



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104169350 B

(45)授权公告日 2017.11.21

(21)申请号 201380014659.6

(22)申请日 2013.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104169350 A

(43)申请公布日 2014.11.26

(30)优先权数据  
12159919.5 2012.03.16 EP  
61/611,620 2012.03.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.09.16

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2013/052003 2013.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/136285 EN 2013.09.19

(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 G·利普斯 G·胡贝尔 H·霍佩  
A·勒 高尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.  
C08K 5/3435(2006.01)  
C07D 211/94(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101484422 A,2009.07.15,  
CN 1926107 A,2007.03.07,

审查员 杜亚梅

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

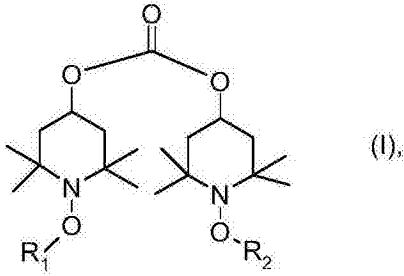
作为阻燃剂的NOR-HALS化合物

(57)摘要

提供了式(I)的NOR-HALS化合物在聚合物中诱生阻燃性中的用途。提供了包含式(I)的NOR-HALS化合物、至少一种阻燃剂化合物和聚合物基材的聚合物。这些组合物尤其可用于制备基于热塑性聚合物和硬塑性聚合物的阻燃剂组合物。还提供了一种在聚合物中诱生阻燃性的方法,该方法包括向聚合物基材中加入a)至少一种式(I)的NOR-HALS化合物和b)至少一种阻燃剂化合物的组合。

1. 一种组合物,其包含:

a) 至少一种下式的NOR-HALS化合物:



其中

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为正十一烷基;

b) 选自如下的阻燃剂化合物:季戊四醇二-甲基磷酸酯;

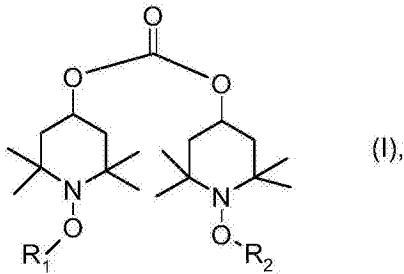
c) 聚合物基材。

2. 根据权利要求1的组合物,其包含作为任选地组分的额外阻燃剂和选自如下的添加剂:四烷基哌啶添加剂、聚合物稳定剂、填料、增强剂和所谓的抗滴落剂,所述抗滴落剂在较高温度下降低热塑性聚合物的熔体流动且降低液滴形成。

3. 根据权利要求2的组合物,其包含作为额外阻燃剂的选自如下的含氮化合物:多磷酸蜜胺、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以及其他蜜胺与磷酸的反应产物及其混合物。

4. 一种在聚合物中诱生阻燃性的方法,包括向聚合物基材中加入如下的组合:

a) 至少一种下式的NOR-HALS化合物:



其中

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为正十一烷基;和

b) 选自如下的阻燃剂化合物:季戊四醇二-甲基磷酸酯。

5. 根据权利要求1的组合物在聚合物中诱生阻燃性中的用途。

## 作为阻燃剂的NOR-HALS化合物

[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及NOR-HALS化合物在阻燃剂聚合物组合物中的用途。这些组合物尤其适用于制造基于热塑性聚合物(尤其是聚烯烃均聚物和共聚物)、缩聚物(例如多胺或聚酯)和硬塑性聚合物(例如聚环氧化物)的阻燃剂组合物。

[0003] 将阻燃剂加入聚合材料(合成的或天然的材料)中以增强聚合物的阻燃性能。取决于其组成,阻燃剂可在固相、液相或气相中以化学方式(例如通过释放氮气而作为起泡剂(spumescent))和/或以物理方式(例如通过产生泡沫覆盖)而起作用。阻燃剂在燃烧过程的特定阶段期间(例如在加热、分解、点火或火焰蔓延期间)进行干扰。

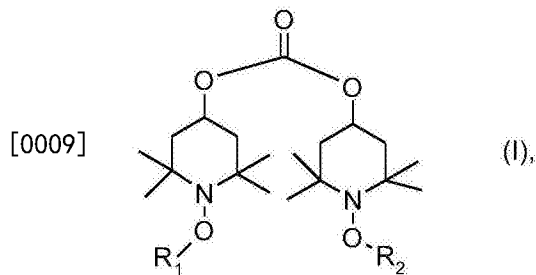
[0004] 仍需要可用于不同聚合物基材中的具有改进性能的阻燃剂组合物。在安全性和环境要求方面提高的标准使得管理愈加严格。特别是已知的含卤素阻燃剂不再符合所有必需的要求。因此,无卤素阻燃剂,尤其是鉴于其在与火相关的烟密度方面的更好性能而为优选的。改进的热稳定性和较小的腐蚀行为为无卤素阻燃剂组合物的其他益处。

[0005] NOR-HALS化合物由EP 1 731 508已知作为稳定剂用于合成树脂以保护这些底物以防由化学品或酸雨的作用而引起的降解。

[0006] 惊人地发现,在将所选择的NOR-HALS化合物加入聚合物基材中的情况下,制得具有优异阻燃性能的热塑性或硬塑性聚合物。

[0007] 这些组合物具有优异的热稳定性,且因此尤其适合于制造电气与电子部件和装置的工程热塑性塑料和环氧树脂层压物中的应用中。通过在热塑性和硬塑性树脂中使用本发明的阻燃添加剂,可大大地降低或替换常规含卤素阻燃剂和卤化环氧树脂、铈化合物和无机填料。

[0008] 本发明涉及下式的NOR-HALS化合物在聚合物中诱生阻燃性中的用途:



[0010] 其中

[0011]  $R_1$ 和 $R_2$ 为 $C_1$ - $C_{30}$ 烷基。

[0012] 上式(I)中的由 $R_1$ 和 $R_2$ 表示的 $C_1$ - $C_{30}$ 烷基的实例为线性,或可能的话,支化烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、正壬基、异壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基(月桂基)、正十三烷基、正十四烷基(肉豆蔻基)、正十五烷基、正十六烷基(鲸蜡基)、正十八烷基等。

[0013] 其中存在如上所定义的化合物(I)的聚合物组合物获得与制定的阻燃剂测试方法相关的所需等级,尤其是聚烯烃组合物。

[0014] 该化合物(I)优选以基于组合物的总重量为约0.005-90.0 wt.%,优选约0.02-20.0 wt.%,最优选0.10-15.0 wt.%的量含于本发明阻燃剂组合物中。

