



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104736549 B

(45)授权公告日 2019.03.08

(21)申请号 201480002786.9

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(22)申请日 2014.07.23

利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 夏正东

申请公布号 CN 104736549 A

(51)Int.Cl.

C07F 9/38(2006.01)

(43)申请公布日 2015.06.24

C07F 9/40(2006.01)

(30)优先权数据

C08K 5/00(2006.01)

61/857,741 2013.07.24 US

C08K 5/5333(2006.01)

14/337,500 2014.07.22 US

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 3894986 A, 1975.07.15, 说明书第1栏第4-5、19-39行, 第2栏58-62行.

2015.04.23

US 4972011 A, 1990.11.20, 说明书第2栏第55-60行、实施例B、实施例H、表1.

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 102421785 A, 2012.04.18, 说明书实施例8.

PCT/US2014/047754 2014.07.23

US 5053148 A, 1991.10.01, 说明书第5栏第2段, 实施例A-B、G、1-13,.

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 1938378 A, 2007.03.28, 说明书实施例1-3,6.

W02015/013370 EN 2015.01.29

审查员 李瑶

(73)专利权人 科聚亚公司

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 Z·D·斯多克达尔 M·V·汉森

L·D·廷伯莱克 S·纳拉彦

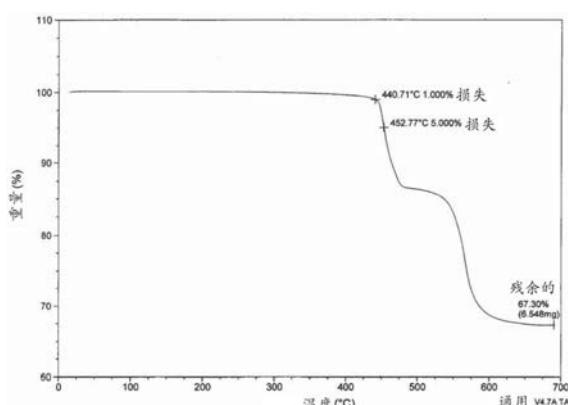
W·R·菲尔丁

(54)发明名称

含磷的阻燃剂

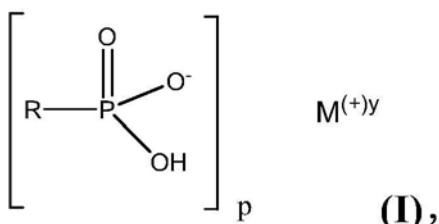
(57)摘要

在超过200°C的温度下加热的某些膦酸盐产生了热稳定、高效、很好地适合用作在聚合物中的阻燃添加剂的阻燃材料。可以将本发明的阻燃剂用作在一种组合物中的唯一的阻燃剂或与其他阻燃剂、增效剂或辅助剂结合使用。



1. 一种阻燃聚合物组合物, 包含:

a) 热塑性聚合物, 已经向该热塑性聚合物中引入
 b) 基于该阻燃聚合物组合物的总重量, 按重量计从1%至50%的阻燃材料, 该阻燃材料通过包括在220°C至400°C的温度下在其它组分不存在的情况下将一种或多于一种具有式(I)的化合物加热从0.01小时至20小时以形成不同化学物质的步骤的方法获得,



其中

R是未取代的C₁₋₆烷基;

M是Mg、Ca、Zn、Al或Sn,

y是从1至4的数, 使得M⁽⁺⁾y是金属阳离子, 其中(+)y代表形式上被分配给该阳离子的电荷, 并且p是从1至4的数。

2. 根据权利要求1所述的阻燃聚合物组合物, 其中在式(I)中, M是Al或Ca。

3. 根据权利要求1所述的阻燃聚合物组合物, 其中在式(I)中, R是未取代的直链C₁₋₆烷基。

4. 根据权利要求3所述的阻燃聚合物组合物, 其中R是甲基、乙基、丙基或异丙基。

5. 根据权利要求4所述的阻燃聚合物组合物, 其中在式(I)中, M是Al或Ca。

6. 根据权利要求1或权利要求5所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚合物包括以下项中的一项或多项: 聚烯烃均聚物、聚烯烃共聚物、橡胶、聚酯、聚氨酯、聚砜、聚酰亚胺、聚苯醚、苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、丙烯酸聚合物、聚酰胺、聚缩醛或其共混物。

7. 根据权利要求1所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚合物包括以下项中的一项或多项: 聚苯醚/苯乙烯树脂共混物、ABS、聚氯乙烯/ABS共混物、含甲基丙烯腈的ABS、含α-甲基苯乙烯的ABS、聚酯/ABS、聚碳酸酯/ABS、抗冲击改性的聚酯或抗冲击改性的聚苯乙烯。

8. 根据权利要求6所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚合物包括以下项中的一项或多项: 苯乙烯聚合物、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺或聚氨酯。

9. 根据权利要求6所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚合物进一步包括增强剂。

10. 根据权利要求8所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚合物包括聚对苯二甲酸亚烷基酯、HIPS或聚酰胺, 其热塑性聚合物任选地进一步包括增强剂。

11. 根据权利要求10所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚合物包括聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、玻璃填充的聚对苯二甲酸丁二酯、玻璃填充的聚对苯二甲酸乙二酯、热塑性聚酰胺或玻璃填充的热塑性聚酰胺。

12. 根据权利要求11所述的阻燃聚合物组合物, 其中该热塑性聚酰胺或玻璃填充的热塑性聚酰胺包括尼龙46、尼龙4T、尼龙6T/66共聚物、或尼龙9T。

13. 根据权利要求1所述的阻燃聚合物组合物, 进一步包括(c)一种或多种附加的阻燃

剂、和/或一种或多种增效剂或阻燃辅助剂。

14. 根据权利要求13所述的阻燃聚合物组合物,包含一种或多种附加的阻燃剂,其中该一种或多种附加的阻燃剂包括卤化的阻燃剂、烷基或芳基氧化膦阻燃剂、烷基或芳基磷酸盐阻燃剂、烷基或芳基膦酸盐、烷基或芳基烷基次膦酸盐、或烷基或芳基次膦酸的盐。

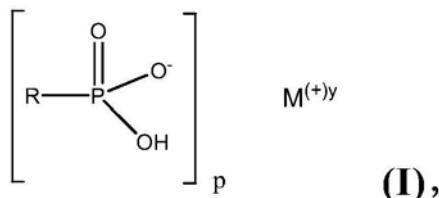
15. 根据权利要求14所述的阻燃聚合物组合物,其中该一种或多种附加的阻燃剂包括三(二烷基次膦酸)铝。

16. 根据权利要求13所述的阻燃聚合物组合物,包含一种或多种增效剂或阻燃辅助剂,其中该一种或多种增效剂或阻燃辅助剂包括三聚氰胺、三聚氰胺衍生物、三聚氰胺缩合产物、三聚氰胺盐、氧化膦、聚氧化膦、或金属的氢氧化物、氧化物、氧化物水合物、硼酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐或硅酸盐。

17. 根据权利要求16所述的阻燃组合物,其中该一种或多种增效剂或阻燃辅助剂包括亚磷酸氢铝、苄基氧化膦、聚苄基氧化膦、蜜勒胺或三聚氰胺金属磷酸盐,其中该金属包括铝、锌或镁。

18. 根据权利要求13所述的阻燃聚合物组合物,包含(c)一种或多种附加的阻燃剂、增效剂或阻燃辅助剂,其中该一种或多种附加的阻燃剂、增效剂或阻燃辅助剂包括三(二烷基次膦酸)铝、亚磷酸氢铝、亚甲基-二苯基膦氧化物-取代的聚芳醚、苯二甲基双(二苯基氧化膦)、1,2-双-(9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物)乙烷、4,4'-双(二苯基氧膦基甲基)-1,1'-联苯、蜜勒胺、或双三聚氰胺焦磷酸锌。

