[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 75/04 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610146313.3

[43] 公开日 2007 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1962761A

[22] 申请日 2006.11.10
[21] 申请号 200610146313.3
[30] 优先权
[32] 2005.11.11 [33] DE [31] 102005053889.4
[71] 申请人 兰爱克谢斯德国有限责任公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 J·-G·汉塞尔 H·特贝
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 李连涛
权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

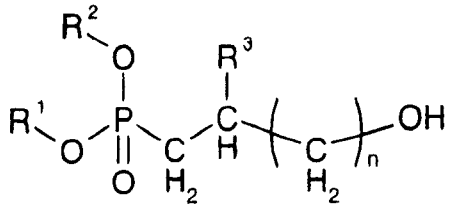
无卤素的阻燃聚氨酯泡沫体

[57] 摘要

本发明涉及包含无卤素的 2-羟基烷烃膦酸酯和/或 3-羟基烷烃膦酸酯作为阻燃剂的阻燃聚氨酯泡沫体。

1. 阻燃聚氨酯泡沫体，其特征在于其生产使用作为阻燃剂的无卤素 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯，和使用一种包含不多于 1 mol 水每摩尔可用于与水反应的异氰酸酯基的发泡剂。

2. 按照权利要求 1 的阻燃聚氨酯泡沫体，其特征在于这些包含通式（I）的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯



(I),

式中

R^1 和 R^2 彼此独立地是 C_1-C_8 烷基、C_1-C_4 烷氧乙基、任选地有 C_1-C_4 烷基取代的 C_6-C_{10} 芳基，或 R^1 和 R^2 合在一起是一种任选地有 C_1-C_4 烷基取代的 6 员环，

R^3 是氢或者直链或支化 C_1-C_4 烷基，和

n 是 0 或 1。

3. 按照权利要求 1 和/或 2 的阻燃聚氨酯泡沫体，包含作为阻燃剂的 2-羟基乙烷膦酸二甲酯或 2-羟基乙烷膦酸二乙酯。

4. 按照权利要求 1-3 中至少一项的阻燃聚氨酯泡沫体，其特征在于它们包含以成品聚氨酯泡沫体为基准计，其量为 0.1～20 wt%、较好 0.5～16 wt%的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯。

5. 按照权利要求 1～4 中至少一项的阻燃聚氨酯泡沫体，其特征在于它们是软泡沫体或硬泡沫体。

6. 经由有机多异氰酸酯与有至少 2 个对异氰酸酯反应性的氢原子的化合物的反应并有惯常催化剂、稳定剂、活化剂和/或其它惯常辅助剂和添加剂在 20～80℃生产阻燃聚氨酯泡沫体方法，其特征在于使用以 100 份多醇成分为基准数量为 0.1～40 份、较好 1～30 份无卤素 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯作为阻燃剂，和使用一种包含不多于 1 mol 水每 mol 可用于与该水反应的异氰酸酯基的发泡剂。

7. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于该 2-羟基烷烃膦酸二酯和

/或 3-羟基烷烃膦酸二酯是在加工温度下为液体的化合物。

8. 按照权利要求 7 的方法，其特征在于使用 2-羟基乙烷膦酸二甲酯或 2-羟基乙烷膦酸二乙酯作为阻燃剂。

9. 无卤素 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯作为聚氨酯阻燃剂的用途，该聚氨酯包含低于 40 wt%、较好低于 20 wt%、尤其低于 10 wt%氢氧化铝。

10. 按照权利要求 1～5 中至少一项的聚氨酯泡沫体的用途，用于家具垫材、纺织品插入物、褥垫、坐垫、扶手、模块，也用于技术设备上的座位覆盖物和被覆。

无卤素的阻燃聚氨酯泡沫体

技术领域

本发明涉及包含作为阻燃剂的2-羟基烷烃膦酸酯和/或3-羟基烷烃膦酸酯的阻燃聚氨酯泡沫体，也涉及这些泡沫体的生产方法，还涉及其用途。

背景技术

聚氨酯泡沫体是许多领域例如家具、褥垫、运输、建筑和技术性隔热中使用的塑料。为了满足严格的阻燃性要求，例如，对于汽车部门、铁道部门和飞机内部设备部门等部门中的材料以及对于建筑物中隔热所提出的要求，聚氨酯泡沫体一般不得不用阻燃剂改性。已知有种类繁多的不同阻燃剂可用于这一目的而且是商业上可得的。然而，其使用因种类繁多的颇多与应用有关的问题或毒理学关注而复杂化。

