈。

[0216] 10. 成核剂, 例如无机物, 比如滑石, 金属氧化物, 比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, 比如单或多元羧酸及其盐, 例如 4-叔丁基安息香酸, 己二酸, 二苯基乙酸, 琥珀酸钠或苯甲酸钠; 聚合化合物, 比如离子共聚物(离聚物)。特别优选的是 1,3:2,4-二(3',4'-二甲基苯亚甲基)山梨醇, 1,3:2,4-二(对甲基二苯亚甲基)山梨醇, 和 1,3:2,4-(苯亚甲基)山梨醇。

[0217] 11. 其他填料和增强剂, 例如钙的碳酸盐, 硅酸盐, 玻璃纤维, 玻璃泡, 不锈钢纤维, 芳香族聚酰胺纤维, 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, 和其他天然物质的粉或纤维, 合成纤维。

[0218] 12. 其他添加剂, 例如共混相容剂, 增塑剂, 润滑剂, 乳化剂, 染料, 流变添加剂, 催化剂, 流动控制剂, 荧光增白剂, 耐火剂, 抗静电剂和发泡剂。

[0219] 13. 附加的苯并呋喃和二氢吡啶酮, 例如在美国专利 4,325,863;4,338,244;5,175,312;5,216,052;或 5,252,643;DE-A-4316611;DE-A-4316622;DE-A-4316876;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'-二[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。

[0220] 用于组合物的如上文定义的优选附加添加剂为过程稳定剂, 比如上文所述的亚磷酸酯和酚类抗氧化剂和光稳定剂, 比如苯并三唑。优选的特定的抗氧化剂包括十八烷基 3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯 (IRGANOX 1076)。特定的过程稳定剂包括三(2,4-二-叔丁基苯基)亚膦酸酯 (IRGAFOS 168) 和四(2,4-二-叔丁基苯基)[1,1-联苯]-4,4'-二基二亚膦酸酯 (IRGAFOS P-EPQ)。特定的抗光剂包括 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯乙基)苯酚 (TINUVIN 234), 2-(5-氯代(2H)-苯并三唑-2-基)-4-(甲基)-6-(叔丁基)苯酚 (TINUVIN 326), 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 (TINUVIN 329), 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(叔丁基)-6-(仲丁基)苯酚 (TINUVIN 350), 2,2'-甲基二(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚) (TINUVIN 360), 和 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚 (TINUVIN 1577)。

[0221] 相对于聚合物基底 c) 的重量,上述添加剂优选使用的量为 0.01-10.0%,更优选 0.05-5.0%。

[0222] 将添加剂组分 a) 和 b) 和任选的附加组分结合在聚合物组分 c) 中通过已知的方法进行,比如以粉形式干混,或者以比如分散在惰性溶剂、水或油中的溶液、分散液或悬浮液形式湿混,。添加剂组分 a) 和 b) 和任选的附加添加剂可与聚合物材料结合,例如在成型之前或之后,或也可将溶解或分散的添加剂或添加剂混合物加入聚合物材料中,随后蒸发或不蒸发溶剂或悬浮/分散剂。其可直接加入反应设备中(例如挤出机、密炼机等),例如以干混合物或粉末,或作为溶液或分散液或悬浮液或熔体。

[0223] 向聚合物基底 c) 中加入添加剂组分可通过常用的混合机进行,在该混合机中聚合物被热熔并与添加剂混合。本领域技术人员熟知合适的机器。其为主要混合机、捏合机和挤出机。

[0224] 该过程优选在加工过程中通过在挤出机上将添加剂引入来进行。

[0225] 特别优选的生产设备为单螺杆挤出机、逆向旋转双螺杆挤出机和同向旋转双螺杆挤出机、行星齿轮挤出机、环形挤出机或捏合机。也可使用带有至少一个可向其施加真空的气体除去室的生产机械。

[0226] 合适的挤出机和捏合机已有公开,例如,在 Handbuch derKunststoffextrusion, Vol.1 Grundlagen, Editors F.Hensen, W.Knappe, H.Potente,1989, pp.3-7, ISBN: 3-446-14339-4(Vol.2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7) 中。

[0227] 例如,螺杆长度为 1-60 倍螺杆直径,优选 35-48 倍螺杆直径。螺杆的旋转速度优选为 10-600 转/分钟(rpm),优选 25-300rpm。

[0228] 最大的生产量取决于螺杆直径、旋转速度和驱动力。本发明的方法还可通过调整上述参数或使用配送剂量的称量器械来以在最大生产量以下进行。

[0229] 如果加入多种组分,其可预混或单独加入。

[0230] 也可将添加剂组分 a) 和 b) 乙基任选的附加添加剂喷雾在聚合物基底 c) 上。添加剂混合物稀释了其他添加剂,例如前述的传统添加剂,或者其熔体,以能够和添加剂一起喷雾在聚合物基底上。在聚合催化剂钝化时喷雾添加具有格外的优点;在此情况下,放出的蒸气可使催化剂钝化。例如,在聚合聚烯烃小球的情形中,将本发明的添加剂、任选和其他添加剂一起通过喷雾时更加有利。

