



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102149762 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200980133112. 1

(22) 申请日 2009. 08. 20

(30) 优先权数据

08163029. 5 2008. 08. 27 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/060786 2009. 08. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02010/023155 EN 2010. 03. 04

(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 S · 克尼泽尔 R · 普芬德

(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

(56) 对比文件

JP 昭 5440855 A, 1979. 03. 31,

US 20040049063 A1, 2004. 03. 11,

JP 2005133059 A, 2005. 05. 26,

US 20060020064 A1, 2006. 01. 26,

CN 101155646 A, 2008. 04. 02,

CN 1997699 A, 2007. 07. 11,

审查员 杜亚梅

(51) Int. Cl.

C08K 5/5313 (2006. 01)

C08J 3/22 (2006. 01)

C08K 9/08 (2006. 01)

C08K 5/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

具有聚合物分散剂的阻燃组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种阻燃组合物, 其中存在如下组分 :a) 至少一种选自次膦酸盐与含氮化合物的阻燃组分 ;和 b) 至少一种选自苯乙烯 - 马来酸酐共聚物、长链羧酸盐和被酸基团取代的脂族聚醚的聚合物分散剂 ;和 c) 聚合物基质。

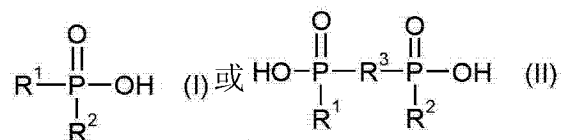
1. 一种组合物, 包含:

a) 至少一种选自次膦酸盐与含氮化合物的阻燃组分; 和

b) 至少一种选自不同的具有长链氨基的脂肪酸盐的混合物和被酸基团取代的脂族聚醚的聚合物分散剂; 和

c) 聚合物基质。

2. 如权利要求 1 的组合物, 其中阻燃组分 a) 为由以下结构式表示的次膦酸的盐:

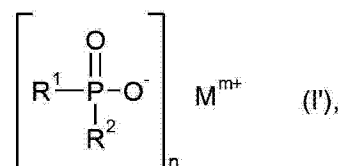


其中

R^1 、 R^2 表示直链或支链 C_1 - C_8 烷基、氢或苯基; 且

R^3 表示直链或支链 C_1 - C_{10} 亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基。

3. 如权利要求 2 的组合物, 其中次膦酸 (I) 的盐由下式表示:



其中

R^1 、 R^2 表示直链或支链 C_1 - C_8 烷基、氢或苯基,

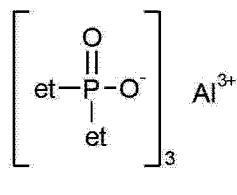
M 表示 $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_3\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2$ - C_4 烷基 OH) $_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_2$ - C_4 烷基 OH) $_3\text{NH}$ 、 $(\text{C}_2$ - C_4 烷基 OH) $_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2$ - C_4 烷基 OH) $_2\text{NHCH}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_3\text{NH}$ 、 NH_4 、碱金属或碱土金属

离子、或铝、锌、铁或硼离子;

m 为 1-3 的数且表示 M 上的正电荷数; 且

n 为 1-3 的数且表示对应于 M^{m+} 的次膦酸阴离子数。

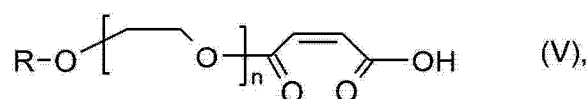
4. 如权利要求 2 的组合物, 其中次膦酸 (I) 的盐由下式表示:



5. 如权利要求 1 的组合物, 其中阻燃组分 a) 为选自多磷酸铵、蜜胺磷酸铵和蜜胺与磷酸的缩合产物及其混合物的含氮化合物。

6. 如权利要求 1 的组合物, 其中阻燃组分 a) 为氰脲酸蜜胺。

7. 如权利要求 1 的组合物, 其中组分 b) 的被酸基团取代的脂族聚醚由下式表示:



其中 R 表示 C_8 - C_{18} 烷基且 n 表示 5-10 的数。

8. 如权利要求 1 的组合物, 其中组分 c) 的聚合物基质为衍生自二胺与二羧酸或衍生自

氨基酸或相应的内酰胺的聚酰胺或共聚酰胺。

9. 如权利要求 1 的组合物,其另外包含选自聚合物稳定剂和其他阻燃剂的其他添加剂。

10. 一种混合物,包含:

a) 至少一种选自含氮化合物与次膦酸盐的阻燃组分 ;和

b) 至少一种选自不同的具有长链氨基的脂肪酸盐的混合物和被酸基团取代的脂族聚醚的聚合物分散剂。

11. 一种赋予聚合物基质阻燃性的方法,所述方法包括将如权利要求 10 的混合物加入聚合物基质中。

具有聚合物分散剂的阻燃组合物

[0001] 本发明涉及阻燃组合物,其包含含氮化合物或次膦酸盐与选定的聚合物分散剂的混合物。

[0002] 将阻燃剂加入聚合材料(合成或天然)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(例如通过制造泡沫覆盖)。阻燃剂在燃烧过程的特定阶段,例如加热、分解、着火或火焰蔓延期间介入。

[0003] 仍迫切需要可用于不同聚合物基质的具有改良性能的阻燃组合物。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符合所有的必需条件。因此,不含卤素的阻燃剂是优选的,尤其是考虑到其在与火有关的烟密度方面具有更好的性能。具有改善的热稳定性且对生产设备具有更低的腐蚀性是不含卤素的阻燃组合物的又一益处。

[0004] 含氮阻燃剂,尤其是基于蜜胺的那些长久以来就为人所知,且在某些情况下可商购获得。那些蜜胺衍生物中的一些也含有磷。与这些阻燃剂有关的公开文献的实例尤其为 EP-A-782 599、EP-A-1 095 030 与美国专利 4,010,137 与 3,915,777。

[0005] 含氮阻燃剂与基于磷化合物的阻燃剂的组合也是已知的。就此而言,特别参考例如 DE-A-197 34 437、DE-A-197 37 727、WO-A-97/39053、EP-A-1 070 754、EP-A-6568 和 DE-A-196 14 424。与含氮化合物组合的特定膦酸盐与次膦酸盐作为阻燃剂也是已知的,例如参见 EP-A-484 832、EP-A-545 496、EP-A-707 036、WO-A-01/98401、GB-A-1 468 188 与 EP-A-617 079。

[0006] 一直需要具有改善的热和力学性能且可用于各种聚合物基质的阻燃剂。

[0007] 令人惊讶地发现阻燃组合物的力学性能和/或阻燃功效可通过添加选定的基于脂肪酸、脂肪胺、马来酸酐聚合物及其共聚物的分散剂而改进。

[0008] 本发明涉及一种组合物,尤其是一种阻燃组合物,其包含:

[0009] a) 至少一种选自次膦酸盐和含氮化合物的阻燃组分;和

[0010] b) 至少一种选自苯乙烯-马来酸酐共聚物、长链羧酸盐、长链羧酸胺和被酸基团取代的脂族聚醚的聚合物分散剂;和

[0011] c) 聚合物基质。

[0012] 根据 UL-94(保险商实验室标准 94),本发明组合物达到所需的 V-0 等级,并且在相关测试方法中,尤其是在其中常规阻燃剂往往不起作用的聚酰胺玻璃纤维增强复合材料中也达到其它优异的等级。

[0013] 本发明组合物的特征在于有利的阻燃性与力学性能的组合。在本发明的说明书上下文中,机械稳定性定义为经受由拉伸、弯曲或冲击所造成的机械应力的能力。

[0014] 如上定义的组合物包含以下组分:

[0015] 组分 a)

