

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022360.6

[51] Int. Cl.

C09K 21/12 (2006.01)

C07F 9/6571 (2006.01)

C08K 5/5337 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100453620C

[22] 申请日 2004.7.30

[21] 申请号 200480022360.6

[30] 优先权

[32] 2003.8.1 [33] US [31] 60/491,914

[86] 国际申请 PCT/US2004/024812 2004.7.30

[87] 国际公布 WO2005/012420 英 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[73] 专利权人 罗迪亚公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 沃世明 德怀特·香布利

[56] 参考文献

CN1183416A 1998.6.3

US5710305A 1998.1.20

US3849759A 1974.11.19

审查员 施凤莲

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

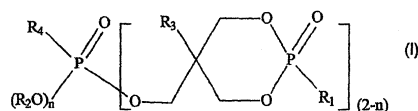
权利要求书 5 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

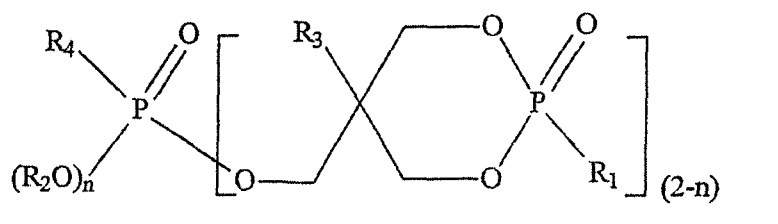
用于热塑性材料的阻燃性磷酸酯添加剂

[57] 摘要

本发明涉及具有阻燃性的磷酸酯组合物。本发明的磷酸酯组合物由通式(I)表示,其中 R_1 和 R_2 独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基, R_3 为 H 或 $C_1 - C_4$ 烷基, R_4 为直链或支链的 $C_9 - C_{22}$ 烷基、 $C_9 - C_{22}$ 环烷基、 $C_9 - C_{22}$ 芳基或 $C_9 - C_{22}$ 芳烷基,并且 $n=0$ 或 1。本发明还涉及生产具有阻燃性的磷酸酯组合物的方法。



1. 一种由下面的通式表示的具有阻燃性的磷酸酯：



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基，

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基，并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基，并且

$n=0$ 或 1。

2. 权利要求 1 的磷酸酯，其中 R_1 和 R_2 为甲基， R_3 为乙基， R_4 为 C_{10} - C_{18} 烷基。

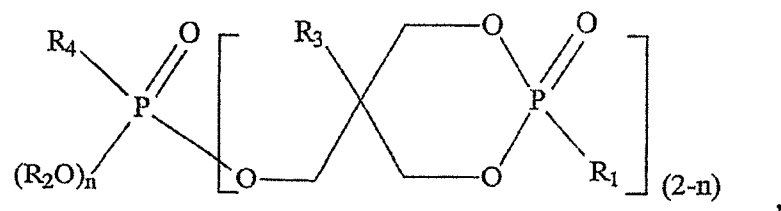
3. 权利要求 2 的磷酸酯，其中 R_4 为 C_{10} 烷基或 C_{12} 烷基。

4. 权利要求 1 的磷酸酯，其中 R_1 和 R_2 为甲基， R_3 为乙基， R_4 为的 C_{10} - C_{12} 环烷基。

5. 权利要求 4 的磷酸酯，其中 R_4 为 4-叔丁基环己基。

6. 权利要求 4 的磷酸酯，其中 R_4 为苄基。

7. 一种阻燃的热塑性树脂组合物，该组合物包含具有阻燃性的磷酸酯，所述磷酸酯由下面的通式表示：



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基,

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基, 并且

$n=0$ 或 1。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中 R_1 和 R_2 为甲基, R_3 为乙基, R_4 为 C_{10} - C_{18} 烷基。

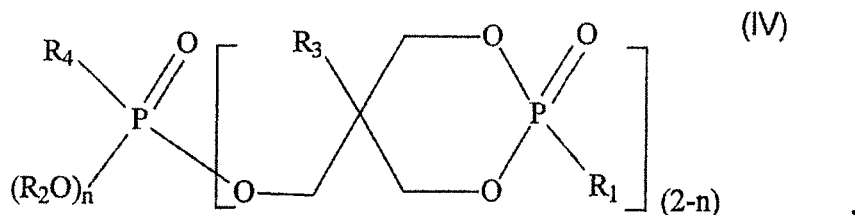
9. 权利要求 8 的组合物, 其中 R_4 为 C_{10} 或 C_{12} 烷基。

