



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631774 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200880005798. 1

(22) 申请日 2008. 02. 13

(30) 优先权数据

07102770. 0 2007. 02. 21 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/051712 2008. 02. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/101845 EN 2008. 08. 28

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·罗特 R·普芬德 C-E·维伦

M·奥贝特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07D 211/94 (2006. 01)

C08K 5/23 (2006. 01)

C08K 5/3435 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1261904 A, 2000. 08. 02,

CN 1606592 A, 2005. 04. 13,

CN 1261904 A, 2000. 08. 02,

CN 1606592 A, 2005. 04. 13,

CN 1860165 A, 2006. 11. 08,

CN 1860165 A, 2006. 11. 08,

Kyu Wan Lee et al. Syntheses of some New Compounds Containing Stable Free Radical (part I) (As plastic additives). 《HWAHAK KONGHAK》. 1973, 第 11 卷 (第 1 期), 15-22.

审查员 冯姝雯

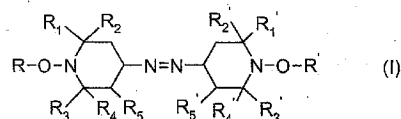
权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

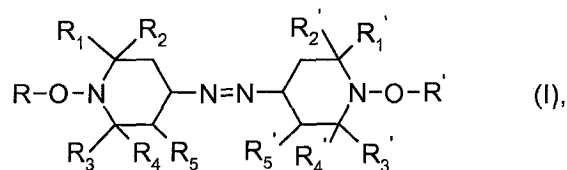
阻燃组合物中合成的对称偶氮化合物

(57) 摘要

本发明涉及一种偶氮化合物, 其中存在 >N-O-R 取代的 2,2,6,6-四烷基-哌啶基。这些偶氮化合物具有优良的阻燃性质, 其单独应用或与其它具有阻燃性质的化合物联用。



1. 一种如下式的化合物



其中

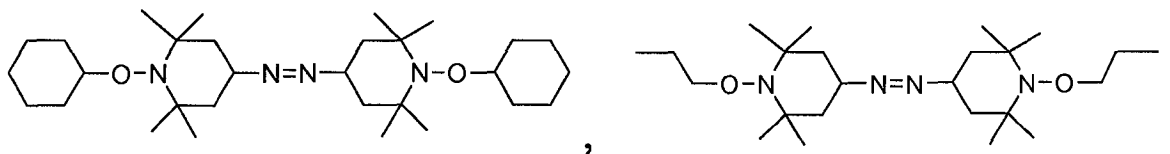
R 表示 C₁-C₄ 烷基或 C₅-C₆ 环烷基；

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 表示甲基；且

R₅ 表示氢；且

R'、R'₁、R'₂、R'₃、R'₄ 和 R'₅ 的定义与 R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 相同。

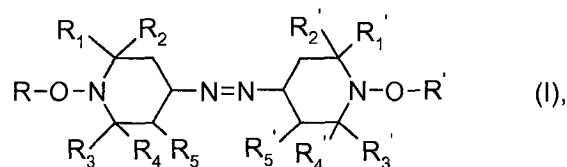
2. 根据权利要求 1 的化合物 (I)，其选自由下式组成的组



3. 一种组合物，其中包含

a) 聚合物基质和

b) 下式的化合物



其中

R 表示 C₁-C₄ 烷基或 C₅-C₆ 环烷基；

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 表示甲基；且

R₅ 表示氢；且

R'、R'₁、R'₂、R'₃、R'₄ 和 R'₅ 的定义与 R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 相同。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其额外地还包含其它选自由聚合物稳定剂和另外的阻燃剂组成的组的添加剂。

5. 一种赋予聚合物基质阻燃性的方法，该方法包括向所述聚合物基质中加入根据权利要求 1 的化合物 (I)。

阻燃组合物中合成的对称偶氮化合物

[0001] 本发明涉及一种新颖的偶氮化合物,包含这种偶氮化合物的阻燃组合物及其在聚合物中、优选在热塑性聚合物中的用途。

[0002] 将阻燃剂 (FR) 加入到聚合性材料 (合成的或天然的) 中以增强聚合物的阻燃性。取决于它们的组成,阻燃剂可以在固相、液相或气相中,化学地,例如通过释放氮气发泡,和/或是物理地,例如通过产生泡沫覆盖,来使用。在特殊的阶段,阻燃剂妨碍了燃烧过程,例如,在加热,分解,点燃或火焰扩散期间。

[0003] 具有 FR- 活性的无机和有机化合物已经用于在多种类型的聚合物中获得 FR- 效应。这种化合物包括卤代烃,含磷化合物,含金属的化合物,例如金属氧化物和氢氧化物以及三聚氰胺衍生物。卤化 FR 是非常普遍使用的,这是因为它们的效力。然而,卤化化合物的使用通常面临着对环境的关注。

[0004] 为了消除涉及卤化 FR 的问题,通常使协同增效剂与卤化 FR 联合使用。协同增效剂是增强卤化 FR 的阻燃性的化合物并且因此能够以显著减少的量使用卤化 FR。协同增效剂化合物包含一组称为“自由基引发剂”的化合物,其包括有机过氧化物 (参见例如 U. S. 3, 058, 926), 二苄基化合物 (参见例如 U. S. 3, 271, 333 和 U. S. 3, 420, 786), 二硫化物 (参见例如 U. S. 3, 284, 544), 脞 (参见例如 U. S. 3, 269, 962) 和偶氮化合物 (参见例如 U. S. 4, 237, 179、U. S. 3, 897, 373、U. S. 4, 486, 347 和 FR 1 425 563)。这种协同增效剂仅用于与其它 FR 的联合,且典型的与所述卤化 FR 联用。已经使用偶氮化合物,例如作为偶氮染料,具有作为 FR- 协同增效剂的其它功能,并且典型的以络合物的形式与过渡金属离子例如 Cu 或 Cr 配合使用。

[0005] 也建议将非卤化的 N- 烃基受阻胺光稳定剂 (NOR-HALS) 用于解决该问题。这些物质可以单独使用,例如代替卤化 FR,或者作为协同增效剂用于 FR- 应用 (参见例如 WO 99/00450)。

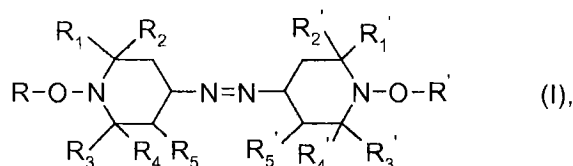
[0006] 根据 WO 2005/030852,当将其例如用在聚合应用中时,非卤化偶氮和胍衍生物自身表现出阻燃效应。没有必要再将这些试剂与其它 FR 组合,例如常规的有机或无机卤化 FR- 化合物,或与磷,锑或金属氧化物 FR- 化合物。

[0007] 根据 WO 2005/030852 的偶氮化合物的缺点在于当暴露于光时它们会退化,且因此失去它们的 FR- 活性。因此,本发明的目的在于制备甚至当暴露于人工老化 (weathering) 的实验条件时仍然保持优良 FR- 活性的偶氮化合物。

[0008] 令人惊奇的发现,其中存在 $>N-O-R$ 取代的 2,2,6,6- 四烷基 - 哌啶基的偶氮化合物,如果单独应用或与其它具有 FR- 性质的化合物联用,具有优良的 FR- 性质。此外,在施用火期间显著的降低了燃烧滴落。

[0009] 本发明的目标物质为下式的化合物

[0010]