19. 用于增加聚合物的阻燃性的方法,该方法包括在220°C至400°C的温度下在不存在其它组分的情况下加热一种或多于一种具有式(I)的化合物



其中R是未取代的C₁₋₆烷基;

M是Mg、Ca、Zn、Al或Sn,

y是从1至4的数,使得M^{(+)y}是金属阳离子,其中(+)y代表形式上被分配给该阳离子的电荷,并且

p是从1至4的数;

以制备阻燃材料,接着是将该阻燃材料结合至热塑性聚合物树脂中,任选地与一种或多种附加的阻燃剂、增效剂或阻燃辅助剂一起。

含磷的阻燃剂

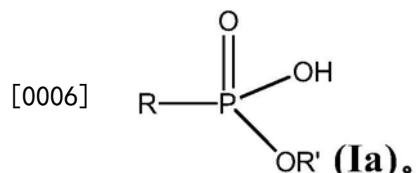
[0001] 本申请要求于2013年7月24日提交的美国临时申请号61/857,741以及于2014年7月22日提交的美国申请号14/337,500的权益35USC119(e),这些申请的披露内容通过引用结合在此。

[0002] 发明背景

[0003] 聚合物,如聚烯烃类、聚酯类、聚碳酸酯类、聚酰胺类、聚氨酯类、环氧树脂类、以及其他热塑性或热固性聚合物树脂类,经常地通过在其中结合一种含磷的化合物、含卤素的化合物或其混合物被制成更多的阻燃剂。例如,美国专利3,689,602披露了卤化的磷酸酯作为用于塑料的阻燃添加剂。

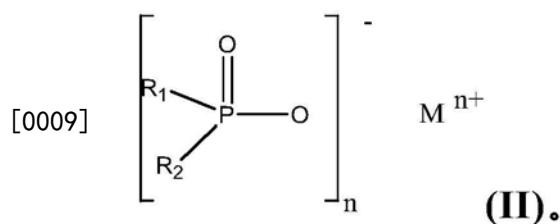
[0004] 在高温(例如200°C、220°C、250°C或更高)下加工这些聚合物,并且很多已知的阻燃剂由于它们太易挥发、不足够的热稳定、对加工具有不利的影响等等在这些条件下是不适合的。某些有机磷阻燃剂化合物,如一些磷酸酯,还可能展示一种增塑作用,其可能不利地影响添加至它们中的聚合物的机械特性。此外,如一些磷酸盐的化合物对于水解是相对不稳定的,其可能导致不希望的不同磷酸化合物的形成。

[0005] 含磷的酸的盐是已知的阻燃添加剂,具体地用于热塑性聚合物。美国专利3,894,986披露了包含膦酸的碱金属盐的阻燃热塑性聚酯,例如乙烷-膦酸的一钠盐或烷烃-膦酸的单甲酯的钠盐。US 4,972,011披露了烷基膦酸或烷烃-膦酸的单烷基酯的铝盐,即,具有式(Ia)的化合物的盐,其中R是例如甲基、乙基、丙基或异丙基等等,未被取代的或被一个或多个卤素或羟基基团取代的;并且R'是氢、甲基、乙基、丙基或异丙基



[0007] DE 3833977披露了从二甲基甲基次膦酸酯与金属氧化物或氢氧化物在水中在高压和从120至200°C的温度下的反应制备的具有式(Ia)的化合物的金属盐;例证了在水溶液中在升高的压力下在最高达190°C的温度下在一个高压釜运行的反应。还披露了这些盐与胺类(如乙二胺和三聚氰胺)的加合物,以及这些加合物作为在热塑性塑料中的阻燃剂的用途。

[0008] 用于热塑性聚合物的也已知的阻燃添加剂是次膦酸的盐,即,具有式(II)的化合物,其中R₁和R₂是烷基或碳基芳香族的



[0010] 其中M是选自Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Li、Na、K或质子化的氮碱基的盐是已知的。例如,US 5,780,534和6,013,707披露了具有式(II)的次膦酸钙和次膦酸

铝在聚酯中是特别有效的,例如,二甲基次膦酸、乙基甲基次膦酸、二乙基次膦酸、正丙基甲基次膦酸、正丙基乙基次膦酸、二正丙基次膦酸、二异丙基次膦酸或二苯基次膦酸的钙和铝的盐。

[0011] 如与很多阻燃体系相同的,含磷的酸衍生物的性能可以通过其他阻燃剂、增效剂和辅助剂的存在增强。美国专利6,472,448披露了阻燃硬质聚氨酯泡沫,其中烷氧基化(oxalkylated)的烷基膦酸和多磷酸铵的一种组合作为阻燃剂存在。

[0012] 美国专利6,365,071披露了一种用于热塑性聚合物例如工程塑料,尤其用于聚酯类的增效阻燃的组合,该组合包含A)一种具有以上式(II)的次膦酸盐,例如,二甲基次膦酸铝、甲基乙基次膦酸铝、以及甲基丙基次膦酸铝,和B)一种氮化合物如尿囊素即(2,5-二氧-4-咪唑烷基)脲、苯基胍胺、甘脲即四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮、脲氰尿酸盐、三聚氰胺脲氰酸盐和三聚氰胺磷酸盐。

[0013] 美国专利6,255,371披露了一种阻燃组合,该组合包含A)一种具有以上式(II)的次膦酸盐,例如,一种二乙基次膦酸盐,其中M是钙、镁、铝和/或锌,以及B)三聚氰胺的缩合或反应产物,例如三聚氰胺多磷酸盐、蜜白胺多磷酸盐和蜜勒胺多磷酸盐。

[0014] 美国专利6,547,992披露了一种用于热塑性聚合物的阻燃组合,该组合包含次膦酸盐和少量的无机和/或矿物化合物,其不包含氮。WO2012/045414披露了一种阻燃组合物,该组合物包含A)一种具有以上式(II)的次膦酸盐,其中M是选自Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Li、Na、K或一种质子化的氮碱基;B)一种亚磷酸的金属盐;以及其他任选的组分。

[0015] 以上引用的次膦酸盐,例如美国专利6,365,071和6,255,371,据说是热稳定的,并且既不在加工期间分解这些聚合物也不影响制备该塑料组合物的工艺。这些次膦酸盐在热塑性聚合物的制备和加工的通常的条件下是不易挥发的。然而,这些材料未必适合用于所有的聚合物体系中并且可产生用于加工的问题或者可能缺乏对于某些聚合物需要的阻燃效果。对于用于制备具有高度令人希望的物理特性的阻燃聚合物组合物的在较低的添加剂浓度下具有较大的效果和改进的可加工性的阻燃剂仍存在一种需要。

[0016] 脲酸盐,即,根据式(Ia)的化合物的金属盐的盐,也被报道是热稳定的,但是当然这是一个相对的词语。如在US 2007/0029532中披露的,在该方法中此类膦酸盐的分解在遇到的温度下、在聚酯和聚酰胺的加工过程中是熟知的,从而损坏这些聚合物。

[0017] 美国专利5,053,148披露了通过将金属膦酸盐或金属膦酸盐前体加热至大于200°C的温度获得的耐热性泡沫,该泡沫例如作为电和/或热的绝缘材料是有用的。还披露了这种反应使其他基底膨胀或使其他基底多孔的用途。此类基底包括,例如,热塑性聚合物或塑料如芳香族聚酯、聚醚、多硫化物、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚硅氧烷或聚磷腈,作为一种与金属膦酸盐和/或其前体的混合物可以被引入至该发泡操作中。