例如，当使用固体阻燃剂如蜜胺、氢氧化铝、聚磷酸铵、和硫酸铵时，便产生计量技术问题而且往往需要改进发泡系统，即复杂的重建和适应措施。

磷酸三（氯乙酯）、磷酸三（氯异丙酯）和磷酸三（2,3-二氯异丙酯）是常用阻燃剂，而且是可以容易地计量的液体。然而，基于环境毒性，也由于就火灾事件中烟气密度和烟气毒性而言改进副作用的理由，人们日益频繁地偏爱无卤素阻燃剂系统。无卤素阻燃剂就性能而言也是特别有益的。例如，当使用卤代阻燃剂时，用于聚氨酯泡沫体火焰层合的植物成分受到显著腐蚀。这可以归因于含卤素聚氨酯泡沫体，火焰层合期间发生的卤化氢排放。

火焰层合是通过使用一种火焰使泡沫体片材的一面初期熔融，然后立即将一种纺织品纤维网压到这一面上的纺织品和泡沫体粘合方法使用的术语。

磷酸烷酯如磷酸三乙酯、磷酸芳酯如磷酸二苯酯甲苯酯、和膦酸烷酯如丙烷膦酸二甲酯是作为液体无卤素阻燃剂用于聚氨酯泡沫体中的。

对用于汽车内饰的开孔软聚氨酯泡沫体系统日益增多地提出的要

求是，这些泡沫体的气体排放（挥发性有机化合物，VOC），尤其可凝聚排放（雾化）不要超过低阈值。由于上述液体有相对低分子量，且因而有过度的挥发性，所以它们目前不能满足这些要求。

雾化是机动车辆中内饰上蒸发的挥发性成分在玻璃板上，尤其风挡上的所不希望凝聚。DIN 75 201 允许这种现象的定量评价。汽车工业的典型要求是，当用 DIN 75 201B 方法测定时，允许雾化凝聚物低于 1 mg。

反应性阻燃剂就其对雾化的低贡献率而言可以提供解决办法。“反应性阻燃剂”这一术语在此系指带有对异氰酸酯基反应性的羟基的阻燃剂。这些阻燃剂与用于泡沫体生产的多异氰酸酯反应，因而结合到该聚氨酯中。因此，它们只显示出对雾化非常低的贡献率。有众多已知的氯化合物系、溴化合物系或磷化合物系反应性阻燃剂。无卤素反应性阻燃剂由于以上提到的理由而在很多应用中受到偏爱，一个实例是汽车内饰。由于磷化合物的阻燃性一般随磷含量提高而改善，因而给予特别偏爱的是含磷量高的反应性阻燃剂。

DE 43 42 972 A1（=US 5 608 100）描述了磷酸酯系无卤素反应性阻燃剂。其商标为 Exolit® OP 550 的 Clariant GmbH 公司的这种类型的产品包含 17%磷，其羟基值为 130 mg KOH/g 且粘度为 2000 mPas（25℃，见 EP 1 142 939 B1 第 4 页第 33 行）。这种高粘度使得在用于聚氨酯泡沫体生产的惯常机械上的加工难以进行。

DE 199 27 548 C2（=US 6 380 273）和 EP 1 142 939 B1（=US 6 518 325）描述了作为聚氨酯泡沫体的阻燃剂的无卤素反应性膦酸酯。这些产品只包含 12～13%磷，但有低于 300 mPas（25℃）的低粘度。一个缺点是 400 mg KOH/g 以上的高羟基值，这使得更难以加工这些反应性膦酸酯以给出无缺陷泡沫体。