[0011] 其中

[0012] R 表示 C_1-C_{20} 烷基, 羟基 $-C_2-C_8$ 烷基, C_1-C_{20} 烷酰基, C_7-C_{13} 芳酰基, C_2-C_{20} 烯基, 插入至少一个选自由 O, S 和 N 组成的组的杂原子的 C_1-C_{20} 烷基或 C_2-C_{20} 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-或双环 C_5-C_{20} 环烷基, 单-或双环 C_1-C_{12} 烷基 $-C_5-C_{20}$ 环烷基, 或单-或双环 C_5-C_{20} 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基;

[0013] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立的表示氢或 C_1-C_3 烷基;

[0014] R_5 表示氢或甲基; 且

[0015] R' 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 的定义与 R、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 相同。

[0016] 化合物 (I) 的特征在于它们优良的阻燃性。该组合物具有优良的初始颜色并且很少表现出变黄。

[0017] 化合物 (I) 可以与卤化的和 / 或非卤化 FR- 化合物, 例如非卤化 FR, 联合使用, 以增强阻燃效应。这种卤化和 / 非卤化 FR- 化合物可以是常规的有机或无机卤化 FR- 化合物或磷、锑或金属氧化物 FR- 化合物。该化合物可以具有对其它常规 FR- 化合物的协同增效剂效应。在那种情况中, 当使用常规 FR- 化合物时, 例如卤化或锑 FR- 化合物, 化合物 (I) 允许所需数量的显著降低。

[0018] 使用普通用于描述本发明的词语, 除非另有限定, 否则定义如下:

[0019] 在化合物 (I) 中, R' 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 的定义对应于 R、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 的定义。

[0020] C_1-C_{20} 烷基为例如甲基, 乙基或者直链的或支化的 C_3-C_{30} 烷基, 例如正丙基, 异丙基, 正-、异-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, 由异丁烯的二聚体获得的支化辛基, 正壬基, 1, 1, 3-三甲基己基, 由三丙烯的三聚体获得的支化壬基, 1-甲基十一烷基, 2-正丁基正辛基, 由异丁烯的三聚体或丙烯的四具体获得的支化十二烷基, 由丙烯的五聚体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。

[0021] 羟基 $-C_2-C_8$ 烷基优选羟基 $-C_2-C_5$ 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)。

[0022] C_1-C_{20} 烷酰基是直链的或支化的或未支化的, 例如甲酰基, 乙酰基, 丙酰基, 正丁酰基, 异丁酰基, 戊酰基, 己酰基, 庚酰基, 辛酰基, 壬酰基, 癸酰基, 十一烷酰基, 十二烷酰基, 十三烷酰基, 十四烷酰基, 十五烷酰基, 十六烷酰基, 十七烷酰基, 十八烷酰基, 二十烷酰基或廿二烷酰基。优选具有 2 到 18 个 C-原子, 特别是 2 到 12 个 C-原子, 例如 2 到 6 个 C-原子的烷酰基。特别优选的是乙酰基。

[0023] C_7-C_{13} 芳酰基为例如苯甲酰基或萘甲酰基或肉桂酰基。

[0024] C_2-C_{20} 烯基为例如 1-丙烯基, 烯丙基, 甲基烯丙基, 2-丁烯基或 2-戊烯基。

[0025] C_6-C_{20} 芳基为例如苯基或 1-或 2-萘基。

[0026] C_1-C_{12} 烷基 $-C_6-C_{20}$ 芳基为 C_6-C_{20} 芳基, 优选取代的苯基, 例如被上述 C_1-C_4 烷基自由基中的一个到三个, 或一个或两个 C_1-C_6 烷基自由基或一个 C_1-C_{12} 烷基自由基取代。

[0027] 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。

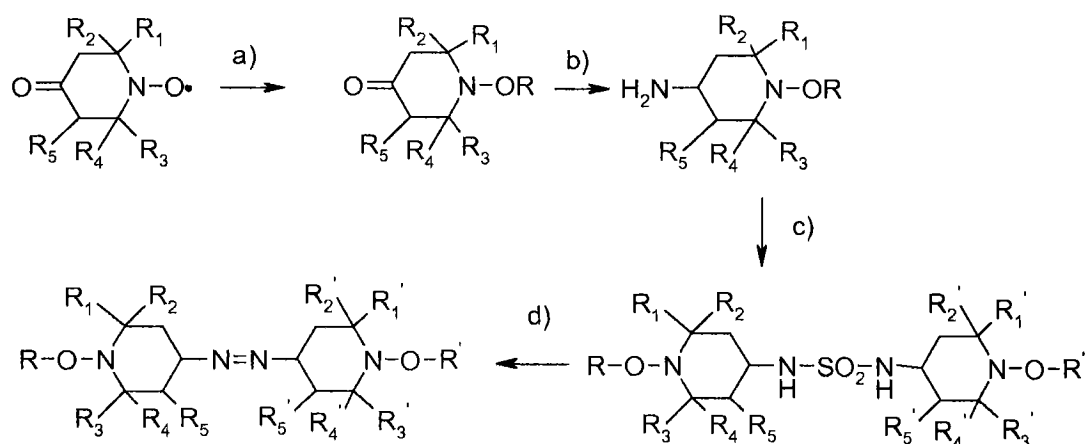
[0028] 单 - 或双环 C_5-C_{20} 环烷基优选为 C_5-C_{12} 环烷基, 例如环戊基或环己基。

[0029] 单 - 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, 被例如上述 C_1-C_4 烷基自由基中的一个或三个, 例如甲基或叔丁基, 或者一个或两个 C_1-C_6 烷基自由基或一个 C_1-C_{12} 烷基自由基取代。

[0030] 单 - 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。

[0031] 根据本发明的化合物通过以下说明的已知方法获得：

[0032]



[0033] a) 还原性 N-O 取代

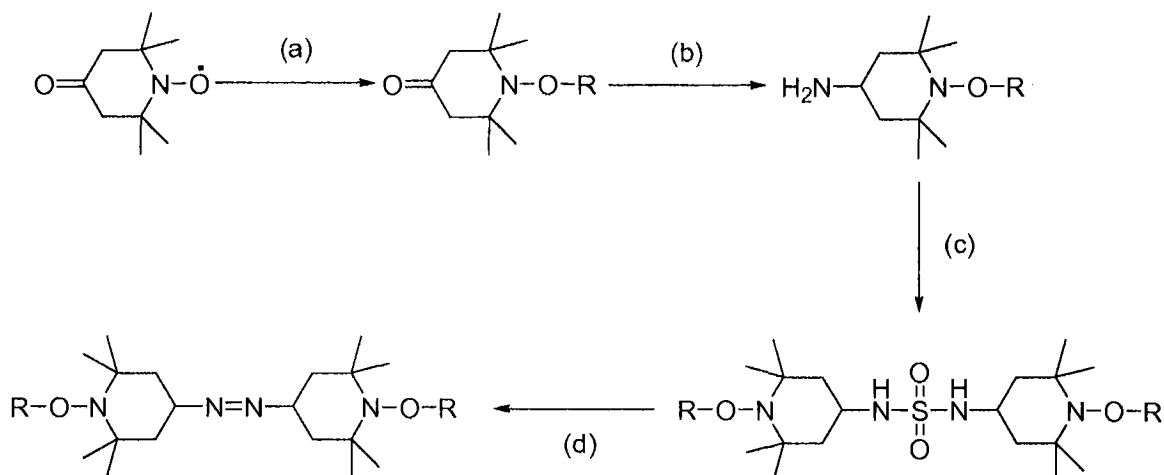
[0034] b) 4-CO 到 4- 氨基的还原性转化

[0035] c) 磺化作用

[0036] d) 除去磺基。

[0037] 上述从硫酰胺或者任何它的前体开始的化合物 (I) 的制备方法也是本发明的目标。根据优选的实施方案, 图示为从 4- 氧 -TEMPO (= 4- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -1- 氧化物) 开始的对于典型的化合物的合成路线, 其具有以下反应示意图：

