



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103025812 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201180036798. X

(22) 申请日 2011. 07. 26

(30) 优先权数据

10171043. 2 2010. 07. 28 EP

61/368272 2010. 07. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/062791 2011. 07. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/013652 EN 2012. 02. 02

(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 R·沙尔特尔 S·克尼泽尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08K 5/5399 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4308197 A, 1981. 12. 29, 实施例D表1, 实施例 XXV, 权利要求 1, 6.

CN 1261904 A, 2000. 08. 02, 权利要求书.

US 6204313 B1, 2001. 03. 20, 说明书第 17 栏第 30-62 行.

US 3134742 A, 1964. 05. 26, 说明书第 2 栏第 14-70 行.

审查员 王丽娜

权利要求书5页 说明书35页

(54) 发明名称

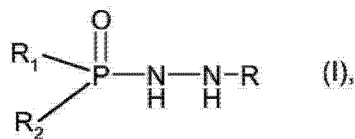
次膦酰肼阻燃组合物

(57) 摘要

本发明涉及阻燃组合物, 其中次膦酰肼存在于聚合物基材中。与 >NOR- 化合物组合改进了阻燃性。

1. 一种组合物,其包含:

a) 下式化合物以及这些化合物的盐:



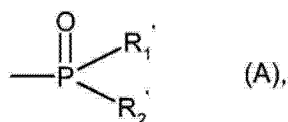
其中

R_1 和 R_2 之一表示氢或选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基、单环或双环 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基以及单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基;或

R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基、单环或双环 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基以及单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基;或

R_1 和 R_2 一起表示 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 亚烷基;和

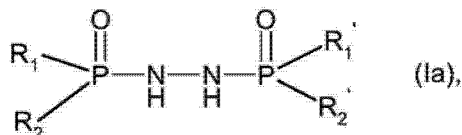
R 表示氢或如下部分结构式的基团:



其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义;以及

b) 聚合物基材。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其包含下式化合物作为组分 a):

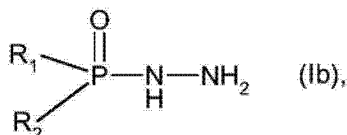


其中

R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基、单环或双环 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基以及单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基;和

R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其包含下式化合物作为组分 a):



其中

R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基、单环或双环 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基以及单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其包含根据权利要求 1 的化合物 (I) 以及这些化合物的盐作为组分 a):

其中

R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷基- C_6 - C_{20} 芳基和 C_6 - C_{20} 芳基- C_1 - C_4 烷基的取代基 ; 和

R 表示氢或部分结构式 (A) 的基团,

其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其包含根据权利要求 1 的化合物 (I) 以及这些化合物的盐作为组分 a) :

其中

R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_8 烷基和苯基的取代基 ; 和

R 表示氢或部分结构式 (A) 的基团,

其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其包含 :

a) 根据权利要求 1 的化合物 (I) 以及这些化合物的盐 :

其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_8 烷基和苯基的取代基 ; 和

R 表示氢或部分结构式 (A) 的基团,

其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义 ; 以及

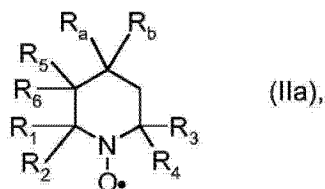
b) 热塑性聚合物基材。

7. 根据权利要求 1 的组合物, 其包含额外的阻燃剂和选自聚合物稳定剂、四烷基哌啶和四烷基哌嗪衍生物的添加剂作为任选组分。

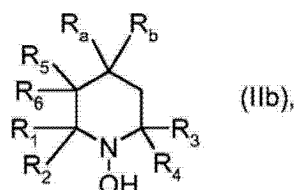
8. 根据权利要求 1 的组合物, 其包含选自蜜胺聚磷酸盐、聚磷酸铵、蜜胺磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵、蜜胺与磷酸的缩合产物和蜜胺与磷酸的其他反应产物及其混合物的含氮化合物作为额外的阻燃剂。

9. 根据权利要求 7 的组合物, 其额外包含四烷基哌啶或四烷基哌嗪衍生物, 其选自 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶-1-氧化物、1-羟基-2, 2, 6, 6-四烷基哌啶、1-烷氧基-2, 2, 6, 6-四烷基哌啶、1-酰氧基-2, 2, 6, 6-哌啶、1-羟基-2, 2, 6, 6-四烷基哌嗪、1-烷氧基-2, 2, 6, 6-四烷基哌嗪和 1-酰氧基-2, 2, 6, 6-哌嗪。

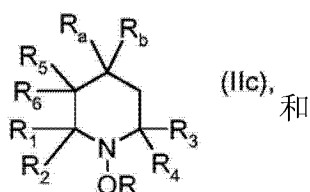
10. 根据权利要求 1 的组合物, 其额外包含至少一种选自如下组的四烷基哌啶衍生物 : 下式的 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶-1-氧化物 :



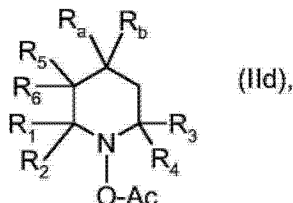
下式的 1-羟基-2, 2, 6, 6-四烷基哌啶 :



下式的 1-烷氧基-2, 2, 6, 6-四烷基哌啶 :



下式的 1- 酰氧基 -2, 2, 6, 6- 哌啶 :



其中

R_a 和 R_b 之一表示氢或 N- 取代基且另一个表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;或者 R_a 和 R_b 二者均表示氢、O- 取代基或 C- 取代基 ;

R 表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或具有额外取代基的 C_2 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或 C_2 - C_{20} 链烯基 ;

Ac 表示 C_1 - C_{20} 羧酸的酰基 ;和

R_1 - R_4 各自表示 C_1 - C_4 烷基 ;和

R_5 和 R_6 彼此独立地表示氢或选自 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_3 烷基苯基和苯基的取代基 ;和 R_5 与 R_6 一起表示氧代。

11. 根据权利要求 10 的组合物,其额外包含至少一种四烷基哌啶衍生物 II a、II b、II c 或 II d,

其中

R_a 和 R_b 之一表示氢或 N- 取代基且另一个表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;或者 R_a 和 R_b 二者均表示氢、O- 取代基或 C- 取代基 ;

R 表示 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或具有额外取代基的 C_2 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或 C_2 - C_8 链烯基 ;

Ac 表示 C_1 - C_8 羧酸的酰基 ;和

R_1 - R_4 各自为甲基 ;和

R_5 和 R_6 各自表示氢。

12. 根据权利要求 10 的组合物,其额外包含至少一种四烷基哌啶衍生物 II a、II b、II c 或 II d,

其中

R_a 和 R_b 之一表示氢或 N- 取代基且另一个表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;或者 R_a 和 R_b 二者均表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;

R 表示 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或被羟基取代的 C_2 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或 C_2 - C_8 链烯基 ;

Ac 表示 C_1 - C_8 羧酸的酰基 ;和

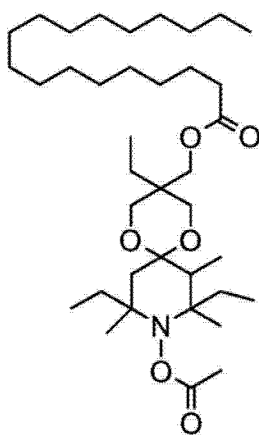
R_1 - R_4 各自为甲基 ;和

R_5 和 R_6 各自表示氢。

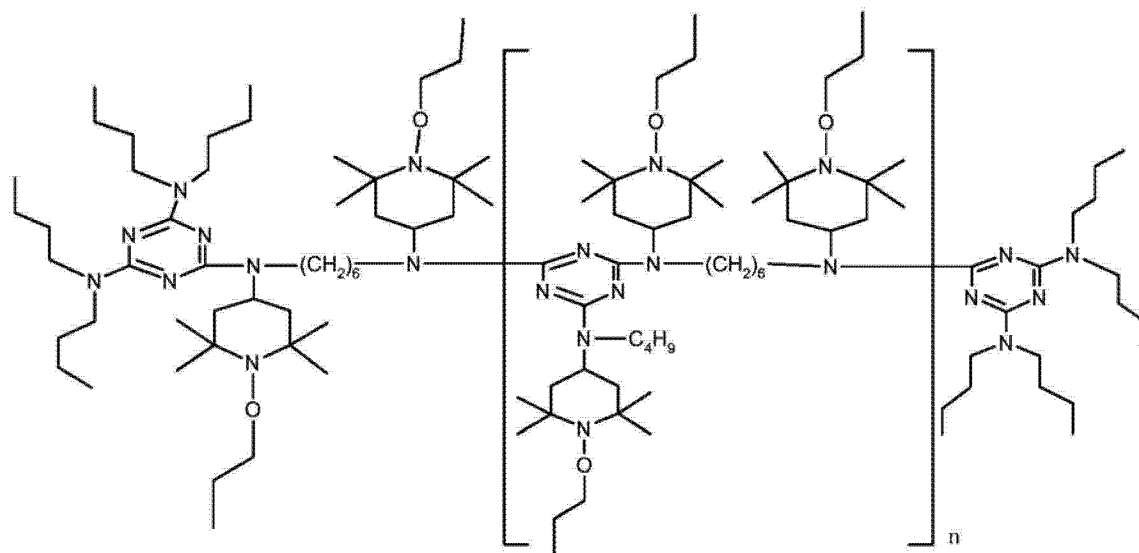
13. 根据权利要求 10 的组合物,其额外包含至少一种选自如下组的四烷基哌啶衍生物 II c 或 II d:

- 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- 羟基乙基氨基)-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 -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- 十八烷酰氧基 -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- 羟基乙基氨基)-s- 三嗪,
- 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 -s- 三嗪与 N, N'- 双 (3- 氨基丙基) 乙二胺的反应产物,
- 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- 羟基乙基氨基)-s- 三嗪,
- 用 2- 氯 -4, 6- 双 (二丁基氨基)-s- 三嗪封端的作为 4, 4'- 六亚甲基双 (氨基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶) 与 2, 4- 二氯 -6-[(1- 环己氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 丁基氨基]-s- 三嗪的缩合产物的低聚化合物,

下式化合物:



和下式化合物:



其中 n 为 1-15。

14. 根据权利要求 1 的组合物,其包含另一聚合物基材。

15. 一种赋予聚合物基材阻燃性的方法,所述方法包括向聚合物基材 b) 添加根据权利要求 1 的化合物 (I)。

次膦酰肼阻燃组合物

[0001] 本发明涉及阻燃组合物,其包含次膦酰肼阻燃化合物和聚合物基材。

[0002] 将阻燃剂 (FR) 加入聚合物材料 (合成或天然的) 中以提高聚合物的阻燃性能。取决于其组成,阻燃剂可在固相、液相或气相中以化学方式作用 (例如通过释放氮气作为起泡剂) 和 / 或以物理方式作用 (例如通过产生泡沫覆盖)。阻燃剂在燃烧过程的特定阶段期间起干扰作用,例如在加热、分解、点燃或火焰蔓延期间。

[0003] 仍需要可用于不同聚合物基材中且具有改善的性能的阻燃组合物。

[0004] 具有 FR- 活性的无机和有机化合物已用于在各类聚合物中实现 FR- 作用。该类化合物包括卤代烃、含磷化合物、含金属化合物如金属氧化物和氢氧化物以及蜜胺衍生物。卤代 FR 由于其效果而极平常地使用。然而,使用卤代化合物通常已面临环境问题。

[0005] 为了减少与卤代 FR 有关的问题,协同剂通常与卤代 FR 组合使用。协同剂为提高卤代 FR 的阻燃性能且由此能够以显著降低的量使用卤代 FR 的化合物。协同化合物包括称为“自由基引发剂”的一组化合物,其包括有机过氧化物 (例如参见 U. S. 3, 058, 926)、二苄基化合物 (例如参见 U. S. 3, 271, 333 和 U. S. 3, 420, 786)、二硫化物 (例如参见 U. S. 3, 284, 544)、胂类 (例如参见 U. S. 3, 269, 962) 和偶氮化合物 (例如参见 U. S. 4, 237, 179、U. S. 3, 897, 373、U. S. 4, 486, 347 和 FR1425563)。该类协同剂仅与其他 FR 组合使用,且通常与所述卤代 FR 组合使用。已使用偶氮化合物,例如作为偶氮染料额外用作 FR 协同剂且通常呈与过渡金属离子如 Cu 或 Cr 的配合物形式。

[0006] 非卤代的 N- 羟氧基受阻氨基光稳定剂 (NOR-HALS) 也已被提出用于解决所述问题。这些可单独使用,例如代替卤代 FR,或作为协同剂用于 FR- 应用 (例如参见 W099/00450)。

[0007] 与安全性及环境要求有关的标准的提高导致更严格的规定。尤其是已知的含卤阻燃剂不再能满足所有必需的要求。因此,优选无卤阻燃剂,特别是考虑到它们在与着火有关的烟密度方面具有更好的性能。改善的热稳定性和降低的脱层倾向是无卤阻燃组合物的其他优点。

[0008] W000/02869 公开了 1, 3, 5- 三嗪化合物的聚磷酸盐及其用于阻燃组合物的用途。

[0009] 美国专利说明书 No. 5, 084, 546 公开了阻燃环氧树脂组合物,其中存在作为活性组分的羟烷基氧化膦。

[0010] 公开的 PCT/EP2008/053474 公开了阻燃环氧树脂组合物,其中存在作为活性组分的 6H- 二苯并 [c, e] [1, 2] 氧杂磷杂己环 -6- 氧化物。

[0011] 已惊讶地发现,在将次膦酰肼化合物添加至聚合物基体中,制得具有优良阻燃性能的聚合物。次膦酰肼化合物在单独施用或与具有 FR- 性能的其他化合物组合施用时都具有优良的 FR- 性能。

[0012] 因此,本发明涉及一种组合物,特别是一种阻燃组合物,其包含:

[0013] a) 下式化合物以及这些化合物的盐:

[0014]

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 \diagup \text{P} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{R} \\ \diagdown \quad \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \quad (I),$$

[0015] 其中

[0016] R₁ 和 R₂ 之一表示氢或选自 C₁-C₂₀ 烷基、羟基 -C₂-C₈ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₁₂ 烷基 -C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳基 -C₁-C₄ 烷基、单环或双环 C₅-C₂₀ 环烷基、单环或双环 C₁-C₁₂ 烷基 -C₅-C₂₀ 环烷基以及单环或双环 C₅-C₂₀ 环烷基 -C₁-C₄ 烷基的取代基；或

[0017] R₁ 和 R₂ 彼此独立地表示选自 C₁-C₂₀ 烷基、羟基 -C₂-C₈ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₁₂ 烷基 -C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳基 -C₁-C₄ 烷基、单环或双环 C₅-C₂₀ 环烷基、单环或双环 C₁-C₁₂ 烷基 -C₅-C₂₀ 环烷基以及单环或双环 C₅-C₂₀ 环烷基 -C₁-C₄ 烷基的取代基；或

[0018] R₁ 和 R₂ 一起表示 C₂-C₅ 亚烷基;和

[0019] R表示氢或如下部分结构式的基团：

[0020]

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array} \end{array} \quad (\text{A}),$$

[0021] 其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义; 以及

[0022] b) 聚合物基材。

[0023] 本发明的优选实施方案涉及一种组合物,其包含下式化合物作为组分 a):

[0024]

$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{R}_1 \text{---} \text{P} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{R}_1 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \qquad \qquad \text{H} \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{R}_2 \end{array} \quad (1a),$$