10. 权利要求 7 的组合物, 其中 R_1 和 R_2 为甲基, R_3 为乙基, R_4 为 C_{10} - C_{12} 环烷基。

11. 权利要求 10 的组合物, 其中 R_4 为 4-叔丁基环己基。

12. 权利要求 10 的组合物, 其中 R_4 为苄基。

13. 一种生产由通式(IV)所示的阻燃性磷酸酯的方法, 通式(IV)为:



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基,

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 并且

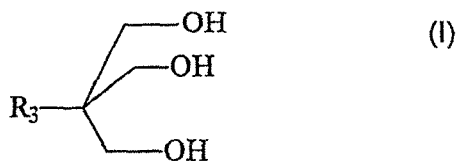
R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基, 并且

$n=0$ 或 1,

其中所述方法包括以下步骤:

(1) 首先, 使通式(I)所示的三羟甲基烷烃与通式 $P(OR)_3$ 所示的亚磷酸酯以足以能产生通式(II)所示的环状亚磷酸酯的摩尔比进行反应,

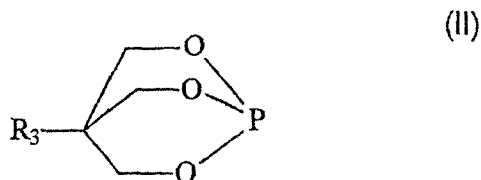
通式(I)为:



其中 R_3 为H或 C_1 - C_4 烷基,

在通式 $P(OR)_3$ 中, R 为烷基、芳基或芳烷基,

通式(II)为:



(2) 然后, 使通式(II)所示的所述环状亚磷酸酯与通式(III)所示的磷酸酯以足以能产生通式(IV)所示的所述阻燃性磷酸酯组合物的摩尔比进行反应,

通式(III)为:



其中 R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基, R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基。

14. 权利要求 13 的方法，其中使通式(I)所示的所述三羟甲基烷烃与通式 $P(OR)_3$ 所示的所述亚磷酸酯反应的所述步骤在约 50°C 到约 200°C 的温度下、在酯交换催化剂存在或不存在的情况下进行。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述步骤在约 80°C 到约 160°C 的温度下进行。

16. 权利要求 14 的方法，其中所述步骤在酯交换催化剂存在的情况下进行。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述酯交换催化剂为磷酸甲酯/磷酸二甲酯混合物。

18. 权利要求 13 的方法，其中所述三羟甲基烷烃包括三羟甲基丙烷。

19. 权利要求 13 的方法，其中通式 $P(OR)_3$ 所示的所述亚磷酸酯包括亚磷酸三甲酯。

20. 权利要求 13 的方法，其中通式 $P(OR)_3$ 所示的所述亚磷酸酯包括亚磷酸三苯酯。

21. 权利要求 13 的方法，其中使通式(II)所示的所述环状亚磷酸酯与通式(III)所示的磷酸酯反应的所述步骤在约 150°C 到约 250°C 的温度下、在卤代烷催化剂和/或抑色剂存在或不存在的情况下进行。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述步骤在卤代烷催化剂存在的情况下进行。

23. 权利要求 22 的方法，其中所述卤代烷催化剂为溴丁烷。

-
24. 权利要求 22 的方法，其中所述卤代烷催化剂为溴辛烷。
25. 权利要求 22 的方法，其中所述卤代烷催化剂为碘甲烷。
26. 权利要求 21 的方法，其中所述步骤在抑色剂存在的情况下进行。
27. 权利要求 26 的方法，其中所述抑色剂为 N-甲基乙醇胺。
28. 权利要求 21 的方法，其中所述步骤在约 180℃ 到约 220℃ 的温度下进行。
29. 权利要求 21 的方法，其中通式(III)所示的所述磷酸酯为癸基磷酸二甲酯。
30. 权利要求 21 的方法，其中通式(III)所示的所述磷酸酯为月桂基磷酸二甲酯。
31. 权利要求 21 的方法，其中通式(III)所示的所述磷酸酯为(4-叔丁基环己基)磷酸二甲酯。
32. 权利要求 21 的方法，其中通式(III)所示的所述磷酸酯为苧基磷酸二甲酯。

用于热塑性材料的阻燃性磷酸酯添加剂

本发明要求的优先权是 2003 年 8 月 1 日提交的美国专利申请 No. 60/491,914。

技术领域

本发明涉及烷基磷酸酯、环烷基磷酸酯、芳基磷酸酯或芳烷基磷酸酯，涉及特定的磷酸酯，并且涉及这种磷酸酯作为热塑性材料中的阻燃剂的用途或者与这种磷酸酯热塑性材料中的阻燃剂相关的用途。