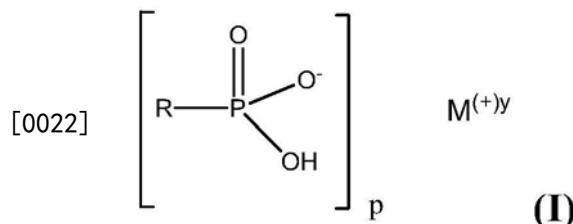
[0018] 尽管美国专利5,053,148可能表明了一种多孔的聚酰胺可以根据该“发泡方法”通过加热一种金属膦酸盐和聚酰胺的混合物产生,美国专利5,053,148中没有解决或否定US 2007/0029532的披露,在高温下此类膦酸盐的分解产生了一种工程热塑性塑料的“不可用的易碎的组合物”。除了提议了一种多孔泡沫可以通过加热金属膦酸盐和一种如聚酰胺的聚合物产生以外,美国专利5,053,148不包含这样一种未例证材料的可能特性的提及。

[0019] 通过实验已经确认了在烷基膦酸金属盐的存在下热处理某些热塑性树脂的困难

以及由此获得的聚合物组合物的差的物理特性。然而,现已发现在超过200°C的温度下通过加热某些烷基膦酸金属盐(如铝盐、钙盐、锌盐等等)获得的产物在大于400°C的温度下是热稳定的,并且可以热结合至热塑性聚合物树脂上,而没有不利地影响所获得的聚合物组合物的所产生的物理特性。此外,发现包含本发明的阻燃剂的聚合物组合物,例如热固性或热塑性组合物,或者单独或与其他阻燃剂、增效剂或辅助剂组合,展示了优异的阻燃性。

[0020] 发明概述

[0021] 具有式(I)的化合物



[0023] 其中y是一个从1至7的数,例如从1至4,M是一个具有 $(+)^y$ 的形式电荷的金属阳离子,p是一个从1至7的数,例如从1至4,并且R是例如烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,当在超过200°C的温度下,例如在220°C至250°C或更高,例如从200°C、220°C或250°C至400°C的温度下加热该化合物时经历反应以形成一种不同的化学物种,其典型地对于400°C和更高的温度是热稳定的并且很好地适合用作在聚合物中的阻燃添加剂。这些反应产物具有改进的阻燃特性并且涉及具有式(I)的化合物,并且更容易被加工成聚合物树脂,如聚酰胺,而不会不利地影响该树脂的物理特性。此时作用的机理是不确定的,然而,当本发明的材料与次膦酸盐(即,具有式(II)的化合物)相结合使用时获得了优异并且出人意料的结果,并且在某种意义上表明了可能具有不同并且互补(complimentary)活性的两种材料的可能性。

[0024] 本发明提供了一种阻燃剂,该阻燃剂包含通过热处理具有式(I)的化合物获得的产物,一种用于制备该阻燃剂、该阻燃剂与其他阻燃剂或阻燃增效剂的增效共混物(例如,本发明的阻燃剂与次膦酸盐的共混物)、以及包含本发明的阻燃剂或增效共混物的聚合物组合物的方法。

[0025] 还提供了一种用于制备阻燃聚合物的方法,该方法包括在将所述化合物化学转变为如以上描述的本发明的热稳定的阻燃材料的条件下加热该具有式(I)的化合物,并且然后将以此方式制备的热稳定的阻燃剂结合至一种聚合物树脂中,例如在升高的温度下通过熔融加工该聚合物和阻燃剂。一个具体的实施例提供了一种方法,其中将通过加热具有式(I)的化合物制备的热稳定的阻燃剂连同式(II)的次膦酸盐和/或其他增效剂添加至一种聚合物树脂中。

[0026] 附图简要说明

[0027] 图1显示了根据对比实例1制备的三-[甲基膦酸]铝盐的热分析数据,其是用于实例1的阻燃材料的起始材料。

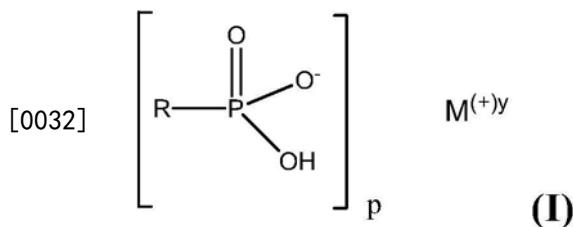
[0028] 图2显示了实例1的阻燃材料的热分析数据。

发明内容

[0029] 本发明的一个实施例是一种阻燃聚合物组合物,该组合物包括:

[0030] a) 一种热固性或热塑性聚合物,例如,一种热塑性聚合物,

[0031] b) 基于该阻燃组合物的总重量,按重量计从1%至50%的一种阻燃材料,该阻燃材料通过将一种或多于一种膦酸盐,即,具有式(I)的化合物



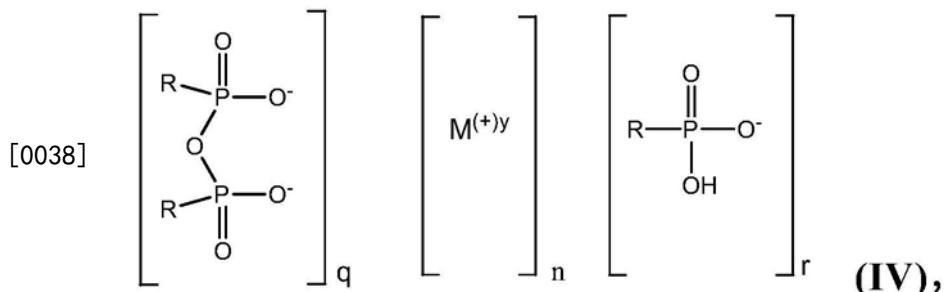
[0033] 其中R是一个烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团,p是一个从1至7的数,例如,从1至4,例如,1、2、3或4,M是一种金属,y是一个从1至7的数,例如从1至4,例如,1、2、3或4,经常2或3,使得 $M^{(+)y}$ 是一种金属阳离子,其中(+)y代表形式上被分配给该阳离子的电荷,

[0034] 在200°C或更高、例如220°C或更高的温度下,通常在250°C或更高、例如从250°C至400°C或者从260°C至360°C的温度下加热获得,以及

[0035] c) 任选附加的阻燃剂或阻燃增效剂。

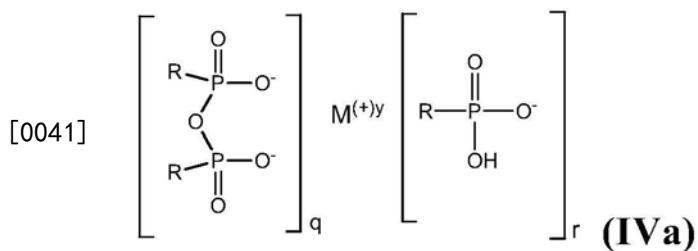
[0036] 例如,在式(I)中,其中y是1的 $M^{(+)y}$ 代表一种单阳离子,如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ ,其中y是2的 $M^{(+)y}$ 代表一种二阳离子,如 Mg^{++} 、 Ca^{++} 或 Zn^{++} 以及类似物,其中y是3的 $M^{(+)y}$ 代表一种三阳离子,如 Al^{+++} 等等。如与有机金属物种共同,该式是理想的并且这些起始材料可包括其中某些原子价是共享的络盐或盐,如其中一个单一的氧阴离子在两个金属阳离子等之间被共享。典型地,该起始的盐是电荷平衡的,即,一种具有式(I)的化合物,其中p=y,例如,当 $M^{(+)y}$ 是 Na^+ 时,p是1,当M是 Al^{+++} 时,p是3等等。

[0037] 虽然不需要受理论所束缚,光谱数据和其他分析表明了在本发明的温度处理范围内的一种具有式(I)的化合物的热处理生成了一种材料,该材料包括一种化合物和其复合的脱水产物,该化合物被认为是通用地被经验式(IV)代表:



[0039] 其中R和M是如对于式(I)所定义的,q是一个从1至7的数,例如1、2或3,r是一个从0至5的数,例如0、1或2,经常0或1,y是一个从1至7的数,例如从1至4,并且n是1或2,其条件是 $2(q)+r=n(y)$ 。典型地,根据本发明具有式(I)的化合物的热处理生成了一种材料,该材料包括多于一种化合物以及其复合的脱水产物,这些化合物的至少一种被认为是通用地被经验式(IV)代表。如与有机金属物种共同,式(IV)是理想的并且该产物可包括聚合的盐、络盐、其中某些原子价是共享的盐等等。

