



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105324424 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201480035743.0

(72)发明人 S·霍洛尔德 M·扎赫

(22)申请日 2014.07.14

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105324424 A

代理人 邹智弘

(43)申请公布日 2016.02.10

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

102013012487.5 2013.07.26 DE

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/3435(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.23

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/001926 2014.07.14

CN 102834445 A, 2012.12.19,

CN 102834445 A, 2012.12.19,

JP 特開2012-70662 A, 2012.04.12,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/010775 DE 2015.01.29

审查员 苏辛

(73)专利权人 克拉里安特国际有限公司

地址 瑞士穆腾茨

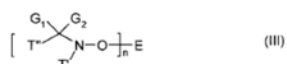
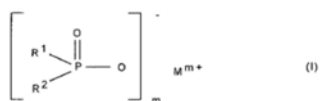
权利要求书3页 说明书10页

## (54)发明名称

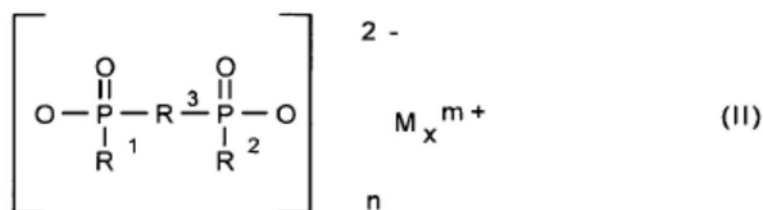
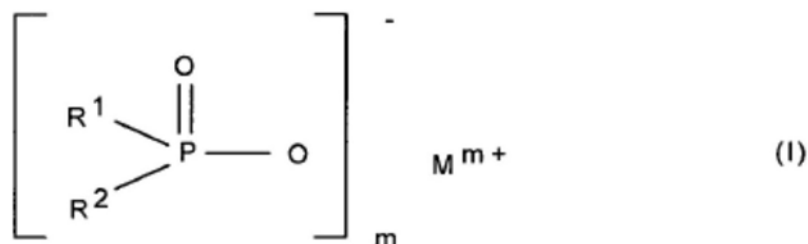
由热塑性聚合物和特定氨基醚与细粒次磷酸盐的协同混合物组成的组合物

## (57)摘要

本发明涉及组合物,所述组合物包含作为组分(A)的细粒的式(I)的次磷酸盐和/或式(II)的二次磷酸盐和/或其聚合物,作为组分(B)的式(III)的氨基醚,和作为组分(C)的热塑性聚合



1. 组合物, 所述组合物包含作为组分 (A) 的细粒的式 (I) 的次膦酸盐和/或式 (II) 的二次膦酸盐和/或其聚合物,



其中

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  相同或不同并且为直链或支链的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基和/或芳基;

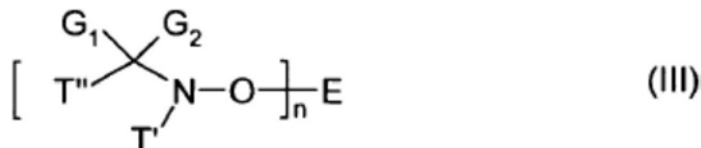
$\text{R}^3$  为直链或支链的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -亚烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -亚芳基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -烷基亚芳基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -芳基亚烷基;

M 为 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 和/或质子化的氮碱;

m 为 1 至 4; n 为 1 至 4; x 为 1 至 4,

所述组分 (A) 的平均粒度  $d_{50}$  小于  $10\mu\text{m}$ ;

作为组分 (B) 的式 (III) 的氨基醚,



其中

n 小于或等于 E 中的 C 原子数目, 并且

E 为  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{1000000}$ -烷基或  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -环烷基, 其中烷基链任选地包含作为取代基的烷基取代基、芳族取代基和极性基团, 并且任选地被烯烃单元和/或杂原子中断;

其中

$\text{G}_1$  和  $\text{G}_2$  相同或不同并且彼此独立地为氢、卤素、 $\text{NO}_2$ 、氰基、 $\text{CONR}_5\text{R}_6$ 、 $(\text{R}_9)\text{COOR}_4$ 、 $\text{C}(=\text{O})-\text{R}_7$ 、 $\text{OR}_8$ 、 $\text{SR}_8$ 、 $\text{NHR}_8$ 、 $\text{N}(\text{R}_{18})_2$ 、氨基甲酰基、二 ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -烷基)-氨基甲酰基、 $\text{C}(=\text{NR}_5)(\text{NHR}_6)$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -烷基;  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{18}$ -烯基;  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{18}$ -炔基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -苯基烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -环烷基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -杂环烷基; 被至少一个 O 原子和/或  $-\text{NR}_5$ -中断的  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -烷基;  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -芳基; 苯基或萘基, 所述苯基或萘基各自被  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷氧基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基硫基、卤素、氰基、羟基、 $\text{COOR}_{21}$ 、 $\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{22}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基氨基或二 ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基) 氨基取代;

或者

$\text{G}_1$  和  $\text{G}_2$  连同它们所连接的 C 原子形成  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -环;

$\text{T}'$  为氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  伯烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{18}$  仲烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$  叔烷基或苯基, 其各自未取代或被卤素、 $\text{OH}$ 、 $\text{COOR}_{21}$  或  $\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{22}$  取代; 或  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -环烷基或被至少一个 O 或  $-\text{N}(\text{R}_{18})$ -中断的  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -环烷基