背景技术

为了安全目的，阻燃剂被加进多种产品中，以控制火在整个产品上的蔓延。例如阻燃剂可以通过使火焰迅速熄灭或通过使产品难以燃烧而起作用。虽然阻燃剂通常用于处理织物、柔软饰品等并且已经被加进泡沫、涂料和树脂（如环氧树脂）中，但是人们现在还在积极地探求许多其它应用，特别是在电子、自动化、航空宇宙和建筑工业中的应用。

虽然已知的磷酸酯阻燃添加剂可用于使热塑性材料具有阻燃性，但是这些磷酸酯阻燃添加剂所具有的缺点限制了其应用。本发明提供了可避免这些已知磷酸酯阻燃添加剂的缺点的磷酸酯阻燃添加剂，从而提供有用的组合物。

已知的磷酸酯阻燃添加剂的一个缺点在于，这些已知阻燃添加剂使热塑性组合物产生多种性能问题和其它不足。这些问题可限制或消除这些已知阻燃添加剂用于某些热塑性材料（特别是聚烯烃）时的优点。特别是人们发现在这些热塑性体系中有气体释放和液体渗出的现象，并且认为这些缺点是磷酸盐/增效剂相互作用造成的。

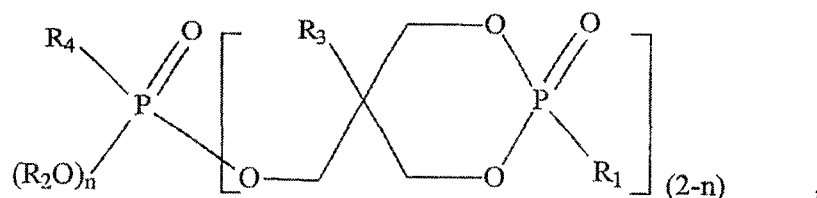
人们发现许多常规的阻燃添加剂随着时间的推移会从热塑性材料中迁移和/或挥发掉。阻燃添加剂的迁移使得这些物品最终丧失阻燃性。已知的磷酸酯阻燃添加剂的另一个缺点在于其吸湿性，这一缺点将造成

包含这些添加剂的热塑性物品随着时间的推移吸收水汽或水分。此外，这些已知磷酸酯阻燃添加剂的热稳定性差。已知这些添加剂在不同的热塑加工温度下分解，特别是在热塑挤出过程中分解。

本发明设法通过提供更稳定的磷酸酯阻燃添加剂来克服常规添加剂的缺点。

发明概述

本发明涉及具有阻燃性的磷酸酯组合物。本发明的磷酸酯组合物由下面的通式表示：



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基，

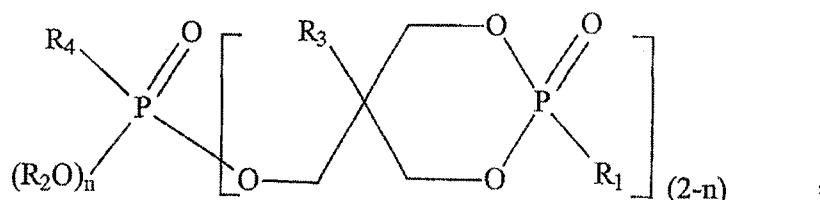
R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基，并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基，并且

$n=0$ 或 1。

优选 R_4 为 C_{10} - C_{18} 烷基或 C_{10} - C_{12} 环烷基。

本发明还涉及生产具有阻燃性的磷酸酯组合物的方法，特别是生产由下面的通式表示的阻燃性磷酸酯的方法，所述通式为：



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基，

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基，并且

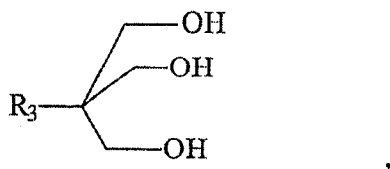
R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基，并且

$n=0$ 或 1 。

所述方法包括以下步骤:

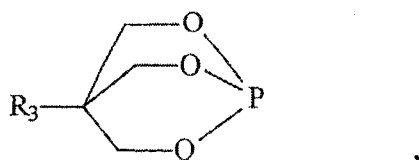
(1) 首先使三羟甲基烷烃与通式 $P(OR)_3$ 所示的亚磷酸酯以足以能产生环状亚磷酸酯的摩尔比进行反应,

其中所述三羟甲基烷烃由下面的通式表示:



在通式 $P(OR)_3$ 中，R为烷基、芳基或芳烷基，

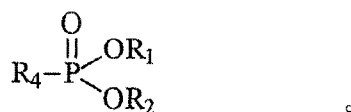
并且所述环状亚磷酸酯由下面的通式表示:



并且

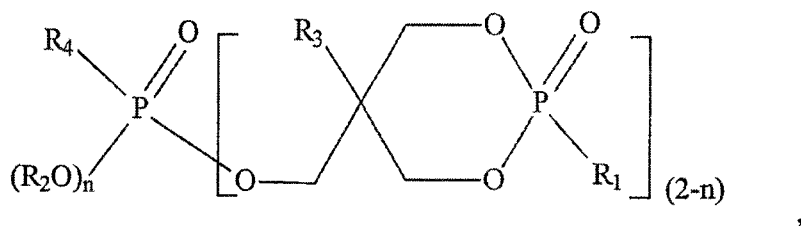
(2) 使所述环状亚磷酸酯与磷酸酯以足以能产生本发明的阻燃性磷酸酯的摩尔比进行反应。

其中与所述环状亚磷酸酯反应的所述磷酸酯由下面的通式表示：



具体而言，本发明提供：

(1) 一种由下面的通式表示的具有阻燃性的磷酸酯组合物:



其中

R₁ 和 R₂ 独立地为 C₁-C₄ 烷基,

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基, 并且

$n=0$ 或 1。

(2) 上述 (1) 的组合物, 其中 R_1 和 R_2 为甲基, R_3 为乙基, R_4 为取代的或未被取代的 C_{10} - C_{18} 烷基。

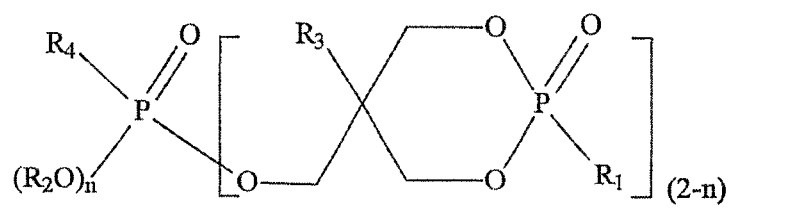
(3) 上述 (2) 的组合物, 其中 R_4 为 C_{10} 烷基或 C_{12} 烷基。

(4) 上述 (1) 的组合物, 其中 R_1 和 R_2 为甲基, R_3 为乙基, R_4 为取代的或未被取代的 C_{10} - C_{12} 环烷基。

(5) 上述 (4) 的组合物, 其中 R_4 为 4-叔丁基环己基。

(6) 上述 (4) 的组合物, 其中 R_4 为苄基。

(7) 一种阻燃的热塑性树脂组合物, 该组合物包含具有阻燃性的磷酸酯, 所述磷酸酯由下面的通式表示:



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基,

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基, 并且

$n=0$ 或 1。

(8) 上述 (7) 的组合物, 其中 R_1 和 R_2 为甲基, R_3 为乙基, R_4 为取代的或未被取代的 C_{10} - C_{18} 烷基。

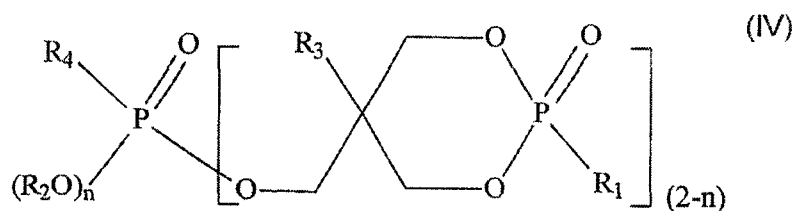
(9) 上述 (8) 的组合物, 其中 R_4 为 C_{10} 或 C_{12} 烷基。

(10) 上述 (7) 的组合物, 其中 R_1 和 R_2 为甲基, R_3 为乙基, R_4 为取代的或未被取代的 C_{10} - C_{12} 环烷基。

(11) 上述 (10) 的组合物, 其中 R_4 为 4-叔丁基环己基。

(12) 上述(10)的组合物, 其中 R_4 为苄基。

(13) 一种生产由通式(IV)所示的阻燃性磷酸酯组合物的方法, 通式(IV)为:



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基,

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 并且

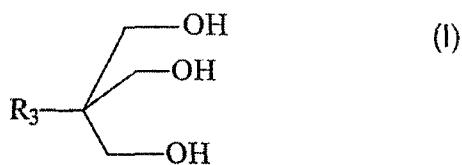
R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基, 并且

$n=0$ 或 1,

其中所述方法包括以下步骤:

首先, 使通式(I)所示的三羟甲基烷烃与通式 $P(OR)_3$ 所示的亚磷酸酯以足以能产生通式(II)所示的环状亚磷酸酯的摩尔比进行反应,

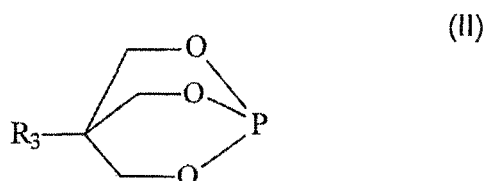
通式(I)为:



其中 R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基,

在通式 $P(OR)_3$ 中, R 为烷基、芳基或芳烷基,

通式(II)为:



然后,使通式(II)所示的所述环状亚磷酸酯与通式(III)所示的磷酸酯以足以能产生通式(IV)所示的所述阻燃性磷酸酯组合物的摩尔比进行反应,

通式(III)为:



其中 R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基, R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基。

(14) 上述 (13) 的方法, 其中使通式(I)所示的所述三羟甲基烷烃与通式 $\text{P}(\text{OR})_3$ 所示的所述亚磷酸酯反应的所述步骤在约 50°C 到约 200°C 的温度下、在酯交换催化剂存在或不存在的条件下进行。

(15) 上述 (14) 的方法, 其中所述步骤在约 80°C 到约 160°C 的温度下进行。

(16) 上述 (14) 的方法, 其中所述步骤在酯交换催化剂存在的条件下进行。

(17) 上述 (16) 的方法, 其中所述酯交换催化剂为磷酸甲酯/磷酸二甲酯混合物。

(18) 上述 (13) 的方法, 其中所述三羟甲基烷烃包括三羟甲基丙烷。

(19) 上述 (13) 的方法, 其中通式 $\text{P}(\text{OR})_3$ 所示的所述亚磷酸酯包括亚磷酸三甲酯。

(20) 上述 (13) 的方法, 其中通式 $\text{P}(\text{OR})_3$ 所示的所述亚磷酸酯包括亚磷酸三苯酯。

(21) 上述 (13) 的方法, 其中使通式(II)所示的所述环状亚磷酸酯与通式(III)所示的磷酸酯反应的所述步骤在约 150°C 到约 250°C 的温度下、在卤代烷催化剂和/或抑色剂存在或不存在的条件下进行。

(22) 上述 (21) 的方法, 其中所述步骤在卤代烷催化剂存在的条件下进行。

(23) 上述 (22) 的方法, 其中所述卤代烷催化剂为溴丁烷。

(24) 上述 (22) 的方法, 其中所述卤代烷催化剂为溴辛烷。

(25) 上述(22)的方法, 其中所述卤代烷催化剂为碘甲烷。

(26) 上述(21)的方法, 其中所述步骤在抑色剂存在的情况下进行。

(27) 上述(26)的方法, 其中所述抑色剂为 N-甲基乙醇胺。

(28) 上述(21)的方法, 其中所述步骤在约 180℃到约 220℃的温度下进行。

(29) 上述(21)的方法, 其中通式(III)所示的所述磷酸酯为癸基磷酸二甲酯。

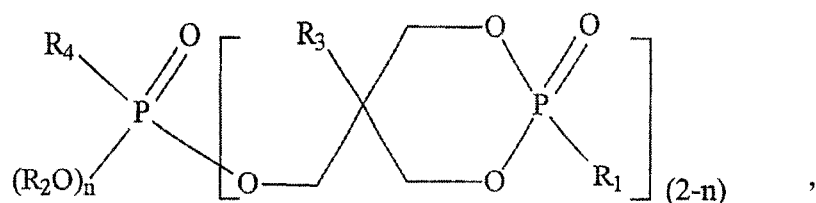
(30) 上述(21)的方法, 其中通式(III)所示的所述磷酸酯为月桂基磷酸二甲酯。

(31) 上述(21)的方法, 其中通式(III)所示的所述磷酸酯为(4-叔丁基环己基)磷酸二甲酯。

(32) 上述(21)的方法, 其中通式(III)所示的所述磷酸酯为苄基磷酸二甲酯。

发明详述及优选实施方案

本发明的第一个技术主题是具有阻燃性的磷酸酯组合物。有许多磷酸酯化合物可用于本发明。总的来说, 这些磷酸酯化合物由下式表示:



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基,

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基, 并且

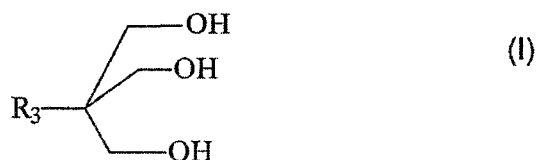
$n=0$ 或 1。

优选 R_4 为 C_{10} - C_{18} 烷基或 C_{10} - C_{12} 环烷基。

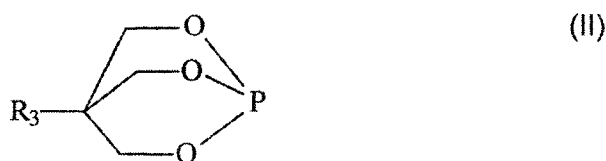
具有大于约九个碳原子的体积较大的 R_4 基团的组合物被认为是具

有改善的疏水性，其与热塑性材料更相容。这种改善的相容性使组合物更稳定，其中磷酸酯化合物的迁移更不易发生。由于添加剂的疏水性增加，掺合有本发明磷酸酯的热塑性材料更不易吸收水汽。此外，具有较长链的磷酸酯化合物的热稳定性会更好。因此，与常规磷酸酯化合物相比，本发明的磷酸酯组合物具有改善的稳定性。

本发明的化合物可以这样制备：首先使例如由通式(I)所示的三羟甲基烷烃与通式 $P(OR)_3$ 所示的亚磷酸酯(其中 R 为烷基、芳基或芳烷基)以足以能产生通式(II)所示的环状亚磷酸酯的摩尔比进行反应，
通式(I)为：



通式(II)为：



优选反应在约 50℃ 到约 200℃ 的温度下进行。

反应在酯交换催化剂存在或不存在的条件下都可以进行。

本发明的反应过程进行的时间长度应足够长，以产生达到适当收率的所需化合物。反应时间受到反应温度、反应物的浓度和类型、催化剂的存在和本领域技术人员已知的其它因素的显著影响。通常，反应时间可以为几个小时到几天或更长。

三羟甲基烷烃的例子包括三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和三羟甲基丁烷。优选的三羟甲基烷烃为三羟甲基丙烷。

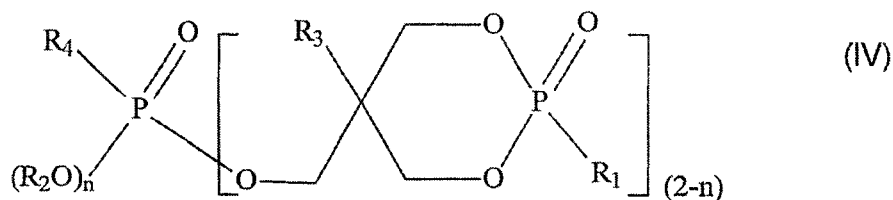
亚磷酸酯的例子为亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(2-乙基己)酯、亚磷酸二甲酯乙酯、亚磷酸三苯酯和亚磷酸三甲苯酯。优选的亚磷酸酯为亚磷酸三甲酯。

酯交换催化剂的例子为磷酸甲酯/磷酸二甲酯混合物、磷酸丁酯/磷酸二丁酯混合物、硫酸和磷酸。优选的催化剂为磷酸甲酯/磷酸二甲酯混合物。

然后使通式(II)所示的环状亚磷酸酯与通式(III)所示的磷酸酯以足以能产生通式(IV)所示的阻燃性化合物的摩尔比进行反应，
通式(III)为：



通式(IV)为：



其中

R_1 和 R_2 独立地为 C_1 - C_4 烷基，

R_3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基，并且

R_4 为直链或支链的 C_9 - C_{22} 烷基、 C_9 - C_{22} 环烷基、 C_9 - C_{22} 芳基或 C_9 - C_{22} 芳烷基，并且

$n=0$ 或 1。

反应进行的温度应足够高，以使反应在合理时间内完成，并且反应进行的温度也应充分低，以避免反应失控。优选的温度为约 180°C 到约 220°C 。

反应可以在卤代烷作为催化剂存在的情况下进行。催化剂可以在反应开始时或在反应过程中一次性或分几次或连续地加入。卤代烷的例子为溴甲烷、溴乙烷、溴丙烷、溴丁烷、溴辛烷、溴化苄、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯化苄、碘甲烷、碘乙烷、碘丙烷和碘丁烷。优选的卤代烷为溴丁烷、溴辛烷、碘甲烷和碘乙烷。

反应可以在大气压力下或加压或抽真空下进行。

为了防止在反应过程中产生颜色，可以加入抑色剂。抑色剂的例子

为 N-甲基乙醇胺、N-二乙醇胺、N-三乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丙基乙醇胺。优选的抑色剂为 N-甲基乙醇胺。

