(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105102522 B
(45)授权公告日 2018.08.17

(21)申请号 201480017757.X

(22)申请日 2014.03.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105102522 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(30)优先权数据
102013005307.2 2013.03.25 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/055847 2014.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/154636 DE 2014.10.02

(73)专利权人 弗劳恩霍弗应用研究促进协会
地址 德国慕尼黑

(72)发明人 鲁道夫·芬德尔
埃尔克·梅奇-齐利根
玛丽亚·斯特茨

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
代理人 王庆艳 刘继富

(51)Int.Cl.
C08K 5/00(2006.01)
C09K 21/10(2006.01)
C08K 5/3417(2006.01)

(56)对比文件
CN 102222798 A,2011.10.19,
CN 102222798 A,2011.10.19,
US 2008/0167405 A,2008.07.10,
CN 101258194 A,2008.09.03,
CN 101258194 A,2008.09.03,
US 2011/0257310 A1,2011.10.20,

审查员 刘宇雄

权利要求书12页 说明书41页

(54)发明名称

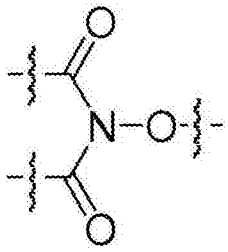
有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途和阻燃塑料组合物及由其制造的模塑件

(57)摘要

本发明涉及有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途。根据本发明,还详细说明了阻燃塑料组合物,其包含氧代酰亚胺作为阻燃剂。另外详细说明了由本发明的阻燃聚合物组合物制造的模塑品。

CN 105102522 B

1.有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途，所述有机氧代酰亚胺包含至少一种以下示出的式I的结构单元，

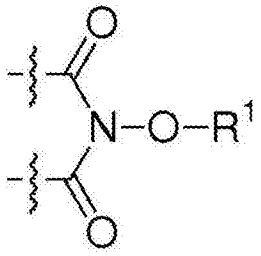


式 I

所述有机氧代酰亚胺不含卤素。

2.根据权利要求1所述的用途，其特征在于，所述氧代酰亚胺选自：

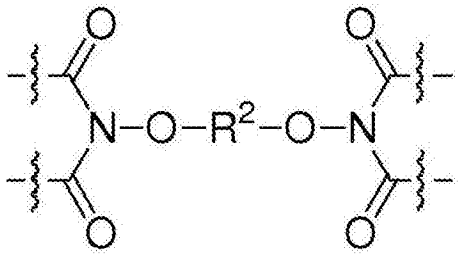
a)氧代酰亚胺，其包含至少一种下式II的结构单元



式 II

R^1表示氢或任选地经取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基基团；及

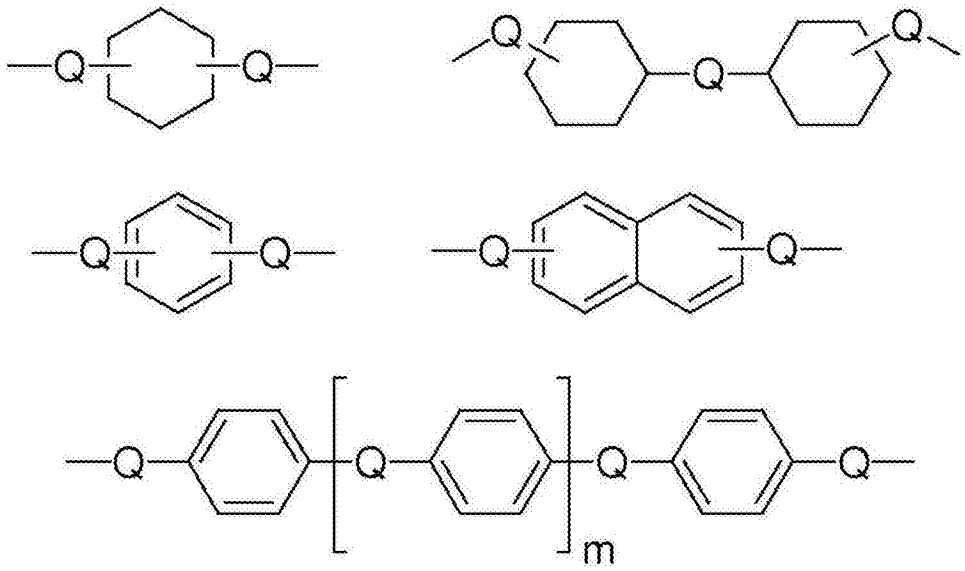
b)桥接的氧代酰亚胺，其包含至少一种下式III的结构单元，



式 III

R^2表示任选地经取代的亚烷基、环亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或桥酰基基团。

3.根据权利要求2所述的用途，其特征在于，R^2选自以下基团：$-(CH_2)_n-$，其中n＝1至18；$-CH(CH_3)-$；$-C(CH_3)_2-$；-O-；-S-；$-SO_2-$；-NHCO-；-CO-；以及以下示出的基团：

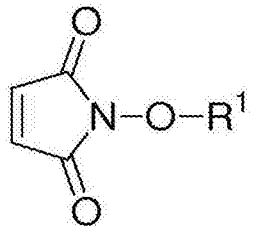


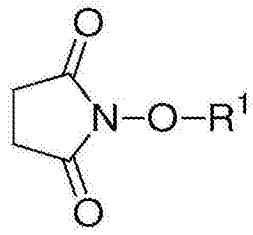
先前示出的基团中包含的脂环族体系或芳香环体系是未经取代的或经一个或更多个烷基和/或烷氧基基团取代的，

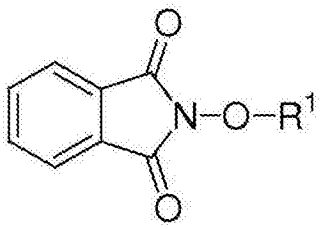
Q在每次出现时相同或不同，并且选自化学键以及以下基团：-$(CH_2)_n$-，其中n＝1至18；-$CH(CH_3)$-；-$C(CH_3)_2$-；-O-；-S-；-SO_2-；-NHCO-；-CO-；和

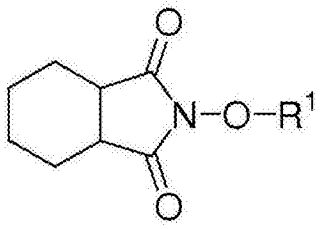
m为0，或1至18。

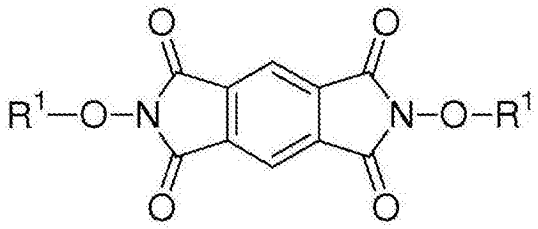
4.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺具有下式之一：

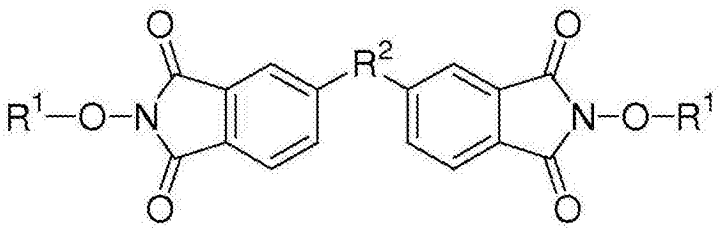


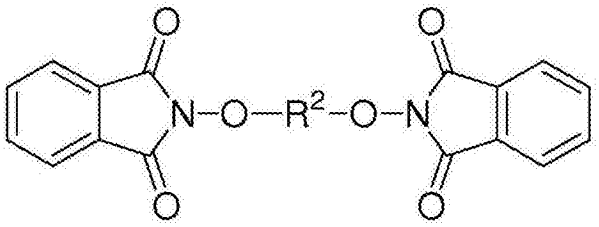


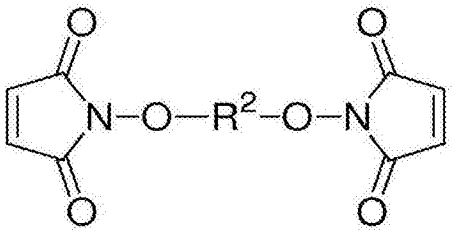


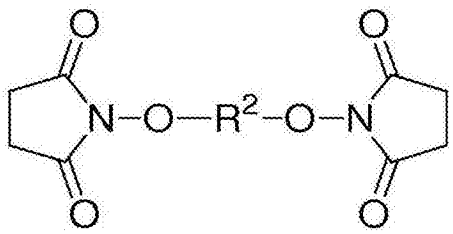


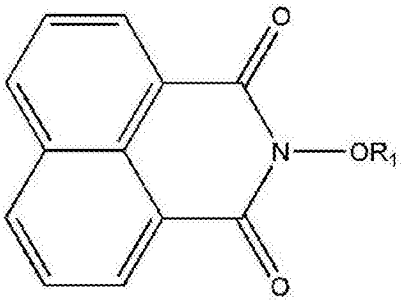


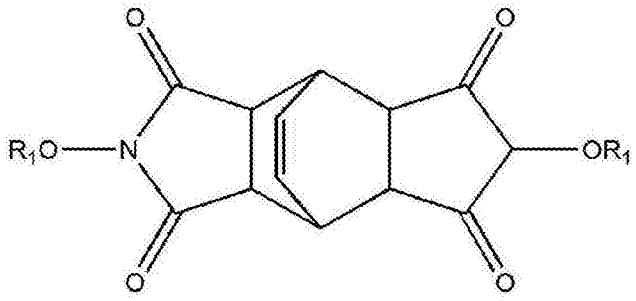


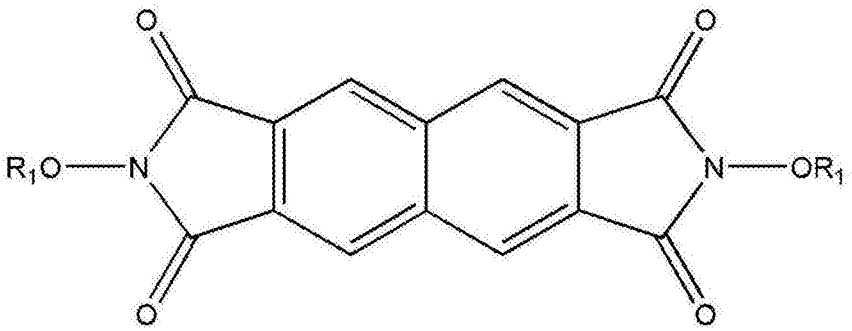


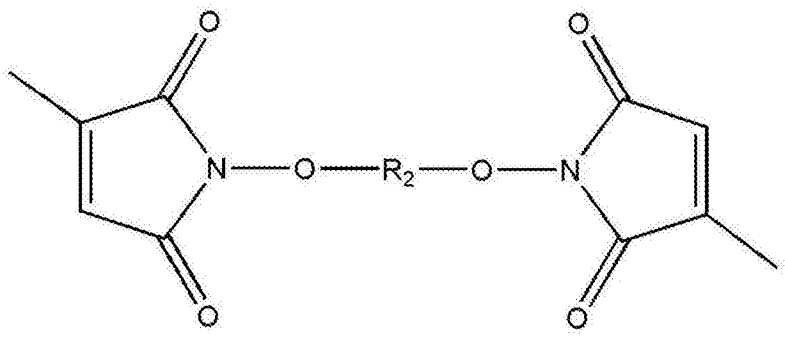


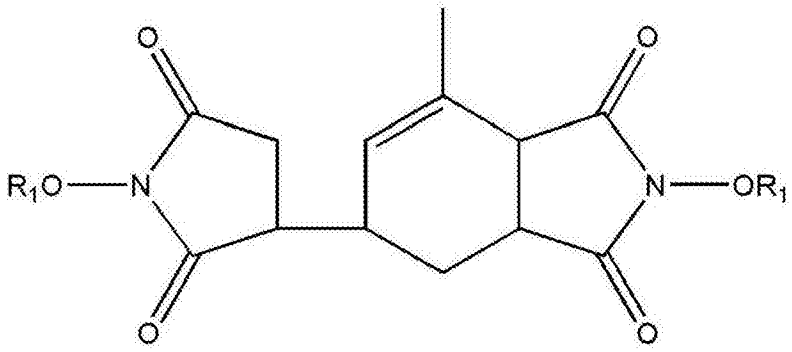


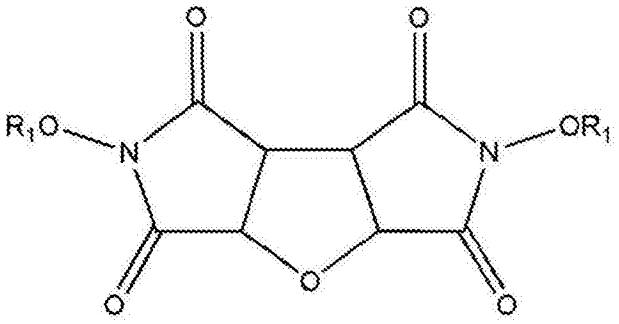


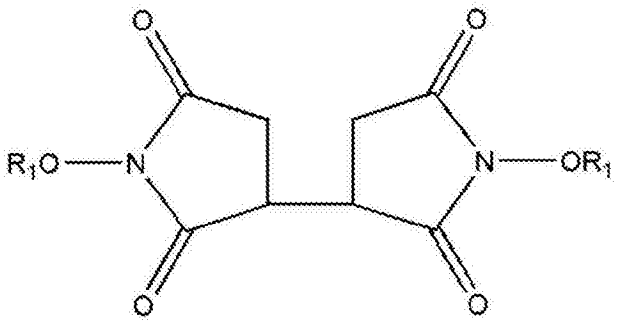


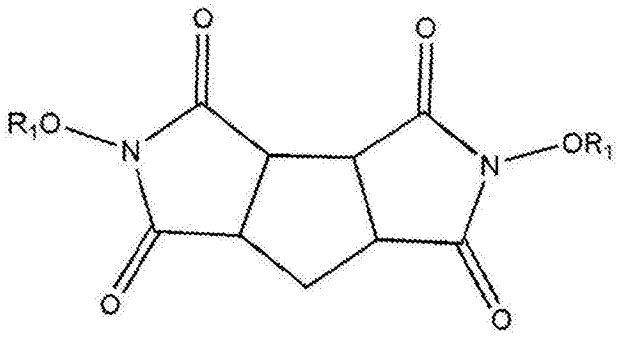


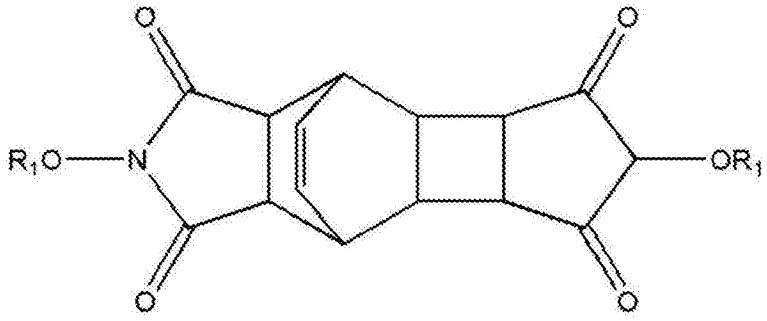


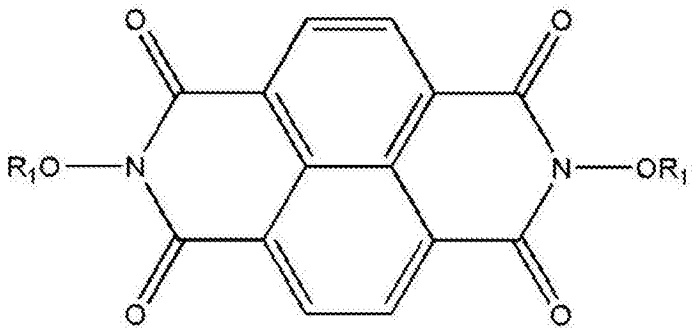












R^1和R^2分别具有以上说明的含义。

5.根据权利要求2或3所述的用途，其特征在于，R^1＝H或R^1＝酰基。

6.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述塑料是热塑性的、弹性体的或硬质塑料的聚合物。

7.根据权利要求6所述的用途，其特征在于，所述塑料为热塑性聚合物。

8.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述塑料选自：

a)由烯烃或二烯烃构成的聚合物；聚烯烃-一氧化碳共聚物；和无规或嵌段结构形式的共聚物；三元共聚物；接枝聚合物；

b)聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚乙烯基萘、苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸酯(ASA)、苯乙烯-乙烯、苯乙烯-马来酸酐聚合物，包括相应的接枝共聚物；

c)含卤素的聚合物；

d)不饱和酯的聚合物；

e)由不饱和醇及其衍生物构成的聚合物；

f)聚缩醛；

g)聚苯醚，和聚苯醚与聚苯乙烯的共混物或聚苯醚与聚酰胺的共混物；

h)环醚的聚合物；

i)由端羟基聚醚或聚酯与芳香族或脂肪族的异氰酸酯构成的聚氨酯；

j)聚酰胺；

k)聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚芳基砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚乙内酰脲；

l)由脂肪族或芳香族的二羧酸与二醇构成的聚酯、或由羟基羧酸构成的聚酯；

m)聚碳酸酯、聚酯碳酸酯及其共混物；

n)纤维素衍生物；

o)非热塑性塑料或硬质塑料；

p)以及由前述聚合物中的两种或更多种组成的混合物、组合或共混物。

9.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述由烯烃或二烯烃构成的聚合物选自聚乙烯、金属茂-PE(m-PE)、聚丙烯、聚异丁烯、聚-4-甲基戊烯-1、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚环辛烯。

10.根据权利要求9所述的用途，其特征在于，所述聚乙烯是LDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE、MDPE、HDPE和UHMWPE。

11.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述无规或嵌段结构形式的共聚物选自聚丙烯-聚乙烯、EPM或EPDM、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯酸酯。

12.根据权利要求11所述的用途，其特征在于，所述乙烯-丙烯酸酯选自乙烯丙烯酸丁酯、乙烯-丙烯酸及其盐。

13.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述三元共聚物是乙烯-丙烯酸-丙烯酸缩水甘油酯。

14.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述相应的接枝聚合物选自聚丙烯接枝马来酸酐、聚丙烯接枝丙烯酸、聚乙烯接枝丙烯酸。

15.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述相应的接枝共聚物选自接枝有苯乙

烯的丁二烯、接枝有马来酸酐的SBS或SEBS以及由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-丁二烯和ABS构成的接枝共聚物。

16.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述含卤素的聚合物选自聚氯乙烯(PVC)、聚氯丁二烯和聚偏二氯乙烯(PVDC)、由氯乙烯和偏二氯乙烯构成的共聚物或由氯乙烯和醋酸乙烯酯构成的共聚物、氯化聚乙烯、聚偏二氟乙烯。

17.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述不饱和酯的聚合物选自聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、共聚物。

18.根据权利要求17所述的用途，其特征在于，所述聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯选自聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸月桂醇酯、聚丙烯酸硬脂醇酯。

19.根据权利要求17所述的用途，其特征在于，所述共聚物是聚丙烯腈-聚丙烯酸烷基酯。

20.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述由不饱和醇及其衍生物构成的聚合物选自聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛。