[0040] 例如,当M是铝时,即,当其中M是Al的一种具有式(I)的化合物根据本发明被加热时,元素分析表明了一种具有经验式(IV)的产物的形成,其中q是1、r是1、n是1并且y是3,即,一种具有其中M是Al、q是1、r是1并且y是3的经验式(IV)的产物。



[0042] 根据本发明获得的阻燃材料比具有式(I)的起始磷酸盐更热稳定并且展示了更大的阻燃性并且在多种聚合物树脂中具有改进的可加工性。

[0043] 本发明的阻燃组合物的聚合物可以是本领域中已知的任何聚合物，诸如，聚烯烃均聚物和共聚物、橡胶、聚酯、环氧树脂、聚氨酯、聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚砜、聚酰亚胺、聚苯醚、苯乙烯聚合物和共聚物、聚碳酸酯、丙烯酸聚合物、聚酰胺、聚缩醛、环氧树脂以及可生物降解的聚合物。还可以使用不同聚合物的混合物，诸如聚苯醚/苯乙烯树脂共混物，聚氯乙烯/ABS或其他抗冲击改性的聚合物，如含甲基丙烯腈和 α -甲基苯乙烯的ABS，以及聚酯/ABS或聚碳酸酯/ABS以及加上一些其他抗冲击改性剂的聚酯。此类聚合物是可商购的或者借助本领域中熟知的手段来制造的。

[0044] 本发明的阻燃剂在在高温下被加工和/或使用的热塑性聚合物中是特别有用的，例如包括HIPS的苯乙烯聚合物类、聚烯烃类、聚酯类、聚碳酸酯类、聚酰胺类、聚氨酯类、聚苯醚类以及类似物。

[0045] 例如，该聚合物可以是一种聚酯系列的树脂、苯乙烯树脂、聚酰胺系列的树脂、聚碳酸酯系列的树脂、聚苯醚系列的树脂、乙烯基系列的树脂、烯烃树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂或聚氨酯。该聚合物可以是一种热塑性或热固性的树脂并且可以是增强的，例如，玻璃增强的。可以存在多于一种聚合物树脂。在具体的实施例中，该聚合物是一种工程聚合物，例如，一种热塑性或增强的热塑性聚合物，例如，玻璃增强的热塑性聚合物，如一种任选地玻璃填充的聚酯、环氧树脂或聚酰胺，例如，一种玻璃填充的聚酯如一种玻璃填充的聚对苯二甲酸亚烷基酯，或一种玻璃填充的聚酰胺。

[0046] 聚酯系列的树脂包括例如通过一种二羧酸组分和一种二醇组分的缩聚作用、以及一种羟基羧酸或一种内酯组分的缩聚作用获得的均聚酯和共聚多酯，例如芳香族的饱和的聚酯系列的树脂，如聚对苯二甲酸丁二酯或聚对苯二甲酸乙二酯。

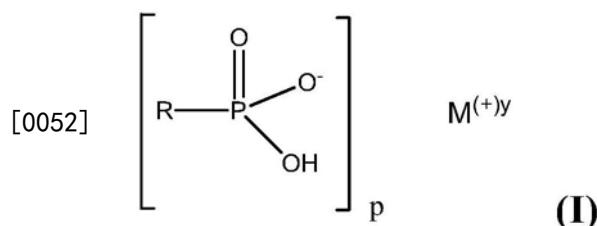
[0047] 聚酰胺系列的树脂包括衍生自一种二胺和一种二羧酸的聚酰胺；从一种氨基羧酸（必要的话与一种二胺和/或一种二羧酸结合）获得的聚酰胺；以及衍生自一种内酰胺（必要的话与一种二胺和/或一种二羧酸结合）的聚酰胺。该聚酰胺还包括一种衍生自至少两种不同种类的聚酰胺构成组分的共聚酰胺。聚酰胺系列的树脂的实例包括脂肪族聚酰胺如尼龙46、尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙612、尼龙11以及尼龙12，从一种芳香族二羧酸（例如，对苯二甲酸和/或间苯二甲酸）和一种脂肪族二胺（例如，己二胺或壬二胺）获得的聚酰胺，以及从芳香族和脂肪族二羧酸两者（例如对苯二甲酸和己二酸两者）和一种脂肪族二胺（例如，己二胺、以及其他）获得的聚酰胺。这些聚酰胺可以单独或组合使用。

[0048] 在本发明的一个实施例中，该聚合物包括一种聚酰胺，典型地在高温例如300°C或更高，在一些实施例中320°C或更高，例如340°C或更高下加工。高温聚酰胺的实例包括热塑性树脂，如尼龙46、尼龙4T、尼龙6T/66共聚物、尼龙9T以及类似物。

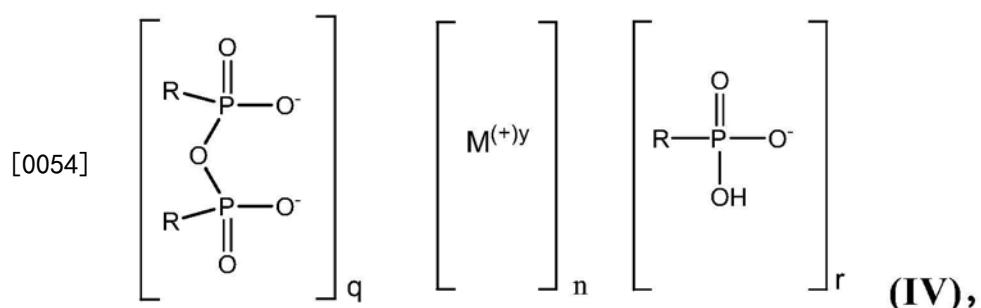
[0049] 该阻燃剂(b)在聚合物体系中或者作为唯一的阻燃剂或者以与其他阻燃剂、增效剂或辅助剂结合展示了优异的活性。本发明的阻燃剂在该聚合物组合物中的浓度当然取决于该阻燃剂的准确的化学成分、在最终聚合物组合物中发现的聚合物和其他的组分。例如,当用作一种聚合物配制品的唯一的阻燃组分时,本发明的阻燃剂能够以按重量计从1%至50%,例如1%至30%的该最终组合物的总重量的浓度存在。典型地,当用作唯一的阻燃剂时,将会存在至少2%的本发明的材料存在,例如3%或更多、5%或更多、10%或更多、15%或更多、20%或更多或者25%或更多。在很多实施例中,本发明的阻燃剂是以最高达45%的量存在,同时在其他实施例中,本发明的阻燃剂的量是该聚合物组合物的40%或更少,例如35%或更少。明显地,当以与其他阻燃剂或阻燃增效剂组合使用时,应该需要更少的本发明的材料。

[0050] 任何已知的混配技术可以被用于制备本发明的阻燃聚合物组合物,例如,可以将该阻燃剂通过共混、挤出、成纤维或成膜等等引入至熔融聚合物中。在某些情况下,在聚合物形成或固化的时候将该阻燃剂引入至该聚合物中,例如在交联之前可以将本发明的阻燃剂添加至一种聚氨酯预聚合物中,或者在聚酰胺形成之前可以将其添加至一种聚胺或烷基聚羧酸化合物中,或者在固化之前添加至一种环氧混合物中。