本发明的反应过程进行的时间长度应足够长,以产生达到适当收率的所需化合物。反应时间受到反应温度、反应物的浓度和类型、催化剂的存在和本领域技术人员已知的其它因素的显著影响。通常,反应时间可以为几个小时到几天或更长。

通式(III)所示的磷酸酯的示例为:为癸基磷酸二甲酯或癸基磷酸二乙酯或癸基磷酸二丙酯、月桂基磷酸二甲酯或月桂基磷酸二乙酯或月桂基磷酸二丙酯、(4-叔丁基环己基)磷酸二甲酯或(4-叔丁基环己基)磷酸二乙酯或(4-叔丁基环己基)磷酸二丙酯、苧基磷酸二甲酯或苧基磷酸二乙酯或苧基磷酸二丙酯、(4-叔丁基苄基)磷酸二甲酯或(4-叔丁基苄基)磷酸二乙酯或(4-叔丁基苄基)磷酸二丙酯、(4-叔丁基苄基)磷酸二甲酯或(4-叔丁基苄基)磷酸二乙酯或(4-叔丁基苄基)磷酸二丙酯以及(2-苯基丙基)磷酸二甲酯或(2-苯基丙基)磷酸二乙酯或(2-苯基丙基)磷酸二丙酯。

以下参考多个具体的实施例说明本发明,应该认为所述实施例只是用于说明本发明的方法和组合物的示例,而不构成对本发明范围的限制。

例子

实施例

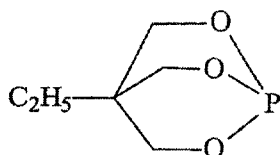
在以下实施例中,使用三羟甲基丙烷亚磷酸酯(TMOPP)制备本发明的阻燃性磷酸酯。

通常如下制备 TMOPP:

三羟甲基丙烷亚磷酸酯(TMOPP)的制备

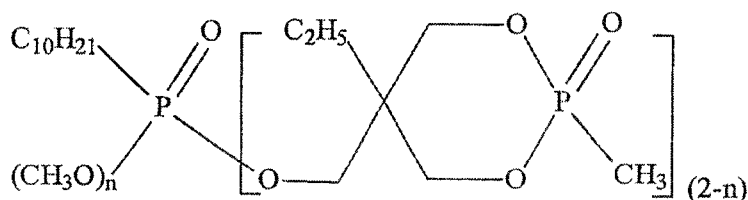
在装备有机械搅拌器、氮气导入管(dip tube)、加料漏斗、加热罩、温度计和短蒸馏柱(短蒸馏柱具有收取馏出物的接管(takeoff)、冷凝器和馏出物收集器)的反应烧瓶中加入 134g 的三羟甲基丙烷(TMOP)。将反应器用氮气清洗,并将 124g 的亚磷酸三甲酯(TMP)置于加料漏斗中。加热反应器直到 TMOP 为 80℃。然后一次性加入 TMP。向反应器中加入一滴磷酸甲酯/磷酸二甲酯混合物作为催化剂。将溶液加热到 90

℃，这时开始蒸馏副产物甲醇。在随后的三个小时内，将反应器温度慢慢地升高到 140℃，同时保持柱顶温度等于或低于 66℃。一旦反应器温度达到 140℃，开始缓慢地鼓氮气。通过将反应器温度升高到 160℃来完成甲醇的蒸馏。反应器残余物质包括 160g(98.7%收率)纯度为 98%(通过 ^{31}P NMR 测定)的由下面的通式表示的三羟甲基丙烷亚磷酸酯：