[0025] 其中

[0026] R₁ 和 R₂ 彼此独立地表示选自 C₁-C₂₀ 烷基、羟基 -C₂-C₈ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₁₂ 烷基 -C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳基 -C₁-C₄ 烷基、单环或双环 C₅-C₂₀ 环烷基、单环或双环 C₁-C₁₂ 烷基 -C₅-C₂₀ 环烷基以及单环或双环 C₅-C₂₀ 环烷基 -C₁-C₄ 烷基的取代基；和

[0027] R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

[0028] 本发明的另一优选实施方案涉及一种组合物,其包含下式化合物作为组分 a):

[0029]

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{P} - \text{N} - \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{H} \end{array} \quad (\text{Ib}),$$

[0030] 其中

[0031] R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_{20} 烷基、羟基 - C_2 - C_8 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷基 - C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 芳基 - C_1 - C_4 烷基、单环或双环 C_5 - C_{20} 环烷基、单环或双环 C_1 - C_{12} 烷基 - C_5 - C_{20} 环烷基以及单环或双环 C_5 - C_{20} 环烷基 - C_1 - C_4 烷基的取代基。

[0032] 本发明的特别优选实施方案涉及一种组合物,其包含如下的化合物(I)以及这些化合物的盐作为组分a):

[0033] 其中

[0034] R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷基- C_6 - C_{20} 芳基和 C_6 - C_{20} 芳基- C_1 - C_4 烷基的取代基；和

[0035] R 表示氢或部分结构式 (A) 的基团，

[0036] 其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

[0037] 本发明的高度优选实施方案涉及一种组合物，其包含如下的化合物 (I) 以及这些化合物的盐作为组分 a)：

[0038] 其中

[0039] R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_8 烷基和苯基的取代基；和

[0040] R 表示氢或部分结构式 (A) 的基团，

[0041] 其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

[0042] 本发明的最优选实施方案涉及一种组合物，其包含：

[0043] a) 化合物 (I) 以及这些化合物的盐：

[0044] 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1 - C_8 烷基和苯基的取代基；和

[0045] R 表示氢或部分结构式 (A) 的基团，

[0046] 其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义；以及

[0047] b) 热塑性聚合物基材。

[0048] 用作阻燃剂的如上所定义的组合物为本发明另一实施方案。

[0049] 化合物 (I) 的特征在于其优良的阻燃性。所述组合物具有优良的初始颜色且几乎不显示变黄。

[0050] 化合物 (I) 可与卤代和 / 或非卤代 FR- 化合物如非卤代 FR 组合使用以改进阻燃效率。该类卤代和 / 或非卤代 FR- 化合物可为常规有机或无机卤代 FR- 化合物或磷、锑或金属氢氧化物 FR- 化合物。所述化合物对其他常规 FR- 化合物可具有协同增效作用。在该情况下，当施用常规 FR- 化合物如卤代或锑 FR- 化合物时，化合物 (I) 允许显著降低所需量。

[0051] 除非另有说明，本发明说明书中使用的一般术语按如下定义：

[0052] 组分 a)

[0053] 在化合物 (I) 中，定义为 C_1 - C_{20} 烷基的 R_1 和 R_2 例如为甲基，乙基或直链或支化 C_3 - C_{30} 烷基，例如正丙基，异丙基，正丁基，异丁基或叔丁基，正戊基，异戊基，新戊基，2-乙基丁基，正己基，1-甲基戊基，1,3-二甲基丁基，正庚基，异庚基，正辛基，1,4,4-三甲基-2-戊基，3,4-、3,5-或 4,5-二甲基-1-己基，3-或 5-甲基-1-庚基，1,1,3,3-四甲基丁基，2-乙基己基，由异丁烯的二聚物获得的支化辛基，正壬基，1,1,3-三甲基己基，由三丙烯的三聚物获得的支化壬基，1-甲基十一烷基，2-正丁基-正辛基，由异丁烯的三聚物或丙烯的四聚物获得的支化十二烷基，由丙烯的五聚物获得的支化十五烷基，2-正己基-正癸基或 2-正辛基-正十二烷基。

[0054] 羟基- C_2 - C_8 烷基优选为羟基- C_2 - C_5 烷基，例如 2-羟基乙基、2-或 3-正羟基丙基或 2-羟基异丁基 (=2-甲基-2-羟基丙基)。

[0055] C_2 - C_{20} 链烯基例如为 1-丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2-丁烯基或 2-戊烯基。

[0056] C_6 - C_{20} 芳基例如为苯基或 1-或 2-萘基。

[0057] C_1 - C_{12} 烷基- C_6 - C_{20} 芳基为被取代的 C_6 - C_{20} 芳基，优选被取代的苯基，例如被 1-3 个

上述 C_1-C_4 烷基或被 1 或 2 个 C_1-C_6 烷基或 1 个 C_1-C_{12} 烷基取代。

[0058] C_6-C_{20} 芳基 $-C_1-C_4$ 烷基优选为苯基 $-C_1-C_4$ 烷基, 例如苄基或 1- 苯基 -1- 乙基或 2- 苯基 -1- 乙基。

[0059] 单环或双环 C_5-C_{20} 环烷基优选为 C_5-C_{12} 环烷基, 例如环戊基或环己基。

[0060] 单环或双环 C_1-C_{12} 烷基 $-C_5-C_{20}$ 环烷基优选为 C_5-C_{12} 环烷基, 例如环戊基或环己基, 例如被 1-3 个上述 C_1-C_4 烷基如甲基或叔丁基或被 1 或 2 个 C_1-C_6 烷基或 1 个 C_1-C_{12} 烷基取代。

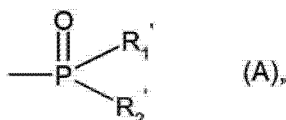
[0061] 单环或双环 C_5-C_{20} 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基优选为 C_5-C_{12} 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基, 例如环戊基甲基或环己基甲基。

[0062] 在化合物 (I) 中, R_1 和 R_2 不同。在该实施方案中, R_1 和 R_2 之一表示氢且另一个表示选自上述基团的取代基或 R_1 和 R_2 都表示不同的选自上述基团的取代基。

[0063] 在优选的实施方案中, 在化合物 (I) 中, R_1 和 R_2 相同。在该实施方案中, R_1 和 R_2 都表示选自上述基团的取代基。

[0064] 在其中 R 不为氢的实施方案中, R 表示如下部分结构式的基团:

[0065]

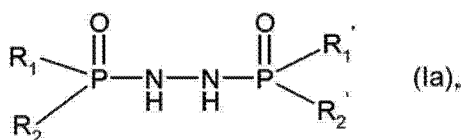


[0066] 其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

[0067] 在化合物 (Ia) 中, R_1' 和 R_2' 的定义对应于 R_1 和 R_2 的定义。

[0068] 该类化合物由如下通式表示:

[0069]



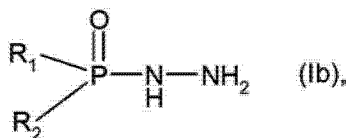
[0070] 其中

[0071] R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1-C_{20} 烷基、羟基 $-C_2-C_8$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_1-C_{12} 烷基 $-C_6-C_{20}$ 芳基、 C_6-C_{20} 芳基 $-C_1-C_4$ 烷基、单环或双环 C_5-C_{20} 环烷基、单环或双环 C_1-C_{12} 烷基 $-C_5-C_{20}$ 环烷基以及单环或双环 C_5-C_{20} 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基的取代基; 和

[0072] R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义。

[0073] 在其中 R 表示氢的实施方案中, 化合物 (I) 由如下通式表示:

[0074]



[0075] 其中

[0076] R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 C_1-C_{20} 烷基、羟基 $-C_2-C_8$ 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_1-C_{12} 烷基 $-C_6-C_{20}$ 芳基、 C_6-C_{20} 芳基 $-C_1-C_4$ 烷基、单环或双环 C_5-C_{20} 环烷基、单环或双环 C_1-C_{12} 烷基 $-C_5-C_{20}$ 环烷基以及单环或双环 C_5-C_{20} 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基的取代基。

[0077] 术语化合物 (I) 的盐在其范围内包括具有质子给体酸如盐酸、氢溴酸或硫酸的酸加成盐,例如盐酸或氢溴酸加成盐。

[0078] 化合物 (I) 根据 E. Steininger, Monatshefte für Chemie 1966, 97 (2), 383 已知或可通过如下的已知方法制备:例如在第一步中:卤代氧化膦如氯化联苯氧化膦反应而得到化合物 (Ib),并且在第二步中:所述化合物与另一当量卤代膦反应而得到 (Ia)。或者,通式 (Ia) 化合物也可通过一步反应由膦和卤代膦开始而获得,如 H. Bock 和 G. Rudolph, Chemische Berichte 1965, 98 (7), 2273 所述。

[0079] 组分 a) 优选以基于聚合物基材的重量为 0.1-45.0 重量%,优选 0.1-30.0 重量%的量包含在本发明阻燃组合物中。

[0080] 组分 b)

[0081] 术语聚合物基材在其范围内包括热塑性聚合物或热固性聚合物。优选热塑性聚合物。以下列出合适的热塑性聚合物:

[0082] 1. 单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基-戊-1-烯、聚乙烯基环己烷、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃的聚合物,例如环戊烯或降冰片烯,聚乙烯(任选可交联),例如高密度聚亚甲基(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和ULDPE)。

[0083] 聚烯烃,即前段中所列举的单烯烃的聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可通过不同的方法制备,尤其通过以下方法制备:

[0084] a) 自由基聚合(一般在高压和升高的温度下进行);

[0085] b) 催化聚合,使用通常含有一种或多种元素周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族金属的催化剂。这些金属通常具有一种或多种的配体,通常为氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷基化物、烯基化物和/或芳基化物,它们可以是 π -或 σ -配位的。这些金属配合物可呈游离形式或固定在基材上,通常固定在活化氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可溶于或不溶于聚合介质中。催化剂本身可用于聚合中,或可使用其他活化剂,一般是金属烷基化物、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基氧丙环,所述金属为元素周期表 Ia、IIa 和/或 IIIa 族的元素。活化剂可方便地用其他酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系一般称为 Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler-Natta、TNZ (DuPont)、金属茂或单中心催化剂(SSC)。

[0086] 2. 1) 中所提及的聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物,聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE、PP/LDPE),以及不同类型聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

[0087] 3. 单烯烃和二烯烃彼此之间或与其他乙烯基单体之间的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物,线性低密度聚乙烯(LLDPE)和它们与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物,丙烯/丁-1-烯共聚物,丙烯/异丁烯共聚物,乙烯/丁-1-烯共聚物,乙烯/己烯共聚物,乙烯/甲基戊烯共聚物,乙烯/庚烯共聚物,乙烯/辛烯共聚物,乙烯/乙烯基环己烷共聚物,乙烯/环烯烃共聚物(例如乙烯/降冰片烯,如COC),乙烯/1-烯烃共聚物,其中1-烯烃原位产生;丙烯/丁二烯共聚物,异丁烯/异戊二烯共聚物,乙烯/乙烯基环己烯共聚物,乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物,乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物,乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯

/ 丙烯酸共聚物以及它们的盐（离聚物）以及乙烯与丙烯和二烯例如己二烯、二环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物；以及这些共聚物彼此之间和与上述 1) 中所述聚合物的混合物，例如聚丙烯 / 乙烯 - 丙烯共聚物，LDPE / 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物（EVA），LDPE / 乙烯 - 丙烯酸共聚物（EAA），LLDPE/EVA，LLDPE/EAA，以及交替或无规的聚亚烷基 / 一氧化碳共聚物及其与其他聚合物，例如聚酰胺的混合物。

[0088] 4. 烃树脂（例如 C_5-C_9 ），包括其氢化改性形式（例如增粘剂），以及聚亚烷基与淀粉的混合物。

[0089] 上述均聚物和共聚物可具有立体结构，包括间规立构、等规立构、半等规立构或无规立构；其中优选无规立构聚合物。还包括立体嵌段聚合物。

[0090] 5. 聚苯乙烯，聚（对甲基苯乙烯），聚（ α -甲基苯乙烯）。

[0091] 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物，所述单体包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯的所有异构体，尤其是对乙烯基甲苯，乙基苯乙烯的所有异构体，丙基苯乙烯，乙烯基联苯，乙烯基萘，以及乙烯基蒽，以及它们的混合物。均聚物和共聚物可具有立体结构，包括间规立构、等规立构、半等规立构或无规立构；其中优选无规立构聚合物。还包括立体嵌段聚合物。

[0092] a) 包括上述乙烯基芳族单体和选自以下的共聚单体的共聚物：乙烯，丙烯，二烯，腈，酸，马来酸酐，马来酰亚胺，乙酸乙烯酯和氯乙烯或丙烯酸衍生物以及它们的混合物，例如苯乙烯 / 丁二烯，苯乙烯 / 丙烯腈，苯乙烯 / 乙烯（共聚体），苯乙烯 / 甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯酸烷基酯，苯乙烯 / 丁二烯 / 甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯 / 马来酸酐，苯乙烯 / 丙烯腈 / 丙烯酸甲基酯；高抗冲强度的苯乙烯共聚物与其他聚合物如聚丙烯酸酯，二烯聚合物，或乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物的混合物；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 / 苯乙烯或者苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯。

[0093] b) 由 6) 中所述聚合物的氢化衍生的氢化芳族聚合物，尤其包括通过氢化无规立构聚苯乙烯制备的聚环己基乙烯（PCHE），通常称为聚乙烯基环己烷（PVCH）。

[0094] c) 由 6a) 中所述聚合物的氢化衍生的氢化芳族聚合物。均聚物和共聚物可具有立体结构，包括间规立构、等规立构、半等规立构或无规立构；其中优选无规立构聚合物。还包括立体嵌段聚合物。

[0095] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯在聚丁二烯上的接枝共聚物，苯乙烯在聚丁二烯 - 苯乙烯或聚丁二烯 - 丙烯腈共聚物上的接枝共聚物；苯乙烯和丙烯腈（或甲基丙烯腈）在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯和马来酸酐在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯和马来酰亚胺在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯在聚丁二烯上的接枝共聚物；苯乙烯和丙烯腈在乙烯 / 丙烯 / 二烯三元共聚物上的接枝共聚物；苯乙烯和丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上的接枝共聚物，苯乙烯和丙烯腈在丙烯酸酯 / 丁二烯共聚物上的接枝共聚物，及其与 6) 中所列共聚物的混合物，例如已知为 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0096] 8. 含卤素的聚合物例如聚氯丁二烯、氯化橡胶，异丁烯 - 异戊二烯的氯化物和溴化

共聚物（卤代丁基橡胶），氯化或磺基氯化的聚乙烯，乙烯和氯化乙烯的共聚物，表氯醇均聚物和共聚物，尤其是含卤素的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯，以及它们的共聚物，例如氯乙烯 / 偏二氯乙烯，氯乙烯 / 乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物。

[0097] 9. 衍生自 α , β -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；聚甲基丙烯酸甲酯，聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，其用丙烯酸丁酯进行冲击改性。

[0098] 10. 9) 中所述单体彼此之间或与其他不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或丙烯腈 / 乙烯基卤共聚物或丙烯腈 / 甲基丙烯酸烷基酯 / 丁二烯三元共聚物。

[0099] 11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物，例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯基酯、聚苯甲酸乙烯基酯、聚马来酸乙烯基酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺；以及它们与 1) 中所述烯烃的共聚物。

[0100] 12. 环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。

[0101] 13. 聚缩醛，例如聚甲醛，以及含有环氧乙烷作为共聚单体的那些聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0102] 14. 聚苯醚和聚苯硫醚，以及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0103] 15. 一方面衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯且另一方面衍生自脂族或芳族多异氰酸酯的聚氨酯及其前体。