[0015] 术语聚合物和基材在其范围内包括热塑性和硬塑性聚合物以及热固性材料。

[0016] 以下给出合适热塑性聚合物的列举:

[0017] 1. 单烯烃和二烯烃的聚合物,例如热塑性聚烯烃(TPO),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(其任选可交联),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)。

[0018] 聚烯烃,即前面段落中例举的单烯烃聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯,可以通过不同方法制备,尤其通过下列方法制备:

[0019] a) 自由基聚合(通常在高压和升高的温度下)。

[0020] b) 使用通常含有一种或一种以上周期表第IVb、Vb、VIb或VIII族金属的催化剂的催化聚合。这些金属通常具有一个或一个以上配体,通常是可为 $\sigma$ -或 $\pi$ -配位的氧化物、卤化物、醇盐、酯、醚、胺、烷基化物、链烯基化物和/或芳基化物。这些金属配合物可为游离形式或固定在基材上,通常在活化氯化镁、氯化钛(III)和氧化铝或氧化硅上。这些催化剂可溶于或不溶于聚合介质中。所述催化剂本身可用于聚合或者可使用其它活化剂,通常为烷基金属、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烷(alkyloxane),其中所述金属为周期表第Ia、IIa和/或IIIa族的元素。所述活化剂可方便地用其它酯、醚和胺或甲硅烷基醚基团改性。这些催化剂体系通常称为Philips、Standard Oil Indiana、齐格勒-纳塔)、TNZ(杜邦)、茂金属或单中心催化剂(SSC)。

[0021] 2.1) 下提及的聚合物的混合物,例如聚丙烯与聚异丁烯、聚丙烯与聚乙烯的混合物(例如PP/HDPE、PP/LDPE)和不同种类聚乙烯的混合物(例如LDPE/HDPE)。

[0022] 3. 单烯烃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,例如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,例如乙烯/丙烯酸正丁基酯或甲基丙烯酸正丁基酯,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)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二聚环戊二烯或亚乙基降冰片烯的三元共聚物;以及这些共聚物相互之间及与上述1)下提及聚合物的混合物,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和交替或无规聚烯烃/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

[0023] 4. 烃树脂(例如C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>),包括其氢化改性物(例如增粘剂)以及聚烯烃和淀粉的混合物。

[0024] 上述均聚物和共聚物可以具有立体结构,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。还包括立构嵌段聚合物。

[0025] 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)。

[0026] 6. 衍生于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, $\alpha$ -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、乙烯基萘和乙烯基蒽的所有异构体及其混合物。均聚物和共聚物可具有立体结构,包括间规、等规、半等规或无规立构排列;其中优选无规立构聚合物。还包括立构嵌段聚合物。

[0027] a) 包括上述乙烯基芳族单体和选自乙烯、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及其混合物的共聚单体的共聚物,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和其它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。

[0028] b) 衍生于6.)下所提到的聚合物的氢化的氢化芳族聚合物,尤其包括通过氢化无规立构聚苯乙烯得到的聚环己基乙烯(PCHE),也常称为聚乙烯基环己烷(PVCH)。

[0029] c) 衍生于6a)下所提到的聚合物的氢化的氢化芳族聚合物。均聚物和共聚物可以具有立体结构,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。还包括立构嵌段聚合物。

[0030] 7. 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯接枝聚丁二烯,苯乙烯接枝聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物;苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酸酐接枝聚丁二烯;苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和马来酰亚胺接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝聚丁二烯;苯乙烯和丙烯腈接枝乙烯/丙烯/二烯三元共聚物;苯乙烯和丙烯腈接枝聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯;苯乙烯和丙烯腈接枝丙烯酸酯/丁二烯共聚物,及其与6)下所列共聚物的混合物,例如称作ABS、MBS、ASA或AES聚合物的共聚物混合物。

[0031] 8. 含卤素的聚合物,例如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯/异戊二烯的氯化化和溴化共聚物(卤丁基橡胶)、氯化或磺基氯化聚乙烯、乙烯和氯代乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和共聚物,尤其是含卤素乙烯基化合物的聚合物,例如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯,及其共聚物如氯乙烯/偏氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

[0032] 9. 衍生于 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酸及其衍生物的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯;用丙烯酸丁酯冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

[0033] 10. 9)下所提到的单体相互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/卤乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

[0034] 11. 衍生于不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物,例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基蜜胺;以及它们与上面1中所提到的烯烃的共聚物。

[0035] 12. 环醚的均聚物和共聚物,如聚亚烷基二醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯或其与二缩水

甘油基醚的共聚物。

[0036] 13. 聚缩醛如聚甲醛和含有氧化乙烯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。

[0037] 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。

[0038] 15. 衍生于二胺和二羧酸和/或衍生于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，来源于间苯二甲胺和己二酸的芳族聚酰胺；由六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸制备的聚酰胺（含或不含作为改性剂的弹性体），例如聚对苯二甲酰2,4,4-三甲基六亚甲基二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺；还有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；以及在加工过程中缩合的聚酰胺（RIM聚酰胺体系）。

[0039] 16. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲类和聚苯并咪唑类。

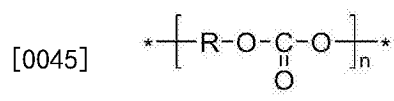
[0040] 17. 衍生自二羧酸和二醇和/或衍生于羟基羧酸或相应内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸亚烷基二醇酯（PAN）和聚羟基苯甲酸酯以及衍生于羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯，还有用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。

[0041] 18. 聚酮。

[0042] 19. 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

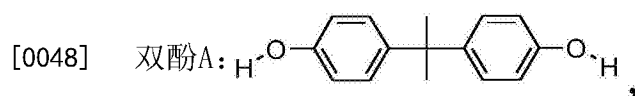
[0043] 20. 上述聚合物的共混物（高分子共混物），例如PP/EPDM，聚酰胺/EPDM或ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，PC/ABS，PBTP/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PVC/CPE，PVC/丙烯酸酯，POM/热塑性PUR，PC/热塑性PUR，POM/丙烯酸酯，POM/MBS，PPO/HIPS，PPO/PA 6.6和共聚物，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO，PBT/PC/ABS或PBT/PET/PC。