21.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述聚缩醛选自聚甲醛(POM)或甲醛与丁醛的共聚物。

22.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述环醚的聚合物选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷。

23.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述聚氨酯选自线性聚氨酯、聚脲。

24.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述聚酰胺选自聚酰胺6、聚酰胺6.6、聚酰胺6.10、聚酰胺4.6、聚酰胺4.10、聚酰胺6.12、聚酰胺12.12、聚酰胺11、聚酰胺12和芳香族的聚酰胺或部分芳香族的聚酰胺。

25.根据权利要求24所述的用途，其特征在于，所述芳香族的聚酰胺或部分芳香族的聚酰胺是聚苯二酰胺。

26.根据权利要求25所述的用途，其特征在于，所述聚苯二酰胺是由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸与脂肪族二胺制备的聚苯二酰胺、或由脂肪族二羧酸与芳香族二胺制备的聚苯二酰胺。

27.根据权利要求26所述的用途，其特征在于，所述脂肪族二羧酸选自己二酸或癸二酸。

28.根据权利要求26所述的用途，其特征在于，所述芳香族二胺选自1,4-二氨基苯或1,3-二氨基苯。

29.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述聚酯选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸1,4-二羟甲基环己烷酯、聚羟基苯甲酸酯、聚羟基萘甲酸、聚乳酸。

30.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述聚碳酸酯、聚酯碳酸酯及其共混物选自PC/ABS、PC/PBT、PC/PET/PBT。

31.根据权利要求8所述的用途，其特征在于，所述纤维素衍生物选自硝酸纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素。

32.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺与至少一种另外的阻燃剂组合使用。

33.根据权利要求32所述的用途，其特征在于，所述至少一种另外的阻燃剂选自：

a)无机阻燃剂；

b)含氮阻燃剂；

c)自由基形成剂；

d)含磷阻燃剂；

e)基于氯和溴的含卤素阻燃剂；

f)硼酸盐；

g)防滴剂；

h)含硅化合物；

及其组合或混合物。

34.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述无机阻燃剂是$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$、AlO(OH)、$MgCO_3$、层状硅酸盐、未改性的复盐或有机改性的复盐、多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)化合物、碳酸钙镁石、水菱镁矿或埃洛石、以及Sb_2O_3、Sb_2O_5、MoO_3、锡酸锌、羟基锡酸锌。

35.根据权利要求34所述的用途，其特征在于，所述层状硅酸盐是蒙脱石。

36.根据权利要求34所述的用途，其特征在于，所述复盐是硅酸镁铝。

37.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述含氮阻燃剂是三聚氰胺、蜜勒胺、蜜白胺、蜜隆胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺缩合产物或三聚氰胺盐、苯代三聚氰胺、聚异氰脲酸酯、尿囊素、磷腈。

38.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述含氮阻燃剂是三聚氰胺氰脲酸盐；磷酸三聚氰胺；磷酸二三聚氰胺；焦磷酸三聚氰胺；多磷酸三聚氰胺；三聚氰胺-金属-磷酸盐；以及相应的焦磷酸盐和多磷酸盐；聚-[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-(吗啉-4-基)-1,3,5-三嗪]；多磷酸铵；硼酸三聚氰胺；氢溴酸三聚氰胺。

39.根据权利要求38所述的用途，其特征在于，所述三聚氰胺-金属-磷酸盐选自磷酸三聚氰胺铝、磷酸三聚氰胺锌、磷酸三聚氰胺镁。

40.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述含磷阻燃剂选自红磷；磷酸酯；乙二胺二磷酸盐；次磷酸盐；亚磷酸铝；膦酸铝；膦酸酯；甲膦酸的低聚和多聚的衍生物；9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)；及其经取代的化合物。

41.根据权利要求40所述的用途，其特征在于，所述磷酸酯选自间苯二酚二磷酸酯、双酚A二磷酸酯及其低聚物、磷酸三苯酯。

42.根据权利要求40所述的用途，其特征在于，所述次磷酸盐选自次磷酸及其衍生物的盐。

43.根据权利要求42所述的用途，其特征在于，所述次磷酸及其衍生物的盐选自次膦酸二乙基铝或次磷酸铝。

44.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述基于氯和溴的含卤素阻燃剂选自多溴二苯醚、三(3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、四溴邻苯二甲酸、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷、六溴环十二烷、溴化二苯基乙烷、三-(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、溴化聚苯乙烯、溴化聚丁二烯或聚苯乙烯-溴化聚丁二烯共聚物、溴化环氧树脂、聚丙烯酸五溴苄酯，任选地与Sb_2O_3和/或Sb_2O_5组合。

45.根据权利要求44所述的用途，其特征在于，所述多溴二苯醚是十溴二苯醚。

46.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述硼酸盐选自硼酸锌或硼酸钙。

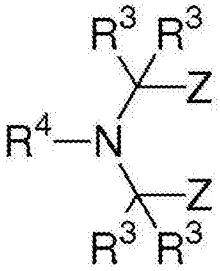
47.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述防滴剂是聚四氟乙烯。

48.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述含硅化合物是聚苯基硅氧烷。

49.根据权利要求33所述的用途，其特征在于，所述自由基形成剂选自：N-烷氧基胺、-C-C-自由基形成剂、具有偶氮基团(-N＝N-)的自由基形成剂、具有联氨基团(-NH-HN-)的自由基形成剂、具有腙基团(>C＝N-NH-)的自由基形成剂、具有吖嗪基团(>C＝N-N＝C<)的自由基形成剂、具有三氮烯基团(-N＝N-N<)的自由基形成剂、具有二硫化或多硫化基团(-S-S-)的自由基形成剂、具有巯基基团(-S-H)的自由基形成剂、秋兰姆硫化物、二硫代氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑和次磺酰胺。

50.根据权利要求49所述的用途，其特征在于，所述自由基形成剂选自：

a)根据以下示出的结构式的N-烷氧基胺，

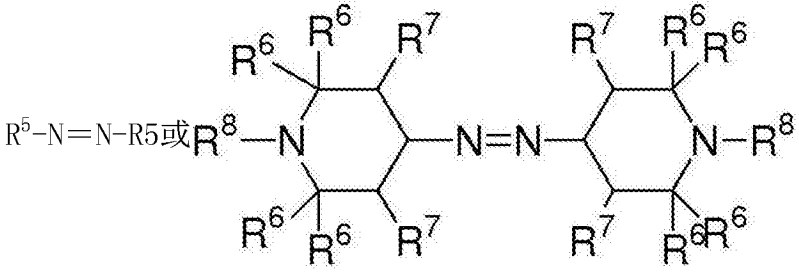


R^3表示氢或任选地经取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基基团，

R^4表示烷氧基、芳氧基、环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基基团，

Z表示H或任选地经取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基基团，两个基团Z还能够形成闭合环，所述闭合环能够任选地经酯基、醚基、胺基、酰胺基、羰基或氨基甲酸酯基基团取代，

b)根据以下示出的结构式的偶氮化合物，



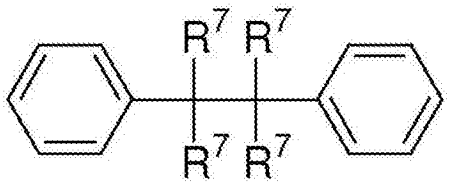
R^5指烷基、环烷基或芳基基团，

R^6在每次出现时相同或不同，并且指直链或带支链的烷基基团，

R^7在每次出现时相同或不同，并且指氢或者直链或带支链的烷基基团，和

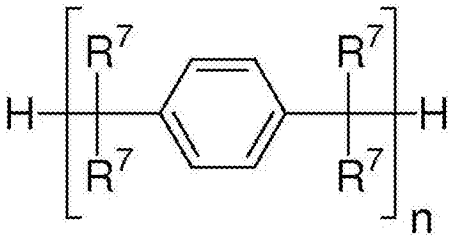
R^8在每次出现时相同或不同，并且指烷基、烷氧基、芳氧基、环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基基团，

c)根据以下示出的结构式的联枯，



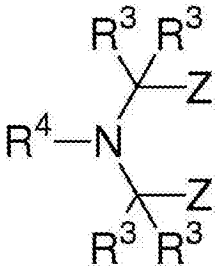
R^7具有之前说明的含义，

d)和/或根据以下示出的结构式的聚枯基，



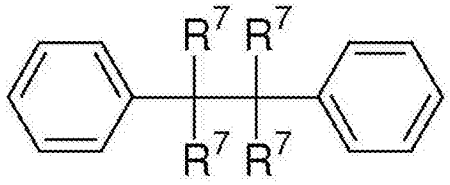
R^7具有之前说明的含义，且2<n<100。

51.根据权利要求50所述的用途，其特征在于，在以下示出的结构式中，



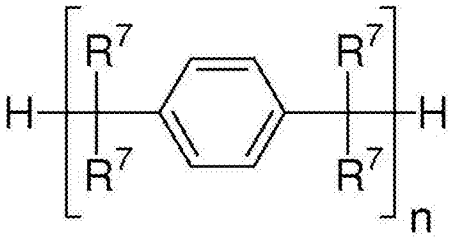
R^3是C1至C4烷基基团。

52.根据权利要求50所述的用途，其特征在于，在以下示出的结构式中，



R^7为甲基。

53.根据权利要求50所述的用途，其特征在于，在以下示出的结构式中，



R^7为甲基。

54.根据权利要求32所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺和所述至少一种另外的阻燃剂以99:1至1:99的重量比使用。

55.根据权利要求32所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺和所述至少一种另外的阻燃剂以5:95至50:50的重量比使用。

56.根据权利要求32所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺和所述至少一种另外的阻燃剂以10:90至30:70的重量比使用。

57.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺相对于所述塑料以0.01重量%至30重量%使用。

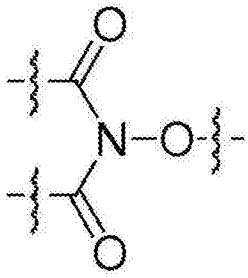
58.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺相对于所述塑料以0.1重量%至20重量%使用。

59.根据权利要求1或2所述的用途，其特征在于，所述有机氧代酰亚胺相对于所述塑料以1重量%至10重量%使用。

60.一种阻燃塑料组合物，其包含以下组分或由以下组分组成：

a)50至98重量份的至少一种塑料，

b)1至25重量份的至少一种有机氧代酰亚胺，其包含至少一种以下示出的式I的结构单元，



式I

所述有机氧代酰亚胺不含卤素，

c)1至25重量份的至少一种另外的阻燃剂；

所述至少一种另外的阻燃剂选自含氮阻燃剂、自由基形成剂、含磷阻燃剂、基于溴的含卤素阻燃剂、及其组合或混合物。

61.根据权利要求60所述的阻燃塑料组合物，其特征在于，所述至少一种塑料是70至95重量份。

62.根据权利要求60所述的阻燃塑料组合物，其特征在于，所述至少一种有机氧代酰亚胺是2.5至15重量份。

63.根据权利要求60所述的阻燃塑料组合物，其特征在于，所述至少一种另外的阻燃剂是2.5至15重量份。

64.根据权利要求60所述的阻燃塑料组合物，其特征在于，所述至少一种塑料是至少一种热塑性聚合物。

65.根据权利要求60所述的阻燃塑料组合物，其特征在于，另外包含：

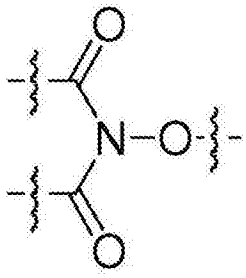
a)至多40重量份的至少一种增强材料或填充材料，和/或

b)至多5重量份的选自酚类抗氧化剂、亚磷酸盐、酸捕收剂、受阻胺、分散剂及其组合的至少一种添加剂。

66.根据权利要求60至65中任一项所述的阻燃塑料组合物，其特征在于，包含选自以下的添加剂：紫外吸收剂、光稳定剂、稳定剂、羟胺、苯并呋喃酮、金属钝化剂、填料钝化剂、成核剂、冲击强度增强剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、加工助剂、颜料、着色剂、光学增亮剂、抗菌活性物质、防静电剂、滑爽剂、防粘连剂、偶联剂、分散剂、相容剂、氧捕收剂、酸捕收剂、标记物或防雾剂。

67.一种用于制备根据权利要求60至66中任一项所述的阻燃塑料组合物的方法，其中

将a)1至25重量份的至少一种有机氧代酰亚胺，其包含至少一种以下示出的式I的结构单元，



式 I

所述有机氧代酰亚胺不含卤素，

b) 在1至25重量份的至少一种另外的阻燃剂之前、之后或与其同时

添加到50至98重量份的至少一种塑料。

68.根据权利要求67所述的方法，其特征在于，所述至少一种有机氧代酰亚胺为2.5至15重量份。

69.根据权利要求67所述的方法，其特征在于，所述至少一种另外的阻燃剂为2.5至15重量份。

70.根据权利要求67所述的方法，其特征在于，所述至少一种塑料为70至95重量份。

71.根据权利要求67所述的方法，其特征在于，所述至少一种塑料是至少一种热塑性聚合物。

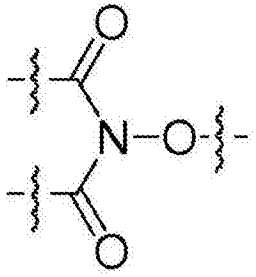
72.由根据权利要求60至66中任一项所述的阻燃塑料组合物能够制造的模塑料、模塑件、漆或涂料，其是通过挤出、注塑、吹塑、压延、压制工艺、旋压工艺或刷涂和涂覆工艺制造的。

73.根据权利要求72所述的模塑料、模塑件、漆或涂料，其特征在于，所述模塑料、模塑件、漆或涂料是以注塑件、箔或薄膜、涂料或漆、泡沫、纤维、线缆和管道、型材、条带、膜、胶黏剂的形式。

74.根据权利要求73所述的模塑料、模塑件、漆或涂料，其特征在于，所述膜是土工膜。

75.根据权利要求72所述的模塑料、模塑件、漆或涂料，其特征在于，所述模塑料、模塑件、漆或涂料用于电气和电子工业、建筑业、运输业、用于家用电器、车辆零部件、消费品、家具、纺织品。

76.一种由有机氧代酰亚胺和至少一种另外的阻燃剂构成的阻燃组合物，所述有机氧代酰亚胺包含至少一种以下示出的式I的结构单元，



式 I

所述有机氧代酰亚胺不含卤素。

有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途和阻燃塑料组合物及由其制造的模塑件

[0001] 本发明涉及有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途。根据本发明，还说明了包含氧代酰亚胺作为阻燃剂的阻燃塑料组合物。另外，说明了由根据本发明的阻燃聚合物组合物制造的模塑件。

[0002] 大多数塑料，如基于聚烯烃、聚苯乙烯、聚酰胺、聚氨酯和聚酯的塑料是可燃的和相当易燃的。为了减少或排除特定应用中塑料的火灾风险，因此绝对有必要降低可燃性，并使用耐火或阻燃的塑料组合物。为了该目的，通常向塑料添加阻燃剂，其目的是防止特定时间的着火或显著减小火势的蔓延。传统的阻燃剂基于含氯或含溴的化合物(通常与三氧化锑组合)、基于含磷的化合物、基于含氮的化合物和/或基于无机氢氧化物。当今，出于环境原因和/或从毒理学的观点来看，不含卤素的阻燃方案是优选的。

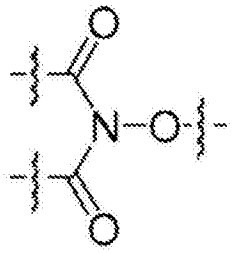
[0003] 为了制造阻燃塑料，对应于形成其基础的标准，存在通常专门用于特定聚合物用基材和特定使用领域的大量阻燃剂。阻燃塑料用于例如电气和电子应用、运输/汽车领域和建筑。在过去几年里开发的基于氮的、优选用于聚烯烃的非常有效的阻燃剂种类是基于烷氧基胺的(WO 99/00450、WO 2008101845、WO 2011086114)。由于烷氧基胺的裂解，在着火的情况下产生自由基，自由基参与聚合物的分解过程，因此产生阻燃效果(C.R.Wilen,R.Pfaendner,J.Appl.Pol.Sci.2013,R.Pfaendner,C.R.Chemistry 9(2006),1338-1344)。烷氧基胺还可以有利地与其他阻燃剂协同组合使用(WO 02/074847、WO 03/016388、WO 2010026230、WO 2009080554、WO 2011003773、WO 2011117266)。此外，还发现羟胺稳定剂也可以实现含溴、含磷和无机阻燃剂的效果的协同改善(WO 02/074847)。

[0004] 然而，现有技术中已知的前面提到的阻燃剂不满足当今对于这些阻燃剂的全部要求。因此，这些阻燃剂仍必须例如以相对于要保护的塑料组合物而言较高的浓度使用，这导致例如损害塑料的机械性能。其他标准是例如尤其是热稳定性、褪色、在着火情况下形成有毒气体、工业规模的易获得性。

[0005] 本发明的一个目的是提供在低浓度下有效并且较容易获得的新型阻燃剂和协同阻燃剂组分。

[0006] 该目的如下实现：关于有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途，根据专利权利要求1的特征来实现；关于阻燃塑料组合物，通过专利权利要求12的特征来实现；关于用于制备该塑料组合物的方法，通过专利权利要求15的特征来实现；以及关于能够由阻燃聚合物组合物制造的模塑件、漆或涂料，通过专利权利要求16的特征来实现。各从属专利权利要求从而代表有利的发展方案。

[0007] 根据本发明，说明了包含至少一种以下示出的式I的结构单元的有机氧代酰亚胺作为用于塑料的阻燃剂的用途。

[0008] 

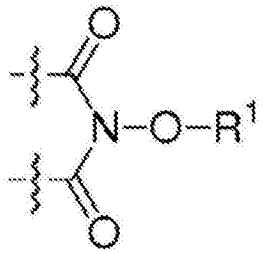
式 I

[0009] 式I因此应理解为所示出的结构单元被包含在有机氧代酰亚胺中。根据本发明所使用的氧代酰亚胺因此不应等同于异氰脲酸酯或由其衍生的化合物或化合物类。根据本发明所使用的氧代酰亚胺因此不含卤素，即相应的化合物不包含卤素原子。

[0010] 能够证明，如上所述，根据本发明所使用的有机氧代酰亚胺对于制造塑料阻燃剂具有良好的效果。

[0011] 因此，提出新的用于聚合物的阻燃组合物和阻燃剂，从效果和价格/性能比来看，其代表了对当今已知和使用的组合物的有吸引力的替代方案。

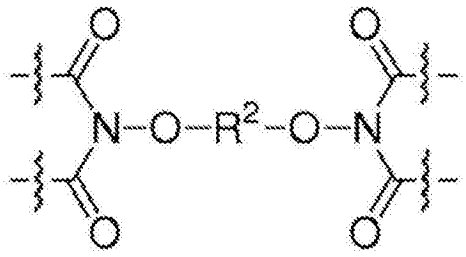
[0012] 根据本发明一个优选实施方案，使用包含至少一种下式II的结构单元的氧代酰亚胺作为阻燃剂，

[0013] 