[0016] 术语次膦酸盐在其范围内优选包括金属盐,例如碱金属或碱土金属盐,例如钠、钾、镁、钙盐或铁(II)、铁(III)、锌或硼盐。

[0017] 根据优选的实施方案,组合物包含次膦酸的铝盐。

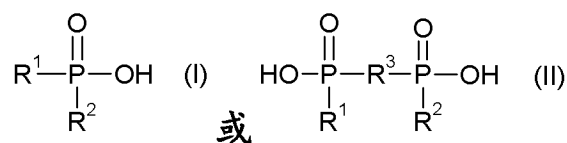
[0018] 根据另一实施方案,术语盐包括非金属盐,例如可由次膦酸与氨或胺反应获得的酸加成盐,例如 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4N^+$ 、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_3NH^+$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_4N^+$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_3NH^+$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_2N(CH_3)_2^+$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_2NHCH_3^+$ 、 $(C_6H_5)_4N^+$ 、 $(C_6H_5)_3NH^+$ 、 $(C_6H_5CH_3)_4N^+$ 、 $(C_6H_5CH_3)_3NH^+$ 或 NH_4^+ 盐。

[0019] 在酸加成盐中,特别优选铵、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-4}$ 铵或 $(2\text{-羟基乙基})_{1-4}$ 铵,例如四甲铵、四乙铵或 2-羟基乙基三甲铵盐。

[0020] 术语次膦酸在其范围内包括次膦酸的衍生物、 $H_2P(=O)OH$, 其中直接连接在磷原子上一个或两个氢原子被有机取代基取代,尤其被 C_1-C_6 烷基、芳基如苯基、芳基- C_1-C_4 烷基如苄基或 1- 或 2- 苯乙基或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}$ 芳基取代。

[0021] 根据优选实施方案,适宜的次膦酸由以下结构式表示:

[0022]



[0023] 其中

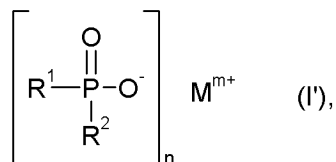
[0024] R^1 、 R^2 表示直链或支链 C_1-C_8 烷基、氢或苯基;且

[0025] R^3 表示直链或支链 C_1-C_{10} 亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基;

[0026] 术语次膦酸在其范围内包括互变异构形式的 $HP(OH)_2$, 其中直接连接在磷原子上的氢原子被有机取代基取代,尤其被 C_1-C_6 烷基、芳基如苯基、芳基- C_1-C_4 烷基如苄基或 1- 或 2- 苯乙基或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}$ 芳基取代。

[0027] 根据特别优选的实施方案,次膦酸 (I) 的盐由下式表示:

[0028]



[0029] 其中

[0030] R^1 、 R^2 表示直链或支链 C_1-C_8 烷基或苯基,

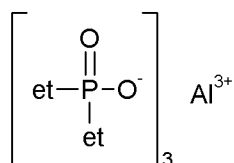
[0031] M 表示 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4N$ 、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_3NH$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_4N$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_3NH$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_2N(CH_3)_2$ 、 $(C_2-C_4 \text{ 烷基 OH})_2NHCH_3$ 、 $(C_6H_5)_4N$ 、 $(C_6H_5)_3NH$ 、 $(C_6H_5CH_3)_4N$ 、 $(C_6H_5CH_3)_3NH$ 、 NH_4 、碱金属或碱土金属离子、或铝、锌、铁或硼离子;

[0032] m 为 1-3 的数且表示 M 上的正电荷数;且

[0033] n 为 1-3 的数且表示与 M^{m+} 对应的次膦酸阴离子数。

[0034] 非常优选的实施方案涉及一种组合物,其中次膦酸 (I) 的盐由下式表示:

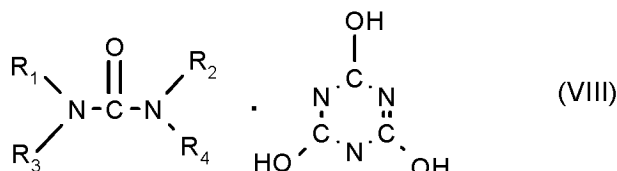
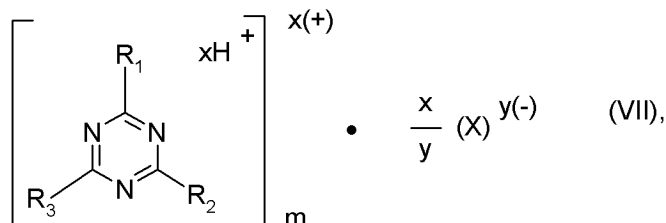
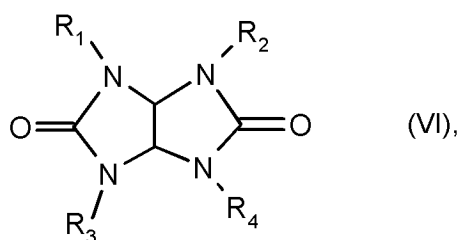
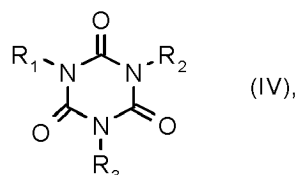
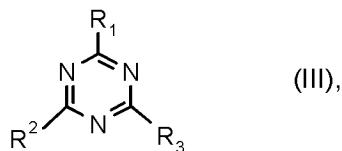
[0035]



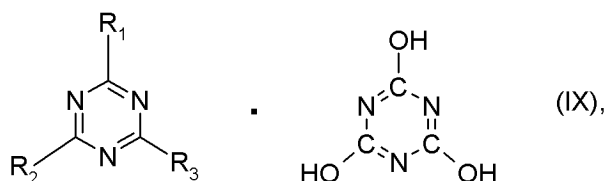
[0036] 本发明组合物包含其中存在至少一个氮原子的阻燃化合物作为组分 a)。该阻燃化合物与上文所定义的次膦酸盐组合或作为其替代物存在于所述组合物中（和 / 或关系）。

[0037] 落入“其中存在至少一个氮原子的阻燃化合物”定义范围内的适宜阻燃化合物选自如下组：

[0038]



及



[0039] 其中在化合物 (III)、(VII) 和 (IX) 中：

[0040] R_1 、 R_2 或 R_3 彼此独立地表示选自 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基和 C_1 - C_4 烷基- C_5 - C_6 环烷基的取代基，其中具有作为任选取代基的羟基；或表示选自 C_2 - C_8 链烯基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_8

链烯基、 C_1-C_8 烷氧基、酰基、酰氧基、 C_6-C_{12} 芳基、 $-O-R^1$ 和 $-N(R^1)R^2$ 的取代基,其中 R^1 和 R^2 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_6 环烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_2-C_4 羟烷基或 C_6-C_{12} 芳基;或

[0041] R_1 、 R_2 与 R_3 中的一个表示氢且 R_1 、 R_2 与 R_3 中的两个表示上述定义的取代基;

[0042] 或

[0043] R_1 、 R_2 与 R_3 中的两个表示氢且 R_1 、 R_2 与 R_3 中的一个表示上述定义的取代基;

[0044] X 表示质子酸的阴离子;

[0045] x 为表示从后者转移至三嗪化合物的质子数的数值;且

[0046] y 为表示从质子酸夺取的质子数的数值。

[0047] 条件是:

[0048] 在化合物 (VII) 中,存在一个能添加质子的基团;且

[0049] 排除其中 R_1 、 R_2 与 R_3 表示部分通式 $-N(R^1)R^2$ 的基团且 R^1 与 R^2 表示氢的化合物 (III);

[0050] 且其中在化合物 (IV)、(V)、(VI) 与 (VIII) 中:

[0051] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 与 R_5 彼此独立地表示氢或选自 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_6 环烷基和 C_1-C_4 烷基 $-C_5-C_6$ 环烷基的取代基,其中具有作为任选取代基的羟基;或表示选自 C_2-C_8 链烯基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_2-C_8 链烯基、 C_1-C_8 烷氧基、酰基、酰氧基、 C_6-C_{12} 芳基和 $-O-R^1$ 的取代基,其中 R^1 表示氢、 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_6 环烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_1-C_4 羟烷基或 C_6-C_{12} 芳基。