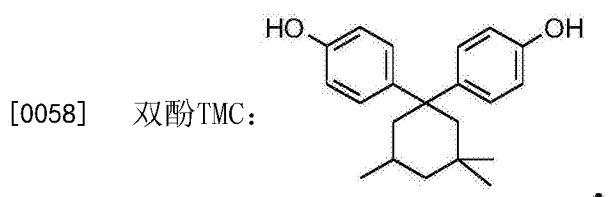
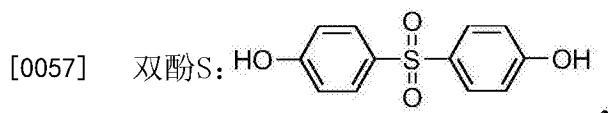
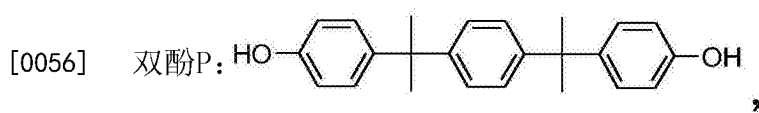
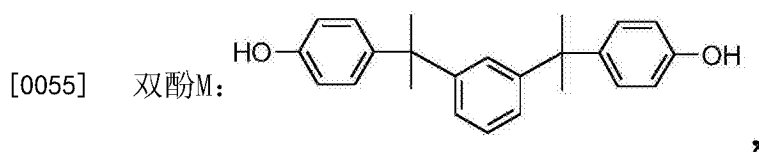
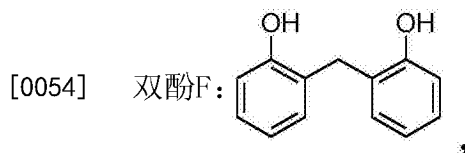
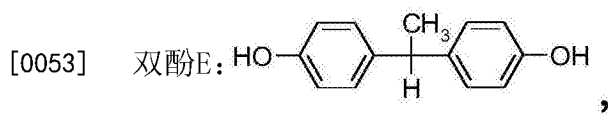
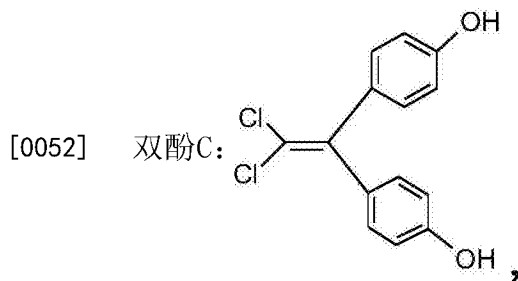
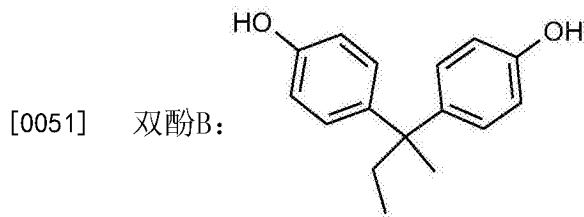
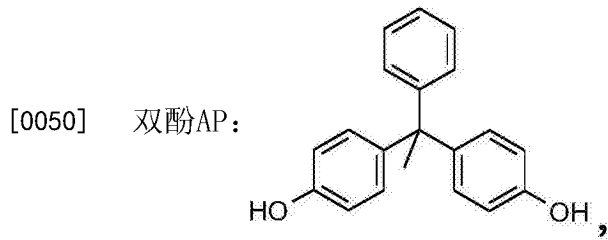
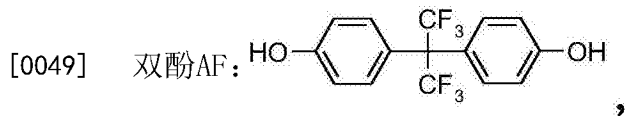
[0044] 21. 对应于以下通式的聚碳酸酯：

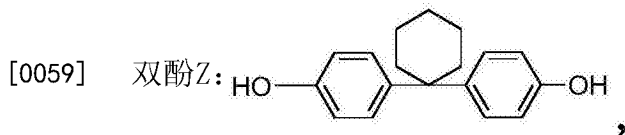


[0046] 该类聚碳酸酯可通过界面方法或熔体方法（催化转酯化）获得。该聚碳酸酯可为支化或线性结构且可包括任何官能取代基。聚碳酸酯共聚物和聚碳酸酯共混物也在本发明范围内。应将术语聚碳酸酯解释为包括与其他热塑性材料的共聚物和共混物。制造聚碳酸酯的方法在例如美国专利说明书3,030,331、3,169,121、4,130,458、4,263,201、4,286,083、4,552,704、5,210,268和5,606,007中已知。可使用两种或更多种不同分子量的聚碳酸酯的组合。

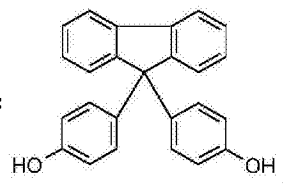
[0047] 优选可由二酚如双酚A与碳酸酯源的反应获得的聚碳酸酯。合适二酚的实例为：







[0060] 4,4'-(2-亚降冰片基)-双(2,6-二氯酚);或芬-9-双酚:



[0061] 该碳酸酯源可为羰基卤、碳酸酯或卤甲酸酯。合适的碳酸酯卤化物为光气或羰基溴。合适的碳酸酯为碳酸二烷酯如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯,碳酸二苯酯,碳酸苯基烷基苯酯如碳酸苯基甲基苯酯,碳酸二烷酯如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯,碳酸二(卤苯基)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)酯碳酸二-甲基苯酯,碳酸萘酯,碳酸二氯萘酯等。

[0062] 包括聚碳酸酯或聚碳酸酯共混物的上述聚合物基材为其中存在间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯-间苯二酚链段的聚碳酸酯共聚物。该类聚碳酸酯可购自例如 **Lexan® SLX** (General Electrics Co.USA)。组分b)的其他聚合物基材可以混合物或共聚物形式额外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、聚缩醛和PVC,其包含合适的增容剂。例如,该聚合物基材可额外含有选自以下的热塑性聚合物:由聚烯烃构成的树脂、热塑性聚氨酯、苯乙烯聚合物及其共聚物。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)、经二醇改性的聚亚环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)或高耐冲击性聚苯乙烯(HIPS)。