[0104] 16. 衍生自二胺和二羧酸和 / 或衍生自氨基羧酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，例如聚酰胺 4，聚酰胺 6，聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12，4/6、12/12，聚酰胺 11，聚酰胺 12，来自间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺；在存在或不存在作为改性剂的弹性体下由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸制备的聚酰胺，例如聚 -2, 4, 4'-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺；以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝弹性体的嵌段共聚物；或与聚醚的共聚物，例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇；以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；以及在加工期间缩合的聚酰胺（RIM 聚酰胺体系）。

[0105] 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。

[0106] 18. 衍生自二羧酸和二醇和 / 或衍生自羟基羧酸或相应内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚 1, 4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚萘甲酸亚烷基酯（PAN）和聚羟基苯甲酸酯，以及衍生自羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯，以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

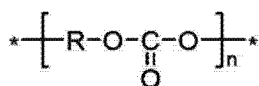
[0107] 19. 聚酮。

[0108] 20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0109] 21. 上述聚合物的共混物（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/PA6. 6，和共聚物，PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

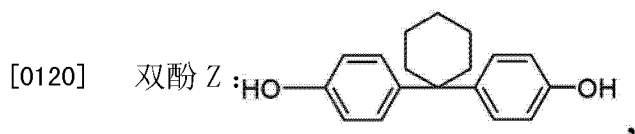
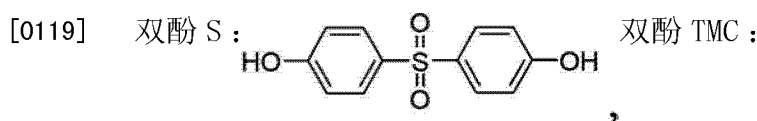
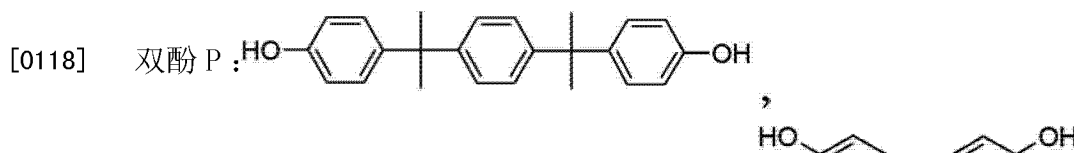
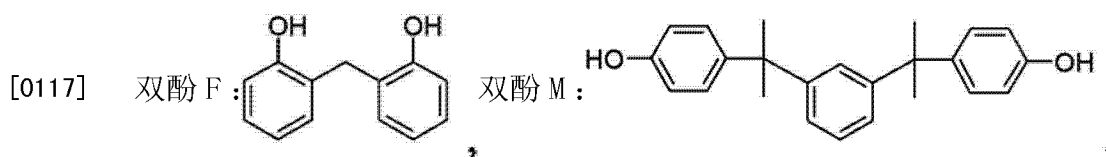
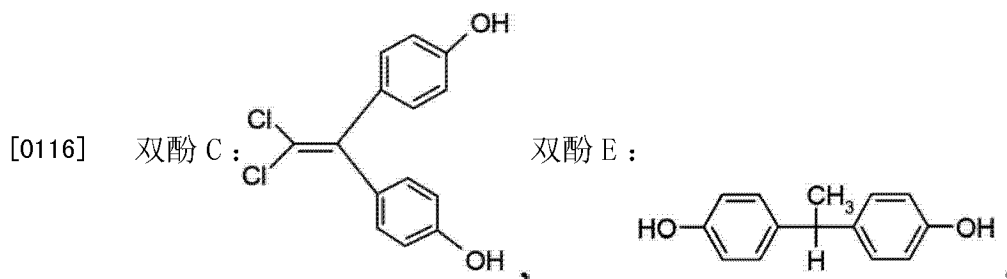
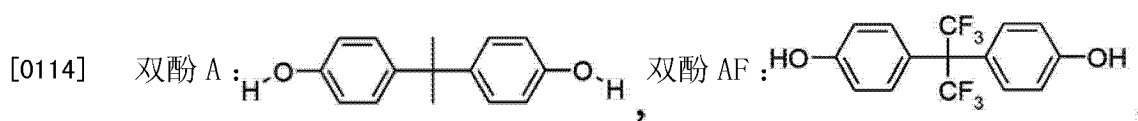
[0110] 22. 具有对应于以下通式的聚碳酸酯：

[0111]



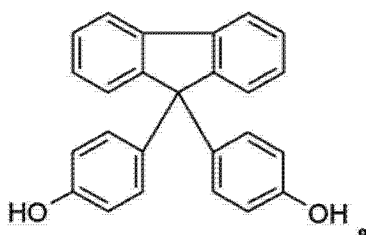
[0112] 这些聚碳酸酯可通过界面法或熔融法（催化酯交换反应）获得。聚碳酸酯在结构上可为支化或线性的且可包含任意官能取代基。聚碳酸酯共聚物与聚碳酸酯共混物也处于本发明的范围之内。术语聚碳酸酯应理解为包括与其他热塑性材料的共聚物和共混物。生产聚碳酸酯的方法是已知的，例如参见美国专利说明书 No. 3, 030, 331、3, 169, 121、4, 130, 458、4, 263, 201、4, 286, 083、4, 552, 704、5, 210, 268 和 5, 606, 007。可使用两种或更多种不同分子量的聚碳酸酯的组合。

[0113] 优选可通过二酚（例如双酚 A）与碳酸酯源反应而获得的聚碳酸酯。合适的二酚实例为：



[0121] 4,4'-(2-亚降冰片基)双(2,6-二氯酚),或茚-9-双酚:

[0122]

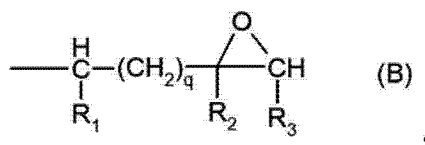


[0123] 碳酸酯源可为碳酰卤、碳酸酯或卤代甲酸酯。合适的碳酰卤为光气或碳酰溴。合适的碳酸酯为碳酸二烷基酯如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯,碳酸二苯酯,碳酸苯基-烷基苯基酯如碳酸苯基-甲基苯基酯,碳酸二烷基酯如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯,碳酸二(卤代苯基)酯如碳酸二(氯苯基)酯、碳酸二(溴苯基)酯、碳酸二(三氯苯基)酯或碳酸二(三氯苯基)酯,碳酸二(烷基苯基)酯如碳酸二甲苯基酯、碳酸萘基酯、碳酸二氯萘基酯等。

[0124] 在包含聚碳酸酯或聚碳酸酯共混物的情况下,上述聚合物基材为其中存在间苯二甲酸间苯二酚/对苯二甲酸间苯二酚链段的聚碳酸酯共聚物。这些聚碳酸酯可市购,例如 **Lexan**[®] SLX (General Electrics Co., USA)。组分 b) 的其他聚合物基材可以额外以混合物或共聚物的形式含有宽范围的合成聚合物,包括聚烯烃、聚苯乙烯类、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸酯、热塑性聚氨酯、聚砜、聚缩醛与 PVC,包括合适的相容剂。例如,聚合物基材可额外含有选自聚烯烃、热塑性聚氨酯、苯乙烯类聚合物及其共聚物的热塑性聚合物。具体实施方案包括聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚酰胺 (PA)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、二醇改性的聚对苯二甲酸环亚己基亚甲基酯 (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) 或高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)。

[0125] 根据另一实施方案,术语组分 b) 的聚合物基材由多官能环氧化合物构成,其中存在至少两个以下部分结构式的环氧基:

[0126]



[0127] 其直接与碳、氧、氮或硫原子连接,并且其中 q 表示 0, R_1 和 R_3 均表示氢且 R_2 表示氢或甲基;或其中 q 表示 0 或 1, R_1 和 R_3 一起形成基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 且 R_2 表示氢。

[0128] 多官能环氧化合物的实例为:

[0129] 1) 聚缩水甘油酯和聚(β -甲基缩水甘油基)酯,其可通过使分子中具有至少两个羧基的化合物与表氯醇和/或甘油二表氯醇和/或 β -甲基表氯醇反应而获得。该反应在碱存在下进行。

[0130] 分子中具有至少两个羧基的合适化合物为脂族多羧酸,例如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或者二聚或三聚的亚油酸。脂环族多羧酸是合适的,例如四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或 4-甲基六氢邻苯二甲酸。

[0131] 芳族多羧酸是合适的,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三甲酸和均苯四甲酸。还合适的是例如偏苯三甲酸和多元醇如甘油或 2,2-二(4-羟基环己基)丙烷形成的羧基封端的加合物。

[0132] II) 聚缩水甘油醚或聚(β-甲基缩水甘油基)醚,其可通过具有至少两个游离醇羟基和/或酚羟基的化合物与适当取代的表氯醇在碱性条件下或在酸性催化剂的存在下反应,随后在碱性条件下处理而获得。

[0133] 这种醚例如衍生自直链醇,例如乙二醇、二甘醇和高级聚(氧亚乙基)二醇、丙烷-1,2-二醇,或聚(氧亚丙基)二醇、丙烷-1,3-二醇,丁烷-1,4-二醇,聚(氧四亚甲基)二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇以及衍生自聚表氯醇。

[0134] 或者,它们衍生自例如脂环族醇,例如 1,3-或 1,4-二羟基环己烷、二(4-羟基环己基)甲烷、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷或 1,1-二(羟甲基)环己-3-烯,或它们具有芳核,例如 N,N-二(2-羟乙基)苯胺或 p,p'-二(2-羟乙基氨基)二苯基甲烷。

[0135] 环氧化合物还可衍生自单核酚,例如间苯二酚或氢醌;或它们是基于多核酚,例如二(4-羟苯基)甲烷、2,2-二(4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷或 4,4'-二羟基二苯基砵,或基于酚与甲醛的缩合物,其在酸性条件下获得,例如酚 **Novolak®**。

[0136] III) 聚(N-缩水甘油基)化合物,其可通过将表氯醇与含有至少两个氨基氢原子的胺的反应产物脱氯化氢而获得。这些胺例如为苯胺、甲苯胺、正丁胺、二(4-氨基苯基)甲烷、间苯二甲胺或二(4-甲基氨基苯基)甲烷以及 N,N,0-三缩水甘油基-间氨基苯酚或 N,N,0-三缩水甘油基-对氨基苯酚。聚(N-缩水甘油基)化合物还包括亚环烷基脲的 N,N'-二缩水甘油基衍生物,例如亚乙基脲或 1,3-亚丙基脲的 N,N'-二缩水甘油基衍生物,和乙内酰脲的 N,N'-二缩水甘油基衍生物,例如 5,5-二甲基乙内酰脲的 N,N'-二缩水甘油基衍生物。

[0137] IV) 聚(S-缩水甘油基)化合物,例如衍生自二硫醇的二-S-缩水甘油基衍生物,例如乙烷-1,2-二硫醇或二(4-巯基甲基苯基)醚。

[0138] 具有部分结构式 B 基团(其中 R_1 和 R_3 一起为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 并且 n 为 0)的环氧化合物为二(2,3-环氧基环戊基)醚、2,3-环氧基环戊基缩水甘油醚或 1,2-二(2,3-环氧基环戊氧基)乙烷。具有式 A 基团(其中 R_1 和 R_3 一起是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 并且 n 是 1)的环氧树脂的实例为 3',4'-环氧基-6'-甲基环己烷羧酸(3,4-环氧基-6-甲基环己基)甲基酯。

[0139] 多官能环氧化合物是已知的。它们中许多可以从 Huntsman Advanced Materials(商品名 **Araldite®**) 获得。合适的多官能环氧化物的实例是:

[0140] a) 液体双酚 A 二缩水甘油醚,例如 ARALDITE GY240、ARALDITE GY250、ARALDITE GY260、ARALDITE GY266、ARALDITE GY2600、ARALDITE MY790;

[0141] b) 固体双酚 A 二缩水甘油醚,例如 ARALDITE GT6071、ARALDITE GT7071、ARALDITE GT7072、ARALDITE GT6063、ARALDITE GT7203、ARALDITE GT6064、ARALDITE GT7304、ARALDITE GT7004、ARALDITE GT6084、ARALDITE GT1999、ARALDITE GT7077、ARALDITE GT6097、ARALDITE GT7097、ARALDITE GT7008、ARALDITE GT6099、ARALDITE GT6608、ARALDITE GT6609、ARALDITE GT6610;

[0142] c) 液体双酚 F 二缩水甘油醚, 例如 ARALDITE GY281、ARALDITE GY282、ARALDITE PY302、ARALDITE PY306 ;

[0143] d) 四苯基乙烷的固体聚缩水甘油醚, 例如 CG Epoxy **Resin**[®] 0163;

[0144] e) 苯酚甲醛 **Novolak**[®] 的固体和液体聚缩水甘油醚, 例如 EPN1138、EPN1139、GY1180、PY307 ;

[0145] f) 邻甲酚甲醛 NOVOLAK 的固体和液体聚缩水甘油醚, 例如 ECN1235、ECN1273、ECN1280、ECN1299 ;

[0146] g) 醇的液体缩水甘油醚, 例如 **Shell**[®] 缩水甘油醚 162、ARALDITE DY0390、ARALDITE DY0391 ;

[0147] h) 羧酸的液体缩水甘油醚, 例如 **Shell**[®] Cardura E 对苯二甲酸酯、偏苯三甲酸酯、ARALDITE PY284 ;

[0148] i) 固体杂环环氧树脂 (三缩水甘油基异氰脲酸酯), 例如 ARALDITE PT810 ;

[0149] k) 液体脂环族环氧树脂, 例如 ARALDITE CY179 ;

[0150] l) 对氨基苯酚的液体 N, N, O- 三缩水甘油醚, 例如 ARALDITE MY0510 ;

[0151] m) 四缩水甘油基 -4, 4'-亚甲基苯甲胺或 N, N, N', N'-四缩水甘油基二氨基苯基甲烷, 例如 ARALDITE MY720、ARALDITE MY721。

[0152] 需要的话, 也可以使用不同结构的环氧化合物的混合物。

[0153] 所述组合物中存在常规硬化剂组分为任选但优选的实施方案。合适的硬化剂化合物为用于环氧树脂的任何已知硬化剂。尤其优选胺、酚和酸酐硬化剂, 如多元胺, 例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二胺、甲烷二胺、N-氨基乙基哌嗪、二氨基二苯基甲烷 [DDM]、DDM 的烷基取代衍生物、异佛尔酮二胺 [IPD]、二氨基二苯基砜 [DDS]、4, 4'-亚甲基二苯胺 [MDA] 或间亚苯基二胺 [MPDA]、聚酰胺、烷基 / 链烯基咪唑、双氰胺 [DICY]、1, 6-六亚甲基双氰基胍; 酚系硬化剂, 例如线型酚醛树脂和甲酚线型酚醛树脂; 或酸酐, 例如十二碳烯基琥珀酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、苯乙烯 - 马来酸酐共聚物及其衍生物。

[0154] 额外组分

[0155] 本发明进一步涉及一种组合物, 其除上文所定义的组分 a) 和 b) 之外, 还包含额外的阻燃剂和选自所谓的抗滴落剂、聚合物稳定剂、四烷基哌啶和四烷基哌嗪衍生物的其他添加剂作为任选组分。