[0052] 根据本发明的优选实施方案,所述组合物包含至少一种选自多磷酸铵、蜜胺磷酸铵、蜜胺多磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵、蜜胺与磷酸的缩合产物及蜜胺与磷酸的其他反应产物及其混合物的氮化合物作为组分 a)。

[0053] 在式 VII 中符号 X 表示例如磷酸、多磷酸(直链或支化)、焦磷酸、次膦酸、膦酸或硼酸的阴离子。

[0054] 根据优选实施方案,所述组合物包含其中 R_1 、 R_2 或 R_3 彼此独立地表示选自 C_1-C_4 烷基、环戊基、环己基、甲基环己基、 C_1-C_4 羟烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基、被 1~3 个选自甲基、甲氧基的取代基取代且被卤素、 $-OR^1$ 及被 $-N(R^1)R^2$ 取代的苯基(其中 R^1 与 R^2 彼此独立地表示氢、 C_1-C_4 烷基、羟基 $-C_2-C_4$ 烷基、环烷基、甲基环己基、苯基或被 1~3 个选自甲基、甲氧基的取代基取代且被卤素取代的苯基)的取代基的化合物 (III)、(VII) 与 (IX) 作为组分 a)。

[0055] 根据特别优选的实施方案,所述组合物包含其中 R_1 、 R_2 和 R_3 中的一个表示氢且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个表示上述定义的取代基;或

[0056] R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个表示氢且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的一个表示上述定义的取代基的化合物 (III)、(VII) 与 (IX) 作为组分 a)。

[0057] 根据另一优选实施方案,所述组合物包含其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 与 R_5 彼此独立地表示氢或选自 C_1-C_4 烷基、环戊基、环己基、甲基环己基、羟基 $-C_2-C_4$ 烷基、 C_2-C_6 链烯基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基、被 1~3 个选自甲基、甲氧基和卤素的取代基及被 $-OR^1$ 取代的苯基(其中 R^1 表示氢、 C_1-C_4 烷基、羟基 $-C_2-C_4$ 烷基、环烷基、甲基环己基、苯基或被 1~3 个选自甲基、甲氧基和卤素的取代基取代的苯基)的取代基的化合物 (IV)、(V)、(VI) 与 (VIII) 作为组分 a)。

[0058] 根据特别优选的实施方案,所述组合物包含选自苯胍胺(式 III, R_1 = 苯基, R_2 = R_3 = $-NH_2$)、三(羟乙基)异氰脲酸酯(式 IV, R_1 = R_2 = R_3 = $-CH_2-CH_2-OH$)、尿囊素(式 V,

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$)、甘脲(式 VI, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$)、蜜胺磷酸盐、二蜜胺磷酸盐、蜜胺焦磷酸盐、蜜胺多磷酸盐、蜜胺硼酸盐(所有式 VII 型)、脲氰脲酸盐(式 VIII 型)、蜜胺脲氰酸盐(式 IX 型)、蜜白胺或蜜勒胺磷酸盐、蜜白胺或蜜勒胺多磷酸盐、多磷酸铵与蜜胺磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵与蜜胺多磷酸铵的氮化合物作为组分 a)。

[0059] 如上定义且如上描述的氮化合物是已知化合物或可通过已知方法获得。其中一些可市购。

[0060] 根据特别优选的实施方案,所述组合物包含选自化合物(VII)、化合物(IX)、多磷酸铵、蜜胺磷酸铵、蜜胺多磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵、蜜胺与磷酸的缩合产物及蜜胺与磷酸的其他反应产物及其混合物的氮化合物作为组分 a)。

[0061] 根据非常优选的实施方案,所述组合物包含选自苯胍胺、三(羟乙基)异氰脲酸酯、尿囊素、甘脲、蜜胺脲氰酸盐、蜜胺磷酸盐、二蜜胺磷酸盐、蜜胺焦磷酸盐、脲氰脲酸盐、蜜胺多磷酸盐、蜜胺硼酸盐、多磷酸铵、蜜胺多磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵、选自蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酸胺的蜜胺缩合产物以及更高级缩合化合物以及蜜胺与磷酸的其它反应产物,及其混合物的氮化合物作为组分 a)。

[0062] 特别强调二蜜胺焦磷酸盐、蜜胺多磷酸盐、蜜勒胺多磷酸盐、蜜白胺多磷酸盐和/或其混合聚盐,尤其是蜜胺多磷酸盐。

[0063] 根据非常优选的实施方案,所述组合物包含蜜胺脲氰酸盐,例如以名称 MELAPUR MC、MC 15、MC 25 或 MC 50 市购的那些,或蜜胺多磷酸盐,例如以名称 MELAPUR 200 市购的那些作为组分 a)。

[0064] 根据特别优选的实施方案,本发明涉及组合物,其中组分 a) 以组合物总重计为等于或大于 1 重量%的量存在。

[0065] 组分 a) 以 0.05 ~ 35.0 重量%,优选 0.1 ~ 20.0 重量%的浓度与聚合物基质 c) 混合。

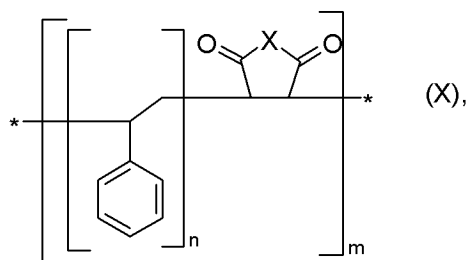
[0066] 组分 b)

[0067] 适宜的聚合物分散剂由聚合链和至少一种所谓结合团组成。聚合链提供在聚合基质中的可溶性以及立构稳定性并决定与聚合物体系的相容性,而结合团与阻燃分子本身相连。

[0068] 适宜的聚合物分散剂的特征在于其具有润湿固态阻燃剂分子的作用,通过分散的阻燃剂颗粒避免粘度增大并避免这些颗粒再絮凝。

[0069] 适宜的聚合物分散剂为市购物品,例如以产品名 **SMA®** Resins (Sartomer Corp.) 市购,如符合以下通式的苯乙烯-马来酸酐共聚物:

[0070]



[0071] 其中 -X- 表示 -O-、-NH- 或 -NR-, 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基或芳基,尤其是苯基, m 为 1-50 的数且 n 为 1-5 的数,尤其是产品 **SMA®** 1000P。该产品为约 1 : 1 摩尔比的苯乙

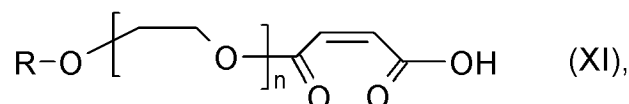
烯、马来酸酐低分子量共聚物。

[0072] 其他适宜产品为所谓的苯乙烯马来酸酐共聚物,尤其是产品 SMA1000F、17352P、2000F、2000P、2625F、2625P、3000F、3000P、3840F、17352F、1440、17352H、1000H、2625H、1440H、1000H 或 3000H 或所谓的苯乙烯马来酰亚胺树脂,尤其是产品 SMA 3000I、4000I 或 2000I。

[0073] 根据可选实施方案,适宜的聚合物分散剂为商品名 **Ciba®EFKA®** 的市购商品,“用于聚合物体系的加工助剂和表面改性剂”,适宜的分子量为 4000-20000。

[0074] 适宜的产品为被酸基团取代的脂族聚醚,如下式所示:

[0075]



[0076] 其中 R 表示 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ 烷基且 n 表示 5 ~ 10 的数,例如产品 **EFKA® 8530** (具有酸基团的脂族聚醚)。

[0077] 其他适宜的产品为:

[0078] ● **EFKA® 5054** (高分子量羧酸盐)

[0079] ● **EFKA® 8462** (改性聚丙烯酸盐)

[0080] ● **EFKA® 8530** (具有酸基团的脂族聚醚)