羟基值是一种物质中羟基浓度的一种量度。它以 mg 给出氢氧化钾的数量，其中氢氧根离子的摩尔量是与 1 g 该物质中羟基的摩尔量相同的。

反应性阻燃剂的高羟基值是不利的，因为它意味着即使非常少量的阻燃剂也需要适当改变配方。聚氨酯泡沫体的泡沫质量取决于就该多异氰酸酯与该多醇中存在的羟基且适当时与水的竞争反应而言催化剂系统的平衡。如果随后将带有羟基的阻燃剂作为一种进一步的反应

性成分导入，则结果会是产生缺陷例如收缩或龟裂。然后，往往由多种成分组成的催化剂体系不得不就该阻燃剂的反应性而言进行平衡，这要考虑稳定剂、发泡剂、泡孔调节剂、和适当时所使用的其它成分。这种平衡需要费时的开发工作。

所述问题的量级随着羟基值降低，而且随着反应性阻燃剂的所需使用量变小而变小。因此，给予优先的是羟基值低和/或活性高，即一般含磷量高的反应性阻燃剂。高活性反应性阻燃剂显然也有经济优势：不仅阻燃剂的所需使用量非常小，而且与该阻燃剂反应的多异氰酸酯的所需额外数量也非常小。

US 3,385,801 和 DE 19 744 426 A1（CA 2 246 634）描述了 1-羟基烷烃膦酸酯例如 1-羟基甲烷膦酸二甲酯作为聚氨酯泡沫体的无卤素反应性阻燃剂的用途。1-羟基甲烷膦酸二甲酯有一种有利的性能组合：羟基值为 382 mg KOH/g，粘度为 20 mPas（25℃），且磷含量为 22.1%（DE 197 44 426 A1 第 11 页第 14-15 行）。然而，缺点是，已知 1-羟基烷烃膦酸酯容易发生碱性水解，例如，如

Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl), Ed. Eugen Müller, Volume XII/1, page 477, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4th edition 1963

中所述。这种不稳定性排除了 1-羟基烷烃膦酸酯在包含作为发泡剂的水并包含作为催化剂的胺的、贮存稳定的多醇制备中的使用。

US 4,165,411 描述了在 6.5 ~ 390 mol 水/mol 预聚物中的异氰酸酯基的存在下从含有异氰酸酯基的预聚物生产的阻燃聚氨酯泡沫体。在此范畴内，该预聚物是从至少一种多醇和从至少一种多异氰酸酯衍生的反应产物，并在完全反应之后在此存在过量异氰酸酯基。该预聚物的这些异氰酸酯基可用于进一步反应，例如，用包含水的发泡剂发泡。

US 4,165,411 中的聚氨酯泡沫体包含，以干泡沫体的总重量为基准，作为阻燃剂的 45 ~ 70%氢氧化铝和 2 ~ 20%含磷阻燃剂。该含磷阻燃剂也可以是“羟乙基膦酸二甲酯”。然而，对于“羟乙基膦酸二甲酯”这种物质，并未陈述任何化学式和任何制备说明。因此，仍不清楚的是，这是 1-羟基乙烷膦酸二甲酯还是 2-羟基乙烷膦酸二甲酯。

US 4,165,411 中提出权利要求的泡沫体有严重缺点。该泡沫体无法用一步法生产，而不得不以一种费时间的方式借助于作为中间体阶段

的预聚物生产。由于几乎所有应用都需要干泡沫体，因而大量的过量水又必须通过干燥脱除（US 4,165,411 第 9 栏第 46 行）。这是一种漫长的和能源密集的方法。进而，大量的过量水，作为异氰酸酯基水解的后果，使发泡过程加速到这样的程度，以致不需要催化剂。尽管 US 4,165,411 把这一点视为一个优点，但按照当前的先有技术它是一个缺点，因为通过均衡催化剂体系对泡沫体性能的惯常控制变得不可能。当使用反应性阻燃剂时，大量过量水会抑制该阻燃剂的完全结合，因为阻燃剂和水竞争数量有限的异氰酸酯。最后，使用大量氢氧化铝的要求是不利的，因为固体的计量是复杂的而且该氢氧化铝在液体反应混合物中会形成一种沉降物，因为其密度 2.4 g/mL 高于其它起始原料的密度。结果会是非均匀泡沫体。