[0038]



[0039] (a) Zn, CuCN, LiCl, RI ;

[0040] (b) NaBH₃CN, CH₃CO₂NH₄ ;

[0041] (c) SO₂Cl₂ ;

[0042] (d) NaOCH₃, t-BuOCl。

[0043] 根据优选的实施方案,本发明涉及化合物(I),其中 R 表示 C₁-C₈ 烷基,羟基 -C₂-C₈ 烷基, C₁-C₈ 烷酰基,苯基, (C₁-C₄ 烷基)₁₋₃ 苯基,苯基 -C₁-C₄ 烷基, C₅-C₆ 环烷基, (C₁-C₄ 烷基)₁₋₃ C₅-C₆ 环烷基,或 (C₁-C₄ 烷基)₁₋₃ C₅-C₆ 环烷基 -C₁-C₄ 烷基 ;

[0044] R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 表示甲基 ;或

[0045] R₁ 和 R₂ 中的一个与 R₃ 和 R₄ 中的一个表示甲基且另一个表示乙基 ;

[0046] R₅ 表示氢 ;且

[0047] R'、R₁'、R₂'、R₃'、R₄' 和 R₅' 的定义与 R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 相同。

[0048] 根据特别优选的实施方案,本发明涉及化合物(I),其中

[0049] R 表示 C₁-C₈ 烷基,羟基 -C₂-C₈ 烷基, C₁-C₈ 烷酰基,苯基或 C₅-C₆ 环烷基 ;

[0050] R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 表示甲基 ;且

[0051] R₅ 表示氢 ;且

[0052] R'、R₁'、R₂'、R₃'、R₄' 和 R₅' 的定义与 R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 相同。

[0053] 根据高度优选的实施方案,本发明涉及化合物(I),其中

[0054] R 表示 C₁-C₄ 烷基,羟基 -C₂-C₄ 烷基, C₁-C₄ 烷酰基,苯基或 C₅-C₆ 环烷基 ;

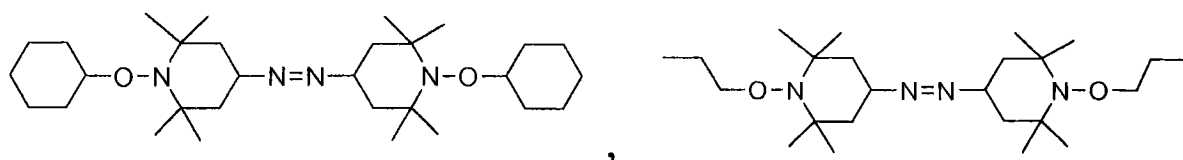
[0055] R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 表示甲基 ;且

[0056] R₅ 表示氢 ;且

[0057] R'、R₁'、R₂'、R₃'、R₄' 和 R₅' 的定义与 R、R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 相同。

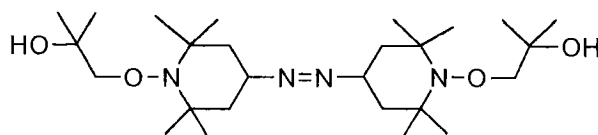
[0058] 特别适合的化合物(I) 选自以下物质组成的组

[0059]



以及

[0060]



[0061] 本发明的化合物(I) 显著适合对聚合物,例如合成的聚合物,特别是热塑性塑料,赋予阻燃性。因此,本发明另外的实施方案涉及一种组合物,其包含

[0062] a) 聚合物基质和

[0063] b) 式(I) 的化合物,

[0064] 其中

[0065] R 表示 C₁-C₂₀ 烷基,羟基 -C₂-C₈ 烷基, C₁-C₂₀ 烷酰基, C₂-C₂₀ 烯基, C₇-C₁₃ 芳酰基,插入至少一个选自由 O, S 和 N 组成的组的杂原子的 C₁-C₂₀ 烷基或 C₂-C₂₀ 烯基, C₂-C₂₀ 炔基, C₆-C₂₀

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 - 或双环 C_5-C_{20} 环烷基, 单 - 或双环 C_1-C_{12} 烷基 $-C_5-C_{20}$ 环烷基, 或单 - 或双环 C_5-C_{20} 环烷基 $-C_1-C_4$ 烷基;

[0066] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立的表示氢或 C_1-C_3 烷基;

[0067] R_5 表示氢或甲基; 且

[0068] R' 、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 和 R'_5 的定义与 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 相同。

[0069] 根据本发明的组合物由反应性混合或复合方法获得, 特别是反应性挤出的方法, 在通常的混合机器中进行, 其中组分 a) 和 b) 以及任选其它的添加剂和聚合物进行混合和熔化。合适的机器是本领域技术人员已知的那些。它们主要是混合器、捏合机和挤出机。

[0070] 本发明的化合物 (I) 可以单独或作为一种或几种化合物 (I) 的混合物加入到聚合性基质 b) 中。以已知的方法选择该加入量以为聚合性基质提供工业上可接受的阻燃性质。该量取决于使用的聚合性基质而变化。作为一个实例, 基于聚合性基质 b), 该量为 0.1-20.0 重量%, 优选为 0.1-10.0 重量%, 例如 0.1-5.0 重量% 的量是适合的。

[0071] 根据本发明的组合物的特征在于它优良的热稳定性。在本发明说明书的上下文中, 热稳定性定义为加热时耐起泡的程度。在阻燃组合物的热稳定性中可以使用物理化学的方法, 例如热重分析 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 更精确的加以区别。

[0072] 可以选择任何类型的适合用于在挤出机温度下, 优选为低于 300°C 的加工温度熔融加工的聚合物。通常聚合物或载体树脂根据需要阻燃的聚合物基质材料选择。由于其巨大的可获得性和容易加工的性质, 首选聚丙烯和聚乙烯。在这方面发现使用高密度聚乙烯, HDPE, 可以制备无色的阻燃小球, 这对于制备无色阻燃聚合物组合物是有利的。在可选择的实施方案中, 发现使用聚丙烯是有利的。可以获得与复合材料的高流动性与优良的阻燃性和机械性质结合的阻燃母料的可接受的颜色。

[0073] 其它适合用于本发明聚合物组合物的其它聚合物是那些在低于 300 且优选低于 280 的温度下加工的聚合物。

[0074] 根据组分 a), 合适的聚合物基质由合成的聚合物组成的, 例如:

[0075] 1. 单 - 或二烯烃的聚合物, 例如聚丙烯, 聚异丁烯, 聚丁烯 -1, 聚 -4- 甲基戊烯 -1, 聚乙烯基环己烷, 聚异戊二烯或聚丁二烯, 以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合产物; 还有聚乙烯 (可以任选是交联的), 例如高密度聚乙烯 (HDPE), 高分子量高密度聚乙烯 (HDPE-HMW), 超高分子量高密度聚乙烯 (HDPE-UHMW), 中密度聚乙烯 (MDPE), 低密度聚乙烯 (LDPE) 和线形低密度聚乙烯 (LLDPE), (VLDPE) 和 (ULDPE)。

[0076] 聚烯烃, 也就是说单烯烃聚合物, 正如前述段落中通过实例指出的那些, 特别是聚乙烯和聚丙烯, 可以通过多种方法制备, 特别是通过以下方法制备:

[0077] a) 通过自由基聚合 (通常在高压和高温下);