式 II

[0014] R^1表示氢或任选地经取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基基团。

[0015] 也可以使用替代地或与前述优选变化方案组合的桥接的氧代酰亚胺，其包含至少一种下式III的结构单元，

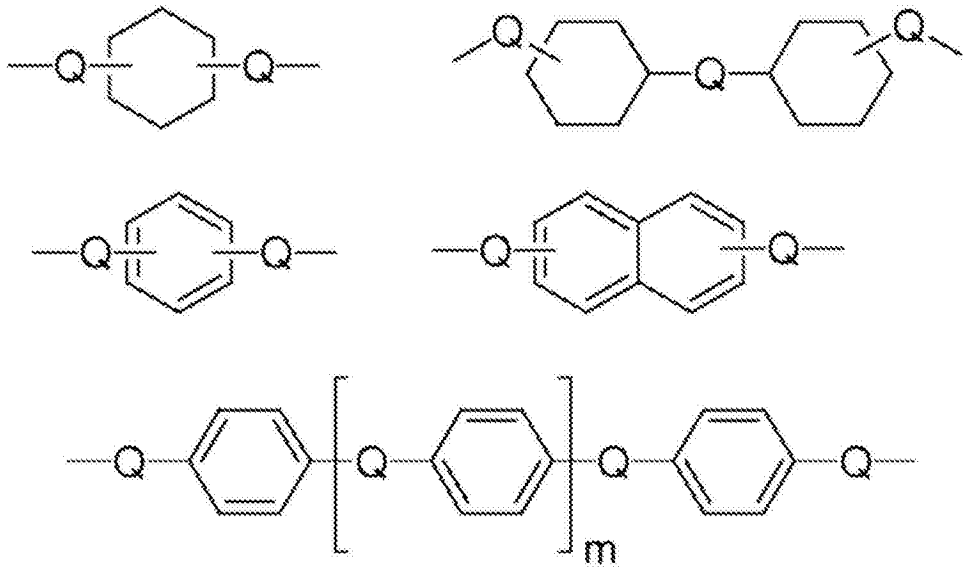
[0016] 

式 III

[0017] R^2表示任选地经取代的亚烷基、环亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或桥酰基基团。

[0018] 根据一个优选的变化方案，R^2选自以下基团：

[0019] $-(CH_2)_n-$，其中n＝1至18；$-CH(CH_3)-$；$-C(CH_3)_2-$；-O-；-S-；$-SO_2-$；-NHCO-；-CO-；以及以下示出的基团：

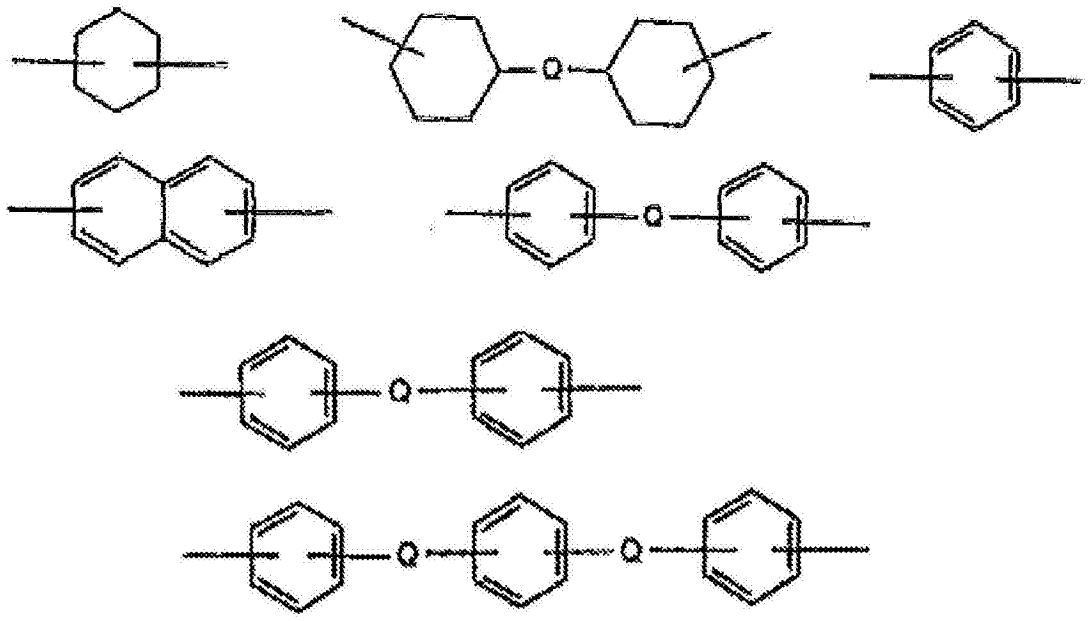
[0020] 

[0021] 先前示出的基团中包含的脂环族体系或芳香环体系是未经取代的或经一个或更多个烷基和/或烷氧基基团取代的，

[0022] Q在每次出现时相同或不同，并且选自化学键以及以下基团：$-(CH_2)_n-$，其中n＝1至18；$-CH(CH_3)-$；$-C(CH_3)_2-$；-O-；-S-；$-SO_2-$；-NHCO-；-CO-；和

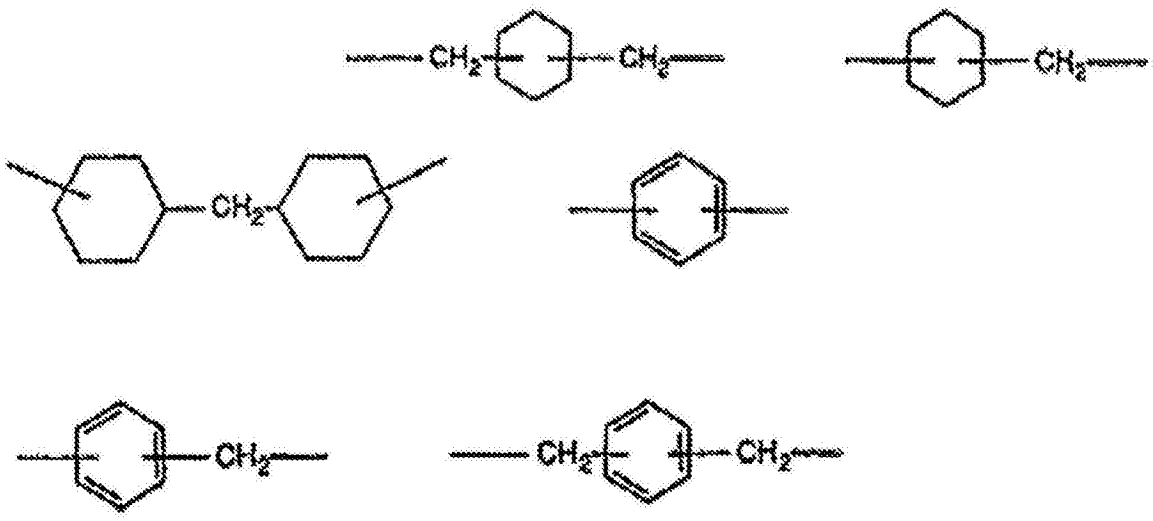
[0023] m为0，或1至18。

[0024] 对于具体的优选方案，基团R^2因此由以下示出的结构单元表示，Q具有以上说明的含义：

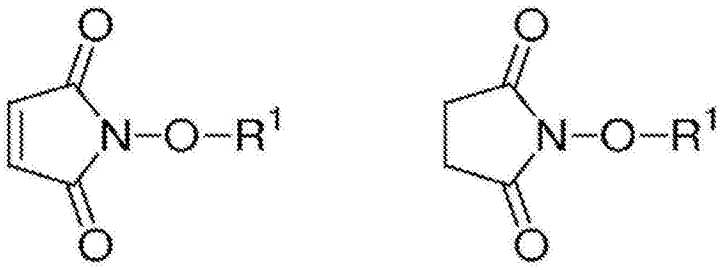
[0025] 

[0026] 特别地，基团R^2可以因此由以下结构单元给出：

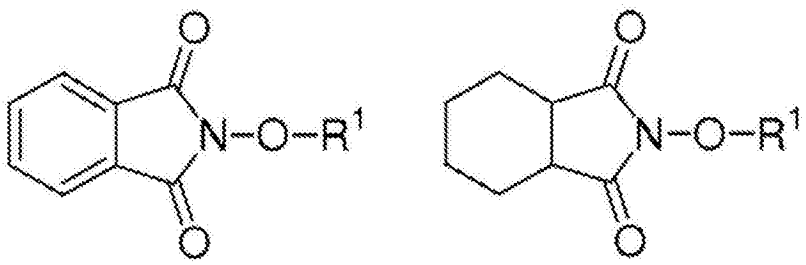
[0027]

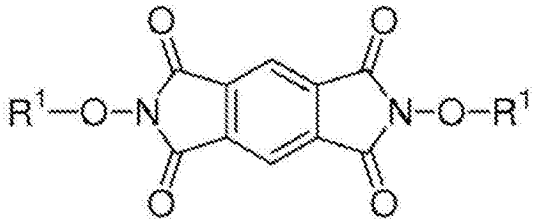


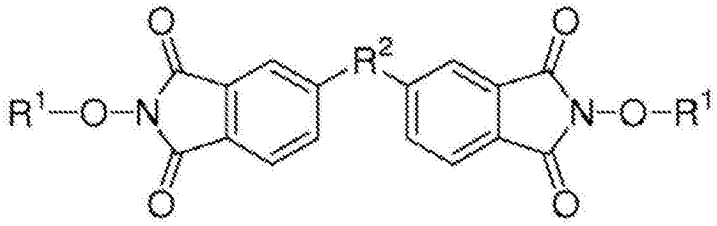
[0028] 根据一个特别优选的实施方案，有机氧代酰亚胺具有以下结构式之一：

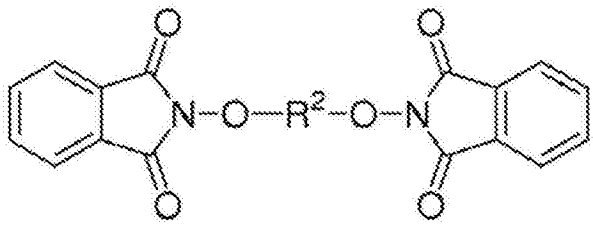


[0029]

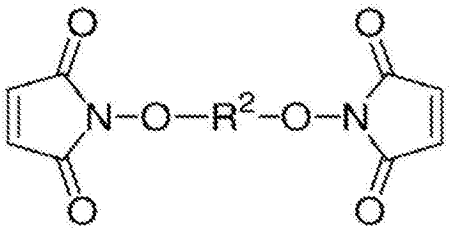


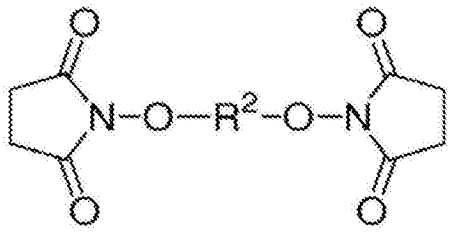


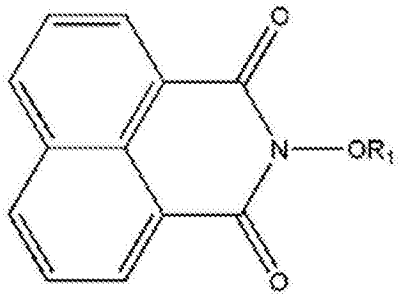


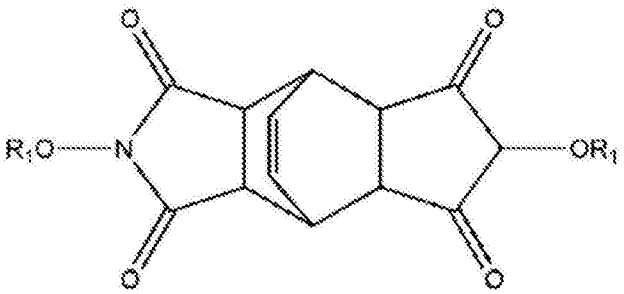


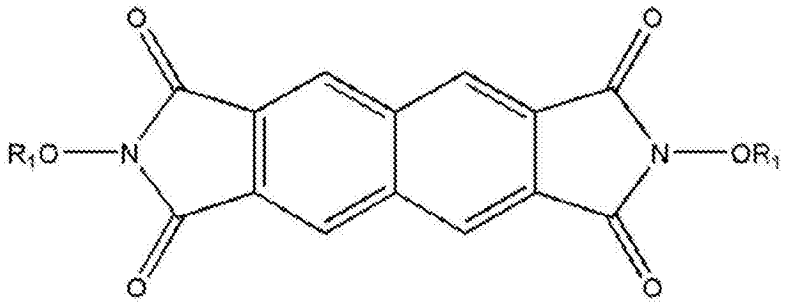
[0030]

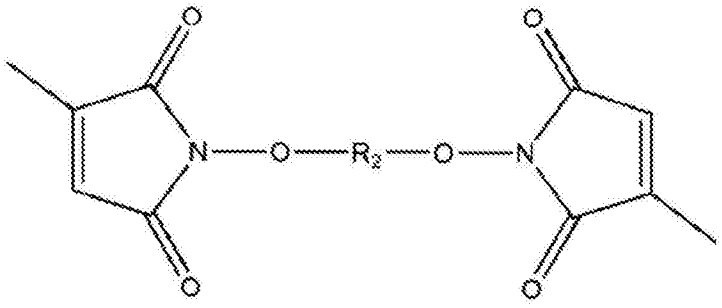




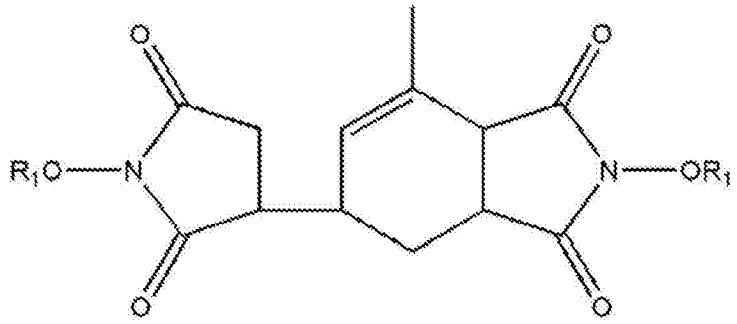


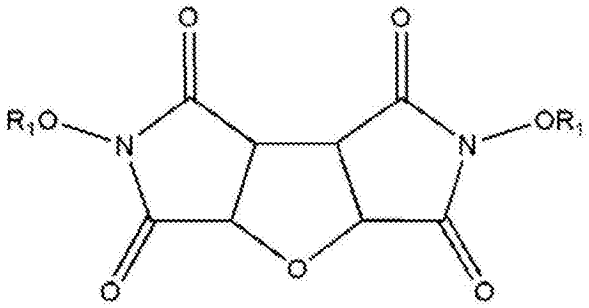


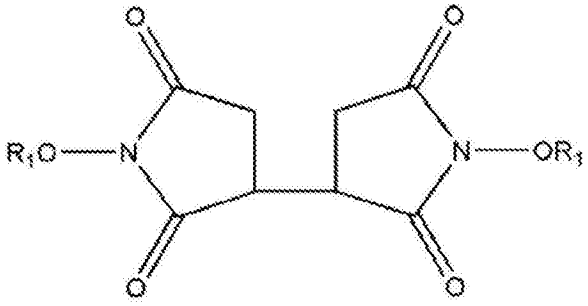


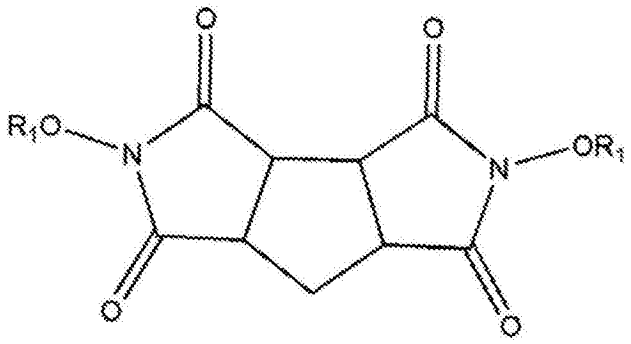


[0031]

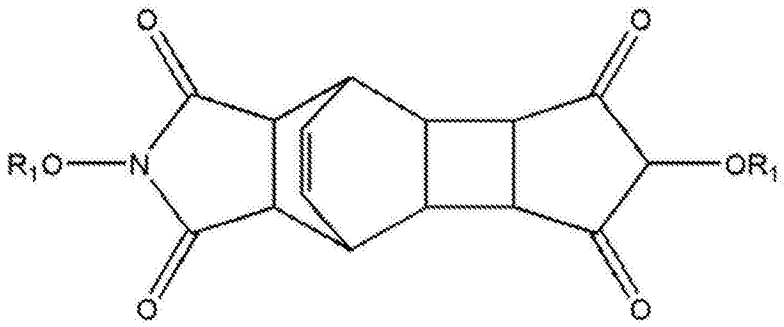


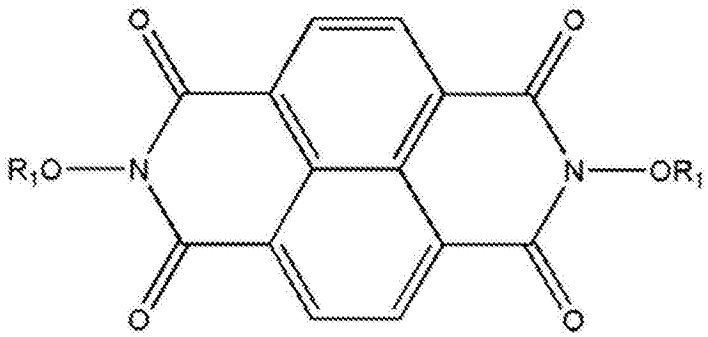






[0032]



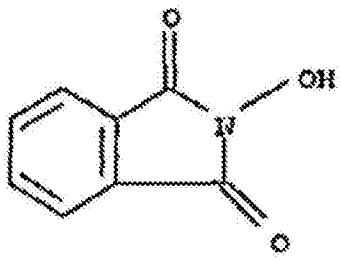


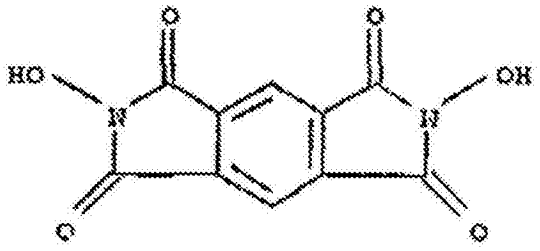
[0033] R^1和R^2分别具有以上说明的含义。

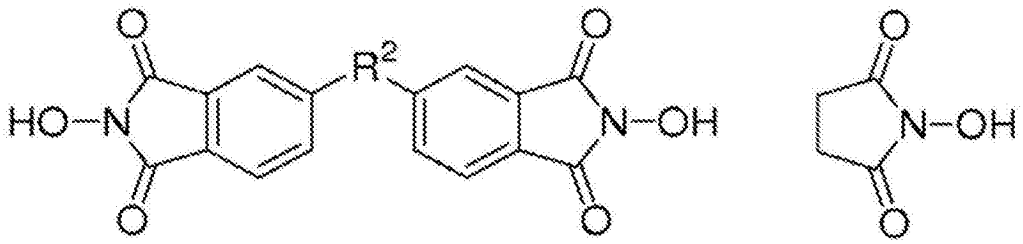
[0034] 一个特别优选的基团R^1因此是氢或酰基基团。

[0035] 以下示出的R^1＝H的化合物尤其适合于本发明的目的，

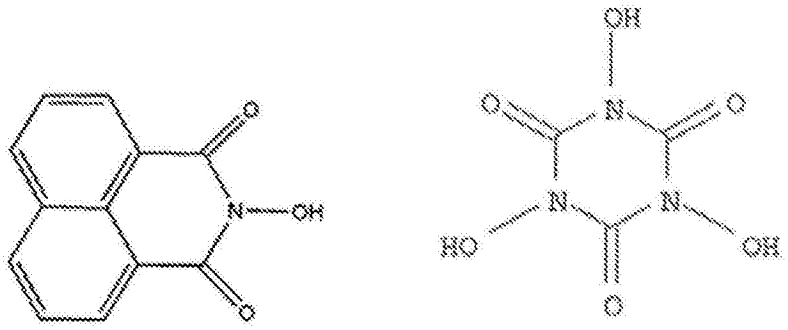
[0036]