[0051] 其他本发明的实施例是该阻燃材料和该阻燃材料与其他组分的增效共混物。本发明的阻燃剂是通过将一种或多于一种膦酸盐,即具有式(I)的化合物



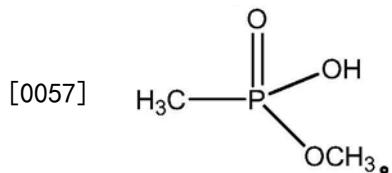
[0053] 其中R是一个烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团,p是一个从1至7的数,例如1至4,例如,1、2、3或4,M是一种金属,y是一个从1至7的数,例如1至4,例如,1、2、3或4,使得 $\text{M}^{(+)}y$ 是一种金属阳离子,其中 $(+)^y$ 代表形式上被分配给该阳离子的电荷,在200°C或更高、例如220°C或更高的温度下,通常在250°C或更高、例如从250°C至400°C或者从260°C至360°C的温度下加热获得。如以上所说明的,在列出的温度下通过加热具有式(I)的化合物产生的材料被认为是被认为是通常被经验式(IV)代表的化合物或一种或多种化合物的一种混合物:



[0055] 其中R和M是如用于式(I)所定义的,q是一个从1至7的数,例如1、2或3,r是一个从0至5的数,例如0、1或2,经常0或1,y是一个从1至7的数,例如从1至4,例如,1、2、3、或4,并且n是1或2,其条件是 $2(q)+r=n(y)$ 。

[0056] 具有式(I)的膦酸盐是已知的并且在本领域中描述了用于制备它们的不同方法。

例如,US 2006/0138391披露了具有式(I)的化合物,其中R是氢、C₁₋₁₈烷基、C₅₋₆环烷基、C₂₋₆烯基、C₆₋₁₀芳基、或C₇₋₁₁芳烷基,其烷基、烯基、芳基、或芳烷基可以是未取代的或者被卤素、羟基、氨基、C₁₋₄烷氨基、二-C₁₋₄烷氨基、C₁₋₄烷氧基、羧基或C₂₋₅烷氧基羧基取代;并且M可以选自,例如,元素周期表的第IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IVA、VA或VII族,例如Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Ge、B、Al、Cu、Fe、Sn或Sb等等。指出的是在US 2006/0138391中,没有一种对应于以上式(I)的化合物被加热大于200℃或在升高的温度下被混配至一种聚合物树脂中。在US2006/0138391中实际上例证的唯一的盐是甲基甲膦酸的铝盐,即,具有以上式(Ia)的化合物的盐,其中R和R'是甲基,即:



[0058] 用于本发明的阻燃剂的起始材料,即,具有式(I)的化合物,可以便利地选自在US 2006/0138391和在本领域的别处中披露的盐类。在本发明中有用的具有式(I)的化合物还可以包括在US2006/0138391中没有找到的其他的R基团,如被烷基取代的芳基,并且有可能包含其中没有明确提及的金属阳离子的具有式(I)的化合物作为起始材料可以是有用的。

[0059] 在本发明的一些实施例中,具有式(I)的盐包括其中R是C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₈烷芳基、或C₇₋₁₈芳烷基基团的化合物,其中所述基团进一步被取代,如在US 2006/0138391中描述的,但是经常R是未取代的C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₁₈烷芳基、或C₇₋₁₈芳烷基。例如,R是取代的或未取代的,典型地未取代的,C₁₋₆烷基、C₆芳基、C₇₋₁₀烷芳基、或C₇₋₁₂芳烷基,例如,C₁₋₄烷基、C₆芳基、C₇₋₁₉烷芳基、或C₇₋₁₀芳烷基。

[0060] 然而在本发明的最通用的实施例中,M⁽⁺⁾可以是几乎任何金属阳离子,M通常选自Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、Ge、B、Al、Si、Ti、Cu、Fe、Sn或Sb,例如,如Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、B、Al、Si、Ti、Sn或Sb,在很多实施例中M是Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、B、Al、Sn或Sb,并且在某些实施例中M是Al、Zn或Ca。例如,当M是Al或Ca时实现了优异的结果。

[0061] 作为烷基的R是一个具有特定碳数目的直链或支链的烷基基团并且包括,例如,非支链的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基,以及非支链的烷基如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、乙基己基、叔辛基以及类似物。例如,R作为烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基,经常R是甲基、乙基、丙基或异丙基,例如甲基。

[0062] 典型地,当R是芳基时,它是苯基或萘基,例如,苯基。作为R烷芳基的实例包括被一个或多个烷基基团取代的苯基,例如选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基以及类似物的基团。作为芳烷基的R的实例包括例如,苄基、苯乙基、苯乙烯基、枯基、苯丙基以及类似物。

[0063] 在一个实施例中,R是甲基、乙基、丙基、异丙基、苯基或苄基,例如甲基或苯基。

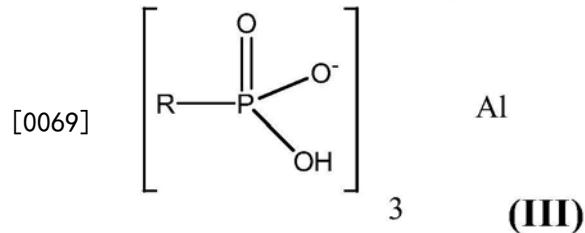
[0064] 在某些实施例中,例如,该起始材料是一种具有式(I)的化合物,其中R是甲基、乙基、丙基、异丙基、苄基或苯基,M是Al、Zn或Ca,并且p是2或3。在一个具体的实施例中,R是甲基、乙基、丙基、异丙基、或苯基,p=3并且M是Al;在另一个具体的实施例中,R是甲基、乙基、丙基、异丙基、或苯基,p=2并且M是Zn或Ca,例如Ca。

[0065] 将具有式(I)的膦酸盐转化为本发明的阻燃剂花费的时间的量将取决于多种因素而变化,这些因素包括,例如,起始膦酸盐的化学结构、反应的温度、其他的反应条件等。例如,更高的温度可以导致更快的反应时间。据信在该反应过程中产生水并且一种吸水剂或真空的存在还可以减少反应时间。反应器的设计、在加热过程中其他材料的存在等等还可以影响反应的时间。

[0066] 经常在例如至少200°C、220°C、250°C或更高的温度下通过将一种具有式(I)的膦酸盐加热20小时或更少、典型地小于12小时的时间获得了良好的转化。在某些情况下,该时间可以是非常短的,例如使用更高的温度,例如250°C至400°C或大于400°C的温度,在一种使得热高效地传递给该起始材料的反应器或环境中可以将反应时间大大减少至例如,小于0.2小时、0.1小时、或0.01小时或更少,并且以秒或更小测量的完全反应时间是有可能的。

[0067] 通常,到本发明的阻燃剂的完全转化是通过在从200°C至400°C的温度下将该起始膦酸盐加热从0.01或0.2至20小时、从0.1或0.2至12小时、或从1至8小时获得的,但是如以上所说明的用于完全转化的时间的量将取决于该温度。例如,在从250°C至400°C下加热具有式(I)的膦酸盐将需要小于12(例如从1至8)小时的加热。当该起始膦酸盐在从260°C至340°C下加热1至6小时,例如2至6小时时,已经获得了优异的结果。

[0068] 例如,将三-[甲基膦酸]铝盐,即,一种具有式(III)的水溶性固体化合物(其中R是甲基),在从250至320°C的温度下加热2至6小时以形成一种固体材料,即,相比于起始材料,在水中不可溶并且在超过400°C的温度下稳定。可以使用较高的反应温度,然而,如在这些实例中所见,在280°C下加热4小时产生优异的结果。



[0070] 同样地,加热三-[乙基膦酸]铝盐,即,具有式(III)的化合物其中R是乙基,或者三-[苯基膦酸]铝盐,即,具有式(III)的化合物其中R是苯基,在类似的条件下导致包含类似乙基和苯基的阻燃材料。