[0081] ● **EFKA® 8531** (改性聚酯)

[0082] ● **EFKA® 8532** (酸性聚醚)

[0083] ● **EFKA® 8533** (改性聚醚)

[0084] ● **EFKA® 8534** (高分子量不饱和羧酸的部分酰胺和盐)

[0085] ● **EFKA® 8536** (聚碳酸加合物,阴离子)

[0086] 组分 b) 在组合物中存在的量不重要且可在宽范围内变化。根据优选实施方案,组分 a) 以 0.05-10.0 重量%,尤其 0.5-5.0 重量%的浓度存在于组合物中。

[0087] 组分 a) 和 b) 的混合物以约 0.1-40.0 重量%,优选 0.2-20.0 重量%的量加入组分 c) 的基质中。

[0088] 组分 c)

[0089] 术语聚合物基质在其范围内包括热塑性或热固性聚合物。

[0090] 以下列出适宜的合成聚合物:

[0091] 1. 单烯烃与二烯烃的聚合物,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,以及环烯烃如环戊烯或降冰片烯的聚合物,聚乙烯(可任选交联),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度超高分子量聚乙烯(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)与(ULDPE)。

[0092] 聚烯烃,即前段中例举的单烯烃聚合物(优选为聚乙烯和聚丙烯),可通过不同且尤其是如下方法制备:

[0093] a) 自由基聚合(通常在高压与高温下)。

[0094] b) 使用通常包含周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族中一种或多种金属的催化剂的催化聚合。这些金属通常具有一个或多个配体,通常为可 π -或 σ -配位的氧化物、卤化物、

醇盐、酯、醚、胺、烷基、链烯基和 / 或芳基。这些金属配合物可呈游离形式或固定在基质, 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可溶于聚合介质中。可将催化剂本身用于聚合反应中或可使用其他活化剂, 通常为烷基金属、金属氢化物、烷基金属卤化物、烷基金属氧化物或烷基金属噁烷 (alkyloxane), 其中所述金属为周期表 Ia、IIa 和 / 或 IIIa 族元素。活化剂可适宜地用其他酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为 Phillips (Standard Oil Indiana, Ziegler-Natta)、TNZ (DuPont)、茂金属或单中心催化剂 (SSC)。

[0095] 2. 1) 中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)。

[0096] 3. 单烯烃与二烯烃彼此之间或与其他乙烯基单体的共聚物, 例如乙烯 / 丙烯共聚物、线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其与低密度聚乙烯 (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-烯炔共聚物 (其中 1-烯炔原位产生)、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 / 丙烯酸共聚物及其盐 (离聚物) 及乙烯与丙烯及二烯 (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以及与上文 1) 中提及的聚合物的混合物, 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 及交替或无规聚亚烷基 / 一氧化碳共聚物及其与其他聚合物 (例如聚酰胺) 的混合物。

[0097] 4. 烃类树脂 (例如 C_5-C_9), 包括其氢化改性产物 (例如增粘剂) 以及聚烯烃与淀粉的混合物;

[0098] 上述均聚物和共聚物可具有立体结构, 包括间规、等规、半等规或无规立构; 其中优选无规立构聚合物。也包括立构嵌段聚合物。

[0099] 5. 聚苯乙烯, 聚 (对甲基苯乙烯)、聚 (α -甲基苯乙烯)。

[0100] 6. 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物, 所述乙烯基芳族单体包括苯乙烯、 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、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘与乙烯基蒽的所有异构体、及其混合物。均聚物与共聚物可具有立体结构, 包括间规、等规、半等规或无规立构; 其中优选无规立构聚合物。也包括立构嵌段聚合物;

[0101] a) 包含上述乙烯基芳族单体和共聚单体的共聚物, 所述共聚单体选自乙烯、丙烯、二烯烃、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及其混合物, 例如苯乙烯 / 丁二烯、苯乙烯 / 丙烯腈、苯乙烯 / 乙烯 (共聚物)、苯乙烯 / 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 / 丙烯酸甲酯; 高冲击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 / 苯乙烯或苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯。

[0102] b) 由 6) 中提及的聚合物氢化衍生的氢化芳族聚合物, 尤其包括通过氢化无规聚苯乙烯而制备的聚环己基乙烯 (PCHE), 通常称为聚乙烯基环己烷 (PVCH)。

[0103] c) 由 6a) 中提及的聚合物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、等规、半等规或无规立构; 其中优选无规立构聚合物。也包括立构嵌段聚合物。

[0104] 7. 乙烯基芳族单体 (例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯) 的接枝共聚物, 例如接枝有苯乙烯的聚丁二烯、接枝有苯乙烯的聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物; 接枝有苯乙烯和丙烯腈 (或甲基丙烯腈) 的聚丁二烯; 接枝有苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的聚丁二烯; 接枝有苯乙烯和马来酸酐的聚丁二烯; 接枝有苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺的聚丁二烯; 接枝有苯乙烯和马来酰亚胺的聚丁二烯; 接枝有苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的聚丁二烯; 接枝有苯乙烯和丙烯腈的乙烯/丙烯/二烯三元共聚物; 接枝有苯乙烯和丙烯腈的聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯; 接枝有苯乙烯和丙烯腈的丙烯酸酯/丁二烯共聚物; 及其与 6) 中所列共聚物的混合物, 例如已知的 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物的共聚物混合物。

[0105] 8. 含卤素的聚合物, 例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化及溴化共聚物 (卤丁橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯与氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物, 特别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, 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/乙酸乙烯酯共聚物。

[0106] 9. 衍生自 α , β -不饱和酸的聚合物及其衍生物, 例如聚丙烯酸酯与聚甲基丙烯酸酯; 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺及聚丙烯腈, 其用丙烯酸丁酯进行冲击改性。

[0107] 10. 9) 中提及的单体彼此之间或与其他不饱和单体的共聚物, 例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/乙烯基卤化物共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

[0108] 11. 衍生自不饱和醇与胺或酰基衍生物的聚合物或其缩醛, 例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基蜜胺; 及其与上文 1 中提及的烯烃的共聚物。

[0109] 12. 环醚的均聚物与共聚物, 例如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或与其缩水甘油醚的共聚物。

[0110] 13. 聚缩醛, 例如聚甲醛及包含氧化乙烯作为共聚单体的那些聚甲醛; 由热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0111] 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。

[0112] 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及其前体的聚氨酯。

[0113] 16. 衍生自二胺与二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的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、起始自间二甲苯二胺与己二酸的芳族聚酰胺; 由六亚甲基二胺与间苯二甲酸和/或对苯二甲酸制得的聚酰胺, 且具有或不具有作为改性剂的弹性体, 例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间苯二甲酰邻苯二甲胺; 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的弹性体的嵌段共聚物,或与聚醚(例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇)的嵌段共聚物;以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺;及在加工过程中缩合的聚酰胺(RIM 聚酰胺体系)。

[0114] 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。

[0115] 18. 衍生自二羧酸与二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯,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、聚亚烷基萘二甲酸酯(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。

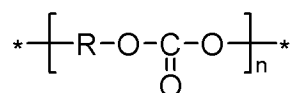
[0116] 19. 聚酮。

[0117] 20. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0118] 21. 上述聚合物的共混物(聚合共混物),例如 PP/EPDM、聚酰胺/EPDM 或 ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性 PUR、PC/热塑性 PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PP0/HIPS、PP0/PA 6,6 及共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PP0、PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