[0231] 添加剂组分 a) 和 b) 和任选的附加添加剂也可以母料(“浓缩物”)的形式加入聚合物中,该母料中含有组分的浓度为,例如,以结合至聚合物中的重量计,大约 1.0%到大约 40.0%、优选 2.0%到 20.0%。相对于添加剂最后加入的聚合物,这里的聚合物并不必须具有同一结构。在上述操作中,聚合物可以粉末、颗粒、溶液和悬浮液或以胶乳(lattice)的形式使用。

[0232] 结合可在成型之前或之间进行。含有本发明描述的添加剂的材料优选用于制造成型器件,例如,滚动塑模器件、注塑器件、侧面板及类似方法,特别优选纤维、熔体纺丝无纺布、薄膜或泡沫。

[0233] 因此,本发明进一步涉及含有本发明组合物的成型或挤出器件,纤维、熔体纺丝无纺布或泡沫塑料。

[0234] 下述实施例用于描述本发明,并不在任何程度上限制本发明。

[0235] 使用的组分：

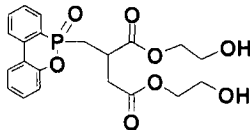
[0236] 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) : **Crastin®** S600 F10, Du Pont de Nemours GmbH, 德国；

[0237] 玻璃纤维 : Chop **Vantage®** 3786 (切断长度 = 4.5mm, 直径 = 10 μm), PPG Industries, Inc.；

[0238] **Exolit®** OP 930 (二乙基次膦酸的铝盐) : Clariant GmbH, Germany；

[0239] 次磷酸铝 (次膦酸铝) : 从 Anan Drug & Chemicals, India 商购得到次磷酸钙 (次膦酸钙) : Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany；

[0240] 测试化合物 1 : 10-苯甲基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物, CAS-No : 113504-81-7。制备方法参见 Beletskaya et al. Russ. J. Org. Chem. 2004, 40 (12), 1831-35。作为阻燃剂的应用在 W02006/035868 中公开。

[0241] 测试化合物 2 :  的低缩聚物 [已知为 UKANOL-FR50 (Schill & Seilacher) 或 M-Ester (Sanko)], 其熔点范围为 71-79°C, CAS-No : 68816-19-3。制备过程参见德国专利 No. 2 646 218 以及日本专利 JP 2000336132；

[0242] 测试化合物 3 : 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOP) : Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 德国；

[0243] 测试化合物 4 : 6-氨基尿嘧啶 (4-氨基-2,6-二羟基嘧啶) : Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 德国。

[0244] 评估阻燃的方法：

[0245] UL 94 测试“设备和零件用塑料的易燃性试验”，第 5 版，1996 年 10 月 29 日。根据 UL 94 V 测试进行评级并总结于下表（时间周期指每个试样）：

[0246]

| 等级  | 续燃时间  | 燃烧滴落 | 燃烧至夹具 |
|-----|-------|------|-------|
| V-0 | < 10s | 无    | 否     |
| V-1 | < 30s | 无    | 否     |
| V-2 | < 30s | 有    | 否     |
| nc  | < 30s |      | 是     |
| nc  | > 30s |      | 否     |

[0247] nc : 未分级

[0248] 除非特别声明，表 1 中的阻燃剂添加剂为干混的并且在真空下以 90°C 至少干燥 12 小时。将所得混合物为在有两个侧向供料和排气装置的同向旋转 Werner & Pfleiderer WLE 25 双螺杆挤出机上的融化化合物。

[0249] PTB 生产程序 : 区域 1-11 = 60° , 225° , 265° , 260° → 260° , 255°C, 真空 < 50

毫巴, 旋转速度 = 150rpm, 生产量 = 8kg/h.

[0250] 通过侧向供料装置单元向聚合物熔体中混合阻燃剂组分, 通过第二侧向供料装置加入玻璃纤维。拔出混合均匀的聚合物线束, 在水浴中冷却后造粒。

[0251] 在颗粒进行足够的冷却后 (真空中, 90℃ 下 12 小时), 将配方物进一步在注塑机 (Arburg 370S Allrounder) 中在 240° - 275℃ 的熔体温度下制备试样 (UL 测试条, 1.6mm 厚)。在 25℃ 和 50% 相对湿度下老化 24 小时后, 依据 UL 94-V (Underwriter Laboratories) 对试样进行测试并分级。

[0252] 除非特别指出, 每个系列的实验出于比较的目的均在相同的条件下进行 (例如, 温度曲线、螺杆几何形状、阻燃剂加入、注塑参数等)。所有加入的量均以重量计并且基于塑料成型组合物并用百分数的形式表示, 包括阻燃剂和增强剂。