[0078] b) 在催化剂的存在下。催化剂包含一种或几种元素周期表 IVb、Vb、VIb 或 VIII 族的金属。这些金属通常具有一个或几个取代基或配合体, 例如氧化物, 卤化物, 醇化物, 酯, 醚, 胺, 烷基, 烯基和 / 或芳基, 它们可以是 π - 或 σ - 配位的。这些金属络合物可以是自由的或固定在载体上, 例如固定在活化的氯化镁、氯化钛 (III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可以溶于或不溶于聚合介质中。这些催化剂在聚合的同时可以是本身活化的, 或者可以使用其它的活化剂, 例如烷基金属, 金属氢化物, 金属烷基卤化物, 金属烷氧基化物或金属烷基环氧乙烷。这特别适用于 Ia、IIa 和 / 或 IIIa 族的金属。活化剂可以是例如进一步用

酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团改性的。这种催化剂体系通常指的是 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont)、金属茂或单位点催化剂 (SSC)。

[0079] 2. 聚合物的混合物指的是 1) 下的, 例如聚丙烯和聚异丁烯的混合物, 聚丙烯和聚乙烯的混合物 (例如 PP/HDPE、PP/LDPE) 以及不同类型的聚乙烯的混合物 (例如 LDPE/HDPE)。

[0080] 3. 单-和二烯烃相互之间或与其它乙烯基单体的共聚物, 例如乙烯/丙烯共聚物, 线形低密度聚乙烯 (LLDPE) 和它们与低密度聚乙烯 (LDPE) 的混合物, 丙烯/丁烯-1 的共聚物, 聚丙烯/异丁烯的共聚物, 乙烯/丁烯-1 的共聚物, 乙烯/己烯的共聚物, 乙烯/甲基戊烯的共聚物, 乙烯/庚烯的共聚物, 乙烯/辛烯的共聚物, 乙烯/乙烯基环己烯的共聚物, 乙烯/环烯烃的共聚物, 例如乙烯/降冰片烯 (COC), 乙烯/1-烯烃的共聚物, 其中原位制备 1-烯烃, 丙烯/丁二烯的共聚物, 异丁烯/异戊二烯的共聚物, 乙烯/乙烯基环己烯的共聚物, 乙烯/丙烯酸烷基酯的共聚物, 乙烯/甲基丙烯酸烷基酯的共聚物, 乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物, 乙烯/丙烯酸的共聚物和它们的盐 (离聚物), 还有乙烯与丙烯和二烯烃例如己二烯, 环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物; 还有这些共聚物相互之间或与 1) 中指出的聚合物的混合物, 例如聚丙烯-乙烯/丙烯共聚物, LDPE-乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物, LDPE-乙烯/丙烯酸的共聚物, LLDPE-乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物, LLDPE-乙烯/丙烯酸的共聚物和交替或无规结构的聚烯烃-一氧化碳的共聚物以及它们与其它聚合物例如聚酰胺的混合物。

[0081] 4. 聚苯乙烯, 聚(对甲基苯乙烯), 聚(α -甲基苯乙烯)。

[0082] 5. 衍生自乙烯基-芳香族单体的芳香族均聚物和共聚物, 例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯的所有异构体, 例如对乙烯基甲苯; 乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基二苯基、乙烯基萘、乙烯基蒽的所有异构体和它们的混合物; 均聚物和共聚物可以具有间同立构、全同立构、半-全同立构或无规立构结构, 优选无规立构聚合物。还包括立体嵌段聚合物。

[0083] 6. 均聚物和共聚物可以具有间同立构、全同立构、半-全同立构或无规立构结构, 优选无规立构聚合物。还包括立体的嵌段聚合物。

[0084] a) 共聚物包括已经指出的乙烯基-芳香族单体和选自乙烯, 丙烯, 二烯烃, 腈, 酸, 马来酸酐, 马来酸酰胺, 乙酸乙烯酯, 氯乙烯和丙烯酸衍生物的共聚单体和它们的混合物, 例如苯乙烯/丁二烯, 苯乙烯/丙烯腈, 苯乙烯/乙烯 (互聚物), 苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯/马来酸酐, 苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯; 由苯乙烯的共聚物与另一种聚合物组成的高抗冲强度混合物, 例如聚丙烯酸酯, 二烯烃聚合物或乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物; 还有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。

[0085] b) 由 6) 中指出的聚合物的氢化制备的氢化的芳香族聚合物, 特别是聚环己基乙烯 (PCHE), 通常还被称为聚乙烯基环己烷 (PVCH), 通过无规立构聚苯乙烯氢化制备。

[0086] c) 由 6a.) 指出的聚合物的氢化制备的氢化芳香族聚合物。

[0087] 7. 乙烯基-芳香族单体的接枝共聚物, 例如苯乙烯接枝在聚丁二烯上, 苯乙烯接枝在聚丁二烯/苯乙烯或聚丁二烯/丙烯腈共聚物上, 苯乙烯和丙烯腈 (或甲基丙烯腈) 接

枝在聚丁二烯上;苯乙烯,丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐接枝在聚丁二烯上;苯乙烯,丙烯腈和马来酸酐或马来酸酐亚胺接枝在聚丁二烯上;苯乙烯和马来酸酐亚胺接枝在聚丁二烯上,苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝在聚丁二烯上,苯乙烯和丙烯腈接枝在乙烯/丙烯/二烯烃的三元共聚物上,苯乙烯和丙烯腈接枝在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上,苯乙烯和丙烯腈接枝在丙烯酸酯/丁二烯的共聚物上,以及它们与上述段落 6 中指出的共聚物的混合物,例如 ABS, MBS, ASA 或 AES 的聚合物。

[0088] 8. 含卤素的聚合物,例如聚氯丁二烯,氯化橡胶,异丁烯/异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤化丁基橡胶),氯化的或氯磺化的聚乙烯,乙烯和氯化乙烯的共聚物,表氯醇的均聚物和共聚物,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;和它们的共聚物,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。

[0089] 9. 衍生自 α , β -不饱和酸以及它们的衍生物的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯,或聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酰胺和用丙烯酸丁酯抗冲改性的聚丙烯腈。

[0090] 10. 段落 9 中指出的单体相互之间的或与其它不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯的共聚物,丙烯腈/丙烯酸烷基酯的共聚物,丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯的共聚物,丙烯腈/卤化乙烯的共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯的三元共聚物。

[0091] 11. 衍生自不饱和醇和胺或它们的酰基衍生物或乙缩醛的聚合物,例如聚乙烯醇,聚乙酸乙烯酯,硬脂酸酯,苯甲酸酯或马来酸酯,聚乙基丁缩醛,聚苯二甲酸烯丙基酯,聚烯丙基三聚氰胺;以及它们和段落 1 中指出的烯烃的共聚物。

[0092] 12. 环醚的均聚物和共聚物,例如聚亚烷基二醇,聚氧化乙烯,聚氧化丙烯或它们与二缩水甘油醚的共聚物。

[0093] 13. 聚缩醛,例如聚氧亚甲基,还有那些包含共聚单体例如氧化乙烯的聚氧亚甲基;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。

[0094] 14. 聚氧化亚苯基和聚硫化亚苯基以及它们与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0095] 15. 衍生自二胺和二羧酸和/或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, 衍生自间二甲苯、二胺和己二酸的芳香族聚酰胺;聚酰胺 6/I(聚六亚甲基间苯二甲酰胺, MXD(间二甲苯二胺));由六亚甲基胺和间-和/或对苯二甲酸且任选用弹性体作为改性剂制备的聚酰胺,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。上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学连接的或接枝弹性体的嵌段共聚物;或与聚醚例如与聚乙二醇,聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物。还有用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺,以及在加工期间缩合的聚酰胺(“RIM 聚酰胺体系”)。