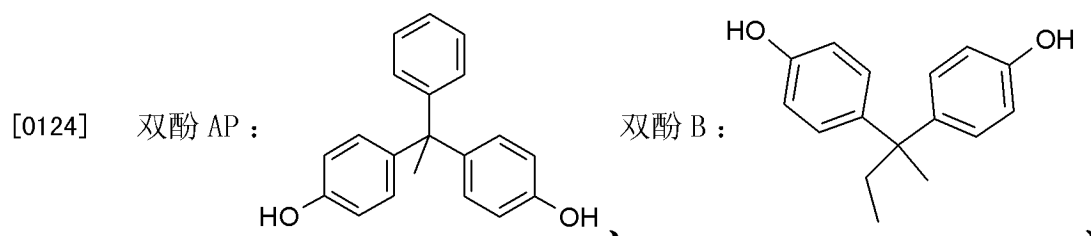
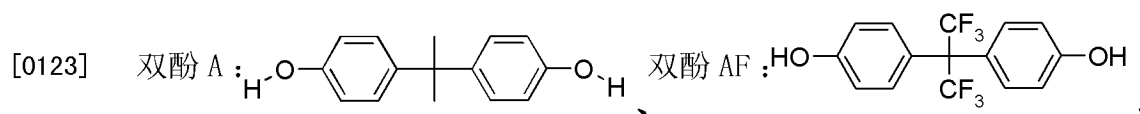
[0119] 22. 对应以下通式的聚碳酸酯:

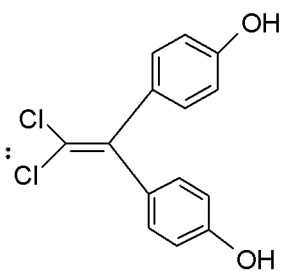
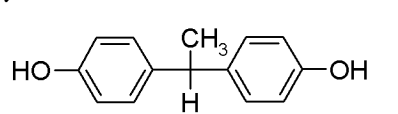
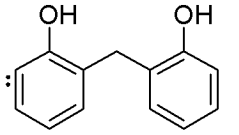
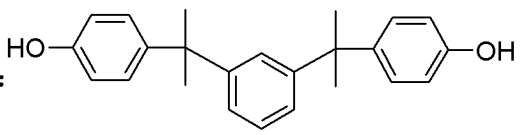
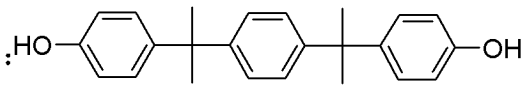
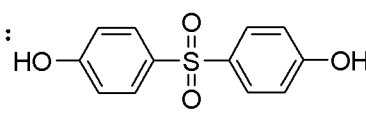
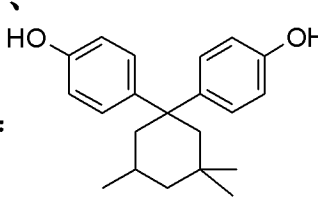
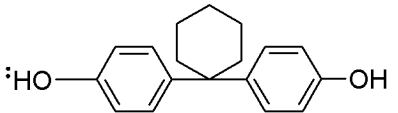
[0120]

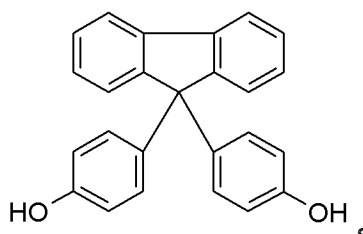


[0121] 这些聚碳酸酯可通过界面工艺或熔融工艺(催化酯交换反应)获得。聚碳酸酯在结构上可为支化或直链的且可包含任意官能取代基。聚碳酸酯共聚物与聚碳酸酯共混物也处于本发明的范围内。术语聚碳酸酯应理解为包括与其他热塑性塑料的共聚物和共混物。生产聚碳酸酯的方法是已知的,例如参见美国专利 3,030,331、3,169,121、4,130,458、4,263,201、4,286,083、4,552,704、5,210,268 和 5,606,007。可使用两种或更多种不同分子量的聚碳酸酯的组合。

[0122] 优选为可通过二酚(例如双酚 A)与碳酸酯源的反应而获得的聚碳酸酯。适宜的二酚实例为:



- [0125] 双酚 C :  双酚 E : 
- [0126] 双酚 F :  双酚 M : 
- [0127] 双酚 P : 
- [0128] 双酚 S :  双酚 TMC : 
- [0129] 双酚 Z : 
- [0130] 4,4' - (2- 亚冰片基) 双 (2,6- 二氯酚) ; 或
- [0131] 芴 -9- 双酚 :
- [0132]



[0133] 碳酸酯源可为碳酰卤、碳酸酯或卤代甲酸酯。适宜的碳酰卤为碳酰氯或碳酰溴。适宜的碳酸酯为碳酸二烷基酯,例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 - 甲苯基酯,碳酸二烷基酯,例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。

[0134] 包含聚碳酸酯或聚碳酸酯共混物的上述聚合物基质为其中存在间苯二甲酸间苯二酚 / 对苯二甲酸间苯二酚嵌段的聚碳酸酯共聚物。这些聚碳酸酯可商购获得,例如 **Lexan®** SLX (General Electrics Co., USA)。组分 b) 的其他聚合基质还可以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、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, 包括适当的相容剂。例如,聚合物基质还可含有选自聚烯烃、热塑性聚氨酯、苯乙烯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)、二醇改性的聚环亚己基亚甲基对苯二甲酸酯 (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)。

[0135] 根据优选实施方案,组分 c) 的聚合物基质为衍生自二胺与二羧酸或衍生自氨基酸或相应的内酰胺的聚酰胺或共聚酰胺。

[0136] 本发明的另一实施方案涉及一种混合物,其包含:

[0137] a) 至少一种选自含氮化合物和次膦酸盐的阻燃组分;和

[0138] b) 至少一种选自苯乙烯-马来酸酐共聚物、长链羧酸盐以及被酸基团取代的脂族聚醚的聚合物分散剂。

[0139] 另一实施方案涉及一种赋予聚合物基质阻燃性的方法,所述方法包括将上文定义的混合物加入聚合物基质中。

[0140] 其他组分

[0141] 本发明进一步涉及一种组合物,其除上述定义的组分 a)、b) 和 c) 以外,还包含选自所谓的抗滴落剂、聚合物稳定剂和其他阻燃剂(如含磷阻燃剂、含氮阻燃剂、含卤阻燃剂和无机阻燃剂)的其他添加剂。

[0142] 根据优选实施方案,本发明涉及一种组合物,其还包含选自聚合物稳定剂和其他阻燃剂的其他添加剂。

[0143] 根据另一实施方案,本发明涉及一种组合物,其还包含所谓的抗滴落剂作为其他组分。

[0144] 这些抗滴落剂降低热塑性聚合物的熔体流动并抑制高温下液滴的形成。多种参考文献(例如美国专利 4,263,201)阐述了将抗滴落剂加入阻燃组合物中。

[0145] 抑制高温下形成液滴的适宜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。

[0146] 多个参考文献已提出添加不同结构的聚硅氧烷,参考美国专利 6,660,787、6,727,302 或 6,730,720。

[0147] 稳定剂优选不含卤素且选自酚抗氧化剂、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、醌的甲基化物稳定剂和 2,2'-亚烷基双酚的单丙烯酸酯稳定剂。

[0148] 作为本发明组分的其他阻燃剂为已知组分、商品或可由已知方法获得。

[0149] 除了以上关于组分 a) 所定义的那些外,典型的含磷阻燃剂例如为:

[0150] 四苯基间苯二酚二亚磷酸酯 (**FYROLFLEX®** RDP, Akzo Nobel)、四(羟甲基)硫化磷、磷酸三苯酯、膦酸二乙基-N,N-二(2-羟乙基)-氨基甲基酯、磷酸羟烷基酯、多磷酸铵 (APP) 或 (**HOSTAFLAM®** AP750)、间苯二酚二磷酸酯低聚物 (RDP)、磷腈阻燃剂和乙二胺二磷酸盐 (EDAP)。

[0151] 含氮阻燃剂例如为异氰脲酸化物阻燃剂,例如聚异氰脲酸化物、异氰脲酸的酯或异氰脲酸盐。典型实例为羟烷基异氰脲酸酯,例如三(2-羟乙基)异氰脲酸酯、三(羟甲基)异氰脲酸酯、三(3-羟基-正丙基)异氰脲酸酯或异氰脲酸三缩水甘油酯。