例 1：阻燃性磷酸酯 A 的制备

如本实施例中所述，制备下式所示的本发明的阻燃性磷酸酯。

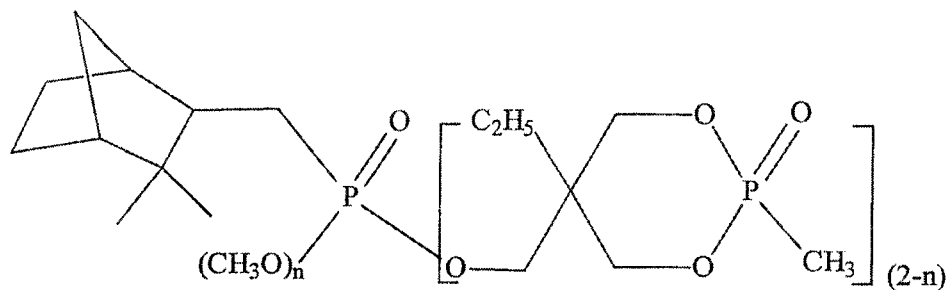


阻燃性磷酸酯 A

在过压为 1 巴、具有机械搅拌器、氮气层、温度计和抽真空系统的夹套式玻璃反应器中加入 713 g 如上制备的熔化的三羟甲基丙烷亚磷酸酯(TMOPP)、550 g 的癸基磷酸二甲酯(DMDP)、7.5 g 溴辛烷和 0.5 g N-甲基乙醇胺。在氮气层下将混合物加热到 200℃，然后将反应器密封。将温度保持在 200℃下 11 小时。在这 11 小时期间，观察到的最大压力为 1000 托。 ^{31}P NMR 分析表明没有 TMOPP 剩余。将温度降低到 150℃，并将压力降低到 18 托，以除去挥发性副产品。GC 分析表明没有 DMDP 剩余。反应器残余物质为浅黄色粘性液体，称重为 1240 g(98.2%收率)，并且显示出预期的 ^{31}P NMR 谱。酸值为 5.5。理论上 P 占 16.2%。ICP 分析为 P 占 15.8%。

例 2：阻燃性磷酸酯 B 的制备

除了使用苄基磷酸二甲酯(542 g)代替癸基磷酸二甲酯之外,如实施例 1 中所述制备下式所示的本发明的阻燃性磷酸酯。



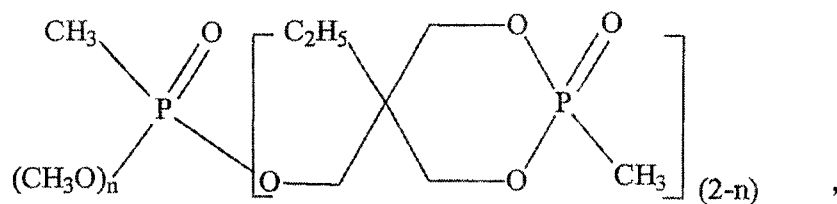
阻燃性磷酸酯 B

比较例

在耐水性、热稳定性和外观上比较本发明的阻燃性磷酸酯与市售的阻燃性磷酸酯 AMGARD®(得自位于美国新泽西州 Cranbury 市的 Rhodia 公司)。

例 3: 吸水性比较

在本例中,将例 1 的阻燃性磷酸酯 A 与下面通式所示的 AMGARD® CU 相比较,所述通式为:



其中 $n = 0$ 和 1。由下列物质：

1) 81 重量%的 ABS(在 230°C 下，熔体指数为每 3.8 Kg ASTMD 123(8)每 10 分钟 6 g)

2) 16 重量%的双酚 A 双(磷酸二苯酯)，以及

3) 3 重量%的阻燃性磷酸酯(Amgard CU 或磷酸酯 A)

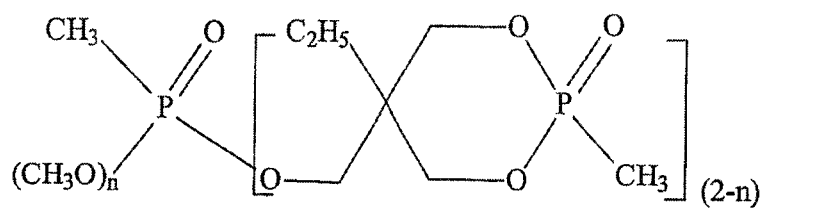
制成两种(阻燃性磷酸酯为 Amgard CU 或磷酸酯 A)预称重的塑料(ABS)试样($6.5\text{ cm} \times 7.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$)，将试样浸入到 60°C 的水中。在 6 小时之后，将试样充分干燥，并再次称重。结果如表 1 中所示，表明具有阻燃性磷酸酯 A 的塑料试样具有改善的耐水性。

表 1：浸水试验

ABS 试样	阻燃性磷酸酯	重量增加%
1	磷酸酯 A	3.48%
2	Amgard CU	5.64%

例 4：热稳定性比较

将例 2 的阻燃性磷酸酯 B 的热稳定性与下面通式所示的 AMGARD® (Rhodia 公司)的热稳定性进行比较，所述通式为：



其中 $n = 0$ 。

使用热重分析法(TGA)(Mettler Toledo)来比较磷酸酯 B 与 Amgard 1045 的热稳定性。将装置预热到 175°C ，并将 5-7 mg 的样品置于室中。加热样品，并使温度以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升高。记录样品重量损失随温度的变化。表 2 中所示的结果表明，与市售产品相比，本发明的磷酸酯具有改善的热稳定性。

表 2：热稳定性

样品	样品损失掉其原始重量的 10 重量%时的温度(℃)
磷酸酯 FR B	350
Amgard 1045	315