[0063] 本发明的一个优选实施方案涉及NOR-HALS化合物(I)在热塑性聚合物中的用途。优选热塑性聚合物包括聚酰胺、聚酯和聚碳酸酯。

[0064] 本发明的另一个优选实施方案涉及一种组合物,其中组分c)为聚环氧化物类型的硬塑性聚合物基材。

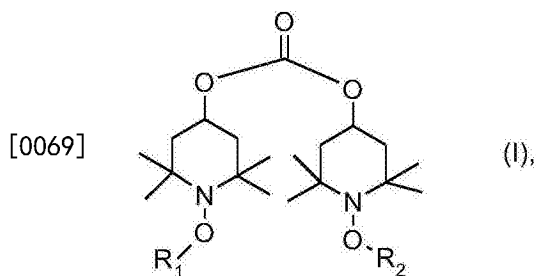
[0065] 本发明的一个特别优选的实施方案涉及NOR-HALS化合物(I)在聚合物中诱生阻燃性中的用途,其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>相互独立地为正丁基、正十一烷基或正十八烷基。

[0066] 本发明的高度优选的实施方案涉及NOR-HALS化合物(I)在聚合物中诱生阻燃性中的用途,其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为正十一烷基。

[0067] 本发明的另一个实施方案涉及一种组合物,其包含:

[0068] a)至少一种下式的NOR-HALS化合物

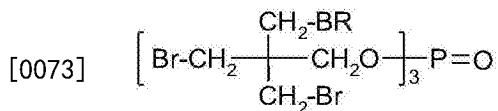




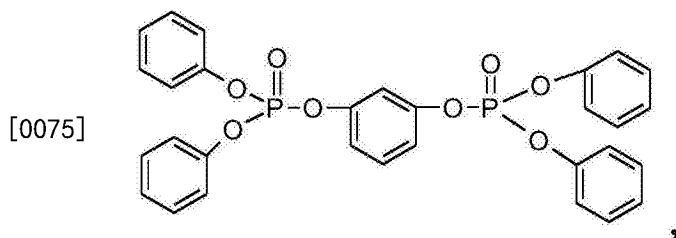
[0070] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基；

[0071] b) 至少一种选自如下的阻燃剂化合物：

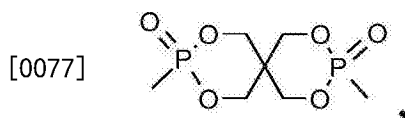
[0072] 三(三溴新戊基)磷酸酯：



[0074] 间苯二酚-双二苯基磷酸酯：



[0076] 季戊四醇二-甲基磷酸酯：



[0078] 胍苯基磷酸酯、蜜胺苯基磷酸酯、次磷酸二甲基铝、次磷酸甲基乙基铝、次磷酸二乙基铝、聚[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-吗啉-4-基]-1,3,5-三嗪]和多磷酸铵；和

[0079] c) 聚合物基材。

[0080] 以上定义的组合物在聚合物中诱生阻燃性中的用途也为本发明的主题。

[0081] 另一优选实施方案涉及一种组合物，其包含：

[0082] a) 至少一种NOR-HALS化合物(I)，其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为正十一烷基；

[0083] b) 至少一种选自如下的阻燃剂化合物：三(三溴新戊基)磷酸酯、间苯二酚-双二苯基磷酸酯、季戊四醇二-甲基磷酸酯、胍苯基磷酸酯、蜜胺苯基磷酸酯、次磷酸二甲基铝、次磷酸甲基乙基铝、次磷酸二乙基铝、聚[2,4-(哌嗪-1,4-基)-6-吗啉-4-基]-1,3,5-三嗪]和多磷酸铵；和

[0084] c) 聚合物基材。

[0085] 以上定义的NOR-HALS(I)与额外阻燃剂的组合优选以基于组合物的总重量为约0.005-90.0 wt. %，优选约0.02-20.0 wt. %，最优选0.10-15.0 wt. %的量含于根据以上定义的用途的阻燃剂组合物中。

[0086] 本发明进一步涉及化合物(I)在阻燃剂组合物中的用途以及以上定义的组合物，该阻燃剂组合物除以上所定义的组分以外还包含任选地组分，例如额外阻燃剂和/或选自

如下的其他添加剂:四烷基哌啶添加剂、防烟剂、聚合物稳定剂、填料、增强剂和所谓的抗滴落剂,该抗滴落剂在较高温度下降低热塑性聚合物的熔体流动且降低液滴形成。

[0087] 该类额外阻燃剂为含磷阻燃剂,例如选自含磷和/或含氮阻燃剂;含有机卤素阻燃剂及无机阻燃剂。

[0088] 含磷阻燃剂为例如间苯二酚苯基磷酸酯低聚物 (**Fyrolflex® RDP**, Akzo Nobel)、磷酸三苯酯、双酚A苯基磷酸酯低聚物 (**Fyrolflex® BDP**)、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯、乙二胺二磷酸酯(EDAP)、四(2,6-二甲基苯基)间苯二酚二磷酸酯、二乙基-N,N-双(2-羟乙基)氨基甲基磷酸酯、磷酸的羟基烷基酯、连二磷酸( $H_3PO_2$ )的盐(尤其为 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 或 $Al^{3+}$ 盐)、硫化四(羟甲基)磷、三苯磷、氧化三苯磷、一氧化四苯二磷、磷腈和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰基菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物(例如2-(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)-1,4-苯二醇)。

[0089] 含氮阻燃剂为例如异氰脲酸酯阻燃剂,例如聚异氰脲酸酯、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,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基酯。

[0090] 含氮阻燃剂包括其他基于蜜胺的阻燃剂。代表性实例为:氰脲酸蜜胺、硼酸蜜胺、磷酸蜜胺、焦磷酸蜜胺、多磷酸蜜胺、蜜胺多磷酸铵、蜜胺焦磷酸铵、磷酸二-蜜胺和焦磷酸二-蜜胺。

[0091] 其他实例为:苯代胍胺、尿囊素、甘脲、脲氰脲酸酯、多磷酸铵,选自蜜勒胺、蜜白胺、氰尿酸胺系列的蜜胺的缩合产物和/或高级缩合化合物或蜜胺与磷酸的反应产物或其混合物。

[0092] 代表性有机卤素阻燃剂为例如:

[0093] 多溴二苯醚(DE-60F, Chemtura Corp.)、十溴二苯醚(DBDPO, **Saytex® 102E**)、磷酸三[3-溴-2,2-二(溴甲基)丙基]酯(**PB 370®**, FMC Corp.)、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯、氯菌酸、四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、聚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(六氯环戊二烯并)环辛烷 (**Declorane Plus®**)、氯化链烷烃、八溴二苯醚、1,2-双(三溴苯氧基)乙烷(FF680)、四溴双酚A (**Saytex® RB100**)、亚乙基双(二溴降冰片烷二甲酰亚胺) (**Saytex® BN-451**)、双(六氯环戊二烯并)环辛烷(bis-(hexachlorocycloocteno) cyclooctane)、PTFE、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯和亚乙基-双-四溴邻苯二甲酰亚胺。