[0071] 通常,用作起始材料的所选择的膦酸金属盐或盐的混合物独立加热,即,不存在其他的材料。然而,人们可以在例如一种惰性载体、另一种阻燃剂、或其他可能的添加剂等等存在下加热这些盐,尽管添加的水的存在典型地被避免,因为据信在反应过程中水从该起始材料中被消除。例如,在加热大于200°C之前可以将这些起始材料与其他阻燃材料、聚合物稳定剂、或其他已知的聚合物添加剂混合。这些盐的热转化还可以在一种小量的聚合物作为惰性载体存在下发生,然而,人们必须小心地避免其中该起始盐的转化被其他材料的存在所阻碍的情况。例如,一种聚合物或其他材料可以在反应温度下熔融并且涂覆该盐,或者甚至与该盐反应,从而产生所不希望的结果。

[0072] 在很多实施例中,一种具有式(I)的化合物在不存在其他组分下经历热处理。如果在该反应过程中存在一种聚合物或其他惰性载体,其以小于膦酸金属盐的量的量存在,例如,按重量计膦酸金属盐和聚合物的组合的小于50%或小于25%,典型地按重量计小于10%,例如小于5%或从0至2%。由于在该反应中具有式(I)的盐被认为释放水,可取的是避

免在以下材料的存在下加热该盐大于200°C，该材料在水存在下在高温下不稳定，包括能够经历水解的聚合物的材料。

[0073] 根据本发明，具有式(I)的膦酸金属盐在其被结合至其保护的聚合物的本体之前被热转化为一种不同的、更热稳定的阻燃材料。与具有式(I)的盐(其也称为阻燃剂)相反，本阻燃剂在大于200°C的加工温度下是稳定的并且不经历可能对于例如聚合物(如聚酯和聚酰胺)具有不利影响的反应，这些聚合物包含易于反应和断裂的键联。

[0074] 例如，聚邻苯二甲酸亚烷基酯、聚酰胺和很多其他缩合聚合物在高温下被加工。在高温下，具有式(I)的盐经历明显释放水的反应，这可以导致在酯或酰胺键联下的水解(hydolysis)，

[0075] 从而引起断链和分子量的损失和所希望的物理特性。在对比实例1中，进行了尝试来将一种具有式(I)的盐在升高的温度下复合成一种玻璃填充的聚酰胺，从而导致聚合物降解。尽管在具有式(I)的盐的热处理过程中水的消除是否对所观察到的降解负责是不知道的，来自实例1、2和3的本发明的阻燃剂被成功地结合至相同的玻璃填充的聚酰胺中，而没有明显的降解。

[0076] 本发明的阻燃剂可以与如本领域中已知的多种其他阻燃剂、增效剂或阻燃辅助剂一起使用。例如，本发明的阻燃剂可以与一种或多种选自以下项的材料配制：

[0077] 炭黑、石墨、碳纳米管、硅酮；聚苯醚(PPE)、氧化膦和聚氧化膦，例如苄基氧化膦、聚苄基氧化膦以及类似物；

[0078] 三聚氰胺、三聚氰胺衍生物和缩合产物、三聚氰胺盐类，如，但不限于，三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺硼酸盐、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺金属磷酸盐、以及类似物；

[0079] 无机化合物，包括黏土、金属盐，如氢氧化物、氧化物、氧化物水合物、硼酸盐、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、次磷酸盐、硅酸盐、混合的金属盐等等，例如，滑石和其他硅酸镁、硅酸钙、硅铝酸盐、作为空心管的硅铝酸盐(DRAGONITE)、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硫酸钙、埃洛石或磷酸硼、钼酸钙、剥脱的蛭石、锡酸锌、羟基锡酸锌、硫化锌和硼酸锌、钼酸锌(KEMGARD 911A/B)、磷酸锌(KEMGARD 981)、氧化镁或氢氧化镁、氧化铝、氧化铝氢氧化物(勃姆石)、三水合铝、二氧化硅、氧化锡、氧化锑(III和V)和氧化物水合物、氧化钛、以及氧化锌或氧化物水合物、氧化锆和/或氢氧化锆以及类似物。

[0080] 除非另外说明，在本申请的上下文中，术语“磷酸盐”，当以“磷酸盐”用作一种组分时，如以金属磷酸盐、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺金属磷酸盐等等，指得是一种磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、焦磷酸盐、多磷酸盐、或一种磷酸缩合产物的阴离子或聚阴离子。

[0081] 同样，除非另外说明，在本申请的上下文中，术语“亚磷酸盐”当以“亚磷酸盐”用作一种组分时，如以金属亚磷酸盐等等，指得是一种亚磷酸盐或亚磷酸氢盐。

[0082] 本发明的阻燃剂还可以与其他阻燃剂配制，如

[0083] 卤化的阻燃剂、烷基或芳基氧化膦阻燃剂、烷基或芳基磷酸盐阻燃剂、烷基或芳基膦酸盐、烷基或芳基次膦酸盐、以及烷基或芳基次膦酸的盐。一个具体的实施例提供了一种本发明的阻燃剂和一种具有式(II)的次膦酸盐(例如，一种三(二烷基次膦酸)铝)的增效混合物。

[0084] 因此，在很多实施例中，根据本发明的阻燃聚合物组合物包括聚合物(a)、阻燃剂(b)，并且进一步包括(c)一种或多种附加的阻燃剂、和/或一种或多种增效剂或阻燃辅助

剂。

[0085] 例如,在一些实施例中,该阻燃聚合物组合物包括一种或多种另外的阻燃剂,例如,卤化的阻燃剂、氧化膦阻燃剂、烷基或芳基膦酸盐、或烷基或芳基次膦酸的盐,例如,一种三(二烷基次膦酸)铝,如三(二乙基次膦酸)铝。

[0086] 在一些实施例中,该阻燃聚合物组合物包括一种或多种增效剂或阻燃辅助剂,例如,三聚氰胺、三聚氰胺衍生物和缩合产物、三聚氰胺盐类、氧化膦和聚氧化膦、金属盐(如氢氧化物、氧化物、氧化物水合物、硼酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、硅酸盐以及类似物),例如,亚磷酸氢铝、蜜勒胺或一种三聚氰胺金属磷酸盐,例如一种其中该金属包括铝、镁或锌的三聚氰胺金属磷酸盐。在具体的实施例中,该一种或多种另外的阻燃剂、增效剂或阻燃辅助剂包括一种三(二烷基次膦酸)铝、亚磷酸氢铝、亚甲基-二苯基氧化膦-取代的聚芳醚、苯二甲基双(二苯基氧化膦)、4,4'-双(二苯基氧膦基甲基)-1,1'-联苯、亚乙基双-1,2-双-(9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物)乙烷、蜜勒胺、或双三聚氰胺焦磷酸锌。

[0087] 一个具体的实施例是一种包含本发明的阻燃剂和三(二乙基次膦酸)铝的增效混合物。

[0088] 例如,本发明的阻燃剂可以与一种另外的阻燃剂、增效剂或辅助剂以本发明的阻燃剂与另外的阻燃剂、增效剂或辅助剂的总重量按重量计100:1至1:100的范围内结合。取决于该另外的阻燃剂、增效剂或辅助剂,使用按重量计10:1至1:10的范围的阻燃剂与另外的阻燃剂、增效剂和/或辅助剂可以获得优异结果,例如从7:1至1:7、6:1至1:6、4:1至1:4、3:1至1:3以及2:1至1:2的重量比范围用于良好的利益。本发明的阻燃剂典型地是这样一种组合中的主要组分,例如,按重量计10:1至1.2:1的比例或7:1至2:1比率的本发明的阻燃剂材料与另外的阻燃剂、增效剂和/或辅助剂,但是本发明的材料还可以是该混合物的次要组分,例如,1:10至1:1.2的比率或1:7至1:2的比率的阻燃剂与附加的阻燃剂、增效剂和/或辅助剂增效剂。