基;或具有7至18个C原子的多环烷基,或被至少一个-O-或-N(R<sub>18</sub>)-中断的相同基团;或者T'为C-(G<sub>1</sub>)(G<sub>2</sub>)-T'';

T''为氢、卤素、NO<sub>2</sub>、氰基或具有1至50个C原子的一价有机基团;或者T''和T'共同形成二价有机连接基团,所述连接基团连同空间位阻胺的氮原子和被G<sub>1</sub>和G<sub>2</sub>取代的季C原子形成任选取代的五元环或六元环结构,并且

R<sub>4</sub>为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基、苯基、碱金属离子或四烷基铵阳离子;

R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>彼此独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基、被羟基取代的C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-烷基,或者共同形成C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-亚烷基桥或被-O-和/或-N(R<sub>18</sub>)-中断的C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-亚烷基桥;

R<sub>7</sub>为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基;

R<sub>8</sub>为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基或C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-羟基烷基;

R<sub>9</sub>为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-亚烷基或键;

R<sub>18</sub>为未取代或被卤素、OH、COOR<sub>21</sub>或C(O)-R<sub>22</sub>取代的苯基或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基;

R<sub>21</sub>为氢、碱金属原子或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基;

R<sub>22</sub>为C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基;

和作为组分(C)的热塑性聚合物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>相同或不同并且为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和/或苯基。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,R<sup>3</sup>为亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚叔丁基、亚正戊基、亚正辛基或亚正十二烷基;亚苯基或亚萘基;甲基-亚苯基、乙基-亚苯基、叔丁基亚苯基、甲基-亚萘基、乙基-亚萘基或叔丁基亚萘基;苯基-亚甲基、苯基-亚乙基、苯基-亚丙基或苯基-亚丁基。

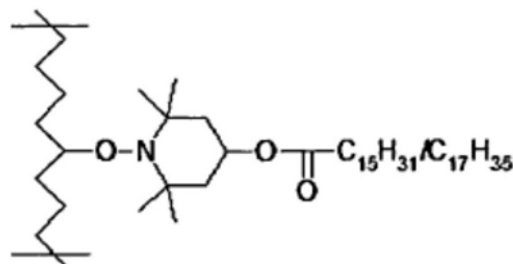
4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,组分(A)的平均粒度d<sub>50</sub>小于5μm。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,E为C<sub>60</sub>-至C<sub>1000000</sub>-烷基。

6. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,在组分(A)中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自为亚乙基。

7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,在组分(A)中M为铝。

8. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,组分(B)为如下一般结构的2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯与氧化聚乙烯的反应产物



其中C<sub>15/17</sub>为主要部分,并且N-O-上的烷基具有2000的平均分子量。

9. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含0.2至10重量%的组分(A)、0.1至5重量%的组分(B)和85至99.7重量%的组分(C)。

10. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含0.5至5重量%的组分(A)、0.2至2重量%的组分(B)和93至99.3重量%的组分(C)。

11. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含0.2至2重量%的组分(A)、0.5至2重量%的组分(B)和96至99.3重量%的组分(C)。
12. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,热塑性聚合物为聚烯烃。
13. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述组合物被加工成厚度为50-500  $\mu\text{m}$ 的透明薄膜。
14. 用根据权利要求1至11中任一项所述的组合物制备的模制品、膜和纤维。

## 由热塑性聚合物和特定氨基醚与细粒次膦酸盐的协同混合物组成的组合物

[0001] 本发明包括由热塑性聚合物和特定氨基醚与细粒次膦酸盐的协同混合物组成的组合物。

[0002] 所述组合物可以特别用作薄壁材料(优选聚烯烃薄膜和聚烯烃纤维)的阻燃剂。

[0003] 聚烯烃越来越多地用于需要阻燃性的应用中。目前通常通过添加溴化合物或磷化合物从而获得阻燃性。然而这些化合物还具有相当大的缺点。溴化合物显著降低烯烃的光稳定性并且因此在户外领域中仅可受限地使用。含磷阻燃剂需要相当高的剂量并且此外在薄壁应用(如纤维和薄膜)中通常无效。

[0004] US6,599,963 A1描述了聚合物基材,所述聚合物基材包含作为阻燃体系的空间位阻胺和溴化阻燃剂。W099/00450描述了空间位阻胺化合物作为聚合物的阻燃剂的用途。

[0005] W02010/026230描述了环状膦酸盐、一种或多种1,3,5-三嗪化合物和空间位阻氨基醚的混合物。所述文献描述了符合DIN 4102 B2耐火等级的聚乙烯薄膜。其缺点在于不能制备透明薄膜。

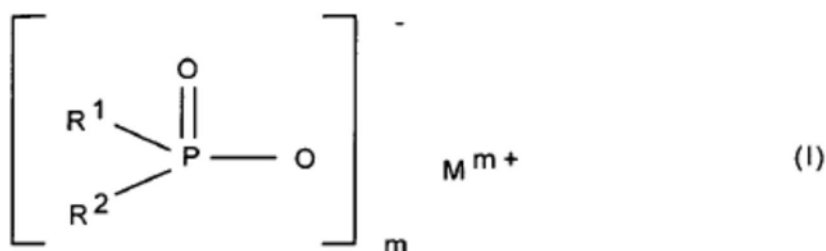
[0006] W02011/117266描述了聚合物基材,所述聚合物基材包含次膦酸盐和四烷基哌啶或四烷基哌嗪衍生物。在聚丙烯中添加8%的阻燃剂达到耐火等级V-2。由于高的填料含量和所使用的次膦酸盐的粒度,所述混合物不适合于薄膜和纤维。