[0096] 可以使用的聚酰胺和共聚酰胺的实例还衍生自 ϵ -己内酰胺,己二酸,癸二酸,十二烷酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,六亚甲基二胺,四亚甲基二胺,2-甲基-五亚甲基二胺,2,2,4-三甲基六亚甲基二胺,2,4,4-三甲基六亚甲基二胺,间二甲苯二胺或二(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷;还有半芳香族聚酰胺,例如聚酰胺 66/6I,例如由 70-95%的聚酰胺 6/6 和 5-30%的聚酰胺 6/I 组成的;还有其中一些聚酰胺 6/6 被替换的三元共聚物,例如由 60-89%聚酰胺 6/6, 5-30%的聚酰胺 6/I 和 1-10%的另一种脂肪族聚酰胺组成的聚酰

胺,后者可以由例如聚酰胺 6,聚酰胺 11,聚酰胺 12 或聚酰胺 6/12 单元组成。这种三元共聚物由此可以称为聚酰胺 66/6I/6,聚酰胺 66/6I/11,聚酰胺 66/6I/12,聚酰胺 66/6I/610 或聚酰胺 66/6I/612。

[0097] 16. 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。

[0098] 17. 衍生自二羧酸和二元醇和 / 或羟基羧酸的聚酯或相应的内酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丙二醇酯,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,聚萘甲酸亚烷基二醇酯 (PAN) 和聚羟基-苯甲酸酯,还有具有端羟基的衍生自聚醚的嵌段聚醚酯;还有用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

[0099] 18. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

[0100] 19. 上述聚合物的混合物(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 和共聚物,PA/HDPE,PA/PP,PA/PP0,PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

[0101] 优选这样的组合物,即其中热塑性聚合物为高抗冲聚苯乙烯 (HIPS),可发泡聚苯乙烯 (EPS),发泡聚苯乙烯 (XPS),聚亚苯基醚 (PPE),聚酰胺,聚酯,聚碳酸酯 (PC) 或 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或 PC/ABS(聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或 PPE/HIPS(聚亚苯基醚/高抗冲聚苯乙烯)类的聚合物共混物,特别是聚酰胺,聚酯或 PPE/HIPS 共混物。

[0102] 特别优选根据本发明的聚合物组合物包含填料或增强剂,特别是玻璃纤维增强的聚合物,例如玻璃纤维增强的聚酰胺。

[0103] 优选这样的涉及阻燃组合物的方案,其中聚合物基质 a) 由聚乙烯,聚丙烯或聚丙烯与聚烯烃的共混物组成。实施例是聚丙烯与选自高密度聚乙烯 (HDPE),高分子量高密度聚乙烯 (HMW HDPE),超高分子量高密度聚乙烯 (UHMW HDPE),中密度聚乙烯 (MDPE),低密度聚乙烯 (LDPE),线形低密度聚乙烯 (LLDPE),支化的低密度聚乙烯 (BLDPE) 和包含少量二烯的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (EPDM) 组成的组的聚乙烯的共混物。

[0104] 本发明进一步涉及阻燃组合物,除了如以上所限定的组分 a) 和 b) 之外,其进一步包含 c) 选自聚合物稳定剂和其它的阻燃剂,例如含阻燃剂的三聚氰胺,含磷阻燃剂,不是含三聚氰胺的阻燃剂的其它含氮阻燃剂,卤化阻燃剂和无机阻燃剂组成的组的添加剂。

[0105] 稳定剂优选不含卤素且选自硝酰基稳定剂,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'-亚烷基苯酚的单丙烯酸酯稳定剂。

[0106] 作为本发明组分 c) 的其它阻燃剂是已知的成分,商业产品或可以通过已知的方法获得的成分。

[0107] 除了以上关于组分 a) 限定的偶氮化合物 (I),典型的含阻燃剂的三聚氰胺为例如包含化合物的三聚氰胺,其中存在的三聚氰胺结构为:1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(=氰脲酸三酰胺)或它们的缩合物。该定义适用于三聚氰胺的单体、低聚性或聚合性化合物,三聚氰胺的缩合物或与三聚氰胺的缩合物以及它的磷化合物。

[0108] 优选的包含化合物的三聚氰胺为氰脲酸三聚氰胺,磷酸三聚氰胺,二三聚氰胺磷

酸盐,三聚氰胺焦磷酸盐,三聚氰胺多磷酸盐,三聚氰胺硼酸盐,三聚氰胺磷酸铵,三聚氰胺多磷酸铵,三聚氰胺焦磷酸铵,蜜勒胺,蜜白胺或氰尿酸胺或蜜勒胺,蜜白胺或氰尿酸胺的多磷酸盐。

[0109] 除了以上关于组分 b) 限定的三聚氰胺,典型的含磷阻燃剂是例如:四苯基间苯二酚二亚磷酸酯(**FYROLFLEX**[®] RDP, Akzo Nobel),四(羟甲基)磷硫化物,磷酸三苯酯,二乙基-N,N-二(2-羟乙基)-氮甲基膦酸酯,磷酸的羟烷基酯,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(EDAP)。

[0110] 其它不是含三聚氰胺的阻燃剂的含氮阻燃剂而例如异氰脲酸酯阻燃剂,例如多异氰脲酸酯,异三聚氰脲酸的酯或异氰脲酸酯。典型的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)异氰脲酸酯或三缩水甘油基异氰脲酸酯。

[0111] 其它的实例为:苯胍胺,三(羟乙基)异氰脲酸酯,尿囊素,甘脲,三聚氰胺氰脲酸酯,脲基氰脲酸酯或多磷酸铵。

[0112] 典型的有机卤素阻燃剂为,例如:

[0113] 聚溴化二苯基氧化物(DE-60F, Great Lakes Corp.),十溴二苯基氧化物(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,四氯苯二甲酸,四溴苯二甲酸,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,乙烯-二(四溴苯二甲酰亚胺)(**SAYTEX**[®] BT-93),二(六氯环戊二烯基)环辛烷(DECLORANE **PLUS**[®]),氯化石蜡,八溴二苯基醚,六氯环戊二烯衍生物,1,2-二(三溴苯氧基)乙烷(FF680),四溴双酚A(**SAYTEX**[®] RB100),乙烯二-(二溴-降冰片二羧酰亚胺)(**SAYTEX**[®] BN-451),bis-(hexachlorocyclooctadiene)cyclooctane,PTFE,三-(2,3-二溴丙基)-异氰脲酸酯和亚乙基-二-四溴苯二甲酰亚胺。

[0114] 上述阻燃剂常规的与无机(氢)氧化物协同增效剂组合。这种用途最普通的是(氢)氧化铝,例如Al(OH)₃或AlOOH,氢氧化镁,氧化锌或氧化锑,例如Sb₂O₃或Sb₂O₅。硼化合物也是合适的。

[0115] 上述其它的阻燃剂化合物有利的以有机聚合物基质的以重量计大约0.25%到大约45.0%的量包含在本发明的组合物中;例如为聚合物的大约0.25%到大约35.0%;例如以重量计大约0.25%到大约30.0%。

[0116] 正如以上所述,根据本发明的组合物可以另外包含一种或几种常规的添加剂,例如选自颜料,染料,增塑剂,抗氧化剂,触变剂,均染助剂(levelling assistant),碱性共稳定剂,金属钝化剂,金属氧化物,有机磷化合物,其它光稳定剂和它们的混合物,特别是颜料,酚类抗氧化剂,硬脂酸钙,硬脂酸锌,2-羟基-苯甲酮、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑和/或2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪族UV吸收剂。