[0089] 本发明的阻燃聚合物组合物还将典型地包含以下项的一种或多种:在本领域中经常遇到常用的稳定剂或其他添加剂如酚类抗氧剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、紫外光吸收剂、亚磷酸盐、亚膦酸盐、脂肪酸的碱金属盐、水滑石、金属氧化物、硼酸盐、环氧化的大豆油、羟胺、叔胺氧化物、内酯、叔胺氧化物的热反应产物、硫增效剂类,碱性共稳定剂(basic co-stabilizers)(例如,三聚氰胺、蜜勒胺等等)、聚乙烯吡咯烷酮、双氰胺、氰脲酸三烯丙酯、脲衍生物、肼衍生物、胺类、聚酰胺、聚氨酯、水滑石、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐(例如,硬脂酸钙、硬脂酰乳酸钙、乳酸钙、硬脂酸锌、辛酸锌、硬脂酸镁、蓖麻酸钠和棕榈酸钾、邻苯二酚锑(antimony pyrocatecholate)或邻苯二酚锌(zinc pyrocatecholate))、成核剂、澄清剂等等。

[0090] 其他添加剂也可以存在,例如,增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、染料、光增亮剂、其他耐火剂、抗静电剂、发泡剂、抗滴剂(例如PTFE)、以及类似物。

[0091] 任选地,该聚合物可包括填充剂和增强剂,例如,碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑和石墨。此类填充剂和增强剂经常可在相对高的浓度下存在,包括其中该填充剂或增强剂是以基于该最终组合物的重量超过50wt%的浓度存在的配制品。更典型地,填充剂和增强剂是基于该总聚合物组合物的重量从5至50wt%、例如10至40wt%或15至30wt%存在。

[0092] 实例

[0093] 对比实例1

[0094] 在氮气下向一种96.0g甲基膦酸(1.00mol)在210mL去离子水中的溶液中缓慢地添加54.1g乙氧化铝(0.334mol)。然后,在室温下将该反应混合物搅拌16h。随后地,将该溶液在100°C下在真空中浓缩并且干燥以得到一种澄清、无色的固体。如在图1中示出的,热分析表明了在约250°C下开始一摩尔水的损失。元素分析:29.8%P,9.0%Al;计算的29.8%P,8.7%Al。

[0095] 将20份该盐和30份玻璃使用配备有一个三件式Brabender测头的Haake Rheocord 90混配至50份聚酰胺66中。在混配过程中观察到扭矩的减少,其可表示聚合物的降解,产生了一种像湿报纸的材料,该材料在冷却时是易碎并且在研磨之后是粉尘的。不可以被模制的混配的材料通过凝胶渗透色谱(GPC)和差示扫描热量法(DSC)的分析提供了降解的另外的证据。

[0096] 实例1-来自甲基膦酸铝盐的阻燃剂,FR-INV1

[0097] 在氮气下向一种48.0g甲基膦酸(500mmol)在210ml去离子水中的冷却的溶液中缓慢地添加27.0g乙氧化铝(167mmol)。然后,允许该反应加热至室温并且搅拌16h。随后地,将该溶液在100°C下在真空中浓缩并且干燥以得到一种澄清、无色的固体。如热分析表明了在250°C下开始一摩尔水的损失。在280°C下加热该无色固体4h,产生了如在图2中示出的一种对于>400°C稳定的灰白色固体。元素分析:31.5%P,9.0%Al。

[0098] 对比实例2

[0099] 向一种37.9g乙基膦酸(344mmol)在150mL去离子水中的搅拌的溶液中添加一种27.7g六水氯化铝(115mmol)在150mL去离子水中的溶液。然后,将该溶液在真空中浓缩以去除水和HCl。在130°C下在一个真空烘箱中的干燥得到一种白色的粉末热分析表明了在约200°C下开始一摩尔水的损失。元素分析:25.0%P,6.9%Al。

[0100] 将20份该盐和30份玻璃使用一个Haake Rheocord 90混配至50份聚酰胺66中。贯穿混配观察到低的扭矩,其可表示聚合物的降解,其中在该试验结束时,从该碗装物(bowl)的配制品膨胀出产生了一种由于逃逸的气体的发泡的材料,该材料在冷却时是易碎并且在研磨之后是粉尘的。不可以被模制的复合的材料通过GPC和DSC的分析提供了另外的降解证据。

[0101] 实例2-来自乙基膦酸铝盐的阻燃剂,FR-INV2:

[0102] 向一种149.5g乙基膦酸(1.36mol)在500mL去离子水中的搅拌的溶液中添加一种109.3g六水氯化铝(453mol)在250mL去离子水中的溶液。然后,将该溶液在130°C下在真空中浓缩并且干燥以去除水和HCl。热分析表明了在180°C下开始一摩尔水的损失。在225°C下加热该干燥的盐3h得到一种对于约400°C稳定的白色的粉末。元素分析:27.3%P,7.6%Al。

[0103] 实例3-来自乙基膦酸钙盐的阻燃剂,FR-INV3:

[0104] 向一种52.1g乙基膦酸(473mmol)在250mL去离子水中的搅拌的溶液中缓慢地添加17.5g氢氧化钙(236mmol)。然后,将该溶液在100°C下在真空中浓缩并且干燥。热分析表明了在220°C下开始一摩尔水的损失。在290°C下加热该干燥的盐3h得到一种>400°C稳定的白色的粉末。元素分析:25.3%P,16.3%Ca。

[0105] 将包含来自实例1、2和3的阻燃剂和不同增效剂的配制品使用一个Haake

Rheocord 90混配至具有玻璃的聚酰胺66中并且使用一个BabyPlast微型模制机(Mini-Molder)模制成1/16英寸棒,将其经受标准的UL 94竖直燃烧试验。配制品和结果列于下表1中。

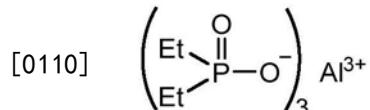
[0106] 表1-FR数据

[0107]

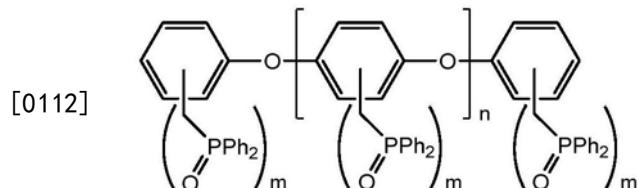
配制品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
尼龙66	56.3	45	53.8	57.5	50.7	53	50.3	51.7	46.3	53.8	54.4	45
玻璃	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
FR-INV1	13.7	25	13.7	10	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7		
FR-INV2											15.6	
FR-INV3												15
SYN1			2.5	2.5								
SYN2					5.6							
SYN3						3.3						
SYN4							6					
SYN5								4.6				
SYN6									10			
SYN7										2.5		
SYN8												10
UL 94	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0

[0108] 在该FR配制品中使用的增效剂：

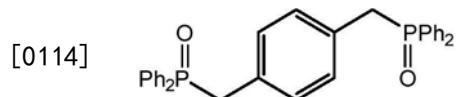
[0109] SYN1:三(二乙基次膦酸)铝, **Exolit®** OP 1230



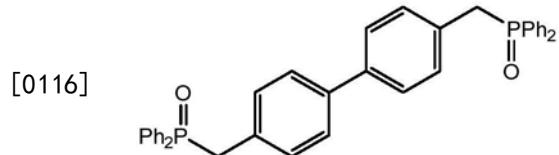
[0111] SYN2: 亚甲基-二苯基氧化膦-取代的聚芳醚



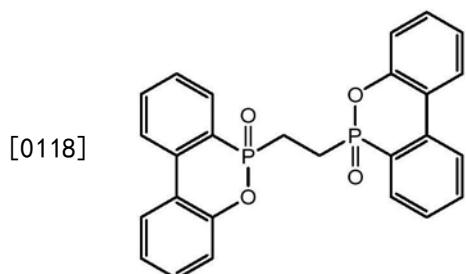
[0113] SYN3:对苯二甲基双(二苯基氧化膦)