[0007] 由于其对于高温下的阻燃效果所需的化学反应性,阻燃剂可能影响塑料的加工稳定性。这可能例如造成增加的聚合物分解、交联反应、脱气或变色。在不存在阻燃剂的塑料加工时可能完全不会出现这些效果或者仅出现少量这些效果。

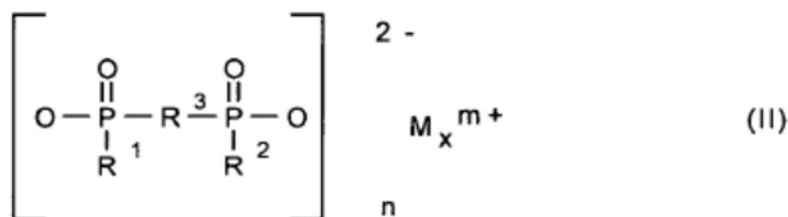
[0008] 将W099/00450中描述的空间位阻胺加入薄膜或纤维是困难的,因为在加入时出现气味问题和/或变色问题。具有低分子量的化合物还可能从塑料中迁移出来。

[0009] 因此本发明的目的在于提供其中观察不到迁移的新型组合物,所述组合物具有良好的机械值,不变色,符合重要的耐火等级并且具有足够的UV稳定性。

[0010] 本发明因此涉及组合物,所述组合物包含作为组分(A)的细粒的式(I)的次膦酸盐和/或式(II)的二次膦酸盐和/或其聚合物,



[0011]



[0012] 其中

[0013]  $R^1$ 、 $R^2$ 相同或不同并且为H、直链或支链的 $C_1$ - $C_6$ -烷基和/或芳基；

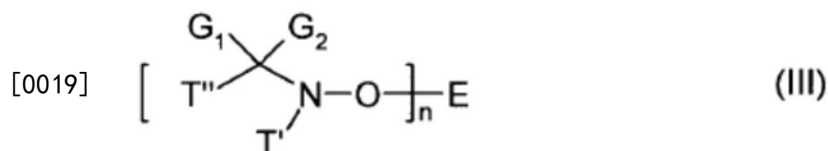
[0014]  $R^3$ 为直链或支链的 $C_1$ - $C_{10}$ -亚烷基、 $C_6$ - $C_{10}$ -亚芳基、 $C_6$ - $C_{10}$ -烷基 亚芳基或 $C_6$ - $C_{10}$ -芳基亚烷基；

[0015] M为Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化的氮碱；

[0016] m为1至4；n为1至4；x为1至4，

[0017] 所述组分(A)具有小于 $20\mu\text{m}$ 的粒度 $d_{50}$ ；

[0018] 作为组分(B)的式(III)的氨基醚，



[0020] 其中

[0021] n可以小于或等于E中的C原子数目，并且

[0022] E为 $C_1$ 至 $C_{1000000}$ -烷基或 $C_5$ - $C_6$ -环烷基，其中烷基链可以包含作为取代基的烷基取代基、芳族取代基和极性基团，并且可以被烯烃单元和/或杂原子中断；

[0023] 其中

[0024]  $G_1$ 和 $G_2$ 可以相同或不同并且彼此独立地表示氢、卤素、 $\text{NO}_2$ 、氰基、 $\text{CONR}_5\text{R}_6$ 、 $(\text{R}_9)\text{COOR}_4$ 、 $\text{C}(\text{O})-\text{R}_7$ 、 $\text{OR}_8$ 、 $\text{SR}_8$ 、 $\text{NHR}_8$ 、 $\text{N}(\text{R}_{18})_2$ 、氨基甲酰基、二( $C_1$ - $C_{18}$ -烷基)-氨基甲酰基、 $\text{C}(=\text{NR}_5)(\text{NHR}_6)$ 、 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基； $C_3$ - $C_{18}$ -烯基； $C_3$ - $C_{18}$ -炔基、 $C_7$ - $C_9$ -苯基烷基、 $C_3$ - $C_{12}$ -环烷基或 $C_2$ - $C_{12}$ -杂环烷基；被至少一个O原子和/或被 $-\text{NR}_5$ -中断的 $C_2$ - $C_{18}$ -烷基； $C_6$ - $C_{10}$ -芳基；苯基或萘基，所述苯基或萘基各自被 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_4$ -烷基硫基、卤素、氰基、羟基、羧基、 $\text{COOR}_{21}$ 、 $\text{C}(\text{O})-\text{R}_{22}$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷基氨基或二( $C_1$ - $C_4$ -烷基)氨基取代；

[0025] 或者

[0026]  $G_1$ 和 $G_2$ 连同它们所连接的C原子形成 $C_3$ - $C_{12}$ -环；

[0027]  $T'$ 为氢、 $C_1$ - $C_{18}$ 伯烷基、 $C_3$ - $C_{18}$ 仲烷基、 $C_4$ - $C_{18}$ 叔烷基或苯基，其各自未取代或被卤素、OH、 $\text{COOR}_{21}$ 或 $\text{C}(\text{O})-\text{R}_{22}$ 取代；或 $C_5$ - $C_{12}$ -环烷基或被至少一个O或 $-\text{N}(\text{R}_{18})-$ 中断的 $C_5$ - $C_{12}$ -环烷基；或具有7至18个C原子的多环烷基，或被至少一个O或 $-\text{N}(\text{R}_{18})-$ 中断的相同基团；或者 $T'$ 为 $\text{C}-(\text{G}_1)(\text{G}_2)-\text{T}''$ ；