[0117] 上述添加剂优选以相对聚合物基质b)的重量为0.01 to 10.0%,特别是0.05 to 5.0%的量包含。

[0118] 因此本发明还涉及根据本发明的化合物(I)用于为聚合物基质,例如合成的聚合

物,特别是热塑性聚合物,赋予阻燃性,并且还涉及一种赋予合成的聚合物阻燃性的方法,其中将至少一种根据本发明的化合物(I)混合到聚合物基质中或者应用于它们的表面。

[0119] 将化合物(I)和以上限定的任选的组分混合到聚合物基质中通过已知的方法进行,例如以粉末的形式干混,或者以例如惰性溶剂、水或油中的分散液、悬浮液或溶液的形式湿混。化合物(I)和任选其它的添加剂可以在例如模塑之前或之后混合,或者还可以通过将溶解的或分散的添加剂或添加剂混合物应用到聚合物材料中混合,其蒸发或不蒸发溶剂或悬浮剂/分散剂。可以直接将它们添加到加工设备中(例如挤出机,内部混合器等),例如作为干燥混合物或粉末,或者作为溶液或分散液或悬浮液或熔体。

[0120] 将添加剂组分添加到聚合物基质b)中可以在所有常规的混合机器中进行,在其中聚合物熔融并且与添加剂混合。合适的机器为本领域技术人员熟知的那些。它们主要是混合器,捏合机和挤出机。

[0121] 特别优选的加工机器是双螺杆挤出机,例如反向旋转或同向旋转的双螺杆挤出机。其它的加工机器是星形齿轮挤出机,环状挤出机或共捏合机。还有可能使用这样的加工机器,其具有气体或蒸气除去部分,并可以向其应用真空。

[0122] 合适的挤出机和捏合机是例如在 Handbuch der Kunststoffextrusion, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, Vol. 1 Grundlagen, 1989, pp. 3-7, ISBN :3-446-14339-4 和 Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7 中描述的。

[0123] 例如,螺杆长度为 1-60 螺杆直径,优选为 35-48 螺杆直径。螺杆的旋转速度优选为 10-600 转每分钟(rpm),非常特别优选为 25-300rpm。

[0124] 最大生产能力取决于螺杆直径,旋转速度和驱动力。本发明的方法还可以通过变化所述参数或使用称重机器传送配料剂量在低于最大生产能力的水平下进行。

[0125] 如果添加多种组分,这些组分可以预选混合或单独加入。

[0126] 在这种操作中,可以以粉末、颗粒、溶液和悬浮液或胶乳的形式使用。

[0127] 偶氮化合物(I)a)和任选的其它添加剂还可以以母料(“浓缩物”)的形式添加到聚合物基质b)中,所述母料以浓度为例例如以重量计大约 1.0%到大约 40.0%,并且优选 2.0%到大约 20.0%将该组分包含混合在聚合物中。在这种操作中,聚合物可以以粉末、颗粒、溶液和悬浮液的形式或胶乳的形式使用。

[0128] 混合可以在成型操作之前或期间发生。包含本发明的添加剂的材料优选用于制备模塑制品,例如旋转模塑制品,注射模塑制品,侧板和类似物,且特别是纤维,熔体纺丝无纺布,薄膜或泡沫。

[0129] 因此,本发明进一步涉及模制或挤出的制品,例如包含本发明的组合物的管材,电线和电缆,纤维,熔体纺丝无纺布或泡沫。

[0130] 以下实施例说明本发明。

[0131] 合成实施例

[0132] 实施例 1

[0133] 1. 二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯的制备 1.1N-环己氧基-4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶的制备

[0134] 2ml THF 中的锌粉末(15.6mmol,1.02g)和催化剂量的 1,2-二溴乙烷(50 μ l)的悬浮液在氩气氛中回流 1 分钟。一旦将悬浮液冷却到室温,就加入三甲基氯硅烷

(62 μ l), 并且将反应混合物搅拌 15 分钟。将碘环己烷 (15.0 mmol, 1.94 ml), 其稀释在 5 ml 蒸馏的 THF 中, 逐滴加入到悬浮液中, 并且在 30°C 下搅拌反应混合物 12 h。由此将获得的 3.5 ml ($\sim$ 5 mmol) 溶液转移到预先冷却到 -10°C 的 CuCN (5.0 mmol, 0.45 g) 和烘箱干燥的 LiCl (10.5 mmol, 0.45 g) 的 5 ml THF 溶液中。在 0°C 下搅拌 10 分钟, 将混合物冷却到 -20°C 并且将 5 ml THF 中的 (15.5 mmol, 2.60 g) 4-氧-TEMPO (= 4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物) 在 5 分钟内逐滴加入。搅拌 20 分钟后, 溶液初始的微红色消失。将该溶液加热到室温并且在减压下浓缩。剩余物用醚 (100 ml) 稀释, 并且用水 (100 ml) 洗涤醚溶液, 用 Na₂SO₄ 干燥并且在减压下浓缩。剩余物进行快速色谱 (flash chromatography) 分析 (轻质石油醚 / 乙酸乙酯 40/1) 以获得无色油状的 NOR-化合物 (0.89 g, 70%)。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.66 (m, 1H, CH-O), 2.54 (d, J = 12.9 Hz, 2H, CH-O), 2.21 (d, J = 12.7 Hz, 2H, CH-O), 2.08 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.57 (m, 1H), 1.26 (s, 5H, CH₃), 1.22-1.18 (m, 6H), 1.14 (s, 6H, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 208.7, 82.2, 62.8, 33.8, 32.6, 25.8, 25.0, 22.8, 22.6。

[0135] 1.24-氨基-N-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的制备

[0136] 在室温下在氩气气氛中将乙酸铵 (592.0 mmol, 45.63 g) 添加到 300 ml 干燥甲醇中的 N-环己氧基-4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶 (59.2 mmol, 15.0 g) 中, 之后加入分子筛 (10⁻¹⁰ m, 8 g) 和 95% 的 NaBH₃CN (59.2 mmol, 3.92 g)。搅拌 12 h 后, 加入 CH₂Cl₂ (1000 ml)。用 1 N NaOH (2 $\times$ 1000 ml) 洗涤该溶液, 用 Na₂SO₄ 干燥并且在减压下浓缩。剩余物进行快速色谱分析 (CH₂Cl₂ / 甲醇 9 : 1) 以获得无色油状在 4°C 下储存时凝固的 NOR 化合物 (9.94 g, 66%)。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.57 (m, 1H, CH-O), 3.01 (m, 1H, CH-NH₂), 2.03 (m, 2H), 1.73-1.64 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.34-1.2 (m, 6H), 1.16 (s, 6H, CH₃), 1.12 (s, 6H, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 81.8, 59.8, 50.4, 42.1, 34.4, 32.8, 25.9, 25.0, 21.1。

[0137] 1.3 二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-硫酰胺的制备

[0138] 在氮气气氛中, 在 0°C 下将 10 ml 二氯甲烷中的磺酰氯溶液 (2.7 mmol, 0.25 ml) 中逐滴加入到 20 ml 二氯甲烷中的 4-氨基-N-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 (6.70 mmol, 1.70 g) 和三乙基胺 (13.4 mmol, 1.84 ml) 的溶液中。添加完毕后, 反应混合物在 0°C 下搅拌 4 小时。用水 (50 ml) 和二氯甲烷稀释反应。用水 (3 $\times$ 50 ml) 洗涤有机相。干燥有机相 (Na₂SO₄) 后在减压下蒸发溶剂。剩余物用二乙基醚洗涤以得到二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基)-4-硫酰胺白色粉末 (1.03 g, 67%)。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.87 (d, J = 8.3 Hz, 2H, NH), 3.50 (m, 4H, CH-NH 和 CH-O), 2.02 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.75 (m, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.40 (t, J = 11.9 Hz, 4H), 1.29-1.20 (m, 8H), 1.17 (s, 12H, CH₃), 1.16 (s, 12H, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 82.0, 59.9, 47.2, 45.9, 34.3, 32.8, 25.9, 25.0, 20.9。