[0094] 上述有机卤素阻燃剂通常与无机氧化物增效剂组合。最常使用锌或锑的氧化物,例如 $Sb_2O_3$ 或 $Sb_2O_5$ 。合适的还有硼化合物。

[0095] 代表性无机阻燃剂包括(例如)氢氧化铝(ATH)、勃姆石( $AlOOH$ )、氢氧化镁(MDH)、水滑石、硼酸锌、 $CaCO_3$ 、(经有机改性的)层状硅酸盐、(经有机改性的)层状双氢氧化物及其混合物。

[0096] 基于组合物的总重量,上述额外阻燃剂类有利地以有机聚合物基材的约0.5重量%至约75.0重量%(例如约10.0重量%至约70.0重量%;例如约25.0重量%至约65.0重量%)的量含于本发明的组合物中。

[0097] 根据另一实施方案,本发明涉及组合物,其此外包含所谓的抗滴落剂作为额外组分。

[0098] 这些抗滴落剂在高温下降低热塑性聚合物的熔体流动且抑制液滴形成。多个参考文献(例如美国专利说明书4,263,201)描述将抗滴落剂加入阻燃剂组合物中。

[0099] 在高温下抑制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。

[0100] 多个参考文献中已提出加入具有不同结构的聚硅氧烷;参见美国专利说明书6,660,787、6,727,302或6,730,720。

[0101] 根据另一实施方案,本发明涉及组合物,其此外包含填料和增强剂作为额外组分。合适填料为例如玻璃粉末、玻璃微球、二氧化硅、云母、硅灰石和滑石。

[0102] 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、苯并咪唑酮稳定剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯稳定剂、甲基化醌稳定剂和2,2'-亚烷基双酚的单丙烯酸酯稳定剂。

[0103] 如上所述,本发明的组合物可此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、金属钝化剂、金属氧化物、有机次膦酸合物、UV吸收剂、其他光稳定剂及其混合物,尤其为颜料、酚类抗氧剂、硬脂酸钙、硬脂酸锌和如下组的UV吸收剂: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)-1,3,5-三嗪类和苯甲酸酯类,例如3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯基酯(TINUVIN 120)或3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯(Cytec Cyasorb®UV 2908)。

[0104] 用于如以上所定义的组合物的优选额外添加剂为加工稳定剂(例如上述亚磷酸酯和酚类抗氧剂)和光稳定剂(例如苯并三唑)。优选具体抗氧化剂包括3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(IRGANOX 1076)、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异戊四醇酯](IRGANOX 1010)、异氰脲酸三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯(IRGANOX 3114)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(IRGANOX 1330)、三甘醇二[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](IRGANOX 245)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](IRGANOX 1098)。具体加工稳定剂包括三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(IRGAFOS 168)、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(IRGAFOS 126)、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(IRGAFOS 12)和四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1-联苯]-4,4'-二基二亚膦酸酯(IRGAFOS P-EPQ)。具体光稳定剂包括2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)酚(TINUVIN234)、2-(5-氯(2H)-苯并三唑-2-基)-4-(甲基)-6-(叔丁基)酚(TINUVIN 326)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(TINUVIN 329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(叔丁基)-6-(仲丁基)酚(TINUVIN 350)、2,2'-亚甲基二(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚)(TINUVIN 360)和2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]酚(TINUVIN 1577)、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(CHIMASSORB 81)、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(UVINUL 3030,BASF)、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙基酯(UVINUL 3035,BASF)和2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸(2-乙基己基)酯(UVINUL 3039,BASF)。

[0105] 根据另一实施方案,组合物包含以上定义的额外阻燃剂和选自聚合物稳定剂和四烷基哌啶衍生物的添加剂作为任选地组分。

[0106] 四烷基哌啶衍生物的代表性实例选自:

[0107] 1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-十八烷基氨基哌啶、

[0108] 双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、

[0109] 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、

[0110] 双(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸盐、

[0111] 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、

[0112] 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、

[0113] 1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶、

[0114] 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、

[0115] 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、

[0116] 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、

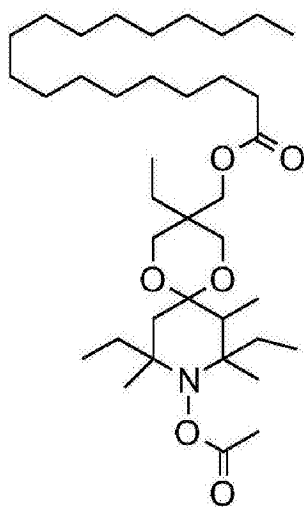
[0117] 2,4-双{N-[1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-N-丁基氨基}-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪、

[0118] 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、

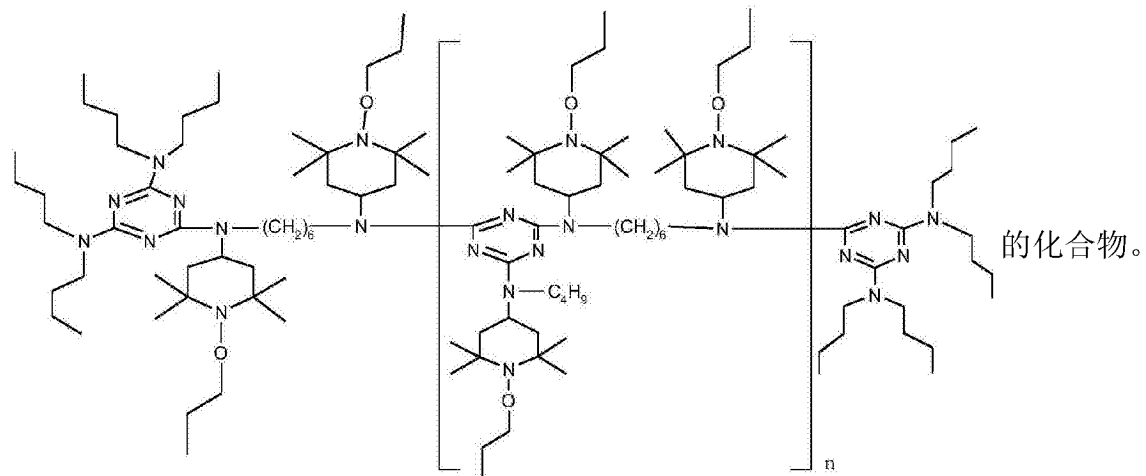
[0119] 2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁基氨基]-6-(2-羟基乙基氨基)-s-三嗪、