[0156] 根据优选实施方案, 所述组合物包含选自如下组的额外阻燃剂: 含磷阻燃剂、含氮阻燃剂、卤代阻燃剂和无机阻燃剂。该类额外阻燃剂为已知组分、商品, 或可通过已知方法获得。

[0157] 代表性的含磷阻燃剂例如为:

[0158] 二 C₁-C₄ 烷基次膦酸如二甲基次膦酸、二乙基次膦酸 (DEPAL) 或甲基 - 乙基次膦酸 (MEPAL) 的铝盐、四苯基间苯二酚二磷酸酯 (**Fyrolflex**[®] RDP, Akzo Nobel)、间苯二酚二磷酸酯低聚物 (RDP)、磷酸三苯酯、乙二胺二磷酸酯 (EDAP)、磷酸二乙基 -N, N-二 (2-羟乙基) 氨基甲基酯、亚磷酸羟烷基酯、包含例如 Ca²⁺、Zn²⁺ 或 Al³⁺ 作为阳离子的次磷酸 (H₃PO₂) 的盐、四 (羟甲基) 硫化磷、聚磷酸铵和磷腈阻燃剂。

[0159] 含氮阻燃剂例如为异氰脲酸酯阻燃剂,例如多异氰脲酸酯、异氰脲酸的酯或异氰脲酸盐。代表性实例为异氰脲酸羟烷基酯,例如异氰脲酸三(2-羟乙基)酯、异氰脲酸三(羟甲基)酯、异氰脲酸三(3-羟基正丙基)酯或异氰脲酸三缩水甘油酯。

[0160] 含氮阻燃剂包括其他蜜胺基阻燃剂。代表性实例为蜜胺氰脲酸盐、蜜胺硼酸盐、蜜胺磷酸盐、蜜胺焦磷酸盐、蜜胺聚磷酸盐、蜜胺聚磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵、二蜜胺磷酸盐和二蜜胺焦磷酸盐。

[0161] 其他实例为苯并胍胺,三(羟乙基)异氰脲酸酯,尿囊素,甘脲,蜜胺氰脲酸盐,蜜胺磷酸盐,二蜜胺磷酸盐,脲氰脲酸酯,聚磷酸铵,来自系列蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酸胺的蜜胺缩合产物和/或更高缩合程度的化合物,或蜜胺与磷酸的反应产物或其混合物。

[0162] 代表性有机卤阻燃剂例如为:多溴化二苯醚(DE-60F, Great Lakes Corp.)、十溴二苯醚(DBDPO; **Saytex**[®] 102E)、三[3-溴-2,2-二(溴甲基)丙基]磷酸酯(PB **370**[®], FMC Corp.)、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三(2,3-二氯丙基)磷酸酯、氯菌酸、四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、聚-β-氯乙基三磷酸酯混合物、四溴双酚A二(2,3-二溴丙基醚)(PE68)、溴化环氧树脂、亚乙基-二(四溴苯邻二甲酰亚胺)(**Saytex**[®] BT-93)、二(六氯环戊二烯基)环辛烷(Declorane **Plus**[®])、氯化石蜡、八溴二苯醚、六氯环戊二烯衍生物、1,2-二(三溴苯氧基)乙烷(F680)、四溴双酚A(**Saytex**[®] RB100)、亚乙基二(二溴-降冰片烷二羧酰亚胺)(**Saytex**[®] BN-451)、二(六氯环戊二烯基(cycloentadeno))环辛烷、PTFE、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯及亚乙基-二-四溴苯邻二甲酰亚胺。

[0163] 上述阻燃剂一般与无机氧化物协同剂组合使用。为此,最常用的是锌或锑的氧化物,例如Sb₂O₃或Sb₂O₅。硼化合物也是合适的。

[0164] 代表性的无机阻燃剂包括例如氢氧化铝(ATH)、勃姆石(A100H)、氢氧化镁(MDH)、硼酸锌、CaCO₃、(有机改性的)层状硅酸盐、(有机改性的)层状双氢氧化物及其混合物。

[0165] 上述额外阻燃剂种类有利地以有机聚合物基材的约0.5-约45.0重量%的量包含于本发明组合中;例如约1.0-约40.0重量%;例如聚合物或基于聚合物总重量的约5.0-约35.0重量%。

[0166] 根据另一实施方案,本发明涉及一种组合,其额外包含所谓的抗滴落剂作为额外组分。

[0167] 这些抗滴落剂可减缓热塑性聚合物的熔体流动且抑制在高温下液滴的形成。各参考文献(如美国专利说明书No. 4,263,201)描述了在阻燃组合中添加抗滴落剂。

[0168] 抑制高温下液滴形成的合适添加剂包括玻璃纤维、聚四氟乙烯(PTFE)、高温弹性体、碳纤维、玻璃球等。

[0169] 在各参考文献中已提出添加具有不同结构的聚硅氧烷;参见美国专利说明书No. 6,660,787、6,727,302或6,730,720。

[0170] 稳定剂优选为无卤的且选自如下组:硝酰稳定剂、硝酮稳定剂、氧化胺稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂、亚磷酸盐和亚膦酸盐稳定剂、醌甲基化物稳定剂和2,2'-亚烷基双酚的单丙烯酸酯稳定剂。

[0171] 如上文所述,本发明组合可额外含有一种或多种常规添加剂,例如选自颜料、

染料、增塑剂、抗氧化剂、触变剂、流平助剂、碱性共稳定剂、金属去活化剂、金属氧化物、有机磷化合物、其他光稳定剂及其混合物,尤其是颜料、酚类抗氧化剂、硬脂酸钙、硬脂酸锌,2-羟基二苯甲酮、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑和/或2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪的组的UV吸收剂。

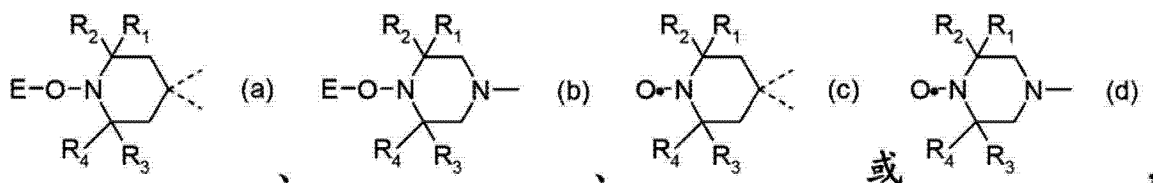
[0172] 优选用于上文所定义的组合物的额外添加剂为加工稳定剂如上述亚磷酸酯和酚类抗氧化剂以及光稳定剂如苯并三唑类。优选的具体抗氧化剂包括3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(IRGANOX1076)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](IRGANOX1010)、异氰脲酸三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯(IRGANOX3114)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(IRGANOX1330)、三甘醇二[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](IRGANOX245)和N,N'-己烷-1,6-二基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺](IRGANOX1098)。具体的加工稳定剂包括三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(IRGAFOS168)、3,9-二(2,4-二叔丁基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷(IRGAFOS126)、2,2',2''-次氨基[三乙基-三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)]亚磷酸酯(IRGAFOS12)和四(2,4-二叔丁基苯基)-[1,1-二苯基]-4,4'-二基二亚磷酸酯(IRGAFOS P-EPQ)。具体的光稳定剂包括2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(TINUVIN234)、2-(5-氯(2H)-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-叔丁基苯酚(TINUVIN326)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔丁基-6-仲丁基苯酚(TINUVIN350)、2,2'-亚甲基二(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚)(TINUVIN360)和2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚(TINUVIN1577)、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑(TINUVIN P)、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮(CHIMASSORB81)、1,3-二[(2'-氰基-3',3'-二苯基丙烯酰基)氧基]-2,2-二{[(2'-氰基-3',3'-二苯基丙烯酰基)氧基]甲基}-丙烷((UVINUL3030, BASF)、乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(UVINUL3035, BASF)和(2-乙基己基)-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(UVINUL3039, BASF)。

[0173] 相对于聚合物基材b)的重量优选以0.01-10.0%,尤其是0.05-5.0%的量包含上述添加剂。

[0174] 根据优选的实施方案,所述组合物额外包含至少一种四烷基哌啶或四烷基哌嗪衍生物,其选自2,2,6,6-四烷基哌啶-1-氧化物、1-羟基-2,2,6,6-四烷基哌啶、1-烷氧基-2,2,6,6-四烷基哌啶、1-酰氧基-2,2,6,6-哌啶、1-羟基-2,2,6,6-四烷基哌嗪、1-烷氧基-2,2,6,6-四烷基哌嗪和1-酰氧基-2,2,6,6-哌嗪。

[0175] 这类化合物可由下述部分结构式表示:

[0176]



[0177] 其中

[0178] R_1 - R_4 表示 C_1 - C_4 烷基,优选甲基或乙基。根据优选实施方案, R_1 和 R_2 之一

[0179] 以及 R_3 和 R_4 之一表示乙基且另一个表示甲基或全部 R_1 - R_4 均表示甲基 ; 且 E 表示氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基 ; 或者具有额外取代基的 C_2 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或 C_2 - C_{20} 链烯基 ; 或者表示 C_1 - C_{20} 单羧酸或 C_2 - C_{20} 二羧酸的酰基。

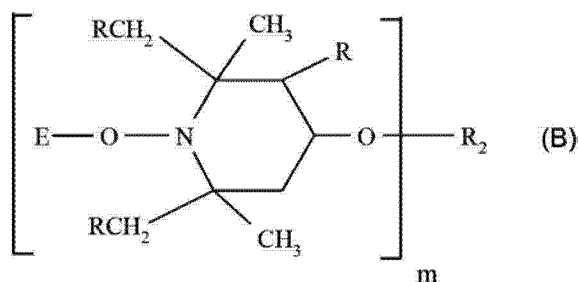
[0180] 在对应于部分结构式 a 的化合物中, 哌啶 4 位上的一条虚线表示与氢或 N- 取代基的键且另一条表示与 O- 取代基或 C- 取代基的键。

[0181] 在可选方案中, 哌啶 4 位上的两条虚线均表示与氢、O- 取代基或 C- 取代基的键或表示与 O 的双键。

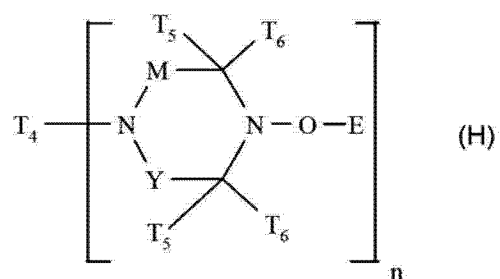
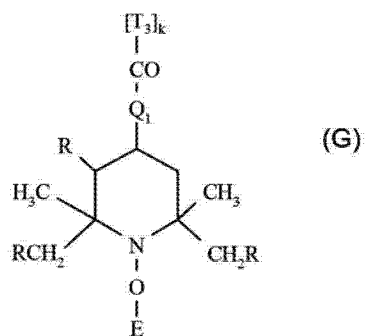
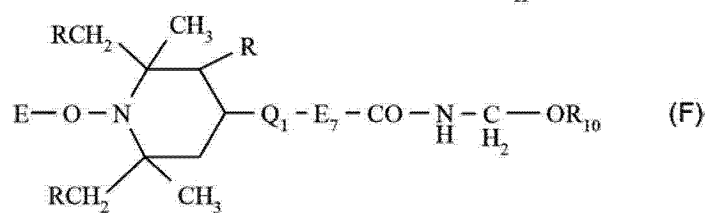
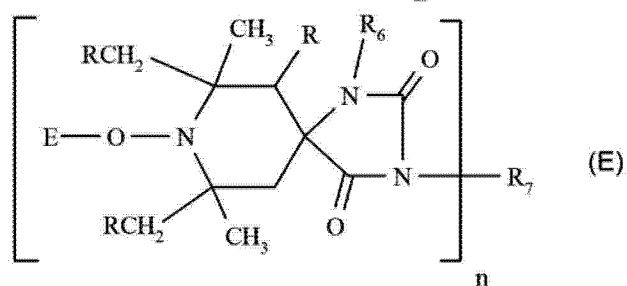
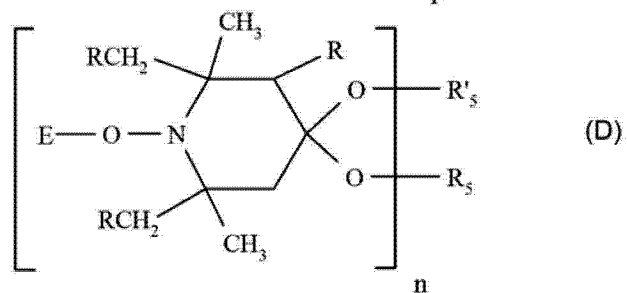
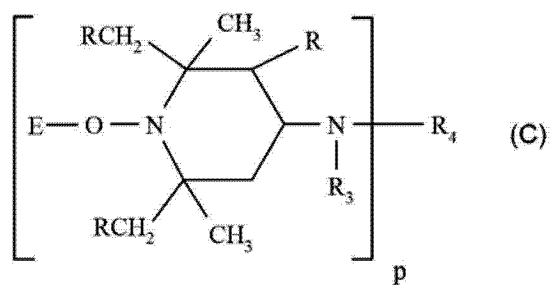
[0182] 在对应于部分结构式 b 的化合物中, 哌嗪 4 位上的氮键合至氢或 C- 取代基。

[0183] 典型结构式如下所示 :

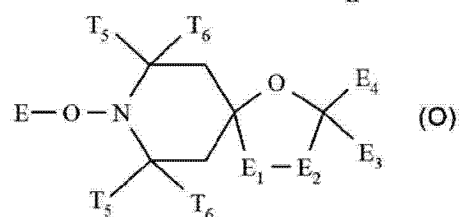
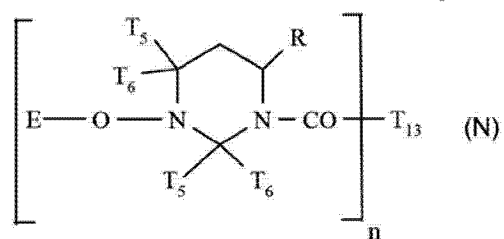
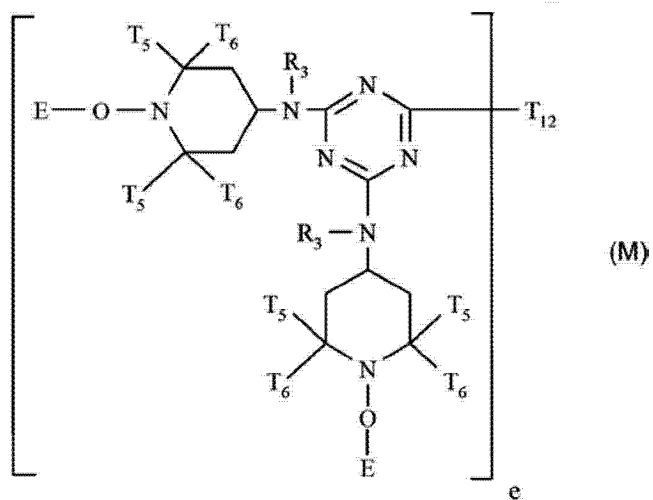
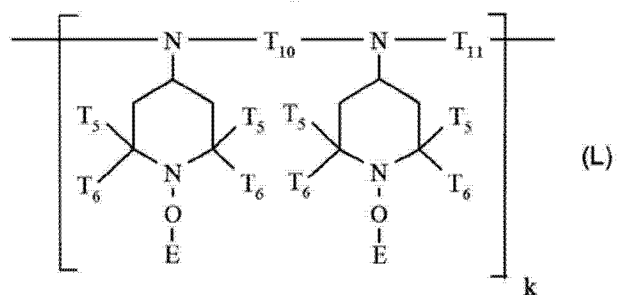
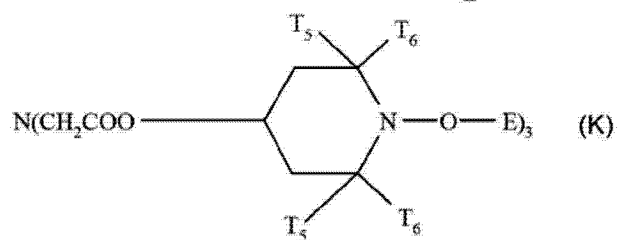
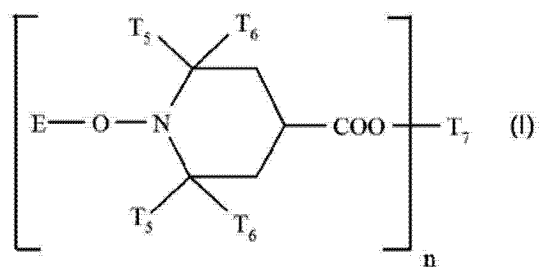
[0184]