[0139] 1.4 二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯的制备

[0140] 在 0°C 下将 4 ml 干燥甲醇中的甲醇钠 (3.6 mmol, 0.19 g) 溶液逐滴加入 20 ml 干燥甲醇中的二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-硫酰胺 (0.90 mmol, 0.51 g) 溶液中。搅拌 30 分钟后, 加入 5 ml 干燥甲醇中的次氯酸叔丁基酯 (1.70 mmol, 0.16 g) 溶液, 且混合物在 0°C 下搅拌 1 小时。将水加入到悬浮液中并且用 CH₂Cl₂ (2 $\times$ 30 ml) 萃取。用水 (1 $\times$ 30 ml) 洗涤有机相, 用 Na₂SO₄ 干燥。蒸发溶剂以获得二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯 (0.43 g, 94%) 白色粉末 (m. p. 127°C)。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.65 (m, 4H, CH-N 和 CH-O), 2.05 (m, 4H), 1.9 (t, J = 12.6 Hz; 4H, CH₂-CCH₃), 1.738 (m, 4H), 1.59-1.51 (m,

6H), 1.31-1.18(m, 10H), 1.23(s, 12H, CH₃), 1.16(s, 12H, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 81.0, 67.3, 58.3, 42.6, 33.3, 31.8, 24.8, 24.0, 19.9。

[0141] 实施例 2

[0142] 2. 二(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯的制备

[0143] 2.1N-丙氧基-4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶的制备

[0144] 以上述与涉及 N-环己氧基-4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶相同的方法合成 N-丙氧基-4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶 (3.2g, 26%), 除了添加 Zn(61.1mmol, 4.00g), 1,2-二溴乙烷 (200 μl), 三甲基-氯硅烷 (250 μl), 碘丙烷 (58.8mmol, 10.0g), CuCN(53.6mmol, 4.80g), LiCl(114mmol, 4.80g) 和 4-氧-TEMPO(58.8mmol, 10.0g) 以外。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.78(t, J = 6.7Hz, 2H, O-CH₂), 2.55(d, J = 12.7Hz, 2H, CH₂-CCH₃), 2.20(d, J = 12.7Hz, 2H, CH₂-CCH₃), 1.57(m, 2H, CH₂-CH₃), 1.28(s, 6H, C-CH₃), 1.14(s, 6H, C-CH₃), 0.95(t, J = 7.45Hz, 3H, CH₂-CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 208.5, 78.5, 63.0, 53.3, 32.5, 22.5, 21.8, 10.9。

[0145] 2.24-氨基-N-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的制备

[0146] 由 N-丙氧基-4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶 (12.2mmol, 2.60g) 通过与上述相同的方法制备 4-氨基-N-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 (1.6g, 62%), 除了添加乙酸铵 (122mmol, 9.40g), 6g 分子筛 (10⁻¹⁰m) 和 95% 的 NaBH₃CN(12.2mmol, 0.8g) 以外。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.61(t, J = 6.6Hz, 2H, CH₂-O), 2.99(m, 1H, NH₂-CH), 1.58(d, J = 11.4Hz, 2H, NH₂), 1.46(m, 2H, CH₂-CH₃), 1.20(m, 4H), 1.16(s, 6H, CH₃), 1.13(s, 6H, CH₃), 0.93(t, J = 7.4Hz, 3H, CH₂-CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 78.3, 59.8, 49.9, 41.4, 33.2, 21.9, 20.9, 10.9。

[0147] 2.3 二-(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-硫酰胺的制备

[0148] 用与上述涉及二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-硫酰胺相同的方法由 4-氨基-N-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 (7.5mmol, 1.6g) 合成二-(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-硫酰胺 (1.0g, 68%), 除了加入磺酰氯 (2.8mmol, 0.25ml) 和三乙基胺 (15.0mmol, 2.0ml) 以外。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.94(d, J = 8.2Hz, 2H, NH), 3.69(t, J = 6.6Hz, 4H, CH₂-O), 3.50(m, 2H, NH-CH), 1.86(d, J = 12.0Hz, 4H), 1.56(m, 4H), 1.41(t, J = 12.4Hz, 4H), 1.19(s, 12H, CH₃), 1.18(s, 12H, CH₃), 0.95(t, J = 7.4Hz, 6H, CH₂-CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 78.5, 59.9, 46.7, 45.8, 32.9, 21.9, 20.7, 10.9。

[0149] 2.4 二-(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯的制备

[0150] 用与上述涉及二-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯相同的方法合成二-(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯 (0.82g, 95%; m. p. 162°C), 除了添加甲醇钠 (8.2mmol, 0.45g), 二(1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-硫酰胺 (2.04mmol, 1.0g) 和次氯酸叔丁基酯 (4.3mmol, 0.4g) 之外。¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.65(t, J = 6.6Hz, 4H, CH₂-O), 3.58(m, 2H, N-CH), 1.81(t, J = 12.4Hz, 4H), 1.47(m, 8H), 1.16(s, 12H, CH₃), 1.09(s, 12H, CH₃), 0.95(t, J = 7.4Hz, 6H, CH₂-CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 78.5, 68.2, 59.3, 43.1, 33.1, 22.0, 21.0, 10.9。

[0151] 实施例 3

[0152] 3. 二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-4-二氮烯的制备

[0153] 3. 1N- 辛氧基 -4- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶的制备

[0154] 用与上述涉及 N- 环己氧基 -4- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶相同的方法合成 N- 辛氧基 -4- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 (30.3g, 36%), 除了添加 Zn (294.0mmol, 19.25g), 1, 2- 二溴乙烷 (900 μ l), 三甲基氯硅烷 (1.2ml), 碘辛烷 (294mmol, 70.6g), CuCN (294mmol, 26.3g), LiCl (588mmol, 25.0g) 和 4- 氧 -TEMPO (294mmol, 50.0g) 之外。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = (t, J = 6.5Hz, 2H, O-CH₂), 2.55(d, J = 12.8Hz, 2H, CH₂-CCH₃), 2.20(d, J = 12.8Hz, 2H, CH₂-CCH₃), 1.54(m, 2H, CH₂-CH₃), 1.36(m, 2H, CH₂), 1.28(m, 14H, CH₂ 和 C-CH₃), 1.15(s, 6H, C-CH₃), 0.88(t, J = 6.8Hz, 3H, CH₂-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 208.4, 77.1, 62.9, 53.3, 32.5, 31.8, 29.6, 29.2, 28.6, 26.4, 22.6, 22.5, 14.1。

[0155] 3. 24- 氨基 -N- 辛氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶的制备

[0156] 通过与上述相同的方法由 N- 辛氧基 -4- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 (95.4mmol, 27.0g) 制备 4- 氨基 -N- 辛氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 (16.7g, 62%), 除了添加乙酸铵 (954.5mmol, 73.5g), 15g 分子筛 (10⁻¹⁰m) 和 95% 的 NaBH₃CN (95.4mmol, 6.32g) 之外。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 3.61(t, J = 6.6Hz, 2H, CH₂-O), 2.99(m, 1H, NH₂-CH), 1.63(d, J = 11.4Hz, 2H, NH₂), 1.46(m, 4H, CH₂-CH₃), 1.26(m, 12H), 1.15(s, 6H, CH₃), 1.12(s, 6H, CH₃), 0.87(t, J = 7.4Hz, 3H, CH₂-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 77.0, 59.8, 50.1, 41.4, 33.2, 31.8, 29.6, 29.2, 28.6, 26.4, 21.3, 21.4, 14.1。

[0157] 3. 3 二 -(1- 辛氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 硫酰胺的制备