US 4,165,411 关于雾化只字未提。

本发明的目的是提供加工简单、包括阻燃剂、低雾化、无卤素的阻燃聚氨酯泡沫体。

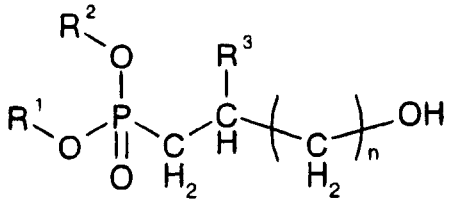
令人惊讶的是，现已发现，使用无卤素羟基烷烃膦酸二酯作为阻燃剂就能生产阻燃聚氨酯泡沫体，而无需预聚物过程、无需使用大过量的水、且无需同时使用大量氢氧化铝。这些泡沫体的特征是它们不仅容易生产而且也给出微不足道的雾化。

发明内容

因此，本发明提供使用无卤素的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦二酯作为阻燃剂、和使用一种包含不多于 1 mol 水/mol 可用于与该水反应的异氰酸酯基的发泡剂生产的阻燃聚氨酯泡沫体。

“无卤素”这一术语系指该羟基烷烃膦酸二酯不含有氟、氯、溴和/或碘这些元素。

本发明聚氨酯泡沫体较好包含通式（I）的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯



(I),

式中

R^1 和 R^2 彼此独立地是一种 C_1-C_8 烷基、C_1-C_4 烷氧基乙基、或任选地有 C_1-C_4 烷基取代的 C_6-C_{10} 芳基，或 R^1 和 R^2 合在一起是一种任选地有 C_1-C_4 烷基取代的 6 员环，

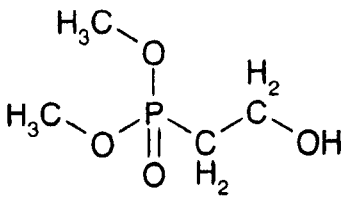
R^3 是氢或者直链或支化 C_1-C_4 烷基，和

n 是 0 或 1。

在另一种特别好的实施方案中，R^1 和 R^2 是相同的，而且是要么甲基要么乙基。

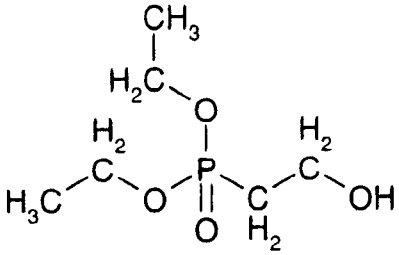
在一种特别好的实施方案中，R^3 是氢或甲基。

本发明聚氨酯泡沫体非常特别好地包含式（II）的 2-羟基乙烷膦酸二甲酯



(II)

和/或式（III）的 2-羟基乙烷膦酸二乙酯



(III)。

2-羟基烷烃膦酸二酯或 3-羟基烷烃膦酸二酯较好是在加工温度下为液体的化合物。加工温度在此系指该聚氨酯原材料导入该泡沫体系统的计量和混合装置中的温度。这里选择的温度通常是 20～80℃，因各成分的粘度和该计量装置的设计而异。

该 2-羟基烷烃膦酸二酯或 3-羟基烷烃膦酸二酯较好有低粘度。

较好的是，该 2-羟基烷烃膦酸二酯或 3-羟基烷烃膦酸二酯对该聚氨酯泡沫体生产中使用的异氰酸酯是反应性的，而且因而它们主要是以借助于氨酯基结合到该聚氨酯上的形式而不是以未反应形式存在的。

本发明聚氨酯泡沫体是用发泡剂生产的。适用的发泡剂是常用于聚氨酯泡沫体生产的物质中任何一种。这里的实例是水，挥发性有机物质如正戊烷、异戊烷、环戊烷，含卤素烷烃如三氟甲烷、二氟甲烷或氟氟烷烃，以及 CO_2 等气体。也可以使用多种发泡剂的混合物。