[0028]  $T''$ 为氢、卤素、 $\text{NO}_2$ 、氰基或具有1至50个C原子的一价有机基团；或者 $T''$ 和 $T'$ 共同形成二价有机连接基团，所述连接基团连同空间位阻胺的氮原子和被 $G_1$ 和 $G_2$ 取代的季C原子形成任选取代的五元环或六元环结构，并且

[0029]  $R_4$ 为氢、 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基、苯基、碱金属离子或四烷基铵阳离子；

[0030]  $R_5$ 和 $R_6$ 彼此独立地为氢、 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基、被羟基取代的 $C_2$ - $C_{18}$ -烷基，或者共同形成 $C_2$ - $C_{12}$ -亚烷基桥或被O-和/或 $-\text{N}(\text{R}_{18})-$ 中断的 $C_2$ - $C_{12}$ -亚烷基桥；

[0031]  $R_7$ 为氢、 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基或 $C_6$ - $C_{10}$ -芳基；

[0032]  $R_8$ 为氢、 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基或 $C_2$ - $C_{18}$ -羟基烷基；

[0033]  $R_9$ 为 $C_1$ - $C_{12}$ -亚烷基或键；

[0034]  $R_{18}$ 为未取代或被卤素、OH、 $\text{COOR}_{21}$ 或 $\text{C}(\text{O})-\text{R}_{22}$ 取代的苯基或 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基；

[0035]  $R_{21}$ 为氢、碱金属原子或 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基；

[0036]  $R_{22}$ 为 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基；

[0037] 和作为组分(C)的热塑性聚合物。

[0038] 特别优选地, $R^1$ 、 $R^2$ 相同或不同并且表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基和/或苯基。

[0039] 特别优选地, $R^3$ 为亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚叔丁基、亚正戊基、亚正辛基或亚正十二烷基；亚苯基或亚萘基；甲基-亚苯基、乙基-亚苯基、叔丁基-亚苯基、甲基-亚萘基、乙基-亚萘基或叔丁基-亚萘基；苯基-亚甲基、苯基-亚乙基、苯基-亚丙基或苯基-亚丁基。

[0040] 优选地,组分(A)的平均粒度 $d_{50}$ 小于 $10\mu m$ 。

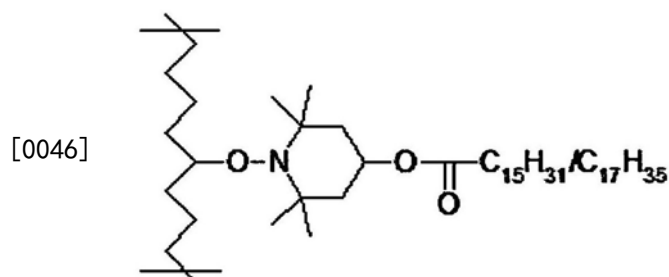
[0041] 特别优选地,组分(A)的平均粒度 $d_{50}$ 小于 $5\mu m$ 。

[0042] 优选地,E为 $C_{60}$ -至 $C_{1000000}$ -烷基。

[0043] 优选地,在组分(A)中 $R^1$ 和 $R^2$ 各自为亚乙基。

[0044] 优选地,在组分(A)中M为铝。

[0045] 优选的是如下组合物,其中组分B为如下一般结构的2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯与氧化聚乙烯的反应产物



[0047] 其中 $C_{15/17}$ 为主要部分,并且N-O-上的烷基具有约2000的平均分子量(CAS号86403-32-9)。

[0048] 优选地,所述组合物包含0.2至10重量%的组分(A)、0.1至5重量%的组分(B)和85至99.7重量%的组分(C)。

[0049] 特别优选地,所述组合物包含0.5至5重量%的组分(A)、0.2至2重量%的组分(B)和93至99.3重量%的组分(C)。

[0050] 特别地,所述组合物包含0.2至2重量%的组分(A)、0.5至2重量%的组分(B)和96至99.7重量%的组分(C)。

[0051] 优选地,热塑性聚合物为聚烯烃。

[0052] 优选地,所述组合物被加工成厚度为 $50$ - $500\mu m$ 的透明薄膜。

[0053] 本发明最后还包括用根据权利要求1至12中任一项或多项所述的组合物制备的模制品、膜和纤维。

[0054] 优选地,通过研磨过程和筛分过程调节次膦酸盐的粒度。

[0055] 特别优选地,E为 $C_5$ - $C_6$ 环烷基。

[0056] 特别优选地,E为 $C_{60}$ -至 $C_{1000000}$ -烷基。

[0057] 优选地,E为蜡。

[0058] 目前令人惊讶地发现,粒度 $d_{95} < 20\mu m$ 的细粒的次膦酸盐与结构为R-O-N(其中R为

烷基并且N为空间位阻胺)的氨基醚化合物的混合物在聚烯烃薄膜中是非常有效的阻燃剂,并且薄膜透明且耐光。所述化合物是热稳定的并且在加入聚合物时不具有变色问题或气味问题。R-O-N-化合物是优选高分子的并且因此不具有从塑料中迁移而出的倾向。