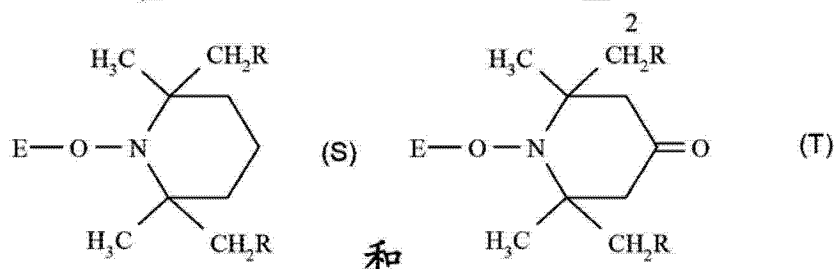
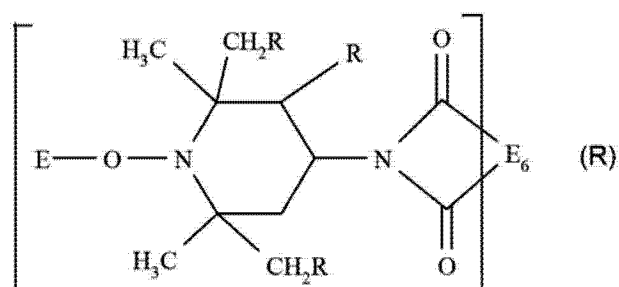
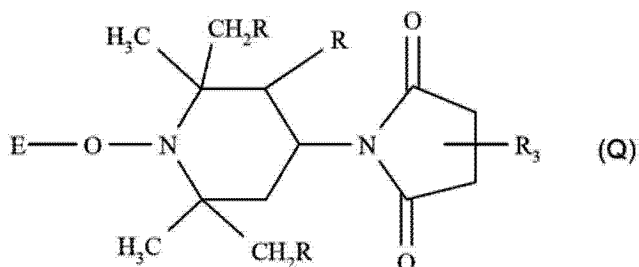
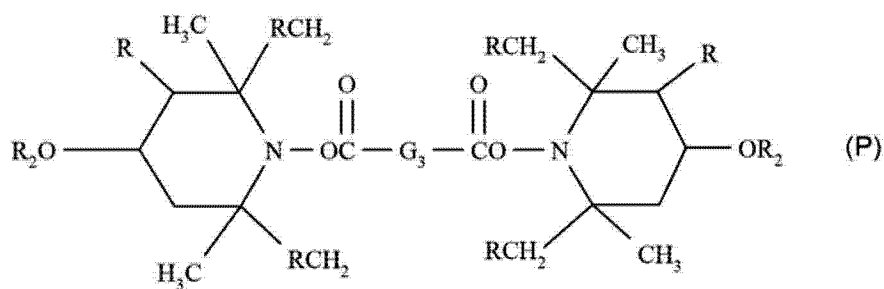
[0185]



[0186]



[0187]



[0188] 在这些化合物中, E 表示氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基;或者具有额外取代基的 C_2 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或 C_2 - C_{20} 链烯基;或者表示 C_1 - C_{20} 单羧酸或 C_2 - C_{20} 二羧酸的酰基;或者在可选方案中,基团 $>N-O-E$ 被基团 $>N-O \cdot$ 代替。

[0189] 烷基为直链或支化的且例如为甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。

[0190] 环烷基包括环戊基和环己基;典型的环烯基包括环己烯基;而典型的芳烷基包括苄基、 α -甲基苄基、 α , α -二甲基苄基或苯基乙基。

[0191] 定义为 C_1 - C_{20} 单羧酸的酰基的 E 优选为选自如下组的酰基: $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 烷基、 $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 链烯基、 $-C(=O)-C_2-C_4$ 链烯基 $-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 芳基和 $-C(=O)-N(C_1-C_6 \text{ 烷基})_2$ 。

[0192] 定义为 C_2 - C_{20} 二羧酸的酰基的 E 例如为衍生自具有 C 基团和两个酸官能团的一元有机酸的二酰基,例如衍生自脂族、芳族或脂环族二羧酸的二酰基。

[0193] 合适的脂族二羧酸具有 2-40 个 C 原子,例如草酸、丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、

庚二酸、己二酸、三甲基己二酸、癸二酸、壬二酸和二聚酸（不饱和脂族羧酸如油酸的二聚产物）、烷基化的丙二酸和琥珀酸如十八烷基琥珀酸。

[0194] 合适的脂环族二羧酸例如为 1,3-环丁烷二甲酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,3-和 1,4-环己烷二甲酸、1,3-和 1,4-二羧甲基环己烷或 4,4'-二环己基二羧酸。

[0195] 该组的优选成员包括草酸、己二酸、琥珀酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、二丁基丙二酸、二苄基丙二酸或丁基-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸或双环庚烯二甲酸的酰基,其中具体实例为琥珀酸化物、癸二酸化物、邻苯二甲酸化物和间苯二甲酸化物。

[0196] 如果 E 为二氨基甲酸的二价酰基,则其例如为六亚甲基二氨基甲酸或 2,4-甲苯二氨基甲酸的酰基;

[0197] T 为 1-18 个 C 原子的直链或支链亚烷基、5-18 个 C 原子的亚环烷基、5-18 个 C 原子的亚环烯基、被苯基或被 1-2 个 1-4 个 C 原子的烷基取代的苯基所取代的 1-4 个 C 原子的直链或支链亚烷基;

[0198] b 为 1,2 或 3,条件是 b 不超过 T 中的 C 原子数,且当 b 为 2 或 3 时,各羟基连接至 T 的不同 C 原子上;

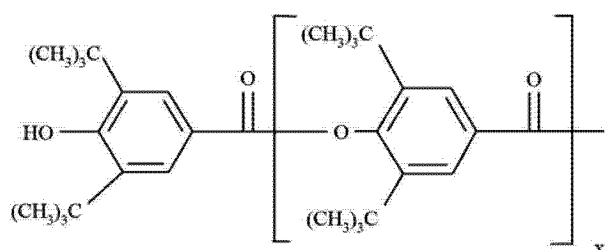
[0199] R 为氢或甲基;且

[0200] m 为 1-4。

[0201] 在其中变量 m 为 1 的上述化合物中,

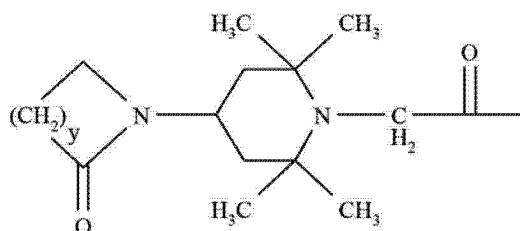
[0202] R_2 为氢, C_1 - C_{18} 烷基或者任选间隔有一个或多个氧原子的所述烷基, C_2 - C_{12} 链烯基, C_6 - C_{10} 芳基, C_7 - C_{18} 芳烷基,缩水甘油基,脂族、脂环族或芳族羧酸或氨基甲酸的单价酰基,例如具有 2-18 个 C 原子的脂族羧酸的酰基、具有 5-12 个 C 原子的脂环族羧酸的酰基或者具有 7-15 个 C 原子的芳族羧酸的酰基或表示如下部分结构式的基团:

[0203]



[0204] 其中 x 为 0 或 1,

[0205]



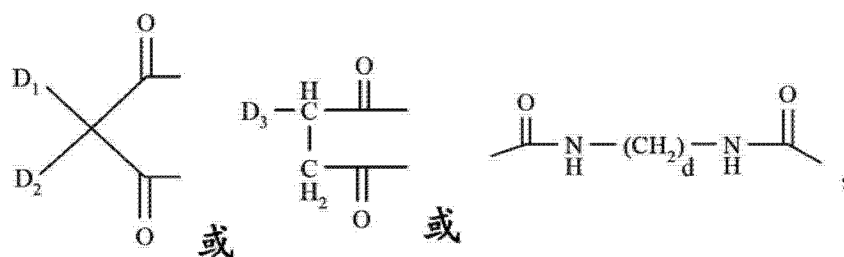
[0206] 其中 y 为 2-4;

[0207] 当 m 为 2 时,

[0208] R_2 为 C_1 - C_{12} 亚烷基, C_4 - C_{12} 亚链烯基,亚二甲苯基,脂族、脂环族、芳脂族或芳族二羧酸的二价酰基或二氨基甲酸的二价酰基,例如具有 2-18 个 C 原子的脂族二羧酸的酰基、具有 8-14 个碳原子的脂环族或芳族二羧酸的酰基或者具有 8-14 个 C 原子的脂族、脂环族或

芳族二氨基甲酸的酰基 ;或者表示如下部分结构式的基团 :

[0209]



[0210] 其中

[0211] D_1 和 D_2 独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基、芳基或芳烷基,包括 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基 ;

[0212] D_3 为氢、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{20} 链烯基 ;且

[0213] d 为 0-20 ;

[0214] 当 m 为 3 时,

[0215] R_2 为脂族、不饱和脂族、脂环族或芳族三羧酸的三价酰基 ;

[0216] 当 m 为 4 时,

[0217] R_2 为饱和或不饱和脂族或芳族四羧酸的四价酰基,所述四羧酸包括 1,2,3,4-丁烷四甲酸、1,2,3,4-丁-2-烯四甲酸以及 1,2,3,5-和 1,2,4,5-戊烷四甲酸 ;

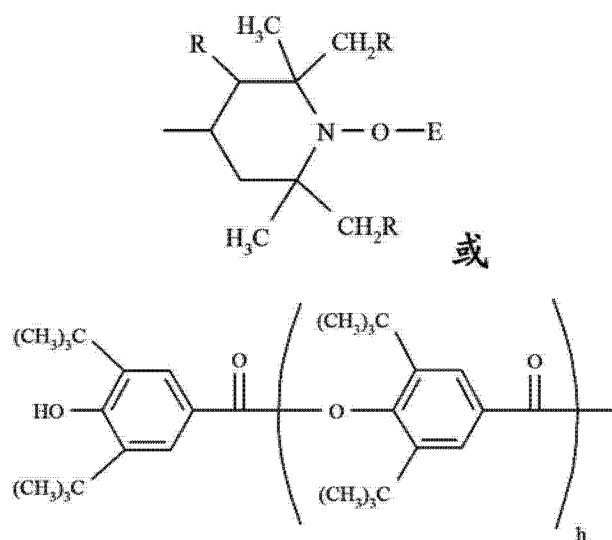
[0218] 在当变量 p 为 1、2 或 3 时的上述化合物中,

[0219] R_3 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_9 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 链烯酰基或苯甲酰基 ;

[0220] 当 p 为 1 时,

[0221] R_4 为氢 ;未被取代或被氰基、羰基或氨基甲酰胺基取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_2 - C_8 链烯基 ;或为芳基、芳烷基或缩水甘油基、部分结构式 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 的基团或部分结构式 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团,其中 Z 为氢、甲基或苯基 ;或表示如下部分结构式的基团 :

[0222]



[0223] 其中 h 为 0 或 1 ;

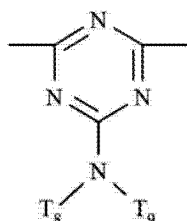
[0224] 当 p 为 1 时, R_3 和 R_4 一起表示 4-6 个 C 原子的亚烷基或 2-氧代聚亚烷基或脂族

或芳族 1, 2- 或 1, 3- 二羧酸的环状酰基 ;

[0225] 当 p 为 2 时,

[0226] R_4 为直接键或为 C_1-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、亚二甲苯基、 $-CH_2CH(OH)-CH_2-$ 基团或部分结构式 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 的基团, 其中 X 为 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{15} 亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基 ; 或者只要 R_3 不为烷酰基、链烯酰基或苯甲酰基, 则 R_4 额外表示脂族、脂环族或芳族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基, 或者表示基团 $-CO-$; 或者 R_4 表示如下部分结构式的基团 :

[0227]



[0228] 其中 T_8 和 T_9 独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基或 T_8 和 T_9 一起表示 C_4-C_8 亚烷基或 3- 氧杂五亚甲基, 例如 T_8 和 T_9 一起为 3- 氧杂五亚甲基 ;

[0229] 当 p 为 3 时,

[0230] R_4 为 2, 4, 6- 三嗪基 ;

[0231] n 为 1 或 2 ;

[0232] 当 n 为 1 时,

[0233] R_5 和 R'_5 独立地为 C_1-C_{12} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_7-C_{12} 芳烷基或 R_5 额外表示氢, 或 R_5 与 R'_5 一起为 C_2-C_8 亚烷基或羟基亚烷基或 C_4-C_{24} 酰氧基亚烷基 ;

[0234] 当 n 为 2 时,

[0235] R_5 和 R'_5 一起为部分结构式 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ 的基团 ;

[0236] R_6 为氢、 C_1-C_{12} 烷基、烯丙基、苄基、缩水甘油基或 C_2-C_6 烷氧基烷基 ; 或

[0237] 当 n 为 1 时,

[0238] R_7 为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_5 链烯基、 C_7-C_9 芳烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_2-C_4 羟基烷基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_6-C_{10} 芳基、缩水甘油基、部分结构式 $-(CH_2)_t-COO-Q$ 的基团或部分结构式 $-(CH_2)_t-O-CO-Q$ 的基团, 其中 t 为 1 或 2, 且 Q 为 C_1-C_4 烷基或苯基 ; 或者

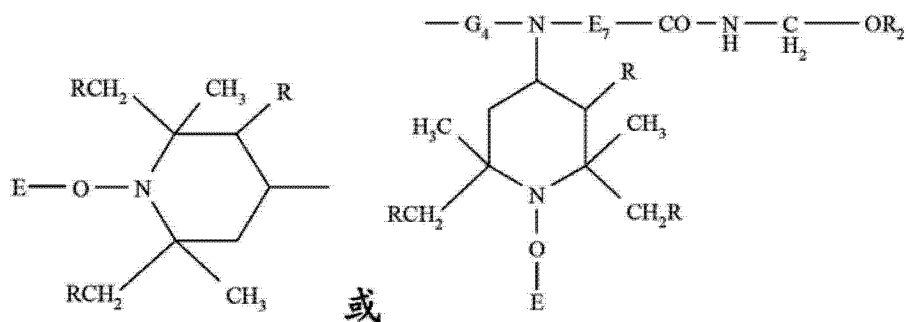
[0239] 当 n 为 2 时,

[0240] R_7 为 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、部分结构式 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 的基团, 其中 X 为 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{15} 亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基, 或者部分结构式 $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$ 的基团, 其中 Z' 为氢、 C_1-C_{18} 烷基、烯丙基、苄基、 C_2-C_{12} 烷酰基或苯甲酰基 ;