[0120] 低聚化合物(其为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,以2-氯-4,6-双(二丁基氨基)-s-三嗪封端)、

[0121] 式



化合物,和其中n为1至15的数值的式



[0122] 基于组分c)的聚合物基材的重量,上述添加剂的含量优选为0.01-10.0%、尤其是0.05-5.0%。

[0123] 通过已知方法如以粉末形式干混或以例如惰性溶剂、水或油中的溶液、分散体或悬浮液形式湿混,将上述组分掺入聚合物组分中。可在模塑之前或之后,或还可通过将溶解或分散的添加剂或添加剂混合物施用于该聚合物材料中(随后蒸发或不蒸发该溶剂或悬浮/分散剂),掺入添加剂组分。例如可以干燥混合物或粉末或以溶液或分散体或悬浮液或熔体形式将它们直接加入加工装置(例如挤出机、内部混合机等)中。

[0124] 可在常规混合机器中将添加剂组分加入该聚合物基材中,其中熔化该聚合物并使其与添加剂混合。合适的机器对本领域熟练技术人员是已知的。它们主要为混合机、捏合机和挤出机。

[0125] 该方法优选在挤出机中通过在加工期间引入添加剂进行。

[0126] 特别优选的加工机器为单螺杆挤出机、逆转和共转双螺杆挤出机、行星式齿轮挤出机、环状挤出机或共捏合机。具有至少一个气体除去室的加工机器可用于可施用真空。

[0127] 合适的挤出机和捏合机描述于例如Handbuch der Kunststoffextrusion,第1卷Grundlagen,编辑F.Hensen,W.Knappe,H.Potente,1989,3-7页,ISBN:3-446-14339-4(第2卷Extrusionsanlagen 1986,ISBN3-446-14329-7)中。

[0128] 例如,该螺杆长度为螺杆直径的1-60倍,优选为螺杆直径的35-48倍。该螺杆的转动速度优选为10-600转/分钟(rpm),优选25-300rpm。

[0129] 最大产量取决于螺杆直径、转动速度和驱动力。还可通过改变上述参数或使用称重器递送剂量,在低于最大产量的水平下进行本发明方法。

[0130] 若加入多种组分,则可预混或单独加入这些组分。

[0131] 也可以母料(“浓缩物”)形式将添加剂组分和任选地其他添加剂加入聚合物中,该母料含有以例如约1.0重量%至约80.0重量%,优选为2.0重量%至约60.0重量%的浓度掺入聚合物中的组分。聚合物不必具有与最终加入了添加剂的聚合物相同的结构。在这些操作中,可以粉末、颗粒、溶液和悬浮液形式或以晶格(lattice)形式使用聚合物。

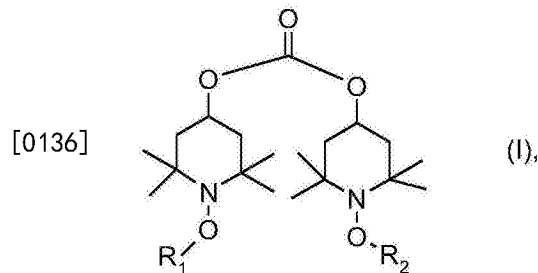
[0132] 也可以母料(“浓缩物”)形式将添加剂组分加入聚合物中,该母料含有以例如约1.0重量%至约80.0重量%,优选为2.0重量%至约60.0重量%的浓度掺入聚合物中的组分。聚合物不必具有与最终加入了添加剂的聚合物相同的结构。在这些操作中,可以粉末、

颗粒、溶液和悬浮液形式或以晶格形式使用聚合物。

[0133] 可在成型操作之前或期间进行掺混。含本文所述的本发明的添加剂的材料优选用于制造模制品，例如注塑模制品或旋转模制品、注塑模制品、型材等，和纤维、熔纺非织物、薄膜或泡沫。

[0134] 一个优选实施方案涉及在聚合物中诱生阻燃性的方法，其包括向聚合物基材中加入如下的组合：

[0135] a) 至少一种下式的NOR-HALS化合物，



[0137] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基；

[0138] b) 至少一种选自如下的阻燃剂化合物：三(三溴新戊基)磷酸酯、间苯二酚-双二苯基磷酸酯、季戊四醇二-甲基磷酸酯、胍苯基磷酸酯、蜜胺苯基磷酸酯、次磷酸二甲基铝、次磷酸甲基乙基铝、次磷酸二乙基铝、聚[2,4-(呋嗪-1,4-基)-6-吗啉-4-基]-1,3,5-三嗪]和多磷酸铵。

[0139] 上文已经描述了适合用于诱生阻燃性的聚合物基材。

[0140] 以下实施例说明本发明：

[0141] A) 方法

[0142] 如下标准测试方法用于评价FR-1作为阻燃剂的性能：

[0143] DIN 4102-部分1

[0144] 将试样垂直放置且将点火火焰在试样的下边缘施加(边缘点火测试)。

[0145] 基于火焰蔓延150mm样品的时间进行分类。

[0146] 如果火焰在20秒内不能到达150mm参考标记，则测试的膜通过测试且分类为B2。

[0147] UL 94-VTM和UL 94-V

[0148] 将火焰两次施加至垂直放置的测试试样的下端。

[0149] UL 94-VTM为熟知的测试，其将非常薄材料的阻燃性分为3类：VTM-0、VTM-1和VTM-2。最佳等级为VTM-0。

[0150] UL 94测试参见Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 第5版, 1996年10月29日。根据UL 94 V测试的等级汇编在下表(显示一种试样的各时期)。

[0151] 表

[0152]

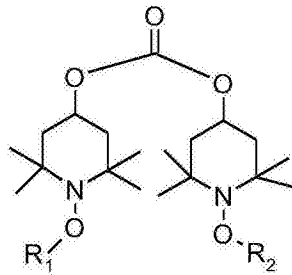
等级	如下燃烧时间后[sec]	燃烧滴落物	燃烧到夹具
V-0	<10	无	无
V-1	<30	无	无
V-2	<30	是	无

n.c.	<30		是
n.c.	>30		无

[0153] n.c.:未分类

[0154] FR-1

[0155]