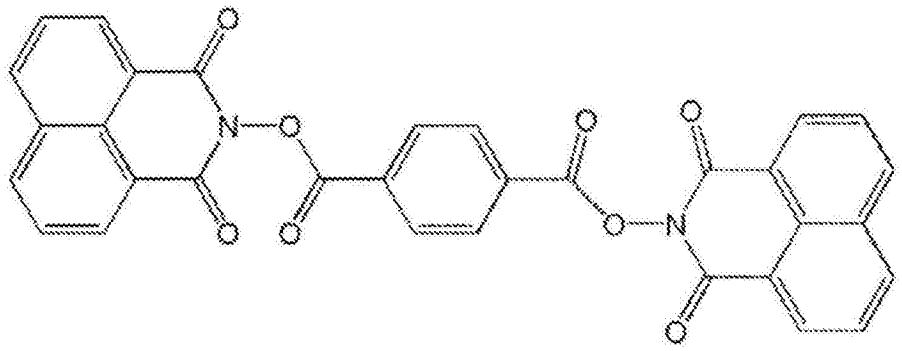


[0037]

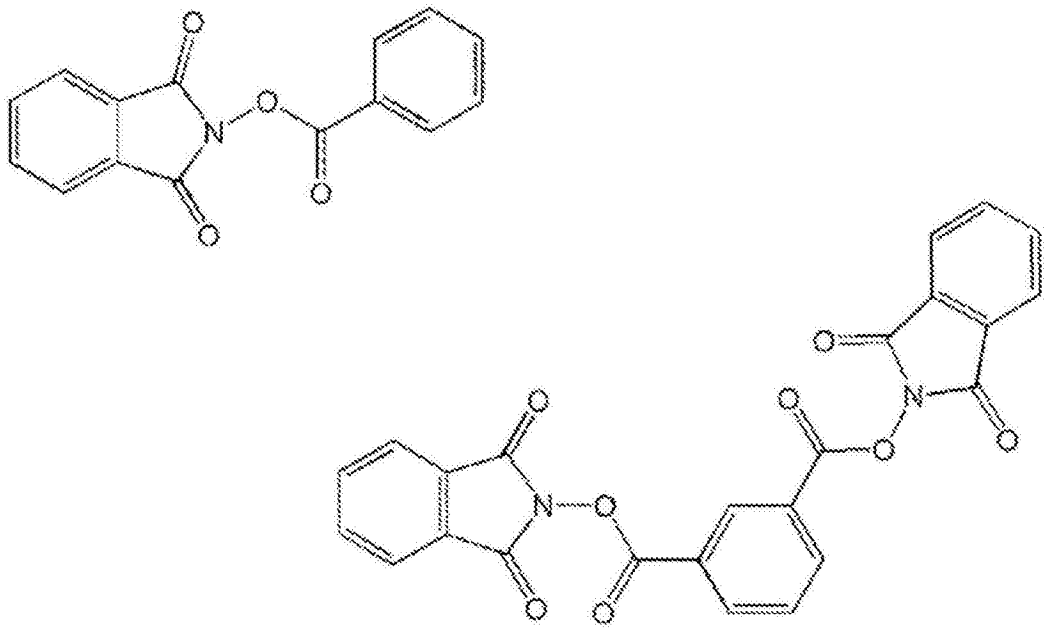


[0038] R^2具有以上说明的含义。

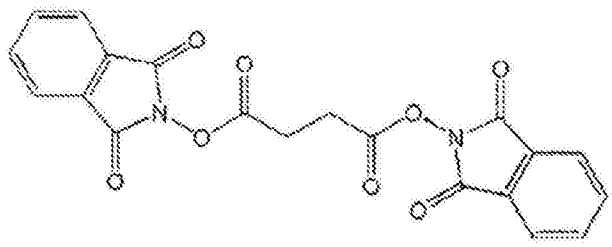
[0039] 另外,以下示出的R^1=酰基的化合物尤其适合于本发明的目的。

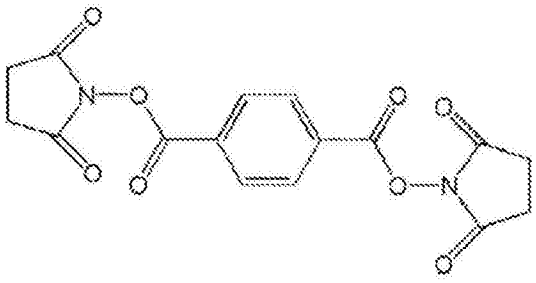


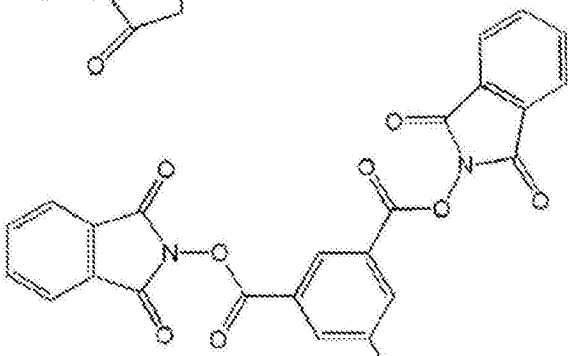
[0040]

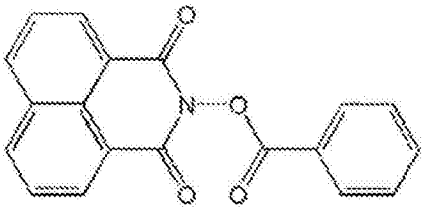


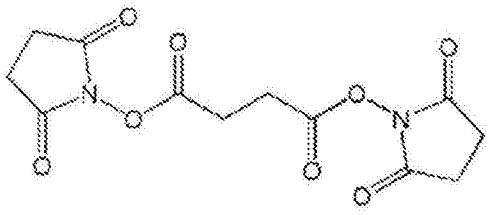
[0041]

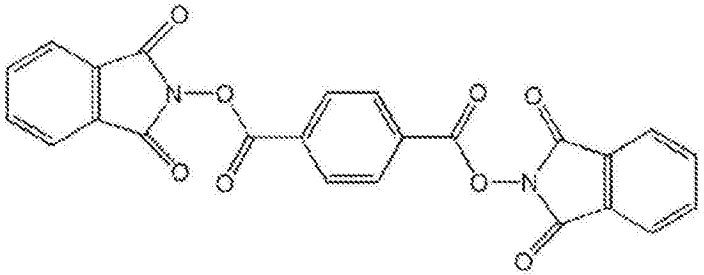












[0042] 以上说明的R^1＝H的化合物是例如通过可商购获得的二羧酸酐或四羧酸酐与盐酸盐形式的羟胺反应可得到的，或然后在R^1＝H或R^2＝酰基时通过所得到的羟胺与例如酰氯的

之后酯化反应可得到的，或由与例如易挥发性醇的相应的酸酯如甲酯的再酯化反应可得到的。

[0043] 此外，这些羟胺衍生物还可以通过例如用双官能酰氯转变双官能羟胺(R^1=H)、然后获得相应的聚酯而以线性低聚物或聚合物的形式存在。类似地，相应的线性聚氨酯可以由双官能羟胺(R^1=H)和二异腈酸酯来制备。例如在H.Imajo等人(J.Pol.Sci.:Pol.Chem.18,2189-2196(1980))或在H.Imajo等人(J.Pol.Sci.:Pol.Chem.19,1855-1861(1981))中更详细地描述了这些聚合物的合成。

[0044] 如果需要的话，还可以通过用三、四或更高官能化的化合物如三官能酸组分或三官能羟胺部分地或完全地替代双官能组分而以带支链的或交联的结构的形式来合成这些聚合物。

[0045] 此外，根据本发明可以通过例如用二醇化合物如乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、氢醌、4,4'-二羟基联苯部分地替代双官能羟胺来合成共聚物，这对本领域技术人员是可能的和明显的。相应地，可以获得例如共聚酯或共聚氨酯。此外，通过用除二醇之外的双官能化合物结构如二胺部分地交换双官能羟胺，能够得到具有混合结构的共聚物如聚酯酰胺。

[0046] 根据本发明，根据本发明所使用的有机氧代酰亚胺可以用于下面说明的塑料，特别优选热塑性塑料、弹性体塑料或硬质塑料，尤其是热塑性聚合物：

[0047] a)由烯烃或二烯烃构成的聚合物，如聚乙烯(LDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE、MDPE、HDPE、UHMWPE)、金属茂-PE(m-PE)、聚丙烯、聚异丁烯、聚-4-甲基戊烯-1、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚环辛烯；聚烯烃-一氧化碳共聚物；和无规或嵌段结构形式的共聚物，如聚丙烯-聚乙烯(EP)、EPM或EPDM、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯酸酯如乙烯丙烯酸丁酯、乙烯-丙烯酸及其盐(离聚物)；和三元共聚物，如乙烯-丙烯酸-丙烯酸缩水甘油酯；接枝聚合物，如聚丙烯接枝马来酸酐、聚丙烯接枝丙烯酸、聚乙烯接枝丙烯酸；

[0048] b)聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚乙烯基萘、苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸酯(ASA)、苯乙烯-乙烯、苯乙烯-马来酸酐聚合物，包括相应的接枝共聚物，如接枝有苯乙烯的丁二烯、接枝有马来酸酐的SBS或SEBS以及由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-丁二烯和ABS构成的接枝共聚物(MABS)；

[0049] c)含卤素的聚合物，如聚氯乙烯(PVC)、聚氯丁二烯和聚偏二氯乙烯(PVDC)、由氯乙烯和偏二氯乙烯构成的共聚物或由氯乙烯和醋酸乙烯酯构成的共聚物、氯化聚乙烯、聚偏二氟乙烯；

[0050] d)不饱和酯的聚合物，如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸月桂醇酯、聚丙烯酸硬脂醇酯；聚丙烯腈；聚丙烯酰胺；共聚物，如聚丙烯腈-聚丙烯酸烷基酯；

[0051] e)由不饱和醇及其衍生物构成的聚合物，如聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛；

[0052] f)聚缩醛，如聚甲醛(POM)或甲醛与例如丁醛的共聚物；

[0053] g)聚苯醚，和聚苯醚与聚苯乙烯的共混物或聚苯醚与聚酰胺的共混物；

[0054] h)环醚的聚合物，如聚乙二醇、聚丙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷；

[0055] i)由端羟基聚醚或聚酯与芳香族或脂肪族的异氰酸酯构成的聚氨酯，特别是线性聚氨酯、聚脲；

[0056] j)聚酰胺，例如聚酰胺6、聚酰胺6.6、聚酰胺6.10、聚酰胺4.6、聚酰胺4.10、聚酰胺6.12、聚酰胺12.12、聚酰胺11、聚酰胺12和(部分)芳香族的聚酰胺如聚苯二酰胺，例如由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸与脂肪族二胺制备的聚苯二酰胺、或由脂肪族二羧酸如己二酸或癸二酸与芳香族二胺如1,4-或1,3-二氨基苯制备的聚苯二酰胺；

[0057] k)聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚芳基砜、聚苯硫醚、聚苯并咪唑、聚乙内酰脲；

[0058] l)由脂肪族或芳香族的二羧酸与二醇构成的聚酯、或由羟基羧酸构成的聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸1,4-二羟甲基环己烷酯、聚羟基苯甲酸酯、聚羟基萘甲酸酯(Polyhydroxynaphthalat)、聚乳酸；

[0059] m)聚碳酸酯、聚酯碳酸酯及其共混物，例如PC/ABS、PC/PBT、PC/PET/PBT；

[0060] n)纤维素衍生物，例如硝酸纤维素、醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素；

[0061] o)非热塑性塑料或硬质塑料；

[0062] p)以及由前述聚合物中的两种或更多种组成的混合物、组合或共混物。

[0063] 如果a)至o)中说明的聚合物涉及共聚物，则这些可以以随机(“无规”)、嵌段或“递变”结构的形式存在。

[0064] 如果a)至o)中说明的聚合物涉及有规立构的聚合物，则这些可以以全同立构、立体定向、以及无规立构的形式存在。

[0065] 此外，a)至o)中说明的聚合物可以具有非晶和(部分)结晶的形态。

[0066] 任选地，a)中提及的聚烯烃还可以以交联的形式存在，例如之后命名为X-PE的交联聚乙烯。a)中提及的聚烯烃还可以具有任意立体结构，即全同立构地、间同立构地或无规立构地或以立构嵌段结构存在。

[0067] 对于特别的优选方案，根据本发明所使用的有机氧代酰亚胺用于聚烯烃，特别是用于a)中提到的聚烯烃。

[0068] 此外，本发明的阻燃剂可以用于以下硬质的、非热塑性的塑料：

[0069] q)环氧树脂，其由双官能或多官能的环氧化合物与例如胺固化剂、酸酐固化剂或起催化作用的固化剂构成，

[0070] r)酚醛树脂，如苯酚-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂，

[0071] s)不饱和聚酯树脂，

[0072] t)聚硅酮，

[0073] u)作为反应产物的聚氨酯，其由双官能或多官能的异氰酸酯和多元醇、聚脲构成，

[0074] v)醇酸树脂、烯丙树脂。

[0075] 根据本发明的阻燃剂用于在聚烯烃、优选聚丙烯和/或聚乙烯及其共聚物或共混物的情况下的特别的优选方案。

[0076] 此外，根据本发明所使用的氧代酰亚胺可以与至少一种另外的阻燃剂组合使用，因此产生协同作用。至少一种另外的阻燃剂由此优选选自：

[0077] a)无机阻燃剂，如$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$、AlO(OH)、$MgCO_3$、层状硅酸盐如蒙脱石、未改性的复盐或有机改性的复盐如硅酸镁铝、POSS(多面体低聚倍半硅氧烷)化合物、碳酸钙镁石、水菱镁矿或埃洛石、以及Sb_2O_3、Sb_2O_5、MoO_3、锡酸锌、羟基锡酸锌；

[0078] b)含氮阻燃剂，如三聚氰胺、蜜勒胺、蜜白胺、蜜隆胺(melon)、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺缩合产物或三聚氰胺盐、苯代三聚氰胺、聚异氰脲酸酯、尿囊素、磷腈，特别是三聚氰胺氰脲酸盐；磷酸三聚氰胺；磷酸二三聚氰胺；焦磷酸三聚氰胺；多磷酸三聚氰胺；三聚氰胺-金属-磷酸盐，如磷酸三聚氰胺铝、磷酸三聚氰胺锌、磷酸三聚氰胺镁；以及相应的焦磷酸盐和多磷酸盐；聚-[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-(吗啉-4-基)-1,3,5-三嗪]；多磷酸铵；硼酸三聚氰胺；氢溴酸三聚氰胺；

[0079] c)自由基形成剂；

[0080] d)含磷阻燃剂，如红磷；磷酸酯，如间苯二酚二磷酸酯、双酚A二磷酸酯及其低聚物、磷酸三苯酯；乙二胺二磷酸盐；次磷酸盐，如次磷酸及其衍生物的盐，如次膦酸二乙基铝或次磷酸铝；亚磷酸铝；膦酸铝；膦酸酯；甲膦酸的低聚和多聚的衍生物；9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)；及其经取代的化合物；

[0081] e)基于氯和溴的含卤素阻燃剂，如多溴二苯醚如十溴二苯醚、三-(3-溴-2,2-双(溴甲基)丙基磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、四溴邻苯二甲酸、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷、六溴环十二烷、溴化二苯基乙烷、三-(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、溴化聚苯乙烯、溴化聚丁二烯或聚苯乙烯-溴化聚丁二烯共聚物、溴化环氧树脂、聚丙烯酸五溴苄酯，任选地与Sb_2O_3和/或Sb_2O_5组合；

[0082] f)硼酸盐，如硼酸锌或硼酸钙；

[0083] g)防滴剂，如聚四氟乙烯；

[0084] h)含硅化合物，如聚苯基硅氧烷。

[0085] b)中提到的含卤素阻燃剂通常涉及例如从Albemarle、Chemtura/Great Lakes或ICL公司可商购获得的商品化产品。

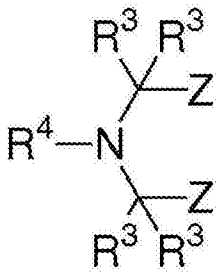
[0086] 特别地，在根据本发明使用的氧代酰亚胺与作为另外的阻燃剂的至少一种自由基形成剂组合的情况下，产生协同作用。

[0087] 本发明意义下的自由基形成剂是可以通过热和光诱导断裂而产生自由基的化合物。用于此处呈现应用的合适自由基形成剂是对于塑料或涂料加工过程具有足够热稳定性的那些自由基形成剂，即加工期间仍未形成或仅形成非常少量的自由基并仅在较高的温度下自发地产生自由基，例如仅在着火的情况下发生。用于涂料和塑料加工过程的各自的加工工艺和温度是本领域技术人员已知的。然而塑料加工工艺和相关的温度也可以从专业文献获得，例如“H.Domininghaus,P.Elsner,P.Eyerer,T.Hirth,Plastic materials,第8版,Springer 2012”。

[0088] 自由基形成剂因此优选选自：N-烷氧基胺、-C-C-自由基形成剂、具有偶氮基团(-N=N-)的自由基形成剂、具有联氨基团(-NH-HN-)的自由基形成剂、具有腙基团(>C=N-NH-)的自由基形成剂、具有吖嗪基团(>C=N-N=C<)的自由基形成剂、具有三氮烯基团(-N=N-N<)的自由基形成剂、具有二硫化或多硫化基团(-S-S-)的自由基形成剂、具有巯基基团(-S-H)的自由基形成剂、秋兰姆硫化物、二硫代氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑和次磺酰胺(Sulfenamiden)。

[0089] 自由基形成剂因此特别优选选自：

[0090] a)根据以下示出的结构式的N-烷氧基胺，

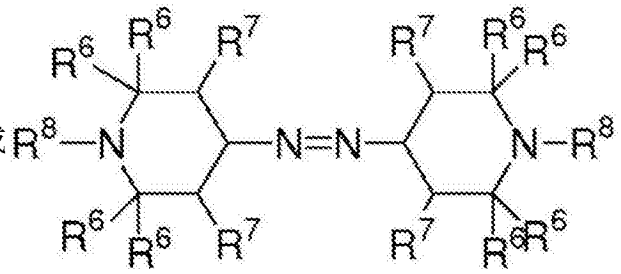
[0091] 

[0092] R^3表示氢或任选地经取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基基团，特别是C1至C4烷基基团，