[0241] Q_1 为 $-N(R_8)-$ 或 $-O-$; E_7 为 C_1-C_3 亚烷基、基团 $-CH_2-CH(R_9)-O-$, 其中 R_9 为氢、甲基或苯基、基团 $-(CH_2)_3-NH-$ 或直接键 ;

[0242] R_{10} 为氢或 C_1-C_{18} 烷基 ; R_8 为氢、 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_7-C_{12} 芳烷基、氰基乙基、 C_6-C_{10} 芳基、基团 $-CH_2-CH(R_9)-OH$, 其中 R_9 具有上文所定义的含义 ; 或者表示如下部分结构式的基团 :

[0243]



[0244] 其中 G_4 为 C_2-C_6 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基 ;或者 R_8 为部分结构式 $-E_7-CO-NH-CH_2-OR_{10}$ 的基团 ;

[0245] 式 F 表示其中 T_3 为亚乙基或 1,2-亚丙基的聚合物的重复结构单元,其为衍生自 α -烯烃与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚物的重复结构单元 ;例如乙烯与丙烯酸乙酯的共聚物,且其中 k 为 2-100 ;

[0246] 当 p 为 1 或 2 时, T_4 具有与 R_4 相同的含义 ;

[0247] T_5 为甲基 ;

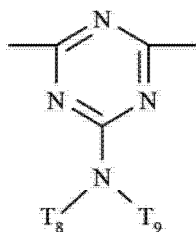
[0248] T_6 为甲基或乙基,或者 T_5 与 T_6 一起为四亚甲基或五亚甲基,例如 T_5 和 T_6 各为甲基 ;

[0249] M 和 Y 独立地为亚甲基或羰基 ;且当 n 为 2 时, T_4 为亚乙基 ;

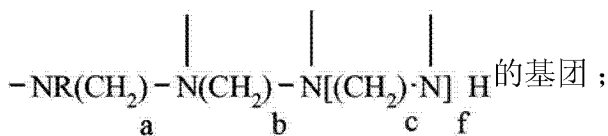
[0250] T_7 如 R_7 所定义,且当 n 为 2 时, T_7 例如为八亚甲基 ;

[0251] T_{10} 和 T_{11} 独立地为 2-12 个 C 原子的亚烷基 ;或者 T_{11} 表示如下部分结构式的基团 :

[0252]

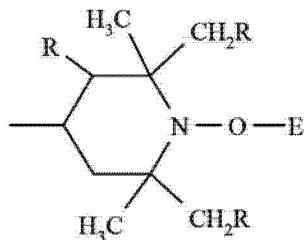


[0253] T_{12} 为 哌 嗪 基 或 者 表 示 部 分 结 构 式 $-NR_{11}-(CH_2)_d-NR_{11}-$ 或



[0254] 其中 R_{11} 如 R_3 所定义或额外表示如下部分结构式的基团 :

[0255]



[0256] a 、 b 和 c 独立地为 2 或 3,且 f 为 0 或 1,例如 a 和 c 各自为 3, b 为 2 且 f 为 1 ;且 e 为 2、3 或 4,例如 4 ;

[0257] T_{13} 与 R_2 相同,条件是当 n 为 1 时, T_{13} 不为氢 ;

[0258] E_1 和 E_2 不同且各自为 $-CO-$ 或 $-N(E_5)-$, 其中 E_5 为氢、 C_1-C_{12} 烷基或 C_4-C_{24} 烷氧基羰基烷基, 例如 E_1 为 $-CO-$ 且 E_2 为 $-N(E_5)-$;

[0259] E_3 为氢, C_1-C_{30} 烷基, 苯基, 萘基, 被氯取代或被 C_1-C_4 烷基取代的所述苯基或所述萘基, 或 C_7-C_{12} 苯基烷基或被 1-4 个 C 原子的 C_1-C_4 烷基取代的所述苯基烷基;

[0260] E_4 为氢, 1-30 个 C 原子的烷基, 苯基, 萘基或 7-12 个 C 原子的苯基烷基, 或

[0261] E_3 与 E_4 一起为 4-17 个 C 原子的多亚甲基, 或者被至多 4 个 C_1-C_4 烷基如甲基取代的所述多亚甲基;

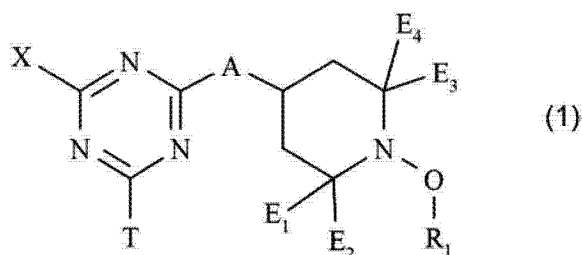
[0262] E_6 为脂族或芳族四价基团;

[0263] 当 m 为 1 时, 式 (N) 的 R_2 如先前所定义;

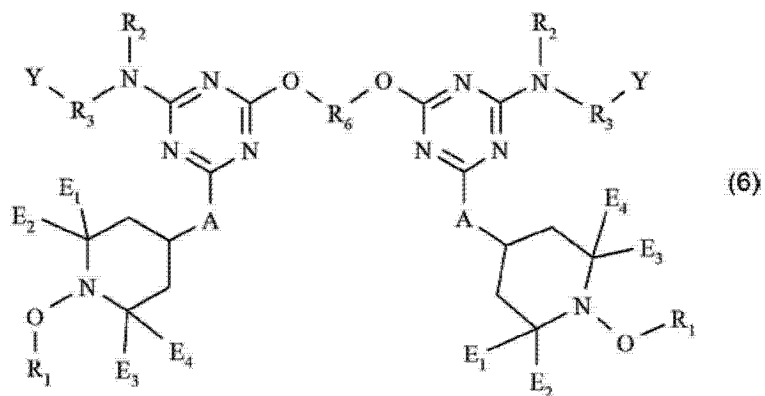
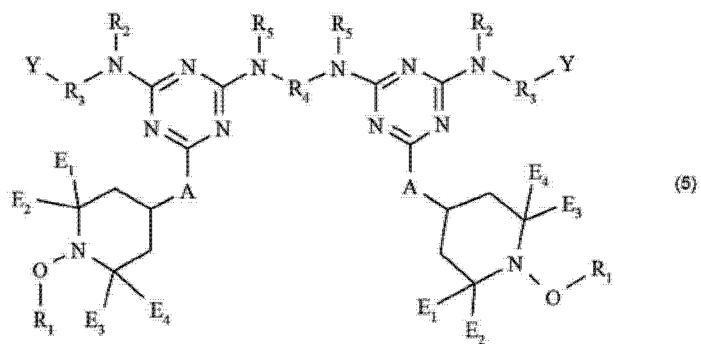
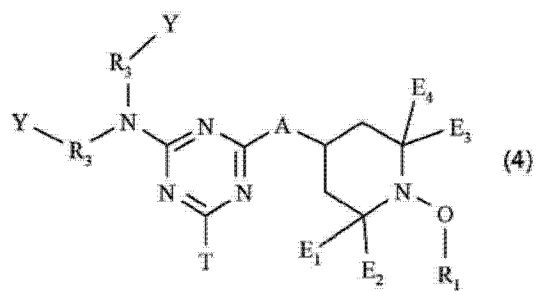
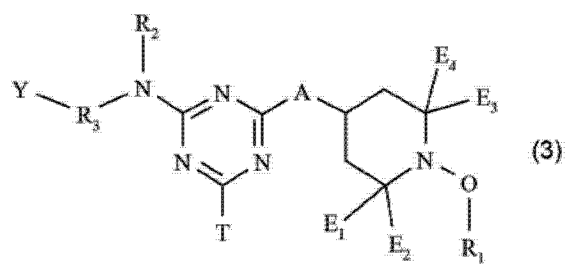
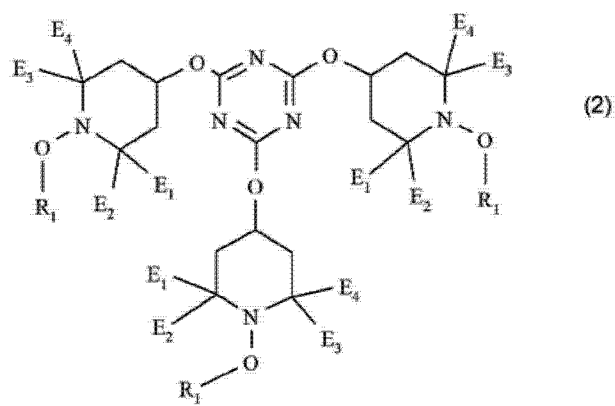
[0264] G_1 为直接键、 C_1-C_{12} 亚烷基、亚苯基或 $-NH-G'-NH$, 其中 G' 为 C_1-C_{12} 亚烷基。

[0265] 合适的四烷基哌啶或四烷基哌嗪衍生物例如为式 1-12 的化合物:

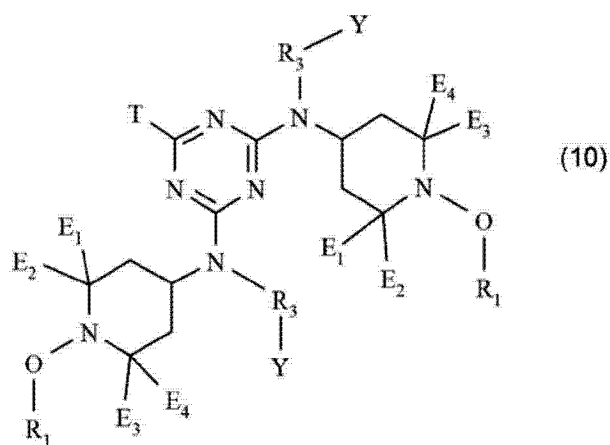
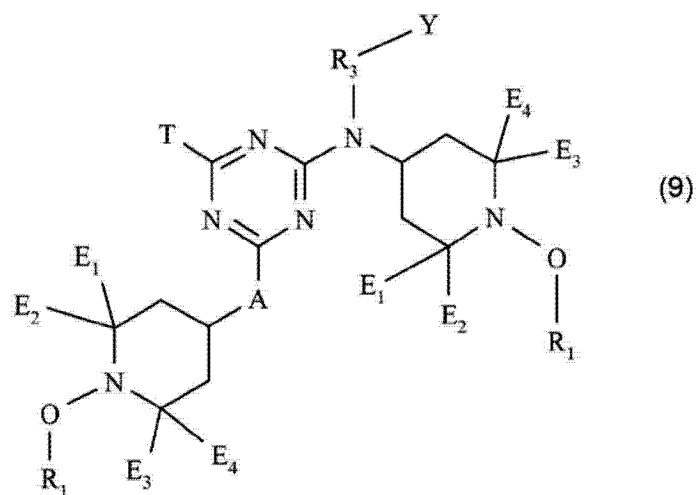
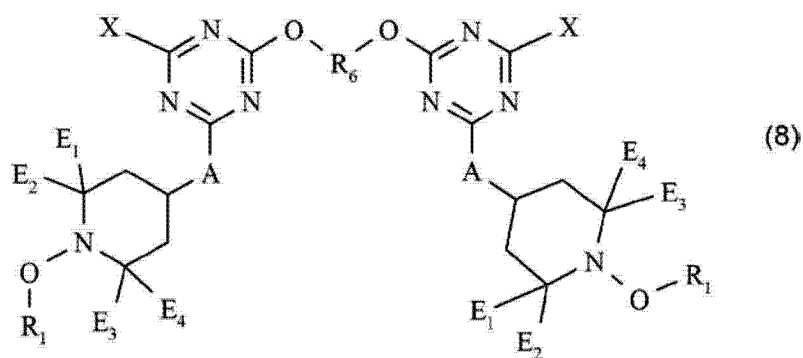
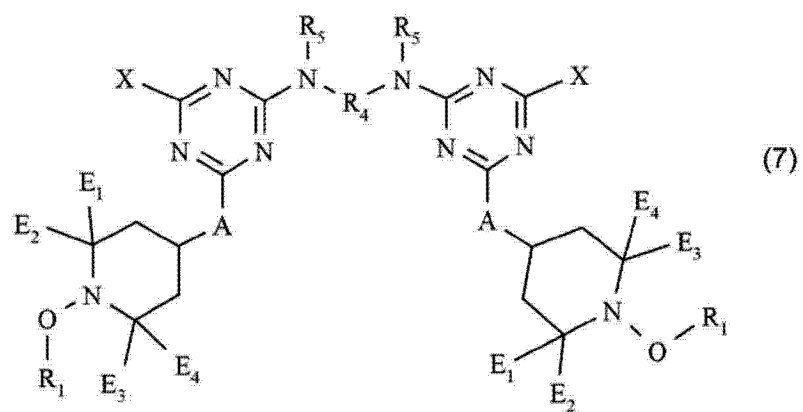
[0266]



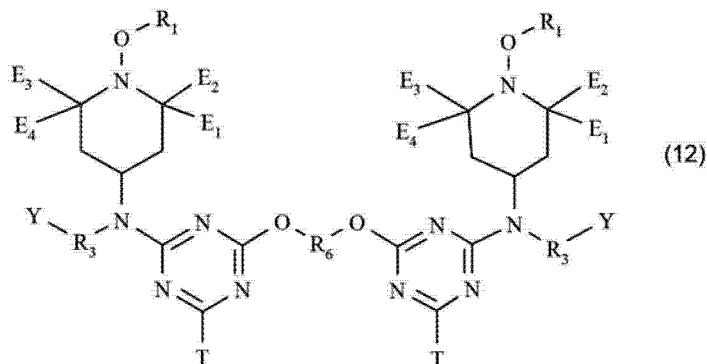
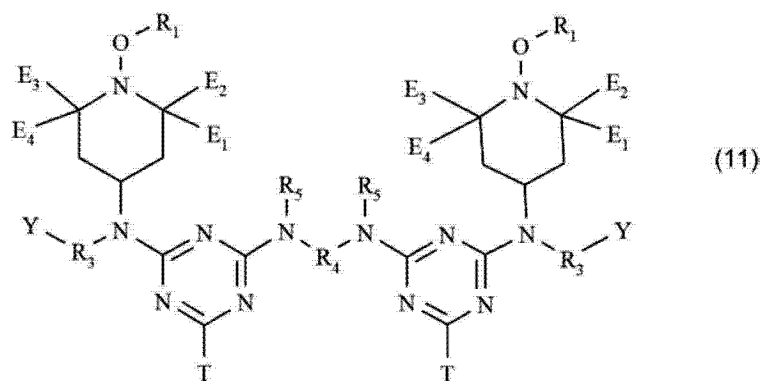
[0267]



[0268]



[0269]



[0270] 其中

[0271] E_1 、 E_2 、 E_3 和 E_4 独立地为 C_1 - C_4 烷基,或者 E_1 和 E_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基且 E_3 与 E_4 一起为五亚甲基,或者 E_1 与 E_2 以及 E_3 与 E_4 各自一起为五亚甲基;

[0272] R_1 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、7-12 个碳原子的双环或三环烷基、 C_7 - C_{15} 苯基烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或者被 1-3 个 C_1 - C_8 烷基取代的所述芳基;

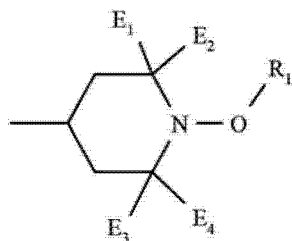
[0273] R_2 为氢或者直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基;