[0253] 根据 DIN EN ISO 1628-1 在毛细管粘度计 [1% 重量, 苯酚 : 二氯苯 (1 : 1)] 中测试本征粘度。使用 AENEA, Germany 的测试装置 PG-132 根据 DINEN 60112 测试相对耐电弧径迹指数 (CTI)。

[0254] 通过将 UL 条存储在去离子水 (168h, 70℃) 中来测试耐水解性 (所谓的“浸提”)。在将试样从水中取出并在室温下干燥后, 再次根据 UL 94-V 来测试阻燃 (FR) 性质。等级为“nc”的化合物是储存在水中时不会提高 FR 性质的化合物, 因此, 对其没有进行浸提测试。

[0255] 表 1: 玻璃纤维增强 PBT 配方 (**Crastin®** S600F10+30% 玻璃纤维)

[0256]

| 实施例    | 阻燃剂组分                              | 本征粘度 | UL 94 等级,<br>1.6mm (浸提后) | CTI<br>[V] | 总燃烧时间<br>[s] (浸提后) |
|--------|------------------------------------|------|--------------------------|------------|--------------------|
| I *    | w/o                                | 0.96 | nc                       | 400        | 640                |
| II *   | 20.0% EXOLIT OP 930                | 0.79 | V-0 (V-0)                | 550        | 21 (38)            |
| III *  | 15.0% EXOLIT OP 930                | 0.80 | nc                       | 550        | 110                |
| IV *   | 12.5% EXOLIT OP 930<br>+2.5% 化合物 1 | 0.82 | nc                       | 500        | 98                 |
| V *    | 17.5% 次磷酸铝                         | 0.85 | V-1 (V-1)                | 600        | 34 (39)            |
| VI *   | 12.5% 次磷酸钙<br>+5% 化合物 1            | 0.94 | nc                       | 600        | 290                |
| VII *  | 15% 次磷酸铝                           | 0.94 | nc                       | 600        | 150                |
| VIII * | 15% 化合物 1                          | 1.02 | nc                       | 550        | 310                |
| 1 **   | 12.5% 次磷酸铝<br>+2.5% 化合物 3          | 0.88 | V-0 (nc)                 | 550        | 23 (77)            |

|                 |                         |      |          |     |        |
|-----------------|-------------------------|------|----------|-----|--------|
| 2 <sup>**</sup> | 12.5%次磷酸铝<br>+7.5%化合物 1 | 0.90 | V-0(V-0) | 550 | 8(16)  |
| 3 <sup>**</sup> | 12.5%次磷酸铝<br>+5%化合物 1   | 0.92 | V-0(V-0) | 575 | 10(35) |
| 4 <sup>**</sup> | 12.5%次磷酸铝<br>+2.5%化合物 1 | 0.95 | nc       | 600 | 145    |
| 5 <sup>**</sup> | 13.0%次磷酸铝<br>+4.0%化合物 1 | 0.93 | V-0(V-0) | 600 | 13(11) |
| 6 <sup>**</sup> | 12.5%次磷酸铝<br>+7.5%化合物 2 | 0.97 | V-0(V-0) | 575 | 12(25) |
| 7 <sup>**</sup> | 12.5%次磷酸铝<br>+5.0%化合物 2 | 0.84 | V-0(V-0) | 600 | 7(8)   |
| 8 <sup>**</sup> | 12.5%次磷酸铝<br>+2.5%化合物 2 | 0.91 | nc       | 600 | 177    |
| 9 <sup>**</sup> | 10.0%次磷酸铝<br>+7.5%化合物 2 | 0.97 | V-0(V-1) | 550 | 19(50) |

[0257] \*参考例：对比

[0258] \*\*发明例

[0259] nc：未分级

[0260] 从上述结果中可以很明显的看出本发明的组合物能够使聚合物具有阻燃性和自熄性。

[0261] 本发明组合物的其他优点是能够提高电学性质（CTI 值）和耐水解性（浸提实验：水，70℃，168 小时）。

[0262] 表 2：玻璃纤维增强 PBT 配方(**Crastin®** S600F10+30%玻璃纤维)

[0263]

| 试样               | 阻燃剂组分                                 | UL 94 等级,<br>1.6mm | 总燃烧时间 [s] |
|------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------|
| 10 <sup>**</sup> | 14.0%次磷酸铝<br>+2.0%化合物 4<br>+1.0%化合物 1 | V-0                | 20        |
| 11 <sup>**</sup> | 14.0%次磷酸铝<br>+2.0%化合物 4<br>+2.0%化合物 1 | V-0                | 14        |

|       |                                       |     |    |
|-------|---------------------------------------|-----|----|
| 12 ** | 14.0%次磷酸铝<br>+2.0%化合物 4<br>+3.0%化合物 1 | V-0 | 10 |
| 13 ** | 14.0%次磷酸铝<br>+2.0%化合物 4<br>+4.0%化合物 1 | V-0 | 10 |

- [0264]       \*\*发明例
- [0265]       nc :未分级
- [0266]       从上述结果中可以很明显的看出本发明的组合物能够使聚合物具有阻燃性和自熄性。