[0152] 典型的有机卤阻燃剂例如为：

[0153] 多溴二苯醚 (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®**, FMCCorp.)、三 (2,3- 二溴丙基) 磷酸酯、三 (2,3- 二氯丙基) 磷酸酯、氯菌酸、四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、聚-β-氯乙基三磷酸酯混合物、四溴双酚 A 双 (2,3- 二溴丙基醚) (PE68)、溴化环氧树脂、亚乙基-双 (四溴邻苯二甲酰亚胺) (**SAYTEX®** BT-93)、双 (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- 双 (三溴苯氧基) 乙烷 (FF680)、四溴双酚 A (**SAYTEX®** RB100)、亚乙基双 (二溴-降冰片烷二羧酰亚胺) (**SAYTEX®** BN-451)、双 (六氯 cyclooctatetraeno) 环辛烷、PTEE、三 (2,3- 二溴丙基) 异氰脲酸酯及亚乙基-双-四溴邻苯二甲酰亚胺。

[0154] 上述阻燃剂通常与无机氧化物增效剂组合。为此最通常使用锌或锑氧化物,例如 Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 。硼化合物也适宜。

[0155] 上述其他阻燃剂种类有利地以有机聚合物基质重量计为约 0.5 ~ 约 45.0% 的量包含于本发明组合物中,例如为聚合物基质的约 1.0 ~ 约 40.0%, 约 5.0 ~ 约 35.0%。

[0156] 如上文所述,本发明组合物还可包含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。更具体的实例为以下组分：

[0157] 1. 抗氧化剂

[0158] 烷基化单酚,例如 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚、2- 叔丁基 -4,6- 二甲基苯酚、2,6- 二叔丁基 -4- 乙基苯酚、2,6- 二叔丁基 -4- 正丁基苯酚、2,6- 二叔丁基 -4- 异丁基苯酚、2,6- 二环戊基 -4- 甲基苯酚、2-(α- 甲基环己基)-4,6- 二甲基苯酚、2,6- 二 (十八烷基)-4- 甲基苯酚、2,4,6- 三环己基苯酚、2,6- 二叔丁基 -4- 甲氧基甲基苯酚、侧链为直链或支链的壬基酚,例如 2,6- 二壬基 -4- 甲基苯酚、2,4- 二甲基 -6-(1'- 甲基十一烷-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。

[0159] 烷硫基甲基酚,例如 2,4- 二辛硫基甲基 -6- 叔丁基苯酚、2,4- 二辛硫基甲基 -6- 甲基苯酚、2,4- 二辛硫基甲基 -6- 乙基苯酚、2,6- 二 (十二烷硫基甲基)-4- 壬基苯酚。

[0160] 氢醌和烷基化氢醌,例如 2,6- 二叔丁基 -4- 甲氧基苯酚、2,5- 二叔丁基氢醌、2,5- 二叔戊基氢醌、2,6- 二苯基 -4- 十八烷氧基苯酚、2,6- 二叔丁基氢醌、2,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲醚、3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯甲醚、硬脂酸 3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯酯、己二酸双 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 酯。

[0161] 生育酚,例如 α-、β-、γ-、δ- 生育酚及其混合物 (维生素 E)。

[0162] 羟基化硫代二苯醚类,例如 2,2'- 硫代双 (6- 叔丁基 -4- 甲基苯酚)、2,2'- 硫代双 (4- 辛基苯酚)、4,4'- 硫代双 (6- 叔丁基 -3- 甲基苯酚)、4,4'- 硫代双 (6- 叔丁基 -2- 甲基苯酚)、4,4'- 硫代双 (3,6- 二仲戊基苯酚)、4,4'- 双 (2,6- 二甲基 -4- 羟基苯基) 二硫醚。

[0163] 亚烷基双酚, 例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、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-正十二烷基硫基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

[0164] 0-、N-及S-苄基化合物, 例如 3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基硫基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基硫基乙酸酯、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)硫醚、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸酯。

[0165] 羟基苄基化丙二酸酯, 例如二(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)硫基乙基-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。

[0166] 芳族羟基苄基化合物, 例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0167] 三嗪化合物, 例如 2,4-双(辛基硫基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0168] 苄基膦酸酯, 例如 2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯、5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷基)酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯的钙盐。

[0169] 酰氨基酚, 例如 4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺或 N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0170] β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯, 例如与甲醇、乙醇、

正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯,例如市售产品如**Irganox®** 1076。

[0171] β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[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。

[0172] β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

[0173] 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与单-或多元醇的酯,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯、N,N'-双(羟乙基)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-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯。

[0174] β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、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®**

[0175] XL-1,由Uniroyal提供)。

[0176] 抗坏血酸(维生素C)

[0177] 2. 光稳定剂

[0178] 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三

唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、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 的酯交换产物、 $\left[\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\right]_2$ (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,例如购自 **Tinuvin®** 系列的光稳定剂,如 TINUVIN 234、326、329、350、360 或 TINUVIN 1577。

[0179] 2-羟基二苯甲酮类,例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基或 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0180] 取代和未取代的苯甲酸的酯,例如水杨酸 4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

[0181] 丙烯酸酯,例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲酯基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲酯基对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0182] 镍化合物,例如 2,2'-硫代-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍配合物,例如 1:1 或 1:2 配合物,其有或没有另外的配体(例如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺);二丁基二硫代氨基甲酸镍;4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯(例如甲酯或乙酯)的镍盐;酮肟的镍配合物,例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物;有或没有另外的配体的 1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物。

[0183] 草酰胺类,例如 4,4'-二辛氧基草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰二苯胺、N,N'-双(3-二甲氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基二取代的草酰二苯胺的混合物以及邻-和对-乙氧基二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0184] 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类,例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、

2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

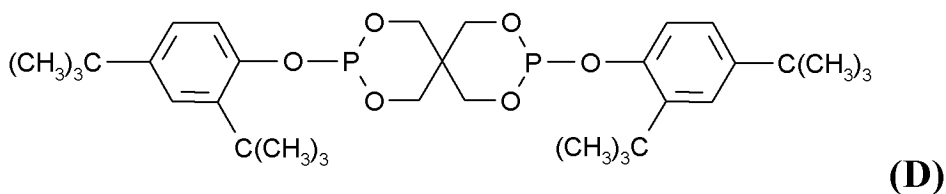
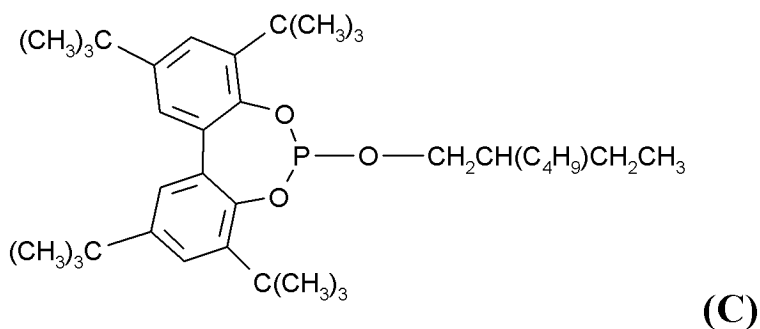
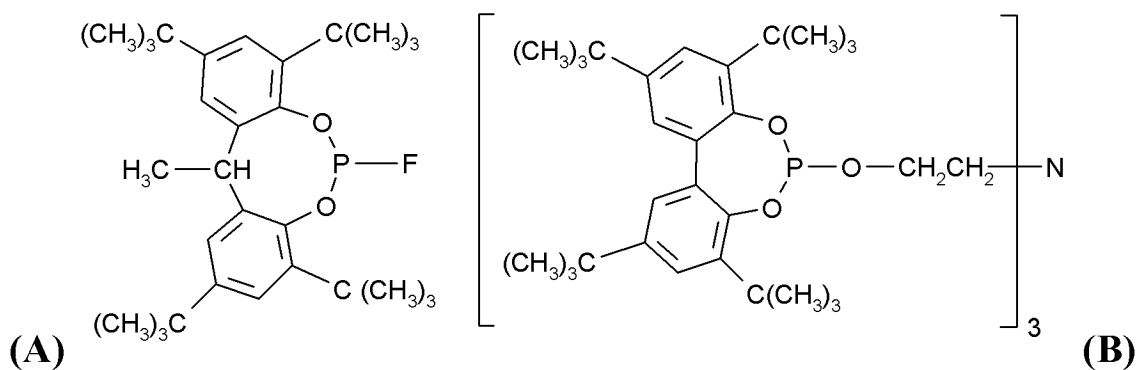
[0185] 3. 金属去活化剂,例如 N, N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛基-N'-水杨酰基肼、N, N'-双(水杨酰基)肼、N, N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(苯亚甲基)草酰二肼、草酰二苯胺、间苯二甲酰二肼、癸二酰双苯基肼、N, N'-二乙酰基己二酰二肼、N, N'-双(水杨酰基)草酰二肼、N, N'-双(水杨酰基)硫代丙二酰肼。