[0274] R_3 为 1-8 个碳原子的亚烷基,或者 R_3 为 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-R_4-$ 、 $-\text{CONR}_2-$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}_2-R_4-$;

[0275] R_4 为 C_1 - C_8 亚烷基;

[0276] R_5 为氢、直链或支链 C_1 - C_{12} 烷基或表示如下部分结构式的基团:

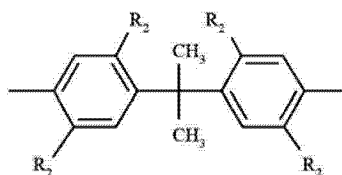
[0277]



[0278] 或者当 R_4 为亚乙基时,两个 R_5 甲基取代基可通过直接键与三嗪桥接基团 $-\text{N}(\text{R}_5)-\text{R}_4-\text{N}(\text{R}_5)-$ 链接,从而形成哌嗪-1,4-二基;

[0279] R_6 为 C_2 - C_8 亚烷基或者表示如下部分结构式的基团:

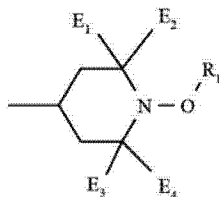
[0280]



[0281] 条件是当 R_6 为上述结构时, Y 不为 $-OH$;

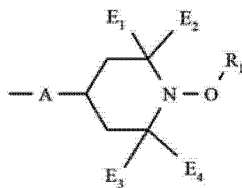
[0282] A 为 $-O-$ 或 $-NR_7-$, 其中 R_7 为氢、直链或支链 C_1-C_{12} 烷基;或者 R_7 为如下部分结构式的基团:

[0283]



[0284] T 为苯氧基、被 1 或 2 个 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基或 $-N(R_2)_2$ 取代的苯氧基, 条件是 R_2 不为氢;或者 T 为如下部分结构式的基团:

[0285]



[0286] X 为 $-NH_2$ 、 $-NCO$ 、 $-OH$ 、 $-O-$ 缩水甘油基或 $-NHNH_2$, 且

[0287] Y 为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_2$, 其中 R_2 不为氢;或者 Y 为 $-NCO$ 、 $-COOH$ 、环氧乙烷基、 $-O-$ 缩水甘油基或 $-Si(OR_2)_3$;或者

[0288] 组合 R_3-Y- 为 $-CH_2CH(OH)R_2$, 其中 R_2 为烷基或者间隔有 1-4 个氧原子的所述烷基, 或者 R_3-Y- 为 $-CH_2OR_2$;或者

[0289] 其中受阻胺化合物为如下化合物的混合物: N, N', N'' - 三 {2, 4-双[(1-炔氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)烷基氨基]-s-三嗪-6-基}-3, 3'-亚乙基二亚氨基二丙胺、 N, N', N'' - 三 {2, 4-双[(1-炔氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)烷基氨基]-s-三嗪-6-基}-3, 3'-亚乙基二亚氨基二丙胺和下式所示的桥接衍生物:

[0290] $R_1NH-CH_2CH_2CH_2NR_2CH_2CH_2NR_3CH_2CH_2CH_2NHR_4$ (13)

[0291] $T-E_1-T_1$ (14)

[0292] $T-E_1$ (15)

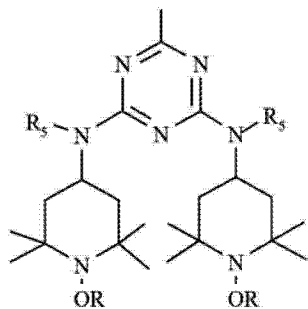
[0293] $G-E_1-G_1-E_1-G_2$ (16)

[0294] 其中在四胺 (13) 中,

[0295] R_1 和 R_2 为 s-三嗪结构部分 E;且 R_3 和 R_4 之一为 s-三嗪结构部分 E, 其中 R_3 或 R_4 中另一个为氢;

[0296] E 为:

[0297]



[0298] R 为甲基、丙基、环己基或辛基,例如环己基;

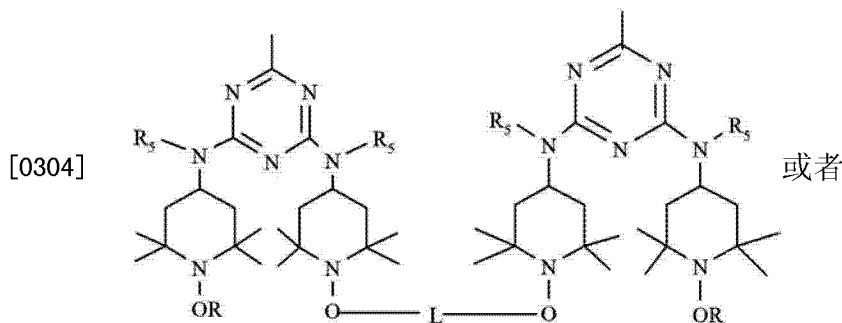
[0299] R_5 为 C_1 - C_{12} 烷基,例如正丁基;

[0300] 其中在式 (14) 和 (15) 化合物中,当 R 为丙基、环己基或辛基时,

[0301] T 和 T_1 各自为被如对式 13 所定义的 R_1 - R_4 取代的四胺,其中:

[0302] (1) 在各四胺中,一个 s-三嗪结构部分 E 被在两个四胺 T 和 T_1 之间形成桥的基团 E_1 所代替;

[0303] E_1 为如下部分结构式的基团:



[0305] (2) 基团 E_1 可与式 15 相同在四胺 T 中具有两个端基,其中所述四胺的 E 结构部分中的两个被一个 E_1 基团代替;或者

[0306] (3) 四胺 T 的所有三个 s-三嗪取代基可为 E_1 ,使得 1 个 E_1 将 T 与 T_1 连接且第二个 E_1 在四胺 T 中具有两个端基;

[0307] L 为丙烷二基、环己烷二基或辛烷二者;

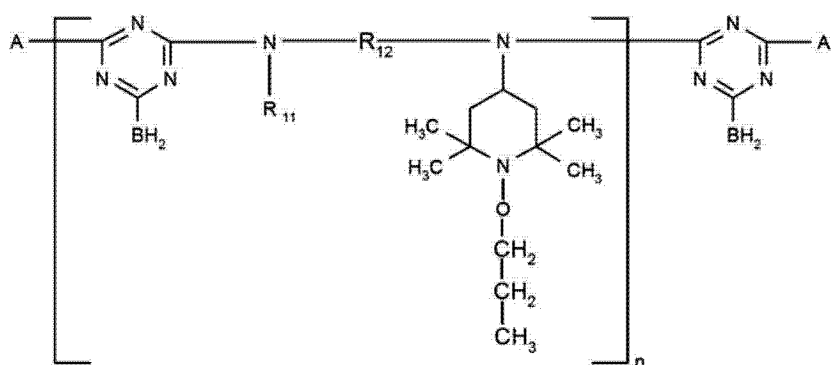
[0308] 其中在式 (16) 化合物中:

[0309] G 、 G_1 和 G_2 各自为被如对式 I 所定义的 R_1 - R_4 取代的四胺,不同之处在于 G 和 G_2 各自具有 1 个被 E_1 代替的 s-三嗪结构部分 E 且 G_1 具有 2 个被 E_1 代替的三嗪结构部分 E,从而使得 G 和 G_1 之间存在桥且 G_1 和 G_2 之间存在第二个桥;

[0310] 所述混合物通过使 2-4 当量的 2,4-双[(1-炔氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与 1 当量的 N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺反应而制备;

[0311] 或者受阻胺为下式化合物:

[0312]

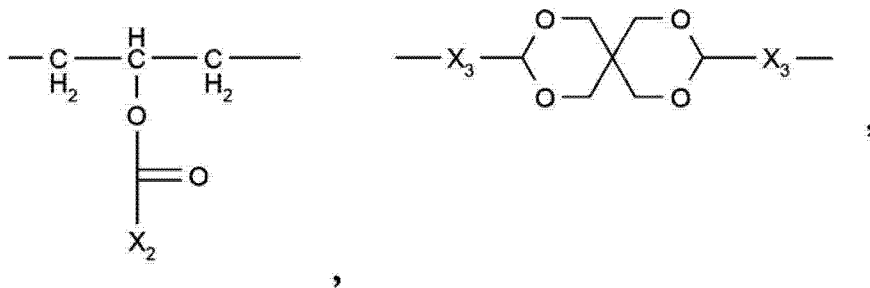


(17),

[0313] 其中指数 n 为 1-15 ;

[0314] R_{12} 为 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_4 - C_{12} 亚链烯基、 C_5 - C_7 亚环烷基、 C_5 - C_7 亚环烷基二 (C_1 - C_4 亚烷基)、 C_1 - C_4 亚烷基二 (C_5 - C_7 亚环烷基)、亚苯基二 (C_1 - C_4 亚烷基)、或者间隔有 1,4- 呋喃二基、-O- 或 $>N-X_1$ 的 C_4 - C_{12} 亚烷基, 其中 X_1 为 C_1 - C_{12} 酰基或 (C_1 - C_{12} 烷氧基) 羰基或具有下文给出的除氢之外的 R_{14} 定义之一; 或者 R_{12} 为如下部分结构式的基团:

[0315]



[0316] 其中 X_2 为 C_1 - C_{18} 烷基, 未被取代或被 1,2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基; 未被取代或被 1,2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的苯基; 未被取代或在苯基上被 1,2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基; 且基团 X_3 彼此独立地为 C_2 - C_{12} 亚烷基;

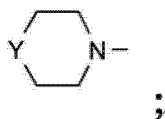
[0317] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 相同或不同且为氢, C_1 - C_{18} 烷基, 未被取代或被 1,2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基; C_3 - C_{18} 链烯基、未被取代或被 1,2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的苯基; 未被取代或在苯基上被 1,2 或 3 个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 苯基; 四氢呋喃基或在 2,3 或 4 位被 -OH、 C_1 - C_8 烷氧基、二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基或如下部分结构式的基团取代的 C_2 - C_4 烷基:

[0318]



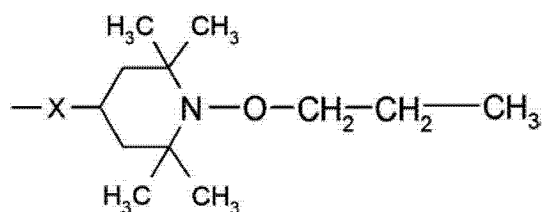
[0319] 其中 Y 为 -O-、-CH₂-、-CH₂CH₂- 或 $>N-CH_3$, 或者 -N(R_{14}) (R_{15}) 额外为基团

[0320]



[0321] 基团 A 彼此独立地为 -OR₁₃、-N(R_{14}) (R_{15}) 或如下部分结构式的基团:

[0322]

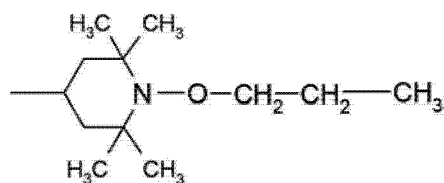


[0323] 其中

[0324] X 为 -O- 或 >N-R₁₆ ;

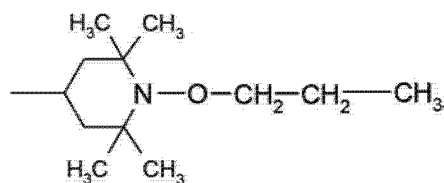
[0325] R₁₆ 为氢、C₁-C₁₈ 烷基、C₃-C₁₈ 链烯基、未被取代或被 1,2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基;未被取代或在苯基上被 1,2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基;四氢呋喃基、如下部分结构式的基团:

[0326]



[0327] 或者在 2,3 或 4 位被 -OH、C₁-C₈ 烷氧基、二 (C₁-C₄ 烷基) 氨基或如下部分结构式的基团取代的 C₂-C₄ 烷基:

[0328]



[0329] R₁₁ 具有对 R₁₆ 所给定义之一;且

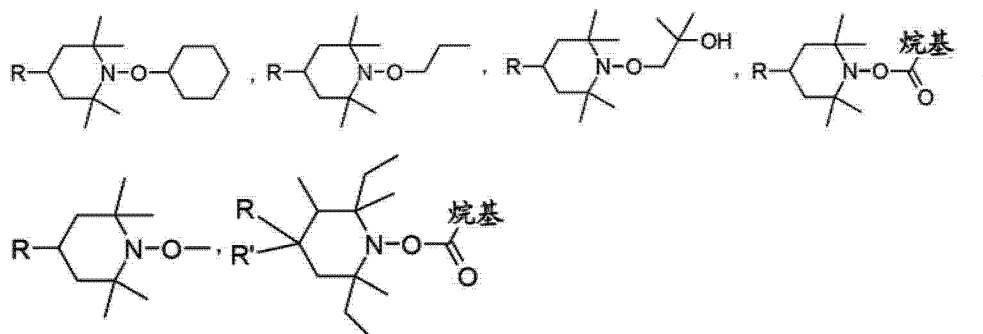
[0330] 基团 B 彼此独立地具有对 A 所给定义之一。

[0331] 四烷基哌啶和四烷基哌嗪化合物是本领域所已知的,也称为 N- 烷氧基受阻胺和 NOR- 受阻胺或者 NOR- 受阻胺光稳定剂或 NOR-HALS,如美国专利说明书 No. 5, 004, 770、5, 204, 473、5, 096, 950、5, 300, 544、5, 112, 890、5, 124, 378、5, 145, 893、5, 216, 156、5, 844, 026、6, 117, 995 或 6, 271, 377 所公开的那些。

[0332] 美国专利说明书 No. 6, 271, 377 和公开的美国申请 No. 09/505, 529 (2000 年 2 月 17 日提交) 和 09/794, 710 (2001 年 2 月 27 日提交) 公开了受阻羟基烷氧基胺稳定剂。受阻羟基烷氧基胺稳定剂也称为 N- 羟基烷氧基受阻胺或者 NOR-ol-HALS。

[0333] 代表性结构如下:

[0334]



[0335] 其中 R 和 R' 的定义包括 N-、O- 或 C- 取代基。

[0336] 当基团 E 为 $-O-C(O)-C_1-C_{18}$ 烷基时, 所述化合物为羟胺酯。

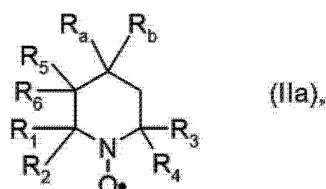
[0337] 使羟胺与酸衍生物反应以形成最终羟胺酯。这类酯化方法是已知的且描述于文献中。

[0338] 特别合适的化合物的制备描述于国际专利申请 W001/90113 中。

[0339] 根据优选实施方案, 所述四烷基哌啶衍生物选自如下组:

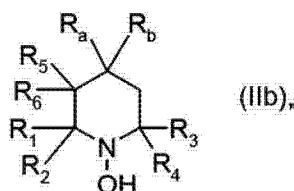
[0340] 下式的 2, 2, 6, 6- 四烷基哌啶 -1- 氧化物:

[0341]



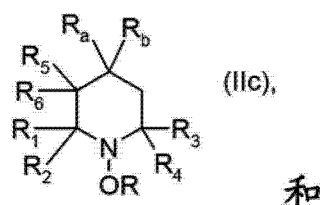
[0342] 下式的 1- 羟基 -2, 2, 6, 6- 四烷基哌啶:

[0343]



[0344] 下式的 1- 烷氧基 -2, 2, 6, 6- 四烷基哌啶:

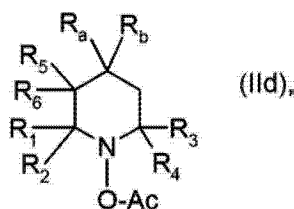
[0345]



和

[0346] 下式的 1- 酰氧基 -2, 2, 6, 6- 哌啶:

[0347]



[0348] 其中

[0349] R_a 和 R_b 之一表示氢或 N- 取代基且另一个表示 O- 取代基或 C- 取代基; 或者 R_a 和 R_b 二者均表示氢、O- 取代基或 C- 取代基;

[0350] R 表示 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_6 环烷基或具有额外取代基的 C_2-C_{20} 烷基、 C_5-C_6 环烷基或 C_2-C_{20} 链烯基;

[0351] Ac 表示 C_1-C_{20} 单羧酸或 C_2-C_{20} 二羧酸的酰基; 和

[0352] R_1-R_4 各自表示 C_1-C_4 烷基; 和

[0353] R_5 和 R_6 彼此独立地表示氢或选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_3 烷基苯基和苯基的取代基; 和

R₅ 与 R₆ 一起表示氧代。

[0354] 根据优选实施方案,所述组合物包含至少一种四烷基哌啶衍生物 II a、II b、II c 或 II d 作为组分 b),

[0355] 其中

[0356] R_a 和 R_b 之一表示氢或 N- 取代基且另一个表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;或者 R_a 和 R_b 二者均表示氢、O- 取代基或 C- 取代基 ;

[0357] R 表示 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₆ 环烷基或具有额外取代基的 C₂-C₈ 烷基、C₅-C₆ 环烷基或 C₂-C₈ 链烯基 ;

[0358] Ac 表示 C₁-C₈ 羧酸的酰基 ;和

[0359] R₁-R₄ 各自为甲基 ;和

[0360] R₅ 和 R₆ 各自表示氢。

[0361] 根据特别优选的实施方案,所述组合物包含至少一种四烷基哌啶衍生物 II a、II b、II c 或 II d 作为组分 b),

[0362] 其中

[0363] R_a 和 R_b 之一表示氢或 N- 取代基且另一个表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;或者 R_a 和 R_b 二者均表示 O- 取代基或 C- 取代基 ;

[0364] R 表示 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₆ 环烷基或被羟基取代的 C₂-C₈ 烷基、C₅-C₆ 环烷基或 C₂-C₈ 链烯基 ;

[0365] Ac 表示 C₁-C₈ 羧酸的酰基 ;和

[0366] R₁-R₄ 各自为甲基 ;和

[0367] R₅ 和 R₆ 各自表示氢。

[0368] 根据优选实施方案,组分 b) 由至少一种选自如下组的四烷基哌啶衍生物 II c 或 II d 构成 :

[0369] 1- 环己氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -4- 十八烷基氨基哌啶,

[0370] 双 (1- 辛氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 癸二酸酯 (Tinuvin NOR **371**[®]),

[0371] 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- 羟基乙基氨基)-s- 三嗪,

[0372] 双 (1- 环己氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 己二酸酯,

[0373] 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 -s- 三嗪,

[0374] 1- (2- 羟基 -2- 甲基丙氧基)-4- 羟基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶,

[0375] 1- (2- 羟基 -2- 甲基丙氧基)-4- 氧代 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶,

[0376] 1- (2- 羟基 -2- 甲基丙氧基)-4- 十八烷酰氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶,

[0377] 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,

[0378] 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,

[0379] 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- 羟基乙基氨基)-s- 三嗪,

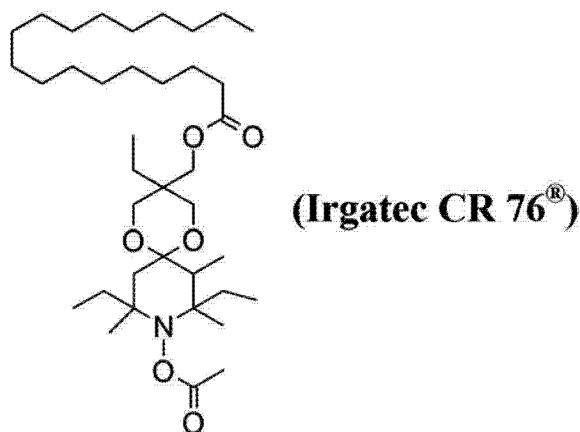
[0380] 2, 4- 双 [(1- 环己氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 丁基氨基]-6- 氯 -s- 三嗪与 N, N'- 双 (3- 氨基丙基) 乙二胺的反应产物,

[0381] 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-羟基乙基氨基)-s-三嗪,

[0382] 用2-氯-4,6-双(二丁基氨基)-s-三嗪封端的作为4,4'-六亚甲基双(氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶)与2,4-二氯-6-[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-s-三嗪的缩合产物的低聚化合物,

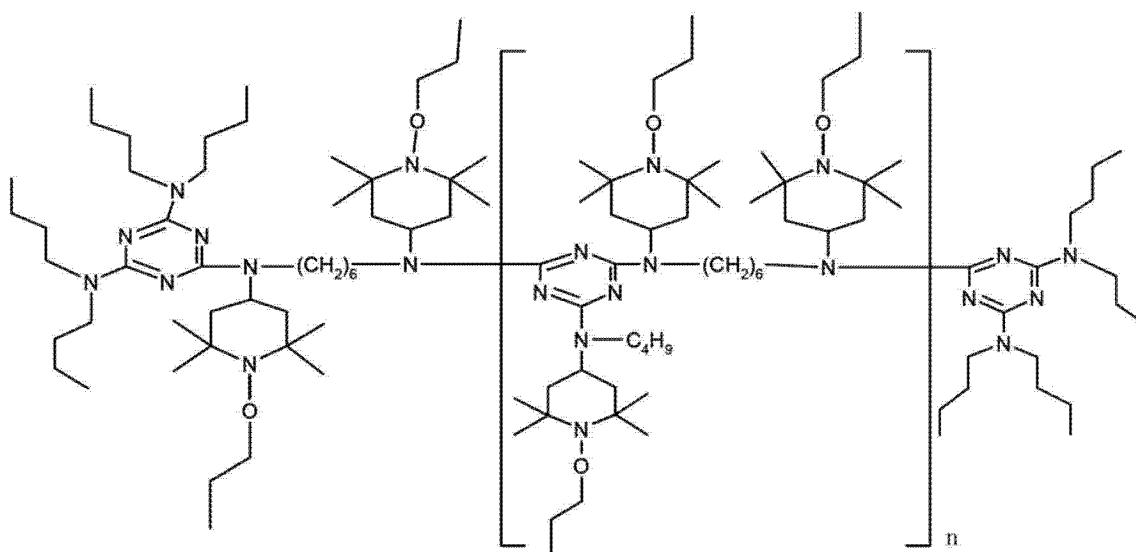
[0383] 下式化合物:

[0384]



[0385] 和下式化合物:

[0386]



[0387] 其中 n 为 1-15 (Flamestab NOR **116**[®])。

[0388] 上述化合物中一部分为商品。代表性化合物由 BASF SE 以如下商品名销售: Flamestab NOR **116**[®]、Tinuvin NOR **371**[®] 或 Irgatec CR **76**[®]。

[0389] 将上文所定义的组分掺入聚合物组分中通过已知方法如以粉末形式干混,或以在例如惰性溶剂、水或油中的溶液、分散体或悬浮液形式湿混而进行。添加剂组分 a) 与 b) 以及任选其他添加剂可例如在模塑之前或之后或者还通过施用溶解或分散的添加剂或添加剂混合物,随后蒸发或不蒸发溶剂或悬浮/分散剂而掺入聚合物材料。可将其例如作为干混合物或粉末,或作为溶液或分散体或悬浮液或熔体直接加入加工设备(例如挤出机、密闭式混合机等)中。

[0390] 将添加剂组分加入聚合物基材可在常规混合机中进行,其中使聚合物熔融并与添加剂混合。合适的机器为本领域技术人员所已知。其主要为混合机、捏合机和挤出机。

[0391] 该方法优选在挤出机中通过在加工过程中引入添加剂而进行。

[0392] 特别优选的加工机器为单螺杆挤出机、异向旋转及同向旋转双螺杆挤出机、行星齿轮挤出机、环挤出机 (ring extruder) 或共捏合机。还可使用装备有至少一个能对其施加真空的除气室的加工机器。

[0393] 合适的挤出机和捏合机已描述在例如 Handbuch der Kunststoffextrusion, 第 1 卷 Grundlagen, 编辑 F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, 第 3-7 页, ISBN:3-446-14339-4 (第 2 卷 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7) 中。

[0394] 例如,螺杆长度为螺杆直径的 1-60 倍,优选为螺杆直径的 35-48 倍。螺杆转速优选为 10-600 转 / 分钟 (rpm), 优选 25-300rpm。

[0395] 最大产量取决于螺杆直径、转速和驱动力。还可通过改变所述参数或使用输送剂量的称重机器,以低于最大产量的水平实施本发明方法。

[0396] 如果添加多种组分,可将这些预混或单独添加。

[0397] 还可将添加剂组分 a) 与任选其他添加剂喷雾至聚合物基材 b) 上。添加剂混合物将其他添加剂 (例如上述常规添加剂) 或它们的熔体稀释以使其可与这些添加剂一起被喷雾至聚合物基材上。在聚合催化剂钝化期间,通过喷雾进行添加是特别有利的;此时产生的蒸气可用于钝化催化剂。在球形聚合的聚烯烃的情况下,例如可有利地通过喷雾任选与其他添加剂一起施用本发明添加剂。

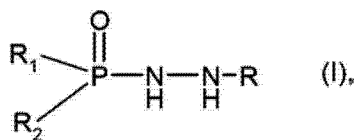
[0398] 还可将添加剂组分 a) 以及任选其他添加剂添加聚合物中从而呈母料 (“浓缩物”) 形式,其含有以例如约 1.0-约 40.0 重量%,优选 2.0-约 20.0 重量%浓度掺入聚合物中的各组分。该聚合物并不一定具有与添加剂最终加入的聚合物相同的结构。在该操作中,可以以粉末、颗粒、溶液及悬浮液或晶格形式使用聚合物。

[0399] 可在成形操作之前或期间掺混。含有本文所述的本发明添加剂的材料优选用于生产模制品,例如旋转模制品、注塑制品、型材等,且尤其为纤维、熔纺无纺布、膜或泡沫。

[0400] 该方法以已知方式通过类似于例如美国专利说明书 No. 5,084,546 所述方法的方法进行。

[0401] 本发明另一实施方案涉及一种混合物,其包含下式化合物以及这些化合物的盐:

[0402]



[0403] 其中

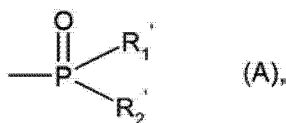
[0404] R_1 和 R_2 之一表示氢或选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基、单环或双环 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基以及单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基;或

[0405] R_1 和 R_2 彼此独立地表示选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基 $\text{-C}_2\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基、单环或双环 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基 $\text{-C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基以及单环或双环 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 环烷基 $\text{-C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基;或

[0406] R_1 和 R_2 一起表示 C_2-C_5 亚烷基 ; 和

[0407] R 表示氢或如下部分结构式的基团 :

[0408]



[0409] 其中 R_1' 和 R_2' 如 R_1 和 R_2 所定义 ;

[0410] 其与额外阻燃剂,尤其是选自如下组的阻燃剂组合:含磷阻燃剂、含氮阻燃剂、卤代阻燃剂和无机阻燃剂。

[0411] 上述混合物以下列浓度混入:对于组分 a) 为 0.05-30.0 重量%,优选 0.1-20.0 重量%;对于组分 c) 为 0.1-60.0 重量%,优选 0.5-40 重量%。

[0412] 组分 a):c) 的优选比例为 40:1-1:10,优选 20:1-1:5。

[0413] 本发明的另一实施方案涉及一种赋予聚合物基材阻燃性的方法,所述方法包括向聚合物基材 b) 添加上文所定义的次膦酰肼 (I)。

[0414] 以下实施例阐述本发明,但不意味着以任何方式限制其范围:

[0415] 材料和方法

[0416] **Moplen**[®] HF500N:市购聚丙烯 (Basell, 德国)。

[0417] **Tinuvin**[®] NOR371:市购产品 (BASF SE, 德国)。

[0418] 二苯基次膦酰肼和双(二苯基氧膦基)酰肼根据 E. Steininger, Monatshefte für Chemie 1996, 97 (2), 383-390 的方法制备。氯化联苯氧化膦作为市购产品获得 (Aldrich 产品编号 230235, Aldrich, 德国)。

[0419] 评价阻燃性的测试方法

[0420] UL94 测试,描述于“装置和器具中零件塑料材料的可燃性 (Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances)”,第 5 版,1996 年 10 月 29 日。根据 UL94-V 测试的等级结果汇总于下表中(时间是针对一个样品的时间):

[0421]

等级	余焰时间	燃烧滴落
V-0	<10 秒	否
V-1	<30 秒	否
V-2	<30 秒	是
n. c.	>30 秒	

[0422] 加工和焰色试验:

[0423] 将市购聚丙烯 (MOPLEN HF500N) 在 Brabender 混合室中在 230° C 的温度下在加入基本水平的稳定剂 (0.3%IRGANOX B225+0.05%硬脂酸钙,IRGANOX B225 为 IRGAFOS168 与 IRGANOX1010 的 1:1 混合物) 以及表 1 所列的添加剂下熔融配混。

[0424] 试样 (UL-条 1.6mm) 通过在热压机中 (Fontijne TP200, $p_{max}=50kN$, 230° C) 压缩

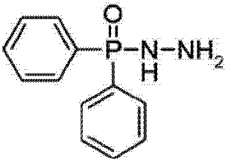
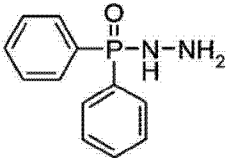
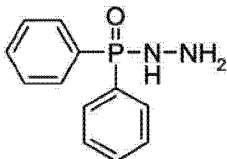
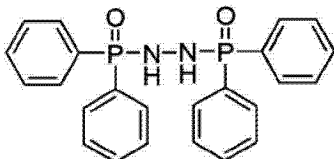
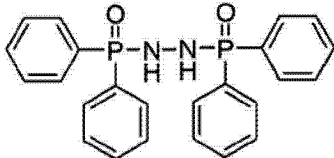
模塑而制备。

[0425] 在 23° C 和 50% 相对湿度下调节 48 小时后, 根据 UL94-V (Underwriter 实验室) 研究试样的阻燃性。

[0426] 由结果可推断出本发明配制剂提供具有良好阻燃性和自熄性的聚合物。

[0427] 表 : 使用含有不同阻燃添加剂的 PP- 均聚物获得的 UL94V 试验结果

[0428]

实施例	FR-添加剂[重量%]	试样厚度 [mm]	UL94- 等级	总燃烧时间 ^{a)} [s]
对照组合物 1	w/o	1.34	n.c.	232
对照组合物 2	+0.75% TINUVIN NOR 371	1.37	n.c.	213
本发明组合 物 3	 20%	1.40	V-2	22
本发明组合 物 4	 15%	1.41	V-2	27
本发明组合 物 5	15%  +0.75% TINUVIN NOR 371	1.41	V-2	6
本发明 6	15% 	1.40	V-2	76
本发明 7	15%  +0.75% TINUVIN NOR 371	1.40	V-2	17

[0429] ^{a)} 根据 4 次 UL94-V 试验得到的累积燃烧时间