[0059] 蜡为天然或合成的物质,其在20℃下为固体并且可捏合,在40℃以上熔化而不分解并且具有低粘度。蜡通常在50和90℃之间(在例外情况下也直至约200℃)转变成熔体液态的低粘度状态。区分天然蜡(例如巴西棕榈蜡)、化学改性蜡(例如褐煤酯蜡)和合成蜡(例如聚乙烯蜡)。

[0060] 优选地,蜡为烃蜡、酯蜡、氧化聚烯烃蜡、氧化烃蜡、酰胺蜡、蜡酸、蜡皂、天然蜡和/或这些组分的组合。

[0061] 作为天然蜡,例如考虑植物蜡例如巴西棕榈蜡或小烛树蜡,或动物源蜡例如虫胶蜡。

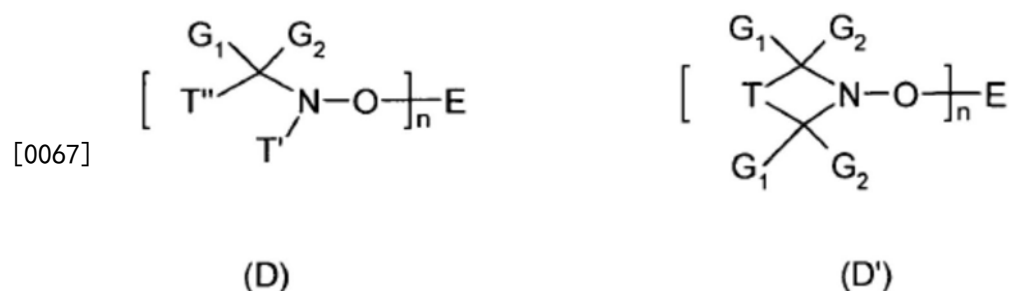
[0062] 还可以使用极性或非极性全合成蜡,例如聚烯烃蜡。非极性聚烯烃蜡可以通过支化或非支化聚烯烃塑料的热分解制备,或者通过烯烃的直接聚合制备。

[0063] 极性聚烯烃蜡通过非极性蜡的相应改性而产生,例如通过用空气氧化或者通过接枝极性烯烃单体(例如 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸和/或其衍生物,如丙烯酸或马来酸酐)而产生。极性聚烯烃蜡还可以通过乙烯与极性共聚单体(例如乙酸乙烯酯或丙烯酸)的共聚制备;还可以通过高分子非蜡状乙烯均聚物和共聚物的氧化分解制备。相应的实例例如参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A 28卷,Weinheim,1996,第6.1.5章。

[0064] 作为聚烯烃蜡,考虑通过乙烯或1-烯烃均聚物和共聚物(例如聚乙烯或聚丙烯)的热分解制备的分解蜡。

[0065] 还合适的是通过上述聚烯烃蜡的改性制备的极性蜡。改性根据原则上已知的方法进行,例如通过用含氧气体(例如空气)氧化和/或通过接枝 $\alpha,\beta$ -不饱和酸或其衍生物,例如丙烯酸、丙烯酸酯、马来酸酐、马来酸。

[0066] 特别地,本发明涉及细粒的次膦酸盐与式D和D'的氨基醚的协同混合物作为阻燃剂和多功能添加剂的用途,



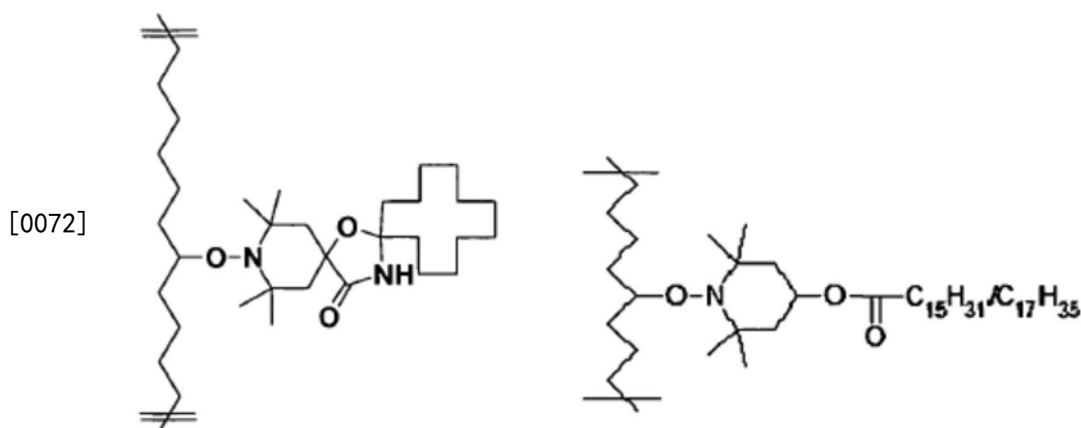
[0068] 其中n可以为1至50。

[0069] E为C<sub>1</sub>至C<sub>1000000</sub>烷基或C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-环烷基,其中烷基链可以包含作为取代基的烷基取代基、芳族取代基和极性基团。