具体实施方式

如果在本发明的一种具体实施方案中发泡剂包含水，则按照本发明使用的水的数量是不多于 1 mol 水/mol 可用于与该水反应的异氰酸酯基。在本发明范畴内，可用于与该水反应的异氰酸酯基的摩尔重量所使用的全部异氰酸酯基的摩尔量与除该水外对异氰酸酯基有反应性的氢原子的摩尔量之间的差。这种化学计算法计算不涉及关于泡沫体生产期间进行的实际反应的任何结论。为了这些目的，异氰酸酯基的总量是相继还是同时与多醇和水反应并不重要。如果如同在预聚物法中一样该反应相继发生，可用于与该水反应的异氰酸酯基的摩尔量是与该预聚物中异氰酸酯基的摩尔量相同的。

在另一种特别好的实施方案中，该发泡剂包含不多于 0.6 mol 水/mol 可用于与该水反应的异氰酸酯基。“不多于 1 mol 或 0.6 mol”这一表达包括 0 这一数值。按照本发明，并没有要求该发泡剂中一定要有水存在。

本发明阻燃聚氨酯泡沫体是通过使有机多异氰酸酯与有至少 2 个对异氰酸酯反应性的氢原子的化合物、与所提到的发泡剂、也与惯常催化剂、稳定剂、活化剂和/或其它惯常辅助剂和添加剂、在无卤素的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯的存在下反应生产的。

本发明聚氨酯泡沫体中存在的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯的数量，以成品聚氨酯泡沫体为基准，较好是 0.1-20 wt%、特别好是 0.5-16 wt%。

如 US 4,165,411 中所述，氢氧化铝的存在是那些泡沫体的一种实质性成分。然而，为了本发明之目的，已经发现，尽管 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯的使用允许使用氢氧化铝，但它不是必需的。因此，本发明的一种较好实施方案提供除无卤素的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯外还包含低于 40 wt%、较好低于 20 wt%、特别好低于 10 wt%氢氧化铝的阻燃泡沫体。作为对该泡沫体

提出的要求的一种函数，氢氧化铝的存在量也是0。本发明进一步提供无卤素的2-羟基烷烃膦酸二酯和/或3-羟基烷烃膦酸二酯作为包含低于40 wt%、较好低于20 wt%、尤其低于10 wt%氢氧化铝的聚氨酯的阻燃剂的用途。

聚氨酯泡沫体是基于异氰酸酯，主要有氨酯基和/或异氰脲酸酯基和/或脲基甲酸酯基和/或 uretdione 基和/或脲基和/或碳化二亚胺基的泡沫体。基于异氰酸酯的泡沫体的生产是已知的，其描述见诸如

DE-A 16 94 142 (= GB 1 211 405), DE-A 16 94 215 (= US 3 580 890) 和 DE-A 17 20 768 (= US 3 620 986), 以及 Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook] Volume VII, Polyurethane [Polyurethanes], edited by G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag Munich, Vienna, 1993。

聚氨酯泡沫体大体上划分为软泡沫体和硬泡沫体。尽管软泡沫体和硬泡沫体原则上会有近似相同的外壳密度（envelope density）和构成，但软聚氨酯泡沫体只有非常低的交联度，而且对于在压力下的形变只有非常低的抗性。与此成鲜明对照的是，硬聚氨酯泡沫体的结构由高交联单元组成，而且硬聚氨酯泡沫体对于在压力下的形变有非常高的抗性。典型的硬聚氨酯泡沫体具有闭孔类型，而且有非常低的热导率系数。在借助于多醇与异氰酸酯反应进行的聚氨酯生产中，该泡沫体的随后结构及其性能主要受到该多醇的结构和摩尔质量影响，而且也受到该多醇中存在的羟基的反应性和数目（官能度）影响。关于硬泡沫体和软泡沫体和可以用于其生产的起始原料以及关于其生产方法的进一步细节可参阅

Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble and Hans-Georg Wussow: "Polyurethanes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7th ed., chap. 7 ("Foams"), Wiley-VCH, Weinheim 2005。