[0093] R^4表示烷氧基、芳氧基、环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基基团，

[0094] Z表示H或任选地经取代的烷基、环烷基、芳基、杂芳基或酰基基团，两个基团Z还能够形成闭合环，闭合环能够任选地经酯基、醚基、胺基、酰胺基、羰基或氨基甲酸酯基基团取代，

[0095] b)根据以下示出的结构式的偶氮化合物，

[0096] R^5-N=N-R^5或 

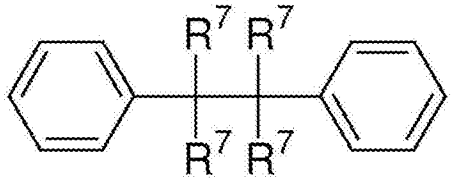
[0097] R^5指烷基、环烷基或芳基基团，

[0098] R^6在每次出现时相同或不同，并且指直链或带支链的烷基基团，

[0099] R^7在每次出现时相同或不同，并且指氢或者直链或带支链的烷基基团，和

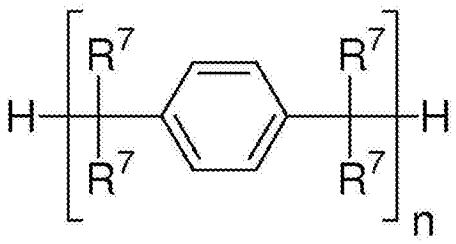
[0100] R^8在每次出现时相同或不同，并且指烷基、烷氧基、芳氧基、环烷氧基、芳烷氧基或酰氧基基团，

[0101] c)根据以下示出的结构式的联枯，

[0102] 

[0103] R^7具有之前说明的含义，优选为甲基，

[0104] d)和/或根据以下示出的结构式的聚枯基，

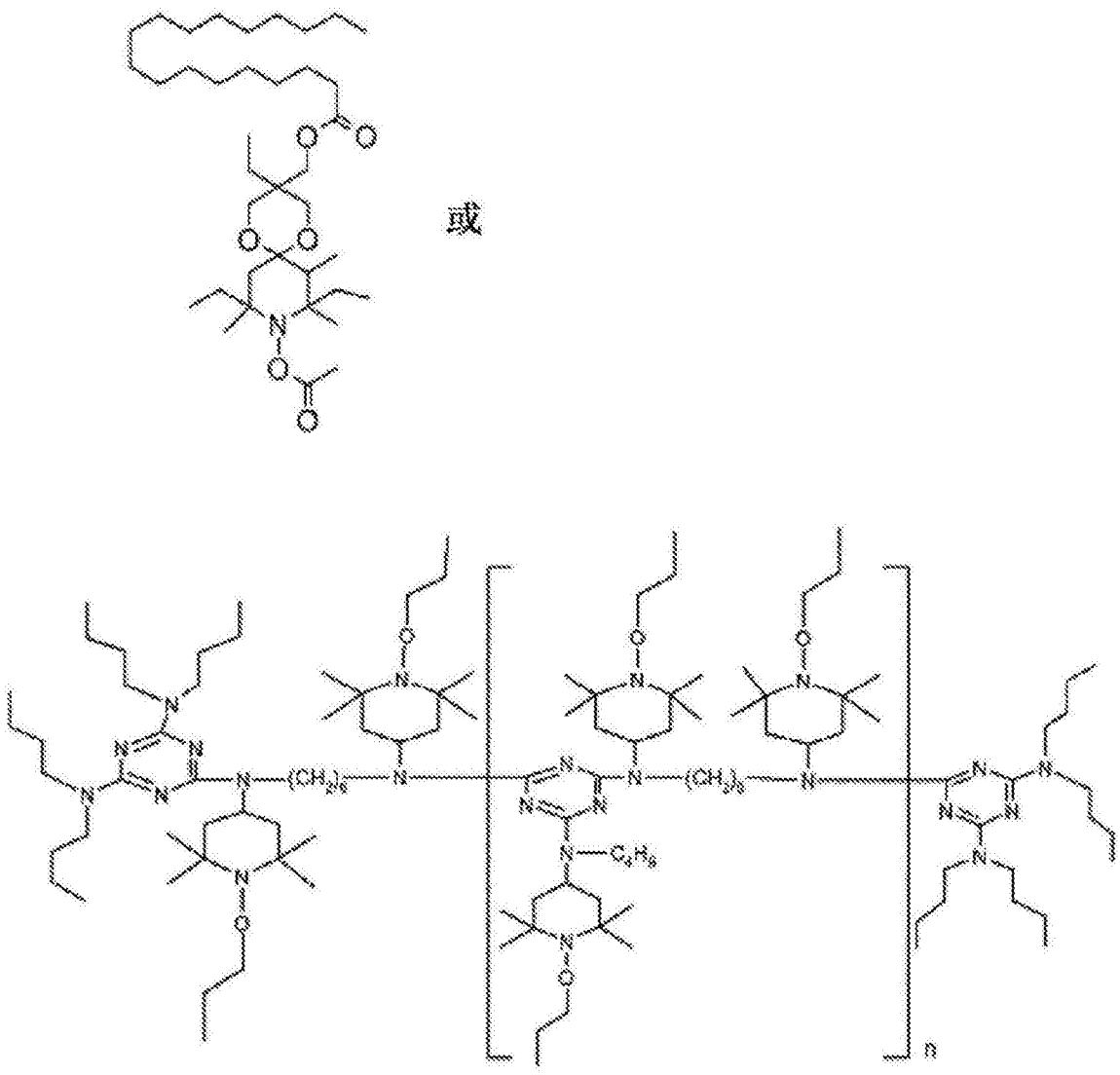
[0105] 

[0106] R^7具有之前说明的含义，优选为甲基，且2<n<100。

[0107] 先前提到的具有所说明结构的N-烷氧基胺的典型实例因此为：

[0108] 1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶；双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-(2-羟乙基氨基-S-三嗪；双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯；2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基)-6-氯代-S-三嗪；1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶；1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶；1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶；双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；双(1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯；2,4-双{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-N-丁基氨基}-6-(2-羟乙基氨基)-S-三嗪；4-哌啶醇，2,2,6,6-四甲基-1-(十一烷基氧基)-4,4'-碳酸酯；2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯代-S-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基乙二胺)的反应产物；低聚体化合物，其为4,4'-六亚甲基-双(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)和2,4-二氯代-6-[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-基)丁基氨基)-S-三嗪的缩合产物，与2-氯代-4,6-双(二丁基氨基)-S-三嗪在末端闭合；脂肪族羟胺，如二硬脂基羟胺；和下式的化合物：

[0109]

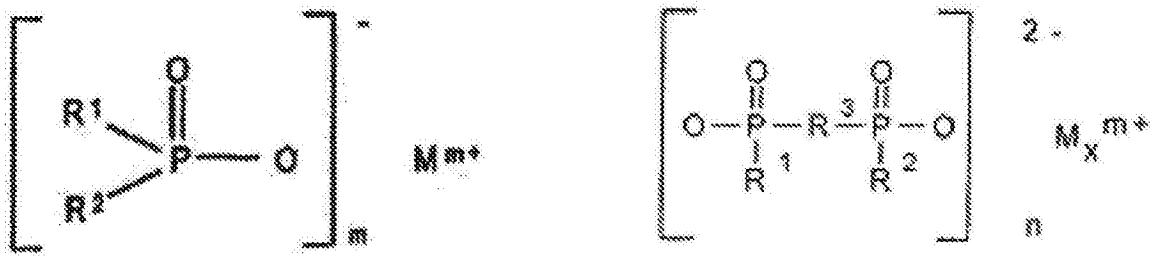


[0110] 其中n＝1至15。

[0111] 上述化合物是部分商业化的产品，且以下列商品名出售：BASF SE的FLAMESTAB NOR 116(RTM)、TINUVIN NOR 371(RTM)、IRGATEC CR 76(RTM)、Clariant的Hostavin NOW(RTM)或Adeka的ADK Stab LA 81(RTM)。联枯和聚枯基是例如从United Initiators可获得的商品化产品。

[0112] 至少一种另外的阻燃剂还可以具体地是含磷阻燃剂。优选的含磷阻燃剂因此为具有以下结构的次膦酸盐：

[0113]

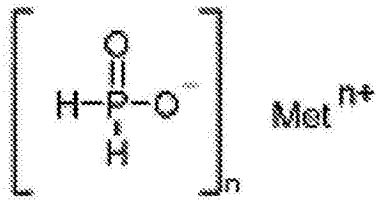


[0114] R1和R2优选为相同或不同的，并且选自直链或带支链的C1-C6烷基和/或芳基；M选

自Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、Zn和/或质子化的含氮碱基，优选为钙离子、镁离子、铝离子和/或锌离子；且m＝1至4，优选2或3；n＝1至4，优选1或3；x＝1至4，优选1或2。在一个特别优选的实施方案中，R1＝烷基，R2＝烷基，且M＝Al或Zn。

[0115] 根据本发明的次膦酸盐的一个特别优选的实例是可商购获得的产品Clariant SE的Exolit OP(RTM)。

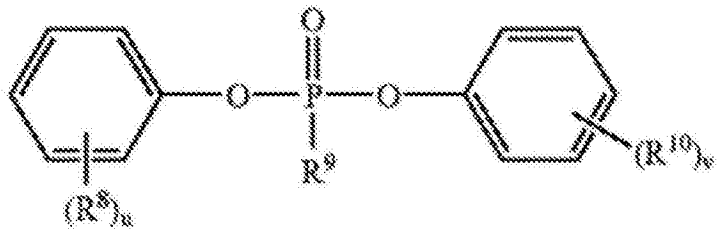
[0116] 另外的优选含磷阻燃剂是具有根据下式的结构的次磷酸的金属盐

[0117] 

[0118] Met为金属，选自元素周期表第I、II、III和IV族，n为1至4的数，其对应于相应金属离子Met的电荷。例如Met^{n+}是Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ti^{4+}或Al^{3+}，其中特别优选的是Ca^{2+}、Zn^{2+}和Al^{3+}。

[0119] 次磷酸的上述盐是部分商购可获得的，例如Italmatch Chemicals的名称为Phoslite(RTM)的次磷酸盐。

[0120] 含磷阻燃剂的另外的优选组是具有根据下式的结构的膦酸酯或磷酸二芳基酯：

[0121] 

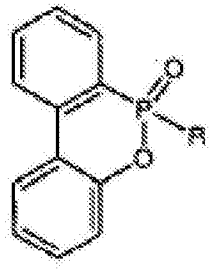
[0122] R_8和R_{10}＝H、烷基，优选为C1-C4烷基，R_9＝C1-C4烷基，u＝1至5，且v＝1至5。

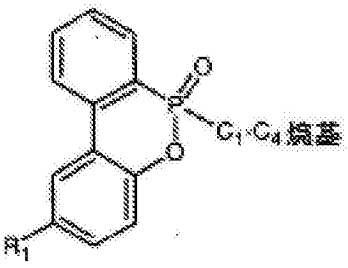
[0123] 相应的结构也可以以膦酸酯低聚物、聚合物和共聚物的形式存在。直链或带支链的膦酸酯低聚物和聚合物是现有技术中已知的。对于带支链的膦酸酯低聚物和聚合物，参考美国专利US 2 716 101、US 3 326 852、US 4 328 174、US 4 331 614、US 4 374 971、US 4 415 719、US 5 216 113、US 5 334 692、US 3 442 854、US 6 291 630 B1、US 6 861 499 B2和US 7816486 B2。对于膦酸酯低聚物，参考美国专利申请US 2005/0020800 A1、US 2007/0219295 A1和US 2008/0045673 A1。对于直链膦酸酯低聚物和聚合物，参考美国专利文件US 3 946 093、US 3 919 363、US 6 288 210 B1、US 2 682 522和US 2 891 915。

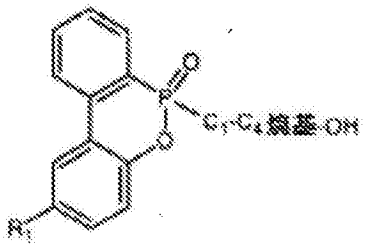
[0124] 膦酸酯例如以Nofia(RTM)的商品名PFX Polymers可获得。

[0125] 含磷阻燃剂的另外的优选组是基于具有例如下列结构的氧杂磷杂菲氧化物及其衍生物：

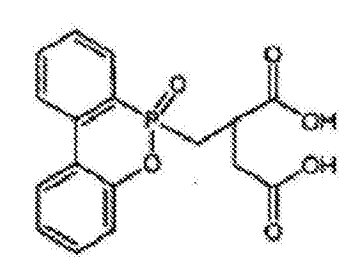
[0126]

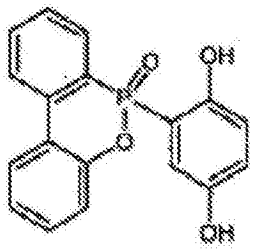


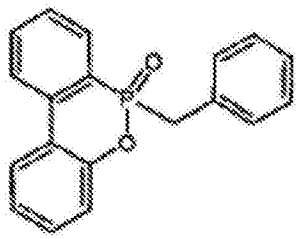


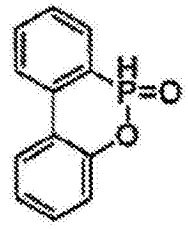


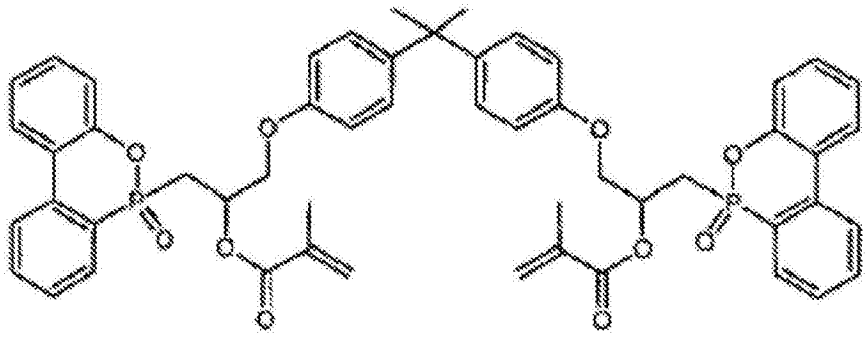
[0127]

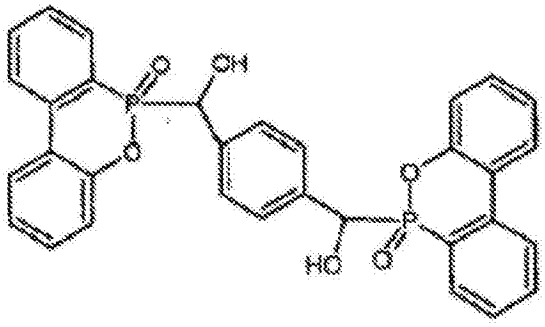


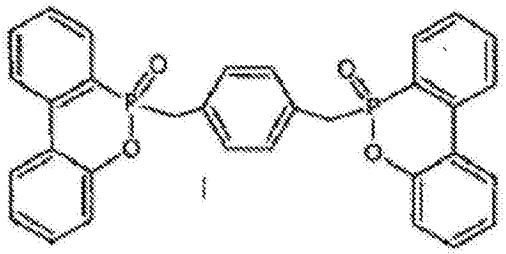


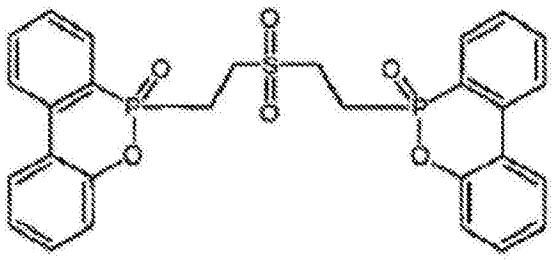


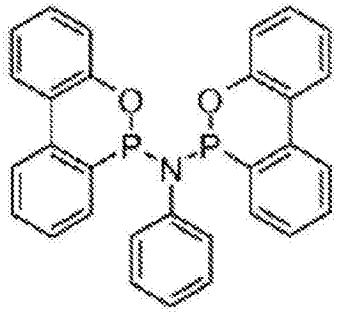


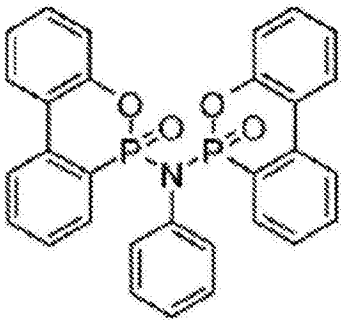


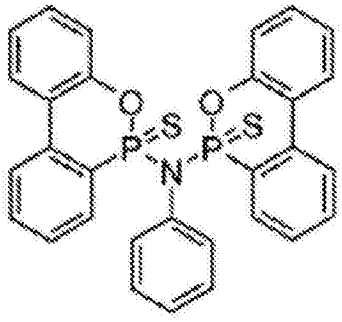




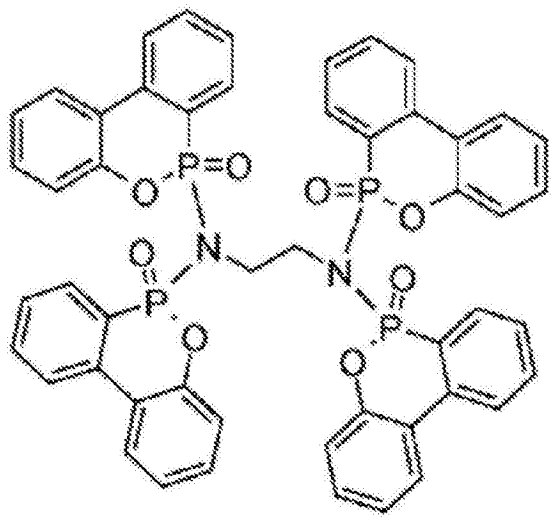


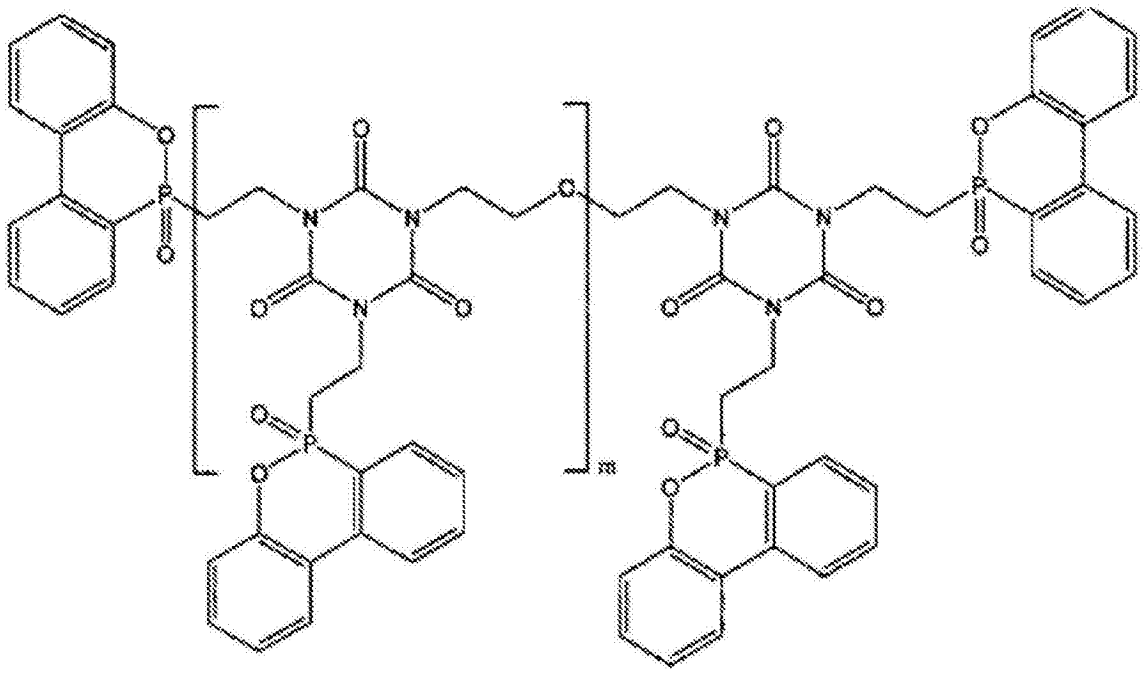


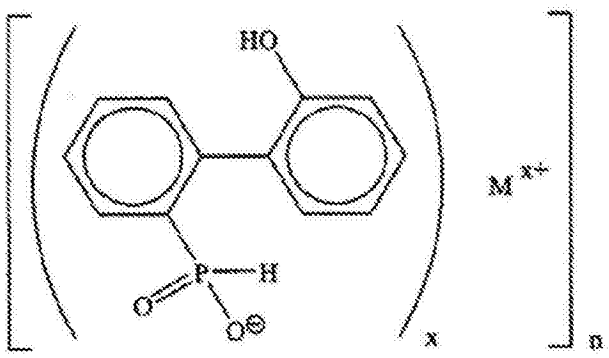


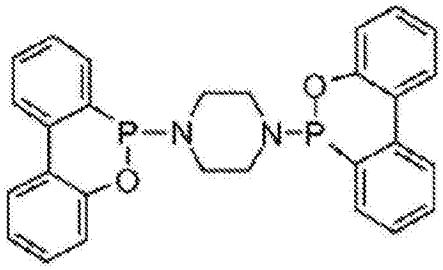


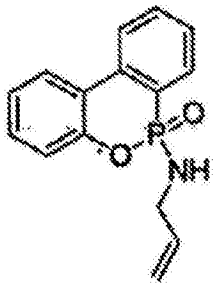
[0128]