[0070] 烷基链也可以被烯烃单元和杂原子中断。

[0071] 根据本发明的氨基醚的特别的实例为





[0073] 由蜡(E)和空间位阻胺构成的氨基醚是热稳定的,在加工时既不使 聚合物分解也不影响塑料模制料的制备过程。蜡和空间位阻胺的反应 产物在用于热塑性聚合物的常见的制备条件和加工条件下不挥发并且 不倾向于从塑料中迁移而出。

[0074] 根据本发明可使用的聚合物为热塑性聚合物。

[0075] 根据Hans Domininghaus的“Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften”,第5版,(1998),第14-25页,热塑性聚合物(组分 C)被理解为这样的聚合物,所述聚合物的分子链不具有侧链分支或者 具有或长或短的数目不同的侧链分支,所述聚合物在升温时软化并且 几乎可以随意成型。

[0076] 优选地,聚合物为单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异 丁烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基-戊烯-1、聚异戊二烯或聚丁二烯以及环状 烯烃(例如环戊烯或降冰片烯)的聚合物;还有聚乙烯(任选可以交联)、例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、低密度线性聚乙烯(LLDPE)、低密度支化聚乙 烯(VLDPE)及其混合物。

[0077] 优选地,聚合物为单烯烃和二烯烃与彼此或与其它乙烯基单体的 共聚物,例如乙烯-丙烯-共聚物、低密度线性聚乙烯(LLDPE)及其与 低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯-丁烯-1-共聚物、丙烯-异丁烯- 共聚物、乙烯-丁烯-1-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、丙烯-丁二烯-共聚物、异丁烯- 异戊二烯-共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯-共聚物、乙烯-甲基丙 烯酸烷基酯-共聚物、乙烯- 乙酸乙烯酯-共聚物及其与一氧化碳的共聚 物、或乙烯-丙烯酸-共聚物及其盐(离聚物)、 以及乙烯与丙烯和二烯(例 如己二烯、二环戊二烯或乙叉降冰片烯)的三元聚合物;还有所 述共聚 物与彼此的混合物,例如聚丙烯/乙烯-丙烯-共聚物、LDPE/乙烯-乙酸 乙烯酯-共 聚物、LDPE/乙烯-丙烯酸-共聚物、LLDPE/乙烯-乙酸乙 烯 酯-共聚物、LLDPE/乙烯-丙烯酸- 共聚物和交替或无规结构的聚烯烃/ 一氧化碳-共聚物及其与其它聚合物(例如聚酰胺)的 混合物。

[0078] 优选地,聚合物为烃类树脂(例如C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>),包括其氢化改性形式(例 如增粘树脂)以及聚烯烃和淀粉的混合物。

[0079] 优选地,聚合物为聚苯乙烯(Polystyrol 143E(BASF)、聚-(对甲基 苯乙烯)、聚-( $\alpha$ -甲基苯乙烯))。

[0080] 优选地,聚合物为苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酰基衍生 物的共聚物,例 如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-甲基丙烯 酸烷基酯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷

基酯和苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸 烷基酯、苯乙烯-马来酸酐、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯；苯乙烯-共聚物和其它聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯-三元聚合物)的高抗冲击性的混合物；以及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯-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。

[0081] 优选地，聚合物为苯乙烯或 $\alpha$ -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-共聚物或聚丁二烯-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烷基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-三元聚合物上、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，及其混合物，例如所谓的ABS-、MBS-、ASA-或AES-聚合物。

[0082] 优选地，聚合物为含卤素聚合物，例如聚氯丁烯、氯化橡胶、异丁二烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤化丁基橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物，特别是含卤素乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯；及其共聚物，例如氯乙烯-偏二氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯。

[0083] 优选地，聚合物为源自 $\alpha$ -、 $\beta$ -不饱和酸及其衍生物的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、用丙烯酸丁酯抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，和所述单体与彼此或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈-丁二烯-共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷基酯-共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷氧基烷基酯-共聚物、丙烯腈-乙烯基卤化物-共聚物或丙烯腈-甲基丙烯酸烷基酯-丁二烯-三元聚合物。

[0084] 优选地，聚合物为源自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物，例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙酯、聚马来酸乙酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺；及其与烯烃的共聚物。

[0085] 优选地，聚合物为环状醚的均聚物和共聚物，例如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或其与二缩水甘油醚的共聚物。

[0086] 优选地，聚合物为聚缩醛，例如聚甲醛，以及包含共聚单体(例如氧化乙烯)的聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

[0087] 优选地，聚合物为聚苯氧醚和聚苯硫醚及其与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0088] 优选地，聚合物为一方面源自具有末端羟基的聚醚、聚酯和聚丁二烯并且另一方面源自脂族或芳族多异氰酸酯的聚氨酯，及其前体。

[0089] 优选地，聚合物为源自二胺和二羧酸和/或氨基酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，如

[0090] 聚酰胺2/12，

[0091] 聚酰胺4(聚-4-氨基丁酸，尼龙4，DuPont公司)，

[0092] 聚酰胺4/6(聚(四亚甲基-己二酰胺)，聚(四亚甲基-己二酸二酰胺)，尼龙4/6，DuPont公司)，

[0093] 聚酰胺6 (聚己内酰胺, 聚-6-氨基己酸, 尼龙6, DuPont公司, Akulon K122, DSM公司; Zytel 7301, DuPont公司; Durethan B 29, Bayer公司),