[0158] 用与上述涉及二 -(1- 环己氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 硫酰胺相同的方法由 4- 氨基 -N- 辛氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 (70.4mmol, 20.0g) 合成二 -(1- 辛氧基 -2, 2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 硫酰胺 (10.5g, 60%), 除了添加磺酰氯 (28.2mmol, 2.26ml) 和三乙基胺 (141mmol, 19.5ml) 之外。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 4.07(d, J = 8.3Hz, 2H, NH), 3.63(t, J = 6.4Hz, 4H, CH₂-O), 3.40(m, 2H, NH-CH), 1.77(d, J = 12.0Hz, 4H), 1.43(m, 6H), 1.33(m, 4H), 1.21(m, 18H, CH₃), 1.10(s, 12H, CH₃), 1.09(s, 12H, CH₃), 0.81(t, J = 7.2Hz, 6H, CH₂-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 77.0, 59.8, 46.6, 45.7, 32.9, 31.9, 29.7, 29.2, 28.7, 26.4, 22.6, 20.7, 14.1。

[0159] 3. 4 二 -(1- 辛氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 二氮烯的制备

[0160] 用与上述涉及二 -(1- 环己氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 二氮烯相同的方法合成二 -(1- 辛氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 二氮烯 (6.9g, 78%; m. p. 71°C), 除了添加甲醇钠 (63.6mmol, 3.40g), 二 (1- 丙氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基) -4- 硫酰胺 (15.9mmol, 10.0g) 和次氯酸叔丁基酯 (31.8mmol, 3.45g)。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 3.68(t, J = 6.6Hz, 4H, CH₂-O), 3.57(m, 2H, N-CH), 1.82(t, J = 12.4Hz, 4H), 1.45(m, 8H), 1.28(m, 4H), 1.21(m, 16H), 1.15(s, 12H, CH₃), 1.08(s, 12H, CH₃), 0.81(t, J = 7.0Hz, 6H, CH₂-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 76.0, 67.1, 58.3, 42.0, 32.1, 30.8, 28.7, 28.3, 27.7, 25.4, 21.6, 19.9, 13.1。

[0161] B) 应用实施例

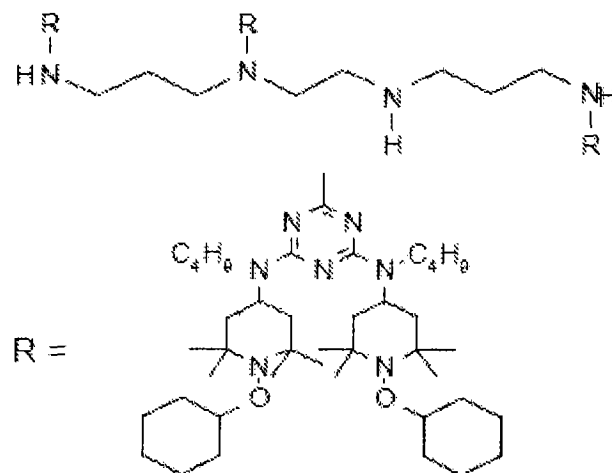
[0162] 材料和方法: 加工和燃烧测试

[0163] 除非另有说明, 商品聚丙烯 (MOPLen HF500N, 制造商: Basell) 在来自 Werner&Pfleiderer 的同向旋转的双螺杆挤出机 ZSK25 中挤出, 温度 T_{max}: 230°C (加热区

1-6), 生产能力为 4kg/h 和 100rpm, 添加基础水平稳定 (0.3% IRGANOX B225+0.05% 硬脂酸 Ca/IRGANOX B225 :1 : 1 的 IRGAFOS 168 和 IRGANOX 1010 的混合物) 和表 1 和 2 中所列出的添加剂。在水浴中冷却后聚合物条为颗粒状。

[0164] NOR1 :FLAMESTAB NOR116 (商业产品 Ciba Specialty Chemicals) :

[0165]



[0166] 测试试样通过在热压 (薄膜厚度 200 μ m, 250x110mm, FontineTP200, $p_{\max}$:50kN, 230 $^{\circ}$ C) 下压缩制备或通过注射 (100x100mm 片, 厚度:1mm, Arburg 370S, 225 $^{\circ}$ C) 制备。

[0167] 根据 DIN 4102-B2 (边缘点燃, 燃烧长度=40mm) 研究测试样品的阻燃性。在来自 Atlas 的 Weather-0-meter Ci 65A (BPT = 63 $^{\circ}$ C, 60% RH, 水喷雾) 中进行人工老化。

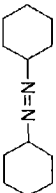
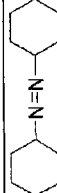
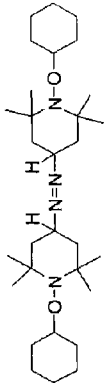
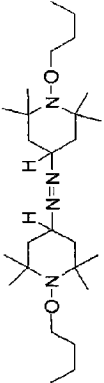
[0168] 表 1 (根据 DIN 4102-B2 在 200 μ m 压制薄膜上进行燃烧测试, 从边缘点燃, 40mm 燃烧): 失重和燃烧长度的低值反映出的增加的阻燃性。

[0169]

实施 例	添加剂	失重 [%]	燃烧长度 [mm]	燃烧 滴落	通过/ 失败
对比 例 1	无	100	190	是	失败
本发 明 1	0.50% 	2.1	93	否	通过
本发 明 2	0.50% 	4.8	85	否	通过

[0170]

表 2 (人工老化之前和之后根据 DIN 4102-B2 在 1 mm 注射模制的片上进行燃烧测试): 失重和燃烧长度的低值反映出的增加的阻燃性。

实施例	添加剂	人工老化之前			400 h 人工老化之后		
		失重 [%]	燃烧长度 [mm]	通过/失 败	失重 [%]	燃烧长度 [mm]	通过/失 败
对比例 1	无	100	100	失败	100	100	失败
对比例 2	0.50% 	12.9	47	通过	39	93	失败
对比例 3	0.25%  + 0.25% NOR1	14.5	44	通过	21.1	75	失败
对比例 4	0.5% NOR1	49.4	80	失败	42.9	100	失败
本发明 1	0.50% 	8.9	37	通过	13	44	通过
本发明 2	0.50% 	5.2	27	通过	5.4	27	通过

[0171]

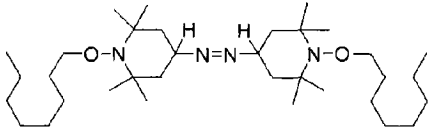
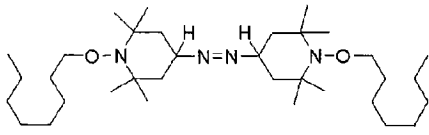
表 2 续 (人工老化之前和之后根据 DIN 4102-B2 在 1 mm 注射模制的片上进行燃烧测试, 20 mm 燃烧, PDR100077): 失重和燃烧长度的低值反映出的增加的阻燃性。

实施例	添加剂	2000 h 人工老化之后		
		失重 [%]	燃烧长度 [mm]	通过/失败
对比例 1	无	片	破坏	400 h 后
对比例 2	0.5%	片	破坏	800 h 后
对比例 3	+ 0.25% NOR1	片	破坏	1200 h 后
对比例 4	0.5% NOR1	测试	失败	800 h 后
本发明 1	0.5%	11.3	43	通过
本发明 2	0.5%	7	30	通过

[0172] 短暂的暴露于光中后, 没有额外光稳定效应的偶氮化合物失去了 FR- 活性, 其中本发明的化合物保持了优良的阻燃性能。

[0173] 表 3 (根据 DIN 4102-B2 在 1mm 压模片上进行的燃烧测试, 从边缘点燃, 20mm 燃烧, PDR100412): 失重和燃烧长度的低值反映出的增加的阻燃性。

[0174]

实施例	添加剂	失重 [%]	燃烧长度 [mm]	通过/失败
本发明 3	0.25% 	13.7	42	通过
本发明 4	0.50% 	14.0	43	通过