[0186] 4. 其他亚磷酸酯与亚膦酸酯,例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三(十八烷基)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、三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、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-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3'',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸2-乙基己基酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧磷杂八环。

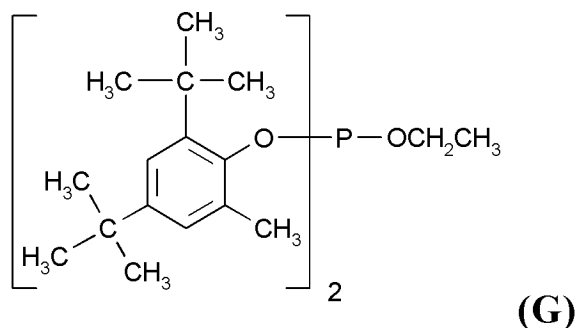
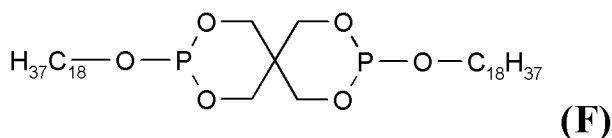
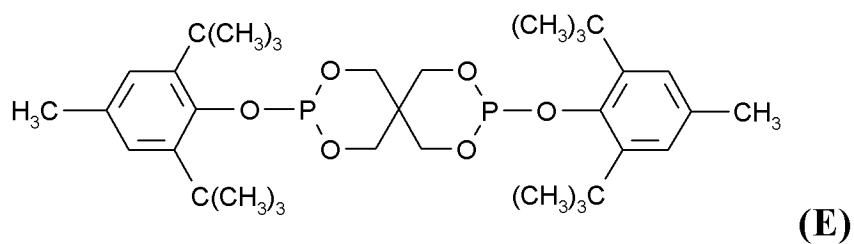
[0187] 特别优选以下亚磷酸酯:

[0188] 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos®168,Ciba SpecialtyChemicals)、三(壬基苯基)亚磷酸酯、

[0189]



[0190]



[0191] 5. 其他硝酮, 例如, N- 苄基- α - 苯基硝酮、N- 乙基- α - 甲基硝酮、N- 辛基- α - 庚基硝酮、N- 月桂基- α - 十一烷基硝酮、N- 十四烷基- α - 十三烷基硝酮、N- 十六烷基- α - 十五烷基硝酮、N- 十八烷基- α - 十七烷基硝酮、N- 十六烷基- α - 十七烷基硝酮、N- 十八烷基- α - 十五烷基硝酮、N- 十七烷基- α - 十七烷基硝酮、N- 十八烷基- α - 十六烷

基硝酮、衍生自 N,N- 二烷基羟胺的硝酮（所述 N,N- 二烷基羟胺衍生自氢化牛油脂肪胺）。

[0192] 6. 硫代增效剂, 例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

[0193] 7. 过氧化物清除剂, 例如 β - 硫代二丙酸的酯（例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三烷基酯）、巯基苯并咪唑或 2- 巯基苯并咪唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二（十八烷基）二硫醚，四（ β - 十二烷基巯基）丙酸季戊四醇酯。

[0194] 8. 聚酰胺稳定剂, 例如与碘化物和 / 或磷化合物组合的铜盐和二价锰盐。

[0195] 9. 碱性共稳定剂, 例如蜜胺、聚乙烯基吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、脲衍生物、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐与碱土金属盐，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山萘酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠及棕榈酸钾、焦儿茶酚锑或焦儿茶酚锌。

[0196] 10. 成核剂, 例如无机物质，如滑石，金属氧化物（如二氧化钛或氧化镁），优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐；有机化合物，例如单-或多羧酸及其盐，如 4-叔丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯甲酸钠；聚合化合物，例如离子共聚物（离聚物）。特别优选为 1,3:2,4- 双（3', 4'-二甲基亚苄基）山梨糖醇、1,3:2,4- 二（对甲基二亚苄基）山梨糖醇和 1,3:2,4- 二（亚苄基）山梨糖醇。

[0197] 11. 其他填料与增强剂, 例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、不锈钢纤维、芳族聚酰胺纤维、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木粉及其它天然物的粉或纤维，合成纤维。

[0198] 12. 其他添加剂, 例如共混相容剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动调节剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂和发泡剂。

[0199] 13. 其它苯并呋喃酮与吡啶满酮, 例如美国专利 4,325,863、4,338,244、5,175,312、5,216,052 或 5,252,643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 中公开的那些，或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮]、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并呋喃-2-酮。

[0200] 用于上文定义的组合物的优选其他添加剂为加工稳定剂（例如上述亚磷酸酯和酚类抗氧化剂）和光稳定剂（例如苯并三唑类）。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（IRGANOX 1076）。具体的加工稳定剂包括三（2,4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯（IRGAFOS 168）和四（2,4-二叔丁基苯基）[1,1'-联苯基]-4,4'-二基双亚磷酸酯（IRGAFOS P-EPQ）。具体的光稳定剂包括 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双（1-甲基-1-苯基乙基）苯酚（TINUVIN 234）、2-(5-氯(2H)-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-叔丁基苯酚（TINUVIN 326）、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚（TINUVIN 329）、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔丁基-6-仲丁基苯酚（TINUVIN350）、2,2'-亚甲基双（6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚）（TINUVIN 360）和 2-(4,6-联苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基苯酚（TINUVIN 1577）。

[0201] 相对于聚合物基质 c) 的重量优选包含 0.01 ~ 10.0%，尤其是 0.05 ~ 5.0% 的量

的上述添加剂。

[0202] 可通过已知方法将添加剂组分 a) 与 b) 以及任选的其他组分掺入聚合物组分 c) 中,例如粉末形式的干混,或如在惰性溶剂、水或油中的溶液、分散体或悬浮液形式的湿混。添加剂组分 a) 与 b) 以及任选的其他组分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而掺入聚合物材料,随后蒸发或不蒸发溶剂或悬浮 / 分散剂。可直接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加入加工设备(例如挤出机、密闭式混合机等)中。

[0203] 将添加剂组分加入聚合物基质 c) 中可在常规混合机器中进行,其中使聚合物熔融并与添加剂混合。适宜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。

[0204] 该工艺优选在挤出机中通过在加工过程中引入添加剂而进行。

[0205] 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(co-kneader)。也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。

[0206] 适宜的挤出机和捏合机已描述在例如 Handbuch derKunststoffextrusion, 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 Extrusionsanlagen1986,ISBN 3-446-14329-7)中。

[0207] 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 转每分钟(rpm),优选 25-300rpm。