[0094] 聚酰胺6/6 ((聚(N,N'-六亚甲基己二酰二胺), 尼龙6/6, DuPont公司, Zytel 101, DuPont公司; Durethan A30, Durethan AKV, Durethan AM, Bayer公司; Ultramid A3, BASF公司),

[0095] 聚酰胺6/9 (聚(六亚甲基壬二酰胺), 尼龙6/9, DuPont公司),

[0096] 聚酰胺6/10 (聚(六亚甲基癸二酰胺), 尼龙6/10, DuPont公司),

[0097] 聚酰胺6/12 (聚(六亚甲基十二酸二酰胺), 尼龙6/12, DuPont公司),

[0098] 聚酰胺6/66 (聚(六亚甲基己二酰二胺-共-己内酰胺), 尼龙6/66, DuPont公司),

[0099] 聚酰胺7 (聚-7-氨基庚酸, 尼龙7, DuPont公司),

[0100] 聚酰胺7,7 (聚七亚甲基庚二酰胺, 尼龙7,7, DuPont公司),

[0101] 聚酰胺8 (聚-8-氨基辛酸, 尼龙8, DuPont公司),

[0102] 聚酰胺8,8 (聚八亚甲基辛二酰胺, 尼龙8,8, DuPont公司),

[0103] 聚酰胺9 (聚-9-氨基壬酸, 尼龙9, DuPont公司),

[0104] 聚酰胺9,9 (聚九亚甲基壬二酰胺, 尼龙9,9, DuPont公司),

[0105] 聚酰胺10 (聚-10-氨基癸酸, 尼龙10, DuPont公司),

[0106] 聚酰胺10,9 (聚(十亚甲基壬二酰胺), 尼龙10,9, DuPont公司),

[0107] 聚酰胺10,10 (聚十亚甲基癸二酰胺, 尼龙10,10, DuPont公司),

[0108] 聚酰胺11 (聚-11-氨基癸酸, 尼龙11, DuPont公司),

[0109] 聚酰胺12 (聚月桂基内酰胺, 尼龙12, DuPont公司, Grillamid L20, Ems Chemie公司),

[0110] 源自间二甲苯、二胺和己二酸的芳族聚酰胺; 由六亚甲基二胺和 间苯二甲酸和/或对苯二甲酸 (聚六亚甲基间苯二甲酰胺聚六亚甲基对 苯二甲酰胺) 和任选作为改性剂的弹性体制备的聚酰胺, 例如聚-2,4,4'-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚-间苯间苯二甲酰胺。上述聚酰胺与 聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学结合或接枝的弹性体的嵌段共聚物; 或与聚醚 (例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇) 的嵌段共聚物。还有用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺; 以及在加工过程中 缩合的聚酰胺 ("RIM-聚酰胺体系")。

[0111] 优选地, 聚合物为聚脲、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] 优选地, 聚合物为源自二羧酸和二醇和/或羟基羧酸或相应内酯的 聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Celanex 2500, Celanex 2002, Celanese公司; Ultradur, BASF公司), 聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯, 聚羟基苯甲酸酯, 以及源自具有羟基端基的聚醚的嵌段聚醚酯; 还有用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。

[0113] 优选地, 聚合物为聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0114] 优选地, 聚合物为聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0115] 优选地, 聚合物为上述聚合物的混合物 (混聚物), 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] 优选地,聚合物为聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯或乙烯乙酸乙烯酯。

[0117] 聚合物的模制品、膜、丝和纤维的特征在于,所述聚合物为聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、乙烯乙酸乙烯酯。

[0118] 聚合物的膜的特征在于,所述膜是透明的。

[0119] 为了加工,将组分A和B以粉末和/或粒料的形式在混合器中预混合,然后在配混设备(例如双螺杆挤出机)中在聚合物熔体(对应于组分C)中均质化。熔体通常以线束的形式取出,冷却和造粒。还可以通过计量加入装置将组分A和B单独地直接引入配混设备。

[0120] 同样有可能的是,将组分A和B混入完成的聚合物粒料或聚合物粉末(组分C)并且例如在薄膜吹制装置上直接加工混合物。

[0121] 优选地,添加剂为抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、其它阻燃剂、热稳定剂、抗冲改性剂、加工助剂、滑动剂、光稳定剂、抗滴落剂、增容剂、增强剂、填料、核形成剂、成核剂、激光标刻添加剂、水解稳定剂、链增长剂、着色剂、增塑剂和/或塑化剂。

[0122] 阻燃塑料模制料适用于例如通过注塑、挤出、吹制或压制制备模制品、膜、丝和纤维。

[0123] 根据本发明的组合物特别适合于吹制薄膜。吹制薄膜的特征在于薄膜的特别强的内聚力以及特别高的抗穿孔性和抗撕裂蔓延性。存在仅由一个层构成的薄膜(所谓的单层吹制薄膜)和由多个层构成的薄膜(所谓的共挤出吹制薄膜)。在共挤出吹制薄膜的情况下有可能结合薄膜中不同材料的积极性能。

#### 实施例:

[0124] 所使用的根据本发明的材料:

[0125] 组分A

[0126] **Exolit**<sup>®</sup> OP 935,二乙基次膦酸的铝盐,下文称为Depal d50 2-3 μm,粒度d95<10μm,粒度d50 2-3μm,Clariant, Frankfurt, D

[0127] 组分B

[0128] **Hostavin**<sup>®</sup> NOW:2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十六烷酸酯和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-十八烷酸酯,与氧化聚乙烯蜡的反应产物,Clariant, Frankfurt, D,下文称为Hals-NO-蜡。