本发明聚氨酯泡沫体的外壳密度较好是16～130 kg/m^3。其外壳密度特别好地是20～40 kg/m^3。

下列起始成分用于异氰酸酯系泡沫体的生产：

1. 脂肪族、环脂族、芳脂族、芳香族和杂环族多异氰酸酯

（如 W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pp. 75-136),

例如式 $Q(NCO)_n$ 的那些，其中 n=2～4、较好 2～3，Q 是一种有 2～18 个、较好 6～10 个碳原子的脂肪族烃基，一种有 4～15 个、较好 5～10 个碳原子的环脂族烃基，一种有 6～15 个、较好 6～13 个碳原子的芳香族烃基，或一种有 8～15 个、较好 8～13 个碳原子的芳脂族烃基。一般给予特别优先的是工业上容易得到的和从甲苯 2,4-和/或 2,6-二异氰酸酯或者从二苯甲烷 4,4'-和/或 2,4'-二异氰酸酯衍生的多异氰酸酯。

2. 有至少 2 个对异氰酸酯有反应性的氢原子且其摩尔质量为 400～8000 g/mol 的化合物（“多醇成分”）。这些不仅是有氨基、巯基或羧基的化合物，而且较好也是有羟基的化合物、尤其有 2～8 个羟基的化合物。如果该聚氨酯泡沫体意图成为一种软泡沫体，则较好是使用其摩尔质量为 2000～8000 g/mol 而且有 2～6 个羟基/分子的多醇。软泡沫体生产用多醇混合物也可以包含相对小比例的、其摩尔质量为 240～1200 g/mol 而且含有 2～3 个羟基/分子的聚醚酯多醇。成鲜明对照的是，若本发明要生产一种硬泡沫体，则较好是使用其摩尔质量为 400～1000 g/mol 而且有 2～8 个羟基/分子的高度支化多醇。该多醇是聚醚、聚酯或聚醚酯、要不然是聚碳酸酯和聚酯酰胺，如同对于均质的和多孔的聚氨酯的生产已知的而且如同例如 DE-A 28 32 253（=4 263 408）和 EP 1 555 275 A2（=US 2005 159 500）中所述的。按照本发明，给予优先的是有至少两个羟基的聚酯和聚醚。

因此，本发明聚氨酯泡沫体可以通过以一种先有技术上容易找到的方式适当地选择起始原料而以硬泡沫体或软泡沫体形式生产。

可以使用的其它起始成分，适当时，是有至少 2 个对异氰酸酯反应性的氢原子而且有 32～399 的分子量的化合物。在此又是，这些是有羟基和/或氨基和/或巯基和/或羧基的化合物、较好有羟基和/或氨基、用来作为增链剂或交联剂的化合物。这些化合物一般有 2～8、较好 2～4 个对异氰酸酯反应性的氢原子。实例同样描述于 DE-A 28 32 253（=US 4 263 408）中。

3. 适当时，附随地使用辅助剂和添加剂，例如已知类型的催化剂、表面活性剂添加剂例如乳化剂和泡沫体稳定剂，反应阻滞剂例如有酸性反应的物质是例如盐酸或有机酸性卤化物，要不然已知类型的泡孔调节剂例如石蜡或脂肪醇和二甲基聚硅氧烷，要不然颜料或染料，及其它阻燃剂，要不然能抵御老化和候化作用的稳定剂、芯部变色抑制

剂、增塑剂和有抗真菌作用和抗菌作用的物质、以及填料如硫酸钙、硅藻土、碳黑或白垩（DE-A 27 32 292/US 4 248 930）。可以存在的具体芯部变色抑制剂是位阻三烷基苯酚、3-（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸烷酯、苯并呋喃-2-酮、仲芳香族胺、亚磷酸酯、吩噻嗪或生育酚。

除按照本发明要使用的2-羟基烷烃膦酸二酯和/或3-羟基烷烃膦酸二酯外该聚氨酯泡沫体中可以存在的其它阻燃剂是

a）有机磷化合物，例如磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯酯甲苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸异丙基化或丁基化芳酯、芳香族二磷酸酯、二（磷酸二苯酯）新戊二醇酯、含氯磷酸酯如磷酸三（氯异丙酯）或磷酸三（二氯丙酯）、甲烷膦酸二甲酯、乙烷膦酸二乙酯、丙烷膦酸二甲酯、低聚磷酸酯或膦酸酯、含有羟基的磷化合物、5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷烷（dioxaphosphorinane）2-氧化物衍生物，