(I), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: 正十一烷基

[0156] B) 应用实施例

[0157] 实施例1

[0158] 含有1%FR-1的纤维等级聚丙烯(MFI 25)的阻燃性

[0159] PP膜制造

[0160] 将纤维等级聚丙烯(**Moplen® HP 552** (Basell))与1%FR-1干混并在230℃的温度T<sub>max</sub>下在型号为Berstorff 32D(实验室尺寸的双螺杆挤出机,螺杆直径为25mm,9个加热区)的共转双螺杆挤出机中熔融配混为团粒。

[0161] 将造粒的全部配制的树脂使用与挤出机Collin E 30 M连接的流延膜设备Collin CR-136/350在200℃的最大温度T<sub>max</sub>下流延为250μm膜。

[0162] 表1中列出了所得到的膜和添加剂的浓度:

[0163] 表1:PP膜中所加入的添加剂的浓度

[0164]

膜编号	添加剂
膜1	无添加
膜2	1%FR-1

[0165] FR-1作为阻燃剂的性能:

[0166] 表2:根据修订的DIN 4102-部分1的250μm PP流延膜的燃烧测试(边缘点火)

[0167]

膜编号	燃烧时间 [sec]	损毁长度 [mm]	燃烧滴落物 纸张点火 <sup>f)</sup>	DIN4102- B2 等级
膜1	33	190	是	未分类
膜2	8	62	否	B2

[0168] <sup>f)</sup>如果根据DIN 4102-部分1测试标准,燃烧滴落物使放置在测试试样下面的纸张点火,则等级为“是”。

[0169] 与膜1相比,含有1%FR-1的膜2的燃烧时间显著降低。膜2分类为B2。FR-1有助于降低燃烧时间和损毁长度,因此提高聚丙烯的阻燃性。

[0170] 表3:根据UL94-VTM的250μm PP流延膜的燃烧测试

[0171]

膜编号	平均燃烧时间 <sup>a)</sup> [sec]	试样燃烧至夹持夹具	UL94-VTM等级
膜1	31	是	未分类
膜2	13	否	VTM-2

[0172] <sup>a)</sup> 每个试样且在最多2次点火后的平均燃烧时间

[0173] FR-1作为阻燃剂的功效由较低的平均燃烧时间、没有试样燃烧至夹具和VTM-2分类显示。

[0174] 实施例2

[0175] 含有1%FR-1的流延膜等级聚丙烯(MFI 8)的阻燃性

[0176] PP膜制造

[0177] 将纤维等级聚丙烯(RD204CF(Borealis))与1%FR-1干混并在250℃的温度 $T_{max}$ 下在型号为Berstorff 46D(实验室尺寸的双螺杆挤出机,螺杆直径为25mm)的共转双螺杆挤出机中熔融配混为团粒。[0178] 将造粒的全部配制的树脂使用与挤出机Collin E 30 M连接的流延膜设备Collin CR-136/350在230℃的最大温度 $T_{max}$ 下流延为250 $\mu$ m膜。

[0179] 表4中列出了所得到的膜和添加剂的浓度:

[0180] 表4:PP膜中所加入的添加剂的浓度

[0181]

膜编号	添加剂
膜1	无添加
膜2	1%FR-1

[0182] FR-1作为阻燃剂的性能:

[0183] 表5:根据修订的DIN 4102-部分1的250 $\mu$ m PP流延膜的燃烧测试(边缘点火)

膜编号	燃烧时间[sec]	损毁长度[mm]	燃烧滴落物纸张点火 <sup>f)</sup>	DIN4102-B2等级
膜1	30	190	是	未分类
膜2	10	77	否	B2

[0185] <sup>f)</sup> 如果根据DIN 4102-部分1测试标准,燃烧滴落物使放置在测试试样下面的纸张点火,则等级为“是”。

[0186] 与膜1相比,含有1%FR-1的膜2的燃烧时间显著降低。膜2分类为B2。FR-1有助于降低燃烧时间和损毁长度,因此提高聚丙烯的阻燃性。

[0187] 表6:根据UL94-VTM的250 $\mu$ m PP流延膜的燃烧测试

[0188]

膜编号	平均燃烧时间 <sup>a)</sup> [sec]	试样燃烧至夹持夹具	UL94-VTM等级
膜1	27	是	未分类



膜2	7	否	VTM-2
----	---	---	-------

[0189] <sup>a)</sup> 每个试样且在最多2次点火后的平均燃烧时间

[0190] FR-1作为阻燃剂的功效由较低的平均燃烧时间、没有试样燃烧至夹具和VTM-2分类显示。

[0191] 实施例3

[0192] 含有0.8%FR-1的TPO (热塑性聚烯烃) 膜的阻燃性

[0193] TPO 1mm膜制造

[0194] 在160℃下在双辊研磨设备上将屋顶薄膜等级热塑性聚烯烃 (**Hifax®** CA 10 A Natural (Lyondell Basell Polymers)) 与2%二氧化钛颜料、0.1%硬脂酸钙和FR-1共混并通过使用热压机将其在170℃的温度下熔融配混为1mm的板。在表7中列出了所得到的板和添加剂浓度。

[0195] 表7: TPO板中所添加的添加剂的浓度

[0196]

膜编号	添加剂
板1	不含FR-1
板2	0.8%FR-1

[0197] 根据DIN 4102-部分1的测试方法用于评价FR-1作为阻燃剂的性能:

[0198] 表8: 根据修订的DIN 4102-部分1 (边缘点火) 的具有1mm厚度的TPO板的燃烧测试

膜编号	燃烧时间 [sec]	损毁长度 [mm]	燃烧滴落物 纸张点火 <sup>f)</sup>	DIN 4102- B2 等级
板 1	75	>150	是	未分类
板 2	23	50	是	B2

[0200] <sup>f)</sup> 如果根据DIN4102-部分1测试标准, 燃烧滴落物使放置在测试试样下面的纸张点火, 则等级为“是”。

[0201] 与板1相比, 含有0.8%FR-1的板2的燃烧时间以及损毁长度显著降低。结果板2分类为B2。

[0202] FR-1有助于降低燃烧时间和损毁长度, 因此提高热塑性聚烯烃的阻燃性。

[0203] 实施例4

[0204] 含有FR-1的注塑等级聚丙烯 (MFI 25) 的阻燃性

[0205] 聚合物组分: MOPLen HP 552 R (Lyondell Basell (PP))