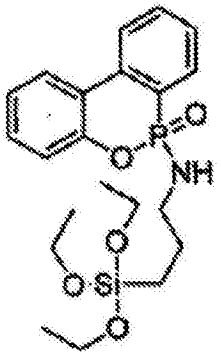


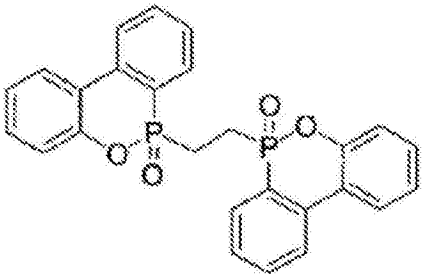




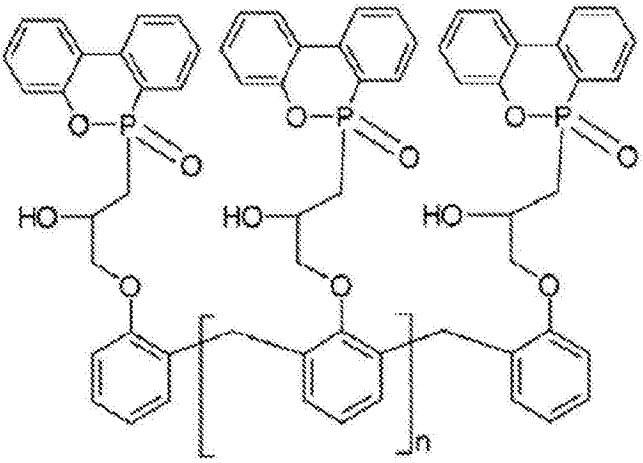


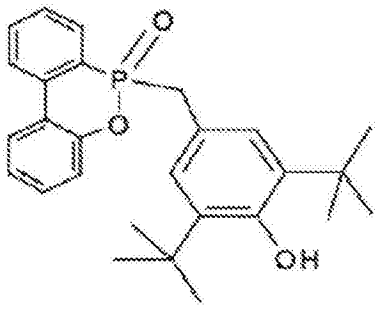


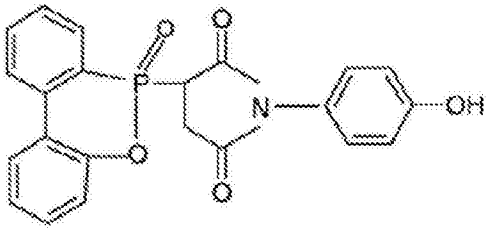




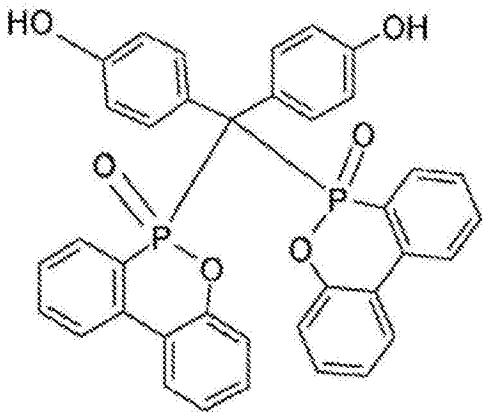
[0129]

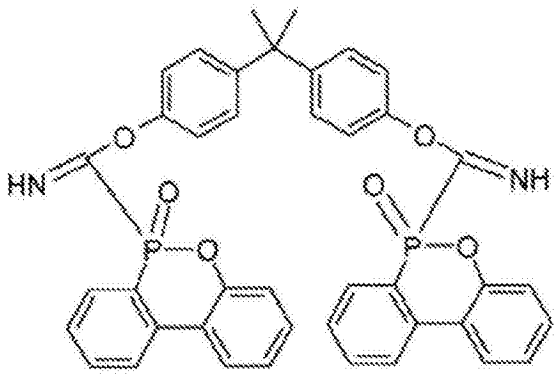


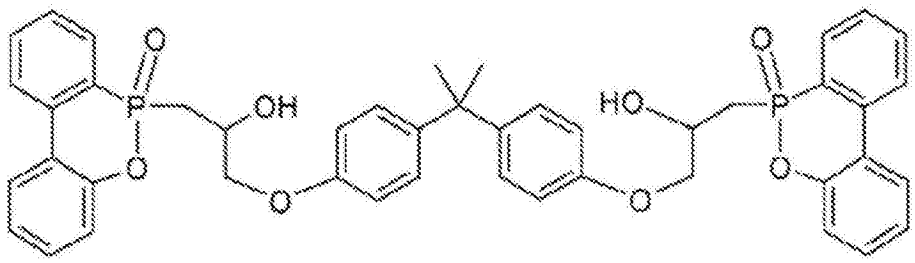




[0130]





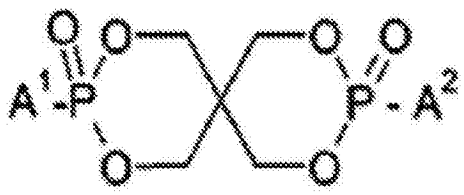


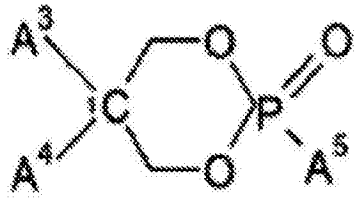
[0131] M为金属，选自元素周期表的第二、第三、第十二或第十三族，x＝2或3，n≥10，m＝0至25，R＝H、卤素或具有1至32个C原子的脂肪族或芳香族基团，且R1＝H、C1-C6烷基。

[0132] 基于氧杂磷杂菲氧化物的产品例如以Schill and Seilacher GmbH的商品名Ukanol(RTM)出售。其他化合物可以例如根据专利说明书WO 2013020696、WO 2010135398、WO 03070736、WO 2006084488、WO 2006084489、WO 2011000019、WO 2013068437、WO 2013072295制备。

[0133] 其他协同的含磷阻燃剂是具有根据下式之一的结构的环状膦酸酯：

[0134]





[0135] A^1和A^2彼此独立地表示经取代的或未经取代的、具有1至4个碳原子的直链或带支链的烷基基团、经取代或未经取代的苄基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的萘基，A^3和A^4彼此独立地为甲基或乙基，A^5为具有1至4个碳原子的直链或带支链的烷基基团、或分别具有至多3个甲基基团的苯基或苄基基团。

[0136] 环状膦酸酯例如由Thor GmbH公司以商品名Aflammit(RTM)出售，或可以根据EP 2450401来制备。

[0137] 至少一种另外的阻燃剂可以具体地是含氮阻燃剂。优选的含氮阻燃剂是多磷酸三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺-金属磷酸盐、聚-[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-(吗啉-4-基)-1,3,5-三嗪]和多磷酸铵。这些化合物是商业化的产品，并可以以商品名BASF SE的Melapur(RTM)、Budenheim Chemische Fabrik的Budit(RTM)、Clariant的Exolit(RTM)、

Floridienne的Safire(RTM)或MCA Technologies GmbH的MCA PPM三嗪获得。

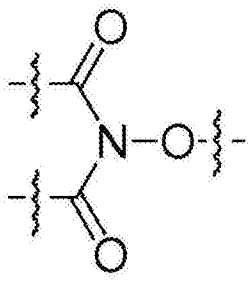
[0138] 在根据本发明使用的氧代酰亚胺与至少一种另外的阻燃剂组合使用的情况下，优选的是前述化合物以99:1至1:99、优选5:95至50:50、特别优选10:90至30:70的重量比(氧代酰亚胺:阻燃剂)使用。

[0139] 此外，有利的是相对于塑料以0.01重量%至30重量%、优选以0.1重量%至20重量%、特别优选以1重量%至10重量%使用有机氧代酰亚胺。

[0140] 另外，本发明涉及阻燃塑料组合物，其包含以下组分或由以下组分构成：

[0141] a)50至98重量份、优选70至95重量份的至少一种塑料，特别是至少一种热塑性聚合物，

[0142] b)1至25重量份、优选2.5至15重量份的至少一种有机氧代酰亚胺，其包含具有至少一种以下示出的式I的结构单元，

[0143] 

式I

[0144] 有机氧代酰亚胺不含卤素，

[0145] c)1至25重量份、优选2.5至15重量份的至少一种另外的阻燃剂。

[0146] 根据一个优选实施方案，阻燃塑料组合物可以另外包含：

[0147] a)至多40重量份的至少一种增强材料或填充材料，和/或

[0148] b)至多5重量份的选自酚类抗氧化剂、亚磷酸盐、酸捕收剂、受阻胺、分散剂及其组合的至少一种添加剂。

[0149] 另外，可以使用选自以下的添加剂：紫外吸收剂、光稳定剂、稳定剂、羟胺、苯并呋喃酮、金属钝化剂、填料钝化剂、成核剂、冲击强度增强剂、增塑剂、润滑剂、流变改性剂、加工助剂、颜料、着色剂、光学增亮剂、抗菌活性物质、防静电剂、滑爽剂、防粘连剂、偶联剂、分散剂、相容剂、氧捕收剂、酸捕收剂、标记物或防雾剂。在一个优选实施方案中，组合物特别包含酸捕收剂，如基于长链酸的盐的酸捕收剂，如硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、乳酸钙或水滑石，和/或选自酚类抗氧化剂和亚磷酸盐/亚膦酸盐的稳定剂，和/或选自受阻胺的光稳定剂(HALS)，和/或分散剂。

[0150] 合适的光稳定剂是例如基于2-(2'-羟基苯基)苯并三唑、2-羟基苯并苯酮、苯甲酸的酯、丙烯酸酯、乙二酰二胺和2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪的化合物。

[0151] 合适的2-(2'-羟基苯基)苯并三唑是例如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'-二叔丁基-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-氯代苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-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)-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-乙基己基氧基)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、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的再酯化反应产物;[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。

[0152] 合适的2-羟基苯并苯酮是例如2-羟基苯并苯酮的4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-、4-十二烷基氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基-和2'-羟基-4,4'-二甲基氧基衍生物。

[0153] 合适的丙烯酸酯是例如乙基-α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸酯、异辛基-α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸酯、甲基-α-甲酯基肉桂酸酯、甲基-α-氰基-β-甲基-p-甲氧基肉桂酸酯、丁基-α-氰基-β-甲基-p-甲氧基肉桂酸酯、甲基-α-甲酯基-p-甲氧基肉桂酸酯和N-(β-甲酯基-β-氰基乙烯基)-2-甲基吲哚啉。

[0154] 合适的苯甲酸的酯是例如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、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2-甲基-4,6-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

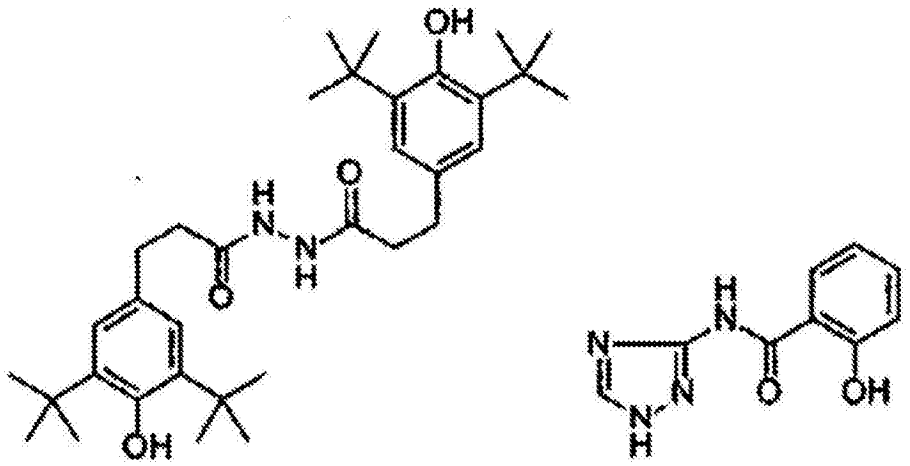
[0155] 合适的氧代酰亚胺是例如4,4'-二辛氧基草酰苯胺、2,2'-二乙氧基草酰苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰苯胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰苯胺的混合物,邻甲氧基-二取代的草酰苯胺和对甲氧基-二取代的草酰苯胺的混合物,以及邻乙氧基-二取代的草酰苯胺和对乙氧基-二取代的草酰苯胺的混合物。

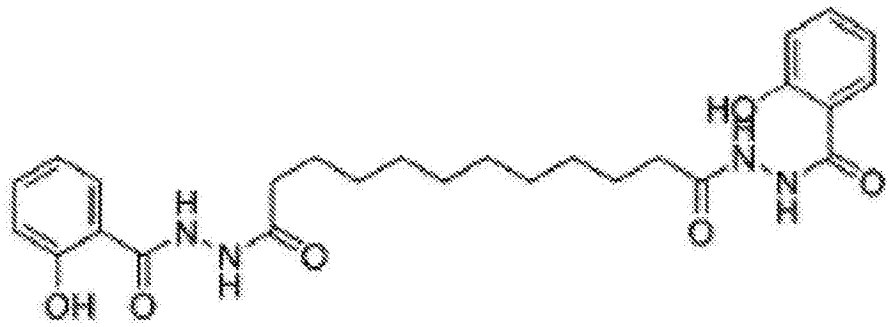
[0156] 合适的2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪是例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-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。

[0157] 合适的金属钝化剂是例如N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(苯亚甲基)草酰二肼、草酰苯胺、异间苯二甲酰二肼、癸二酰双苯肼、N,N'-二乙酰己二酰二肼、N,N'-双(水杨酰)草酰二肼、N,N'-双(水杨酰)硫代丙酰二肼。

[0158] 特别地,下列结构适合作为金属钝化剂:

[0159] 



[0160] 合适的酚类抗氧化剂是例如:

[0161] 烷基化单酚,如2,6-二叔丁基-4-甲酚、2-叔丁基-4,6-二甲酚、2,6-二叔丁基-4-乙酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基酚、2,6-二环戊基-4-甲酚、2-(α-甲基环己基)-4,6-二甲酚、2,6-二-十八烷基-4-甲酚、2,4,6-三环己基酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲酚、直链或带支链的壬基酚如2,6-二壬基-4-甲酚、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)苯酚及其混合物;

[0162] 烷基硫代甲酚,如2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙酚、2,6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基酚;

[0163] 氢醌和烷基化的氢醌,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、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基硬脂酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯；

[0164] 生育酚，如α-、β-、γ-、δ-生育酚以及这些生育酚的混合物(维生素E)；

[0165] 羟基化的硫代二苯醚，如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲酚)、2,2'-硫代双(4-辛基酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲酚)、4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基酚)、4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物；

[0166] 亚烷基双酚，如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙酚)、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-环己基酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α-甲基苄基)-4-壬基酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α,α-二甲基苄基)-4-壬基酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇-双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷；

[0167] O-、N-和S-苄基化合物，如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯；

[0168] 羟基苄基化的丙二酸酯，如二-十八烷基-2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二-十八烷基-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、二-十二烷基巯基乙基-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯；

[0169] 芳香族羟基苄基化合物，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；

[0170] 三嗪化合物，如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)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；

[0171] 苄基膦酸酯，如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二乙基-3,5-二叔丁

基-4-羟基苄基膦酸酯、二-十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二-十八烷基-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙基酯的钙盐；

[0172] 酰胺基酚，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；

[0173] β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇如甲醇、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、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧二环[2.2.2]辛烷的酯，

[0174] β-(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇如甲醇、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、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧二环[2.2.2]辛烷、3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的酯；

[0175] β-(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇如甲醇、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、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧二环[2.2.2]辛烷的酯；

[0176] 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙酸与一元或多元醇如甲醇、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、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧二环[2.2.2]辛烷的酯；

[0177] β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺，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)六亚甲基二胺、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)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出售)；

[0178] 抗坏血酸(维生素C)。

[0179] 特别优选的酚类抗氧化剂是：

[0180] 十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、N,N'-己-1,6-二基-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺。

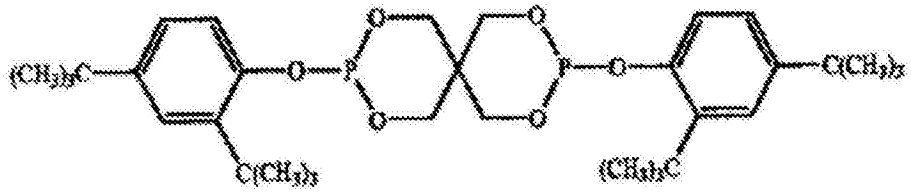
[0181] 合适的亚磷酸酯/亚膦酸酯是例如：

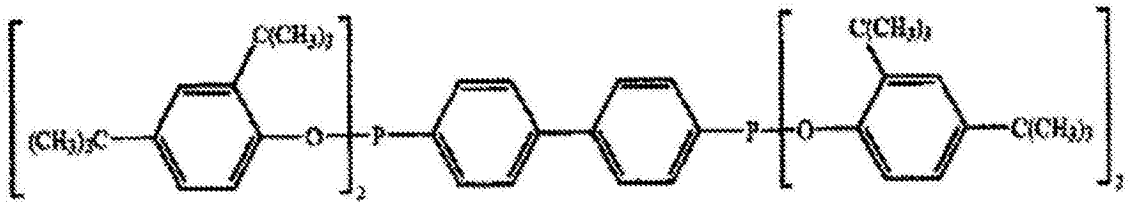
[0182] 三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷

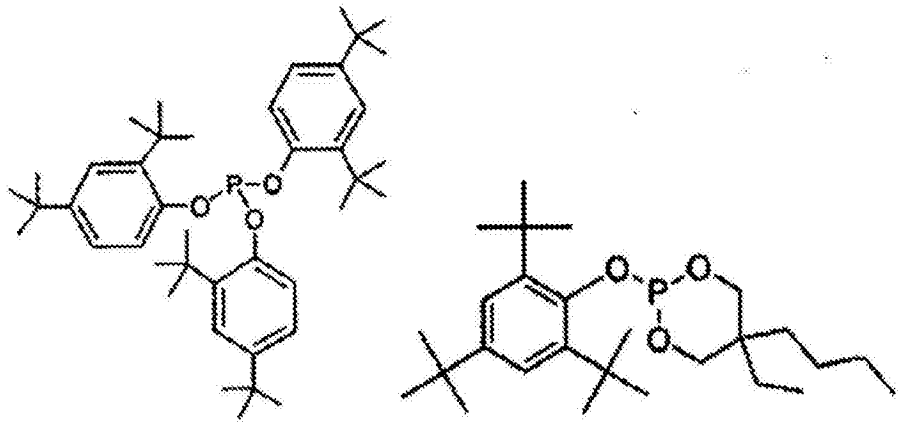
酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三-十八烷基亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸基氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4-联苯亚基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷烯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、6-氟代-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂环亚磷酸酯(6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin)、2,2',2"-次氮基[三乙基三(3,3",5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基))亚磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷(5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran)。

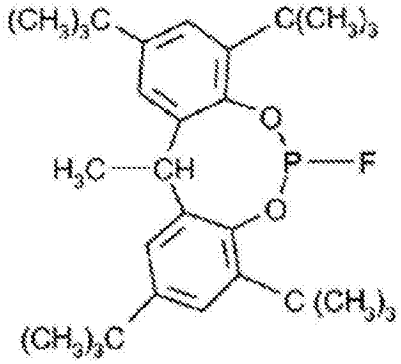
[0183] 特别优选的亚磷酸酯/亚膦酸酯是：

[0184]

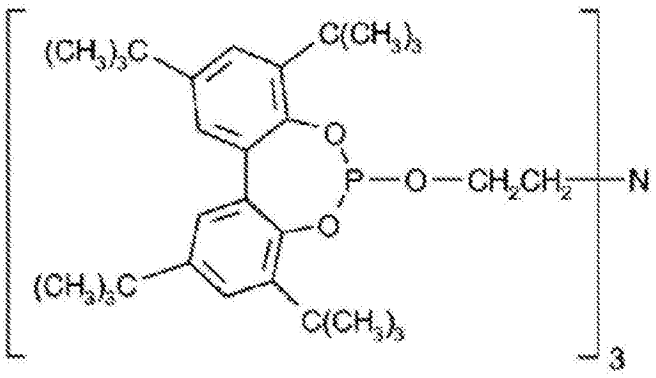


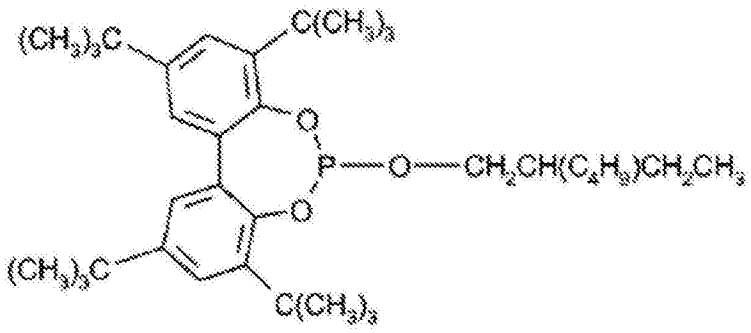


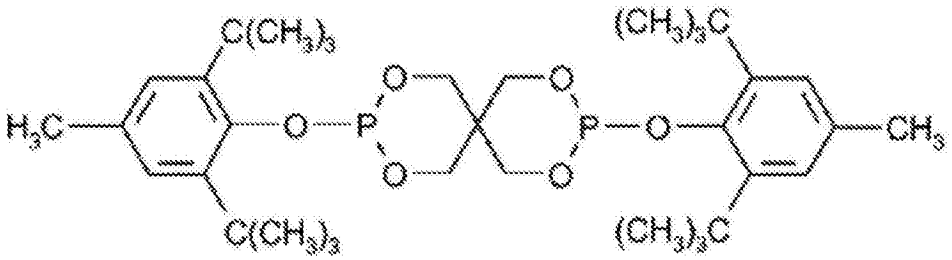


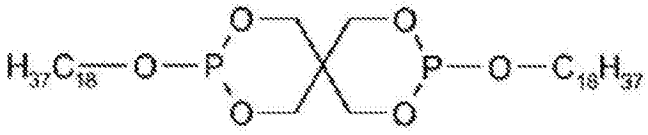


[0185]

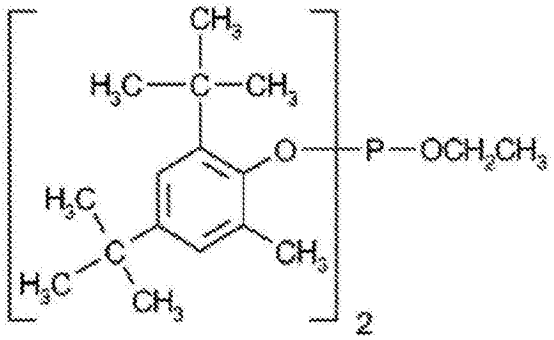


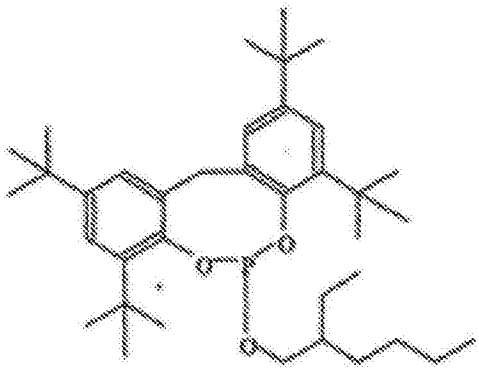


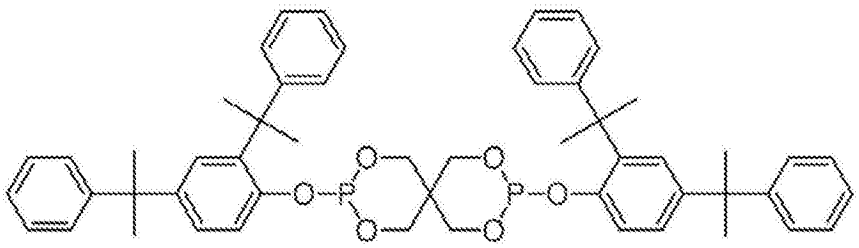


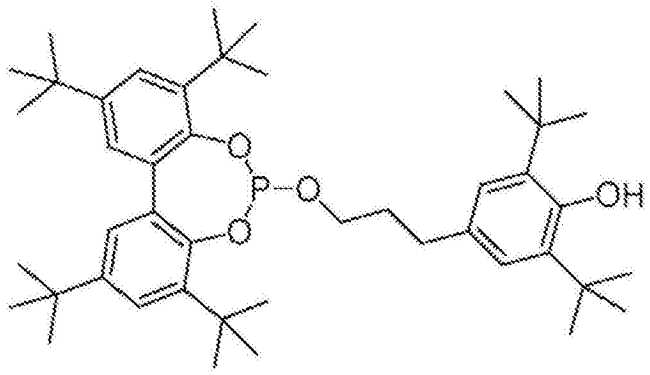


[0186]





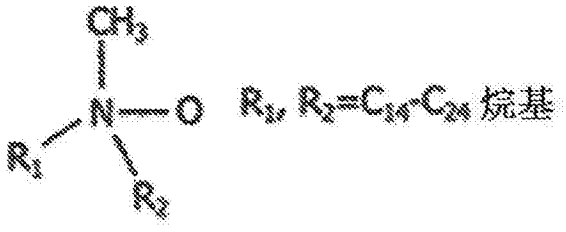


[0187] 

[0188] 其他合适的稳定剂是胺类抗氧化剂。合适的胺类抗氧化剂是例如：

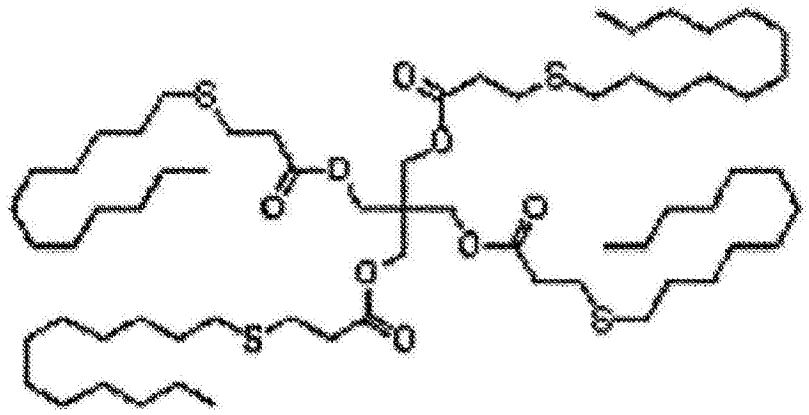
[0189] N,N'-二异丙基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(p-对甲苯磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺如p,p'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基酚、4-丁酰氨基酚、4-壬酰氨基酚、4-十二烷酰氨基酚、4-十八烷酰氨基酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、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-萘胺、单烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单烷基化壬基二苯胺和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单烷基化十二烷基二苯胺和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单烷基化异丙基/异己基二苯胺和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单烷基化叔丁基二苯胺和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单烷基化叔辛基吩噻嗪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-烯及其混合物或组合。

[0190] 其他合适的胺类抗氧化剂是羟胺或N-氧化物(硝酮(Nitrone))，如N,N-二烷基羟胺、N,N-二苄基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-二硬脂基羟胺、N-苄基-α-苯基硝酮、N-十八烷基-α-十六烷基硝酮以及根据下式的Genox EP(Chemtura)：

[0191] 

。

[0192] 其他合适的稳定剂是硫代协同剂。合适的硫代协同剂是例如二硬脂基硫代二丙酸酯、二月桂基二丙酸酯或根据下式的化合物：

[0193] 

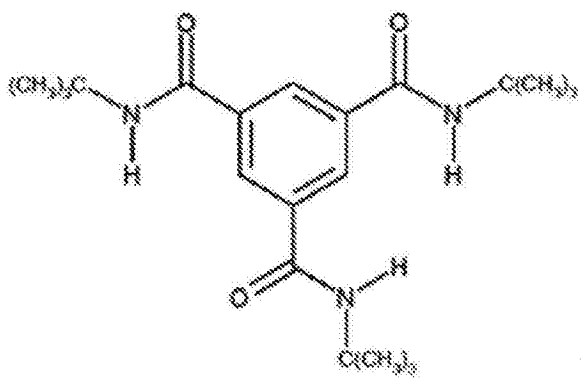
[0194] 其他合适的稳定剂，特别是用于聚酰胺的稳定剂是铜盐，如碘化亚铜(I)、溴化亚铜(I)或铜络合物如三苯基膦-铜(I)络合物。

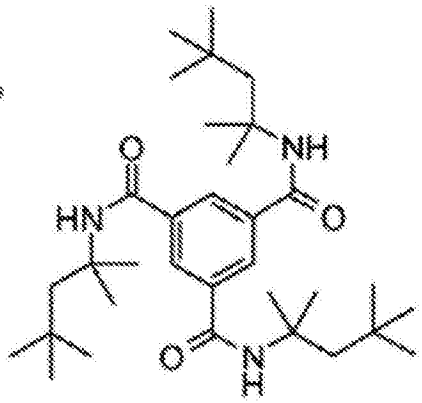
[0195] 合适的受阻胺是例如1,1-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的链状或环状缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氮基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙二基)-双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的链状或环状缩合产物、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧杂螺-[4,5]癸烷和环氧氯丙烷的反应产物。

[0196] 合适的分散剂是例如：

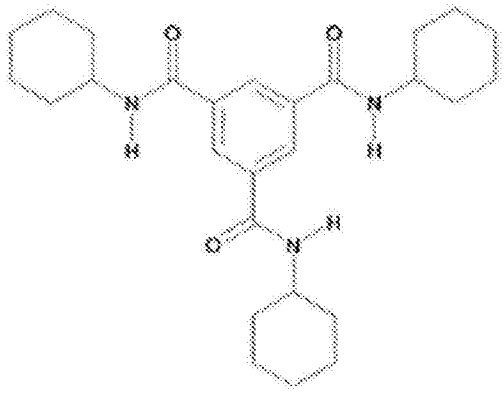
[0197] 聚丙烯酸酯，如具有长链侧基的共聚物、聚丙烯酸酯嵌段共聚物；烷基酰胺，如N,N'-1,2-乙二基双十八烷酰胺失水山梨醇酯，如单硬脂基失水山梨醇酯；钛酸盐和锆酸盐；具有官能团的活性共聚物，如聚丙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物；聚苯乙烯-交替-马来酸酐-聚硅氧烷聚合物：如二甲基硅烷二醇-环氧乙烷共聚物、聚苯基硅氧烷共聚物；两亲性共聚物：如聚乙烯-嵌段-聚环氧乙烷；树枝状大分子，如含羟基的树枝状大分子。

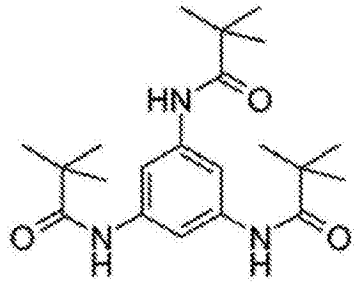
[0198] 合适的成核剂是例如滑石；单官能团和多官能团羧酸，如苯甲酸、琥珀酸、己二酸的碱或碱土金属盐，如苯甲酸钠；甘油锌；羟基-双(4-叔丁基)苯甲酸铝；苯亚甲基山梨醇，如1,3:2,4-双(苯亚甲基)山梨醇或1,3:2,4-双(4-甲基苯亚甲基)山梨醇；2,2'-亚甲基-双-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯；以及如根据以下结构的三胺。





[0199]



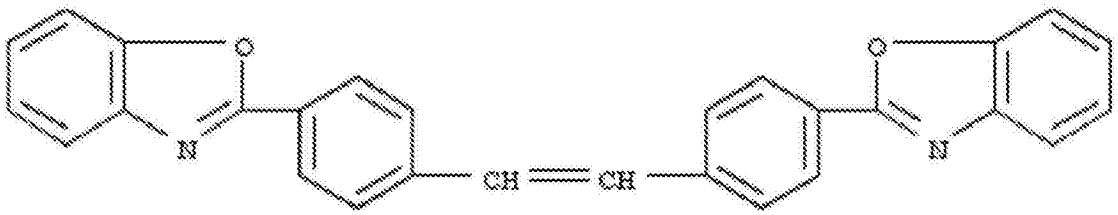


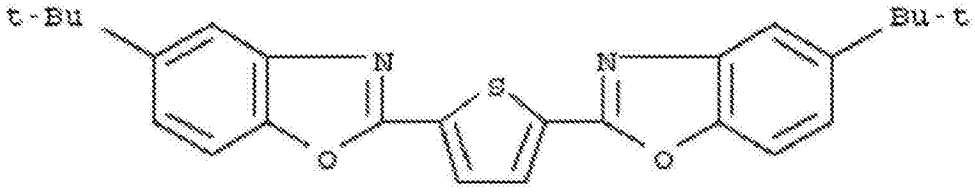
[0200] 合适的填充剂和增强材料是例如合成的或天然的材料，如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球(实心或空心)、滑石、云母、高岭土、硫酸钡、金属氧化物和金属氢氧化物、炭黑、石墨、碳纳米管、石墨烯、来自天然产品的木屑或纤维如纤维素或合成纤维。其他合适的填充剂是水滑石、或沸石、或层状硅酸盐如蒙脱石、膨润土、贝得石(Beidelit)、云母、锂蒙脱石、皂石、蛭石、水黑云母(Ledikit)、麦烃硅钠石(Magadit)、伊利石、高岭石、钙硅石、绿坡缕石。

[0201] 合适的颜料可以是有机或无机性质的。合适的无机颜料是例如二氧化钛、氧化锌、硫化锌、氧化铁、群青、炭黑。合适的有机颜料是例如蒽醌、蒽嵌蒽醌、苯并咪唑酮、喹吖酮、二酮吡咯并吡咯、二噁嗪、靛蒽醌、异吲哚啉酮、偶氮化合物、二萘嵌苯、酞菁或皮蒽酮。其他合适的颜料是基于金属的效果颜料或基于金属氧化物的珠光颜料。

[0202] 光学增亮剂是例如双苯并噁唑、苯基香豆素或双(苯乙烯基)联苯，特别是下式的光学增亮剂：

[0203]





[0204] 合适的填充钝化剂是例如环氧化合物如双酚A-缩水甘油醚、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯，特别是嵌段共聚物如聚甲基丙烯酸-聚环氧烷烃。

[0205] 合适的防静电剂是例如乙氧基化的烷基胺、脂肪酸酯、烷基磺酸盐和聚合物如聚醚酰胺。

[0206] 此外，本发明涉及模塑料、模塑件、能够由前述阻燃塑料组合物制造的漆或涂料，特别是注塑件、箔或薄膜、涂料或漆、泡沫、纤维、线缆和管道、型材、条带、膜如土工膜、胶黏剂的形式，其是通过挤出、注塑、吹塑、压延、压制工艺、旋压工艺或刷涂和涂覆工艺制造的，例如用于电气和电子工业、建筑业、运输业(汽车、飞机、船、火车)、用于医学应用、用于家用电器、车辆零部件、消费品、家具、纺织品。用途的其它领域是清漆、漆和涂料。

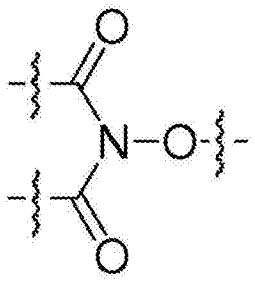
[0207] 例如，根据本发明的组合物可以用于海洋应用(浮船、木板、船只)，汽车应用(保险杠、电池、装饰部件、油箱、线缆、线材等)，航空器部件、铁路部件，自行车和摩托车部件，空间应用如卫星部件，用于电器如电脑、电话、打印机、音频和视频系统、插头、印刷电路、开关、灯罩、冰箱/咖啡机、真空吸尘器的外壳部件，用于发电的转子叶片，通风机，用于屋顶结构的箔，建筑箔，管道如废水管道和气体管道，连接件，排水系统，型材如窗户型材或线缆通道，木质复合材料，家具，地板，盖板，人工草坪，体育场座位，地毯，网，绳，家具部件，垫子，花园座位，户外箱，容器和桶。