[0208] 最大生产率取决于螺杆直径、转速和驱动力。也可通过改变上述参数或使用输送剂量的称重机器,以低于最大生产率的水平实施本发明的方法。

[0209] 如果添加多种组分,可将这些预混合或分别添加。

[0210] 也可将添加剂组分 a) 与 b) 及任选的其他添加剂喷雾至聚合物基质 c) 上。添加剂混合物将其他添加剂(例如上述常用添加剂)或其熔体稀释以使其可与这些添加剂一起被喷雾至聚合物基质上。在聚合催化剂钝化期间,通过喷雾进行添加是特别有利的;在这种情况下,放出的料流可用于钝化催化剂。就球状聚合聚烯烃而言,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。

[0211] 也可将添加剂组分 a) 与 b) 及任选的其他添加剂添加至母料(“浓缩物”)形式的聚合物中,该聚合物含有以例如约 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最终加入添加剂时的聚合物相同的结构。在该操作中,可使用呈粉末、颗粒、溶液及悬浮液或呈晶格形式的聚合物。

[0212] 可在成形操作之前或期间掺混。含有文中所述的本发明添加剂的材料优选用于制造模制品,例如滚塑模制品、注射模制品、型材等,且尤其为纤维、熔纺无纺布、薄膜或发泡体。

[0213] 因此,本发明进一步涉及一种包含本发明组合物的模制品或挤出制品、纤维、熔纺无纺布或发泡体。

[0214] 以下实例阐述本发明,但无意以任何方式限制其范围。

[0215] 组分

[0216] 聚酰胺 6(PA6):Durethan **B40E®**, Lanxess AG, 德国;

[0217] 聚酰胺 66GF (PA66GF) :Ultrad A3E G5(30% GF), BASF AG, 德国 ;

[0218] 蜜胺氰脲酸酯 :Melapur MC **50®** (中值粒径 50 μm), Ciba SpecialtyChemicals(= Ciba) ;

[0219] 蜜胺多磷酸盐 :Melapur **200®**, Ciba ;

[0220] 不同脂肪酸盐的混合物 (长链氨基) :**Ciba®EFKA®** 5054, Ciba ;

[0221] 基于具有酸基团的脂族聚醚的分散剂 :**Ciba® EFKA®** 8530, Ciba ;

[0222] 苯乙烯马来酸酐共聚物 :SMA **1000P®** Sartomer Inc.

[0223] 评价阻燃性的测试方法

[0224] 根据“Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices andAppliances”,第5版,1996年10月29日中所描述的一般规则进行 UL 94 试验。将根据 UL 94V 试验的等级汇编于下表中 (时间是针对一个样品的) :

[0225]

等级	余焰时间	燃烧滴出物
V-0	< 10s	无
V-1	< 30s	无
V-2	< 30s	有
n. c. (=未分级)	> 30s	

[0226] 标准步骤 / 实施例

[0227] 将阻燃添加剂干混并在 90℃ 下真空干燥至少 12 小时。将所得混合物在具有排气单元的同向旋转 **Coperion®** ZSK 25 WLE 双螺杆挤出机中熔融复合。

[0228] PA 6 组合物的加工程序 :1-11 区 :60, 230, 240, 245, 250 → 250℃ ;真空 :< 200 毫巴, 转速 :200rpm, 生产率 = 8kg/h ;

[0229] PA 66 GF 的加工程序 :1-11 区 :50, 240, 280 → 280℃ ;真空 :< 200 毫巴, 转速 = 60rpm, 生产率 = 8kg/h。

[0230] 通过侧向进料单元将阻燃组分掺入聚合物熔体中。在 Haake TW-100 (参见表 2 和 3) 异向旋转双螺杆挤出机上进行单次挤出试验。

[0231] PA 6 组合物的加工程序 :介质温度 (medium temperature) :260℃ ;真空 :< 400 毫巴, 转速 :100rpm, 生产率 :1kg/h。

[0232] 排出均质化的聚合物股, 在水浴中冷却, 然后造粒。在粒状物充分干燥后 (真空, 90℃ 下 12 小时), 将配制剂在 240-275℃ 的熔融温度下, 在注射成型机 (Arburg 370S Allrounder) 中加工以得到测试试样 (UL 试验条, 1.6mm 厚度 ;根据 DIN 53448, 表 A 的拉伸冲击试验条)。

[0233] 在 25℃ 及 50% 相对湿度下处理 24 小时后, 对测试试样进行测试并按照上述 UL 94-V (保险商实验室) 测试进行分类。采用具有 25J 摆锤的 ZwickPSW 5101 试验装置, 在室温 (23℃) 下测试拉伸冲击试验条的拉伸冲击强度。

[0234] 除非另有说明, 每个系列的所有试验都在相同条件下进行以确保具有可比性 (例

如温度程序、螺杆几何结构、阻燃添加剂的添加、注射成型参数等)。所有的量以其重量量列出且基于包含阻燃剂和分散剂的塑料模塑组合物。燃烧时间以 5 个样品的燃烧时间之和给出。

[0235] 表 1

[0236] PA 6 组合物 (Durethan B40 **E**®,在Coperion® ZSK 25WLE 上加工)

[0237]

实施例1	阻燃添加剂	分散剂	UL94	燃烧时间(s)	断裂伸长率
参考组合物1	-	-	n.c.	635	127.2 %
参考组合物2	9% Melapur MC ®	-	V-2	25	12.7 %
实施例1 本发明组合物1	9% Melapur MC ®	1.5% EFKA 8530	V-2	23	45.3 %

[0238] 从表 1 报导的结果可知本发明组合物提供具有明显改善的断裂伸长率的聚合物,而未影响燃烧行为。

[0239] 表 2

[0240] PA 6 组合物 (Durethan B40 **E**®,在 Haake TW-100 挤出机上加工,二乙基次膦酸铝)

[0241]

实施例 2,3	阻燃添加剂	分散剂	UL 94	燃烧时间(s)	拉伸冲击强度(KJ/m ²)
参考组合物 1	10% Exolit OP 930®	-	n.c.	133	421
实施例 2 本发明组合物 1	9% Exolit OP 930®	1.35% SMA 1000 P	n.c.	110	767
实施例 3 本发明组合物 2	10% Exolit OP 930®	1.5% SMA 1000 P	V-0	20	634

[0242] 从表 2 报导的结果可知本发明组合物提供具有明显改善的拉伸冲击强度的聚合物。

[0243] 表 3

[0244] PA 6 组合物 (Durethan B40 **E**®,在 Haake TW-100 挤出机上加工)

[0245]

实施例 4,5	阻燃添加剂	分散剂	UL 94	燃烧时间(s)	拉伸冲击强度(KJ/m ²)
参考组合物 1	-	-	n.c.	635	1021
参考组合物 2	3% Melapur MC®	-	V-2	8	762
实施例 4	3% Melapur	0.5% SMA	V-2	24	1024

[0246]

本发明组合物 1	MC®	1000 P			
实施例 5 本发明组合物 2	3% Melapur MC®	0.44% SMA 1000 P	V-2	14	1053

[0247] 从表 3 报导的结果可知根据本发明的配制剂提供具有明显改善的拉伸冲击强度的聚合物,而未影响燃烧行为。

[0248] 表 4

[0249] PA 66GF 组合物 (Ultramid **A3EG5®**,在Coperion® ZSK 25WLE 上加工)

[0250]

实施例 6, 7	阻燃添加剂	分散剂	特性粘度	UL 94	燃烧时间(s)
参考组合物 1	20% Melapur 200®	-	1.67	V-1	76
参考组合物 2	22.5% Melapur 200®	-	1.69	V-1	42
实施例 6 本发明组合物 1	20% Melapur 200®	1% EFKA 5054	1.61	V-0	24
实施例 7 本发明组合物 2	22.5% Melapur 200®	1% EFKA 5054	1.59	V-0	32

[0251] 从表 4 报导的结果可知本发明组合物提供具有阻燃性与自熄性的聚合物。使用更低浓度的 Melapur **200®**可获得更短的燃烧时间以及 V-0 等级。