[0206] 阻燃剂组分: ADK STAB LA-81 (ADEKA): 二(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 碳酸酯 (FR-1)

[0207] **Aflammit® TL 1260** (THOR GROUP LIMITED): 季戊四醇二-甲基膦酸酯 (FR-2)

[0208] 将PP、FR-1和FR-2以所示量预混并在230℃的最大温度 $T_{max}$ 下在共转双螺杆挤出机 Berstorff 32D (实验室尺寸双螺杆挤出机, 螺杆直径为25mm) 上熔融配混为团粒。

[0209] 厚度为1.6mm的UL94-V测试试样通过注塑制备 (Engel EK 65)。

[0210] 表9

[0211]

	Ref. 1	Ref. 2	Inv. 1
PP	100	84	84
FR-1			1
FR-2		16	15
UL 94 V, 1.6 mm	n. c.	V-2	V-0

[0212] Ref. (参照组合物) 1、2; Inv. (本发明组合物) 1: 与参照组合物1、2相比, FR-1的添加显著提高了该组合物的FR性能。FR-1作为阻燃剂的功效由V-0分类显示。

[0213] 实施例5

[0214] 含有FR-1的高密度聚乙烯 (HDPE) 的阻燃性

[0215] HDPE膜制造

[0216] 将高密度聚乙烯 (**Hostalen® ACP 7740 F2** (Lyondell Basell)) 与FR-1干混并在210°C的最大温度 $T_{max}$ 下在型号为Collin 42D的共转双螺杆挤出机(实验室尺寸双螺杆挤出机, 螺杆直径为25mm)上熔融配混为团粒。

[0217] 将造粒的全部配制的树脂挤出并在230°C的最大温度 $T_{max}$ 下通过使用与挤出机Collin E 30 P连接的型号为180/400的吹膜挤出设备Collin吹塑。

[0218] 所得到的膜和添加剂的浓度列于表10。

[0219] 表10: HDPE吹膜中所添加的添加剂的浓度

[0220]

膜编号	膜	添加剂
1	100 $\mu$ m	无添加
2	200 $\mu$ m	无添加
3	100 $\mu$ m	1.5%FR-1
4	200 $\mu$ m	1.0%FR-1

[0221] 表11: 根据DIN 4102-部分1(边缘点火)的200 $\mu$ m HDPE吹膜的燃烧测试

[0222]

膜编号	燃烧时间 [sec]	损毁长度 [mm]	燃烧滴落物 纸张点火 <sup>f)</sup>	DIN 4102- B2 等级
2	31	>150	是	未分类
4	11	71	是	B2

[0223] <sup>f)</sup> 如果根据DIN 4102-部分1测试标准, 燃烧滴落物使放置在测试试样下面的纸张点火, 则等级为“是”。

[0224] 与膜2相比, 含有1%FR-1的膜4的燃烧时间显著降低。膜4分类为B2。FR-1有助于降低燃烧时间和损毁长度且因此提高高密度聚乙烯阻燃性。

[0225] 表12: 根据UL94-VTM的100 $\mu$ m HDPE吹膜的燃烧测试

[0226]

膜编号	平均燃烧时间 a) <sup>a)</sup> [sec]	试样燃烧至夹持夹具	UL94-VTM 等级
1	16 <sup>b)</sup>	是	未分类
3	7	否	VTM-2

[0227] a) 每个试样且在最多2次点火后的平均燃烧时间

[0228] b) 在第一次点火之后试样完全燃烧

[0229] FR-1作为阻燃剂的功效由较低的平均燃烧时间、没有试样燃烧至夹具和VTM-2分类显示。

[0230] 实施例6

[0231] 含有FR-1的线性低密度聚乙烯(LLDPE)的阻燃性

[0232] LLDPE膜制造

[0233] 将线性低密度聚乙烯(1002YB(Exxon Mobile))与1%FR-1干混并在210℃的最大温度 $T_{max}$ 下在型号为Collin 42D的共转双螺杆挤出机(实验室尺寸双螺杆挤出机,螺杆直径为25mm)上熔融配混为团粒。将造粒的全部配制的树脂在190℃的最大温度 $T_{max}$ 下通过使用与挤出机Collin E 30 M连接的流延膜设备Collin CR-136/350流延为100和200 $\mu$ m膜。

[0234] 所得到的膜和添加剂的浓度列于表13。

[0235] 表13:LLDPE流延膜中所添加的添加剂的浓度

[0236]

膜编号	膜	添加剂
1	100 $\mu$ m	无添加
2	200 $\mu$ m	无添加
3	100 $\mu$ m	1.0%FR-1
4	200 $\mu$ m	1.0%FR-1

[0237] 表14:根据修订的DIN 4102-部分1(边缘点火)的100和200 $\mu$ m LLDPE流延膜的燃烧测试

[0238]

膜编号	燃烧时间 [sec]	损毁长度 [mm]	燃烧滴落物 纸张点火 <sup>f)</sup>	DIN 4102-B2 等级
膜 1(100 $\mu$ m)	21	>150	是	未分类
膜 2(100 $\mu$ m)	3	62	否	B2
膜 3(200 $\mu$ m)	32	>150	是	未分类
膜 4(200 $\mu$ m)	6	54	是	B2

[0239] <sup>f)</sup> 如果根据DIN 4102-部分1测试标准,燃烧滴落物使放置在测试试样下面的纸张点火,则等级为“是”。

[0240] 与膜1和3相比,含有1%FR-1的膜2和4的燃烧时间显著降低。膜2和4分类为B2。FR-1有助于降低燃烧时间和损毁长度且因此提高低密度聚乙烯阻燃性。

[0241] 表15:根据UL94-VTM的100和200 $\mu\text{m}$  LLDPE流延膜的燃烧测试

[0242]

膜编号	平均燃烧时间 <sup>a)</sup> [sec]	试样燃烧至夹持夹具	UL94-VTM等级
膜1 (100 $\mu\text{m}$ )	14 <sup>b)</sup>	是	未分类
膜2 (100 $\mu\text{m}$ )	4	否	VTM-2
膜3 (200 $\mu\text{m}$ )	23 <sup>b)</sup>	是	未分类
膜4 (200 $\mu\text{m}$ )	15	否	VTM-2

[0243] <sup>a)</sup>每个试样且在最多2次点火后的平均燃烧时间

[0244] <sup>b)</sup>在第一次点火之后试样完全燃烧

[0245] FR-1作为阻燃剂的功效由较低的平均燃烧时间、没有试样燃烧至夹具和VTM-2分类显示。