[0208] 本发明还涉及用于制备根据本发明的前述塑料组合物的方法，其中将至少一种有机氧代酰亚胺在至少一种另外的阻燃剂之前、之后或与其同时添加到至少一种塑料，优选至少一种热塑性聚合物。

[0209] 将上述阻燃剂和其他添加剂添加到塑料是通过正常的加工方法进行的，优选通过搅拌机、捏合机和挤出机将聚合物熔化并与阻燃剂和添加剂混合。作为加工机器，挤出机如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、行星辊式挤出机、圆环挤出机、共捏合机是优选的，其优选配有真空脱气。因此可以在空气或任选地惰性气体条件下进行加工。不同的阻燃剂和添加剂因此可以以液体、粉末、颗粒或压缩品的形式或者还以包含例如本发明的50％至80％的根据本发明的组合物的母料或浓缩物的形式单独地添加或作为混合物添加。

[0210] 本发明还涉及由有机氧代酰亚胺和另外的阻燃剂构成的阻燃组合物，所述有机氧

代酰亚胺包含至少一种以下示出的式I的结构单元，

[0211] 

式 I

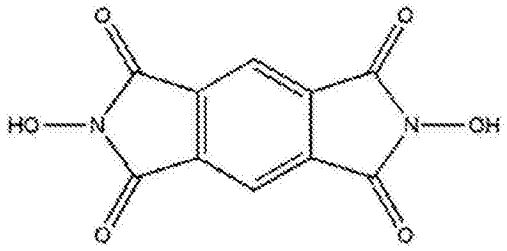
[0212] 有机氧代酰亚胺不含卤素。

[0213] 参照之后的实施方案更详细地说明本发明，但是不将本发明限制于其所说明的具体参数。

[0214] 合成：

[0215] 化合物1：N-羟基邻苯二甲酰亚胺，从Aldrich获得的

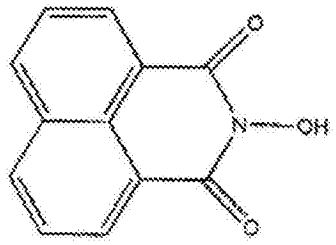
[0216] 化合物2：N,N'-二羟基苯均四酰亚胺的合成

[0217] 

[0218] 将12.3g(0.1773摩尔，2.2当量)盐酸羟胺溶于100ml吡啶。将17.6g(0.0807摩尔，1当量)的苯均四甲酸二酐添加至溶液。将反应混合物在90℃搅拌2小时，然后在室温下再搅拌12小时。将沉淀的剩余物过滤出并用5％盐酸以及水清洗。得到12g(60％)的白色产物。

[0219] ^{1}H-NMR(DMSO,300MHz)δ[ppm]＝8.13(s,2H,CH),11.15(s,2H,OH)。

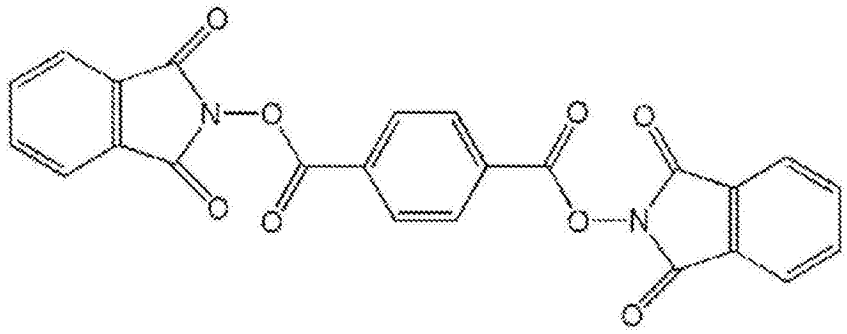
[0220] 化合物3：N-羟基萘二甲酰亚胺的合成

[0221] 

[0222] 将4.9g(0.0705摩尔，1.5当量)的盐酸羟胺溶于60ml吡啶。将9.3g(0.0469摩尔，1当量)的1,8-萘二甲酸酐添加至溶液。将反应混合物在室温下搅拌20小时。将沉淀的剩余物过滤出并用5％盐酸以及水清洗。得到8g(80％)的白色产物。

[0223] ^{1}H-NMR(DMSO,300MHz)δ[ppm]＝7.87(t,2H,CH),8.49(dd,4H,CH),10.73(s,1H,OH)。

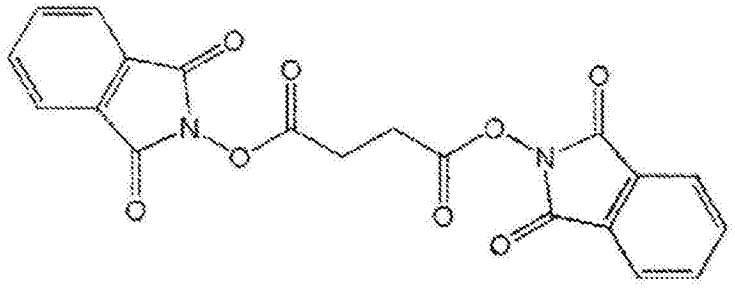
[0224] 化合物4：O,O'-对苯二甲酰氧基-双-N,N'-邻苯二甲酰亚胺酯的合成

[0225] 

[0226] 在保护性气氛中将91g的N-羟基邻苯二甲酰亚胺(0.5578摩尔,3当量)溶于200ml吡啶。将38g(0.1870摩尔,1当量)的对苯二甲酰氯添加至溶液。将混合物在60℃搅拌2小时,然后在室温下搅拌12小时。将白色固体物质过滤出并用5%盐酸以及水清洗。得到76g(89%)的白色晶体。

[0227] ^{1}H-NMR(DMSO,300MHz)δ[ppm]=8.05(m,8H,CH),8.44(s,4H,CH)。

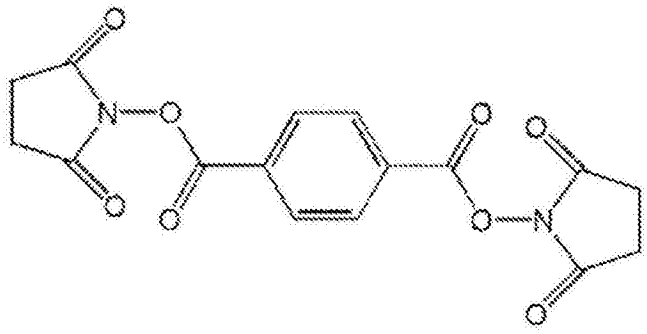
[0228] 化合物5:O,O'-琥珀酰氧基-双-N,N'-邻苯二甲酰亚胺酯的合成

[0229] 

[0230] 在保护性气氛中将30g(0.1840摩尔,3当量)的N-羟基邻苯二甲酰亚胺溶于180ml干燥的吡啶。将6.75ml(0.0613摩尔,1当量)的琥珀酰氯逐滴添加至溶液。将反应混合物在室温下搅拌24小时。将沉淀的固体物质过滤出并用5%盐酸以及水清洗。通过在二氯甲烷中重结晶进行纯化。得到15g(60%)的白色晶体。

[0231] ^{1}H-NMR(DMSO,300MHz)δ[ppm]=3.21(s,4H,CH_2),7.96(m,8H,CH)。

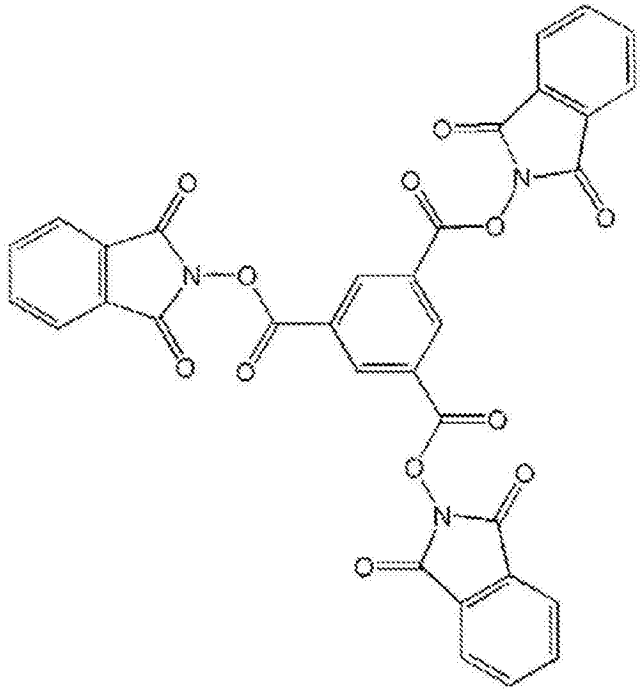
[0232] 化合物6:O,O'-对苯二甲酰氧基-双-N,N'-琥珀酰亚胺酯的合成

[0233] 

[0234] 在氮气流下,在经加热的Schlenk烧瓶中将2.82(0.0139摩尔,1当量)的对苯二甲酰氯悬浮于60ml干燥的吡啶。在保护性气氛中,将4.79g(0.0417摩尔,3当量)的N-羟基琥珀酰亚胺在60ml干燥吡啶中的第二溶液逐滴添加至悬浮液,并将反应混合物在室温下搅拌24小时。将沉淀的剩余物过滤出并用5%盐酸(3×15ml)以及水清洗。将所得到的固体物质在真空中干燥。得到3.379g(68%)的白色产物。

[0235] ^{1}H-NMR(DMSO,300MHz)δ[ppm]=2.92(s,8H,CH_3),8.34(s,4H,CH)。

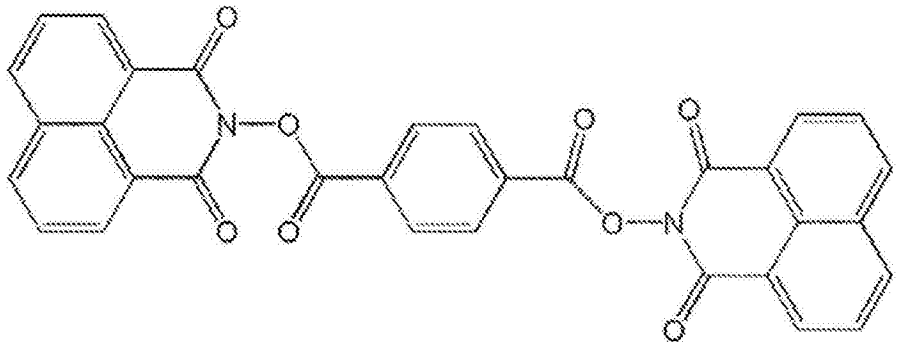
[0236] 化合物7:0,0',0"-苯三甲酰氧基-三-N,N',N"-邻苯二甲酰亚胺酯的合成

[0237] 

[0238] 在氮气流下,在经加热的Schlenk烧瓶中将3.80g(0.0232摩尔,3当量)的N-羟基邻苯二甲酰亚胺用2.1ml(0.026摩尔,3.4当量)的吡啶溶解于83ml干燥丙酮,然后冷却至5℃。利用搅拌,边搅拌边逐滴添加1.4ml(0.0077摩尔,1当量)的苯三甲酰基三氯在19ml经蒸馏的丙酮中的溶液。添加完成后,将混合物在5℃搅拌1小时,然后将反应混合物在室温下搅拌12小时。将沉淀的白色固体物质过滤出并用5%盐酸以及水清洗。得到3.9g(78%)的白色产物。

[0239] ^{1}H-NMR(DMSO,300MHz)δ[ppm]=8.04(m,12H,CH),9.09(s,3H,CH)。

[0240] 化合物8:0,0'-对苯二甲酰氧基-双-N,N'-萘二甲酰亚胺酯的合成

[0241] 

[0242] 在45℃,在氮气流下,在经加热的Schlenk烧瓶中将6.18g(0.0290摩尔,2.5当量)的N-羟基萘二甲酰亚胺溶于180ml干燥吡啶。在保护性气氛下,将2.3g(0.0113摩尔,1当量)的对苯二甲酸二氯添加至溶液。将反应混合物在45℃搅拌1小时,然后在室温下再搅拌20小时。将沉淀的剩余物过滤出并用5%盐酸以及水清洗。得到4.8g(76%)的白色产物。

[0243] ^{1}H-NMR(ODCB,300MHz)δ[ppm]=7.41(t,4H,CH),7.83(d,4H,CH),8.12(s,4H,CH),8.34(d,4H,CH)。

[0244] 实施方案:

[0245] 聚丙烯样品(DOW 766-03)的挤出在DSM Micro 5cc双螺杆挤出机上在190℃的温度下以150转每分钟的螺杆旋转速度进行。混合物在旁路运行中的停留时间是60秒。所期望的聚合物和添加剂的混合物(参见下表1)首先在玻璃烧杯中手动混合并以小部分供给到微型挤出机。当装置的空间被熔体填满时,将材料在装置中再保持60秒(停留时间),然后释放。

[0246] 对所得到的塑料股进行造粒(Pell-Tec SD 50纯)。

[0247] 使用10吨液压机(Werner&Pfleiderer)在2吨压力和220℃的温度下由颗粒制造着火测试的测试件。为此,将颗粒装填到压模中,并将其转移到经预热的压缩机中。在0.5吨的压力下,首先使颗粒熔融60秒。熔融时间结束后,将压力增加至2吨并再保持恒定3分钟。保持压缩压力的同时,将模具冷却至60℃,其后移除测试件。根据标准,测试件具有下列尺寸:125×12.5×1.5mm

[0248] 包含在表1中的根据本发明的实施例和对比例根据DIN EN 60695-11-10进行测试,并获得了燃烧时间和根据标准的分类。

[0249] 表1:聚丙烯中的组合物和着火测试的结果

[0250]

实施例	组合物 阻燃剂	作为用两次火焰处理的 5 个测试件的二次燃烧时间总和的燃烧时间[以秒计]	根据 DIN EN 60695-11-10 的分类
对比例 1 (现有技术)	8%亚膦酸二乙基铝+ 2%二硬脂基羟胺	170	未分类
对比例 2	10%亚膦酸二乙基铝	> 200	未分类
根据本发明的实施例 1	8%亚膦酸二乙基铝+ 2%羟基邻苯二甲酰亚胺	14	V-2
根据本发明的实施例 2	6%亚膦酸二乙基铝+ 2%羟基邻苯二甲酰亚胺	28	V-2

[0251] 亚膦酸二乙基铝(Exolit OP 1230,制造商Clariant)

[0252] 二硬脂基羟胺、羟基邻苯二甲酰亚胺(从Aldrich获得)

[0253] 出人意料地,相对于相同浓度的对比例,根据本发明的实施例具有明显缩短的燃烧时间。

[0254] 表2:聚丙烯中的组合物和着火测试的结果

[0255]

根据本发明的实施例	组合物 阻燃剂	作为用两次火焰处理的 5 个测试件的二次燃烧时间总和的燃烧时间[以秒计]	根据 DIN EN60695-11-10 的分类
实施例 3	6%亚膦酸二乙基铝+ 4%化合物 2	27	V-2
实施例 4	15%溴化聚丙烯酸酯+ 5%化合物 2	13	V-2
实施例 5	2%膦酸酯+ 8%化合物 2	10	V-2
实施例 6	8%亚膦酸二乙基铝+ 2%化合物 3	27	V-2
实施例 7	6%亚膦酸二乙基铝+ 4%化合物 3	25	V-2

[0256]

实施例 8	15%亚膦酸二乙基铝+5%化合物 4	15	V-2
实施例 9	8%亚膦酸二乙基铝+2%化合物 4	33	V-2
实施例 10	6%亚膦酸二乙基铝+4%化合物 4	33	V-2
实施例 11	8%次磷酸铝+2%化合物 4	34	V-2
实施例 12	8%膦酸酯+2%化合物 4	1	V-0
实施例 13	6%膦酸酯+2%化合物 4	15	V-2
实施例 14	5%膦酸酯+5%化合物 4	6	V-2
实施例 15	6%膦酸酯+4%化合物 4	0	V-0
实施例 16	2%亚膦酸二乙基铝+8%化合物 5	16	V-2
实施例 17	4%亚膦酸二乙基铝+6%化合物 5	26	V-2
实施例 18	8%膦酸酯+2%化合物 5	2	V-2
实施例 19	6%膦酸酯+4%化合物 5	0	V-0
实施例 20	15%亚膦酸二乙基铝+2%化合物 6	35	V-2
实施例 21	6%亚膦酸二乙基铝+4%化合物 6	29	V-2
实施例 22	6%膦酸酯+4%化合物 6	5	V-2
实施例 23	6%膦酸酯+2%化合物 6	10	V-2
实施例 24	15%亚膦酸二乙基铝+2%化合物 7	17	V-2
实施例 25	8%亚膦酸二乙基铝+2%化合物 7	9	V-2

[0257]

实施例 26	6%亚膦酸二乙基铝+ 4%化合物 7	11	V-2
实施例 27	8%膦酸酯+ 2%化合物 7	8	V-0
实施例 28	6%膦酸酯+ 4%化合物 7	4	V-0
实施例 29	6%膦酸酯+ 2%化合物 7	6	V-0
实施例 30	5%膦酸酯+ 5%化合物 7	5	V-0
实施例 31	15%溴化聚丙烯酸酯+ 5%化合物 7	16	V-2
实施例 32	15%亚膦酸二乙基铝+ 2%化合物 8	57	V-2
实施例 33	8%膦酸酯+ 2%化合物 8	0	V-2
实施例 34	6%亚膦酸二乙基铝+ 2%烷氧基胺+ 2%化合物 3	19	V-2
实施例 35	6%亚膦酸二乙基铝+ 2%二硫化物+ 2%化合物 3	59	V-2

[0258] 亚膦酸二乙基铝＝Clariant SE公司的Exolit OP 1230

[0259] 膦酸酯＝Thor GmbH公司的Aflammit PCO 900

[0260] 次磷酸铝＝Velox公司的DP 111

[0261] 溴化聚丙烯酸酯＝ICL-IP公司的FR 1025

[0262] 烷氧基胺＝BASF SE公司的Flamestab NOR 116

[0263] 二硫化物＝Clariant SE公司的Hostanox SE 10

[0264] 实施例36:类似于根据本发明的实施例1至35,在190℃用8%亚膦酸二乙基铝和4%的化合物3加工热塑性聚氨酯(BASFSE公司的Elastollan1185A),并在200℃压制以形成测试件。获得了具有1.3秒的总燃烧时间(4个测试件)的分类V-2。

[0265] 类似于实施例1至35,制造了由聚丙烯(Sabic 575P)制成的膜,并通过标准DIN 4102B2进行测试,获得了表3中汇集的结果:

[0266] 表3:阻燃聚丙烯膜的结果

[0267]

实施例	组合物 阻燃剂	最大着火水平 [以毫米计]	根据 DIN 4102 B2 分类(通过/未通过)
对比例 3：	不含阻燃剂	150	未通过
根据本发明的实施例 37	4%化合物 4	50	通过
根据本发明的实施例 38	2%化合物 4	68	通过
根据本发明的实施例 39	0.4%化合物 4+ 3.6%膦酸酯	88	通过
根据本发明的实施例 40	1%化合物 4+ 2%磷酸酯	75	通过

[0268] 膦酸酯＝Thor GmbH公司的Aflammit PCO 900

[0269] 磷酸酯＝磷酸,P,P'-[1,1'-联苯基]-4,4'-二基P,P,P'P'-四苯基酯＝Adeka公司的ADK Stab FP 800。