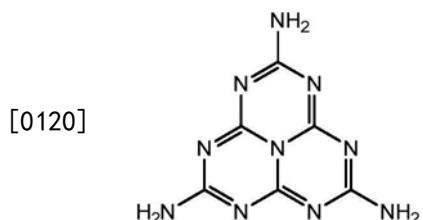
[0115] SYN4:4,4'-双(二苯基氧膦基甲基)-1,1'-联苯



[0117] SYN5:1,2-双-(9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物)乙烷



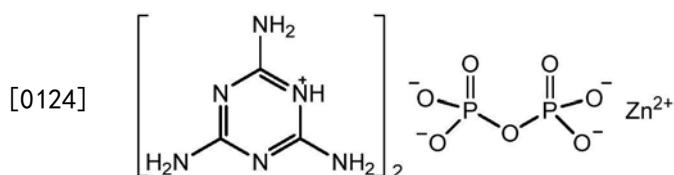
[0119] SYN6:蜜勒胺, **Delacal®** NFR HP

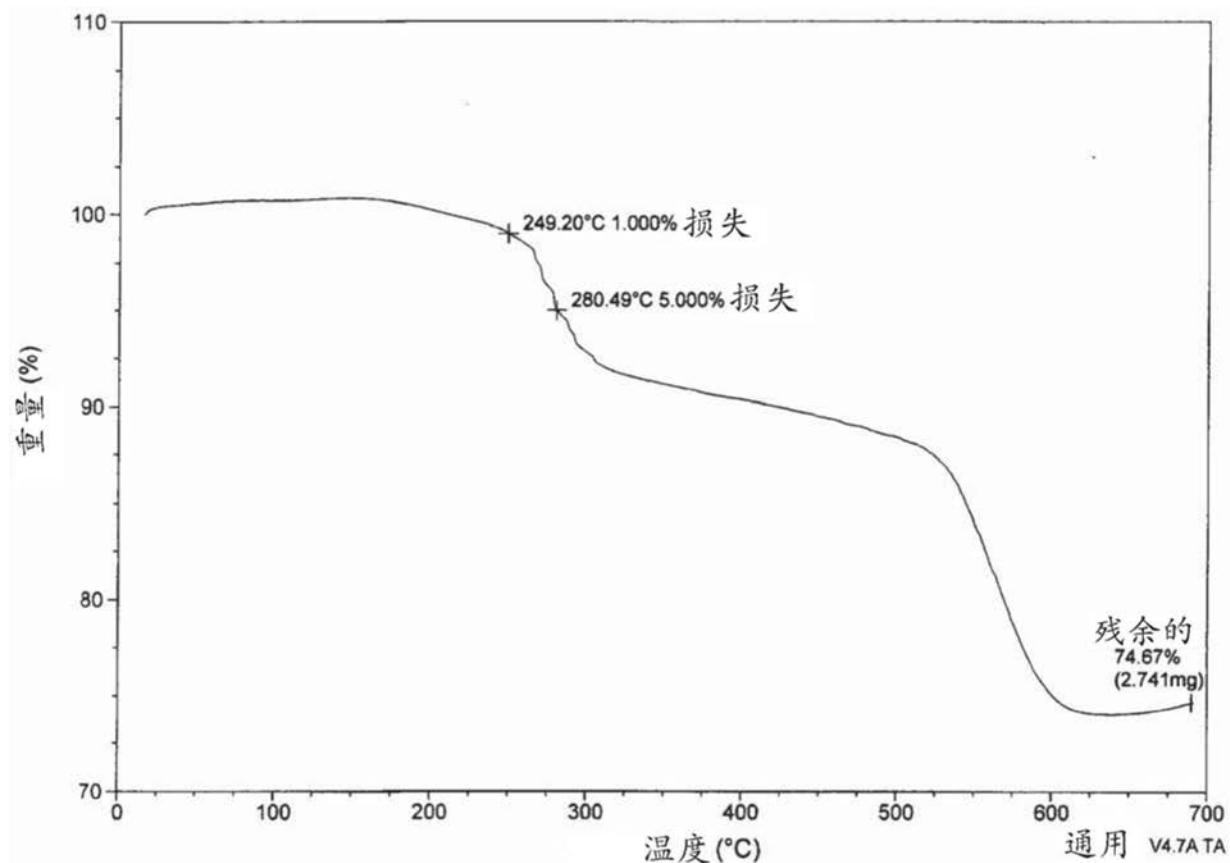


[0121] SYN7:亚磷酸氢铝

[0122] $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$

[0123] SYN8:双三聚氰胺焦磷酸锌, **Safire® 400**





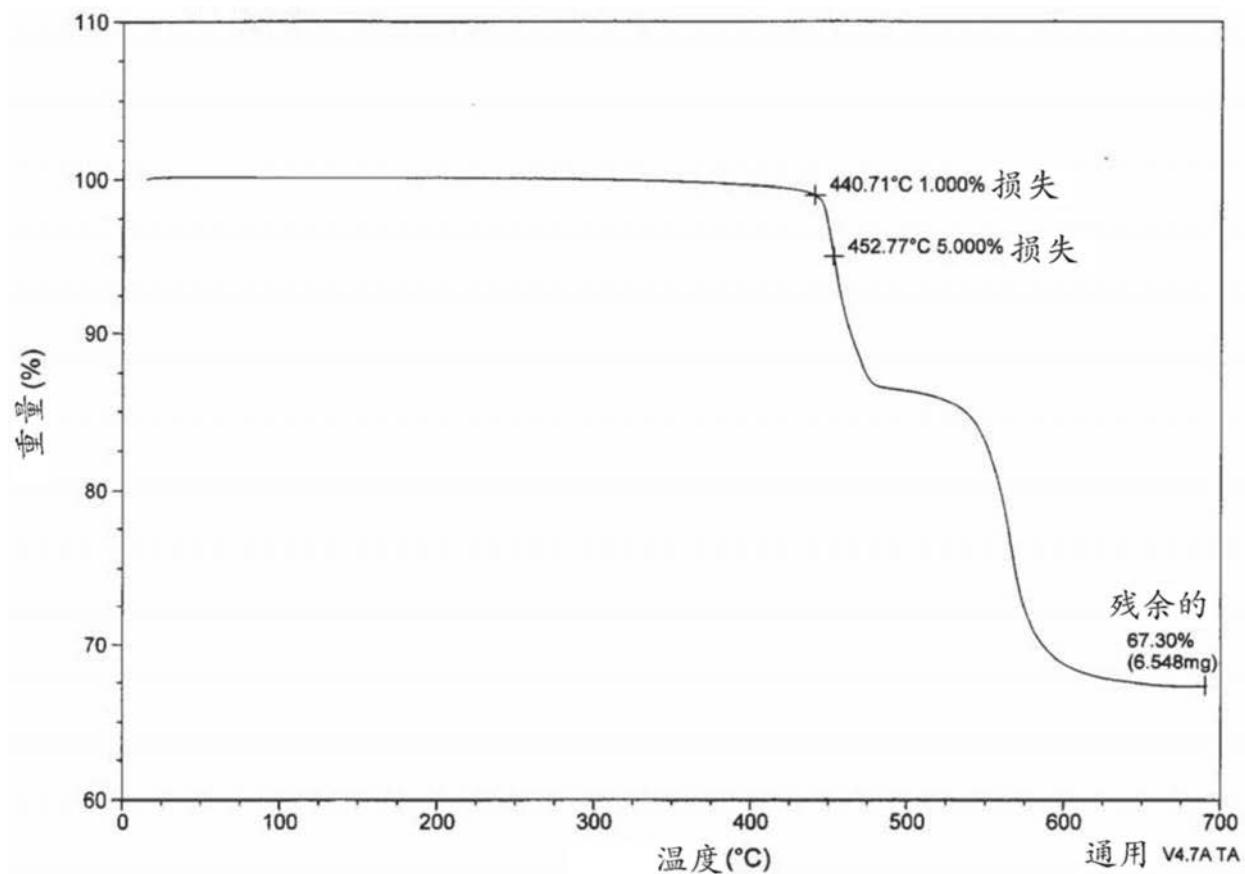


图2