[0129] **Flamestab**<sup>®</sup> NOR 116:1,3-丙二胺,N,N'-1,2-乙烷二基双-,与环己烷和过氧化物的正丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪反应产物的反应产物,CAS-号191680-81-6,生产商BASF, Ludwigshafen, D

[0130] 组分C

[0131] Sabic LDPE 2102 Z 500,低密度聚乙烯,MFR 1.7-2.2g/10min,生产商:Sabic, Geleen, 荷兰,下文称为LDPE

[0132] 对比:

[0133] **Exolit**<sup>®</sup> OP 1230,二乙基次膦酸的铝盐,下文称为Depal d50 30 μm,粒度d95<100μm,粒度d50约30μm

[0134] **Aflammit**<sup>®</sup> PCO 800: 膦酸的三聚氰胺盐, Thor, Speyer, D

[0135] 在Arenz KL 1单螺杆挤出机上在180-210℃的温度和100Upm 的转数下进行聚合物(组分C)和添加剂(组分A、B和其它)的混合。

[0136] 在Collin BL 180/400吹制薄膜装置上在160-200℃下进行厚度 为200或400μm的吹制薄膜的制备。

[0137] 根据DIN 4102 B2使用尺寸为190\*90mm的样本进行薄膜阻燃性 的测量, 所述样本被竖直夹住并且下边缘用火焰高度为20mm的煤气 灯点火15秒。如果在20秒内火焰尖端未到达样本上的离点火下边缘 距离150mm的参考标记, 则通过测试。

[0138] 表1显示了仅具有Exolit OP 935和Hostavin NOW (V1和V2) 和 根据本发明的Exolit OP 935和Hostavin NOW的组合 (B1-B3) 的厚度 为200和400μm的薄膜的耐火测试结果。对于200和400μm的厚度, 只有在两种产品组合的情况下才通过耐火测试DIN 4102 B2。

[0139] 表1: 200和400μm LDPE薄膜的根据DIN 4102 B2的耐火测试

[0140]

实施例	V1	V2	B1	B2	B3
LDPE	98	98	98	98	98
Hals-N0-蜡	2		1	1.5	0.5
Depal d50 2-3μm		2	1	0.5	1.5
DIN 4102耐火测试200μm	否	否	是	是	否
DIN 4102耐火测试400μm	否	否	是	是	否

[0141] 表2: 对比制剂

[0142]

实施例	B2	B3	V3	V4	V5
LDPE	98	98	98		
Hals-N0-蜡	1.5		1.5	0.5	
Flamestab NOR 116		1.5			0.5
Aflammit PCO 800			0.5	2.5	2.5
Depal d50 2-3μm	0.5	0.5			
DIN 4102 B2 200μm	是	是	否	是	是
透明度	清澈	清澈	浑浊	浑浊	浑浊
气味	无	不悦	无	无	不悦
颜色	无色	黄色	无色	无色	黄色

[0143] 表2中对比了根据本发明的细粒的次膦酸盐和氨基醚的组合与膦 酸盐和根据W0 2010/026230的氨基醚的组合 (V3、V4、V5)。只有通 过根据本发明的细粒的次膦酸盐和氨基醚的组合才能获得透明薄膜。通过使用Hals-N0-蜡还避免了加工过程中的变色和不悦气味。

[0144] 通过表3可知, 只有通过氨基醚和细粒的次膦酸盐的组合 (B4、B5) 才能获得透明的聚乙烯薄膜。

[0145] 表3: 对比细粒和正常粒度的Depal

[0146]

实施例	V6	B4	V7	B5	V8
<b>LDPE</b>	<b>100</b>	<b>98</b>	<b>98</b>	<b>98</b>	<b>98</b>
<b>Hals-NO-蜡</b>		<b>1</b>	<b>1</b>		
<b>Flamestab NOR 116</b>				<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Depal d50 3 <math>\mu\text{m}^*</math></b>		<b>1</b>		<b>1</b>	
<b>Depal d50 30 <math>\mu\text{m}^{**}</math></b>			<b>1</b>		<b>1</b>
<b>透射%</b>	<b>88</b>	<b>87</b>	<b>85</b>	<b>87</b>	<b>85</b>
<b>透明度(双重)</b>	<b>66</b>	<b>63</b>	<b>59</b>	<b>66</b>	<b>59</b>
<b>DE*ab</b>	<b>0.03</b>	<b>0.33</b>	<b>0.76</b>	<b>0.29</b>	<b>0.81</b>
<b>浊度(D1003-97)<sup>©</sup></b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>20</b>	<b>16</b>	<b>35</b>

[0147] 雾度值是薄膜浑浊度的量度。相比于具有正常Depal粒度的对比 实施例,根据本发明的NOR Hals与细粒Depal的组合显示出明显更 低的浑浊度值。具有细粒Depal的薄膜还显示出更好的机械值(拉伸试 验)。相比于具有标样材料的情况,具有细粒Depal的薄膜的透明度明 显更高。DE\*ab表示相比于白色标样的变色程度。相比于对比实施例,根据本发明的实施例显示出明显更少的变色。通过使用细粒Depal,还积极影响耐火行为。虽然表3中的所有四个实施例都满足B2等级,但是具有细粒Depal的薄膜显示出明显更短的后燃烧时间和更小的破 坏范围。