b）盐型磷化合物，例如磷酸铵、聚磷酸铵、磷酸蜜胺、聚磷酸蜜胺、二烷基亚膦酸金属盐、烷烃膦酸金属盐，

c）氮化合物，例如蜜胺、氰脲酸蜜胺，

d）氯化合物和溴化合物，实例是四溴苯甲酸烷酯、从四溴邻苯二甲酸酐制备的含溴二醇、含溴和/或含氯多醇、含溴二苯醚，或

e）无机阻燃剂，例如氢氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、可膨胀石墨或粘土矿物质。

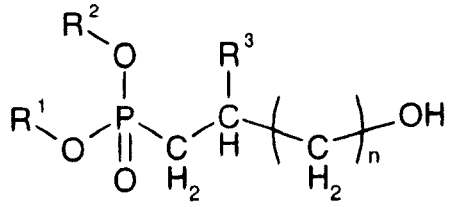
按照本发明要附随使用的材料的其它实例，适当时呈表面活性剂添加剂和泡沫体稳定剂以及泡孔调节剂、反应阻滞剂、稳定剂、阻燃物质、增塑剂、染料和颜料、以及有杀真菌和/或杀菌作用的物质的形式，描述于

Kunststoff-Handbuch [Plastics handbook], Volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1993,

第104-123页上，也有关于这些添加剂的方式及其作用方式的细节。

本发明也较好地提供经由有机多异氰酸酯与有至少2个对异氰酸酯反应性的氢原子、并与惯常催化剂、稳定剂、活化剂和/或其它惯常辅助剂和添加剂一起在20～80℃反应的阻燃聚氨酯泡沫体生产方法，其特征在于：以100份多醇成分为基准，使用数量为0.1～40份、较好1～30份无卤素2-羟基烷烃膦酸二酯和/或3-羟基烷烃膦酸二酯作为阻燃剂，还在于：使用不多于1 mol水/mol可用于与该水反应的异氰酸酯基作为发泡剂。

在另一种较好实施方案中，本发明方法使用通式（I）的2-羟基烷烃膦酸二酯和/或3-羟基烷烃膦酸二酯



(I),

式中

R^1和R^2彼此独立地是一种C_1-C_8烷基、C_1-C_4烷氧基乙基、或任选地有C_1-C_4烷基取代的C_6-C_{10}芳基，或R^1和R^2合在一起是一种任选地有C_1-C_4烷基取代的6员环，

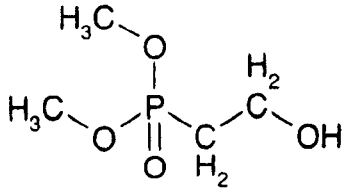
R^3是氢或者直链或支化C_1-C_4烷基，和

n是0或1。

在另一种特别好的实施方案中，R^1和R^2是相同的，而且是要么甲基要么乙基。

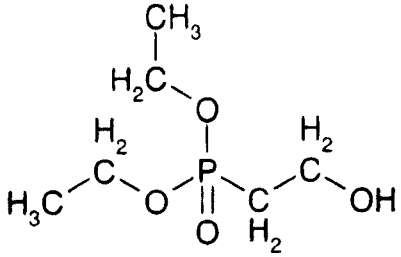
在一种特别好的实施方案中，R^3是氢或甲基。

本发明方法非常特别好地使用式（II）的2-羟基乙烷膦酸二甲酯



(II)

和/或式（III）的2-羟基乙烷膦酸二乙酯



(III)。

在本发明方法的实施中，上述各反应成分是用已知的单一阶段方法或用预聚物方法或用半预聚物方法、往往使用诸如US 2,764,565中所述的那种机械反应的。关于按照本发明也可以使用的工艺设备的细

节见

Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook] Volume VII, Polyurethane [Polyurethanes], edited by G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1993, on pages 139-192。

冷固化泡沫体、（GB 专利 11 62 517，DE-A-21 53 086）也可以按照本发明方法生产。然而，当然也可以经由本身已知的块料发泡法或经由双传送带生产泡沫体。聚异氰脲酸酯泡沫体是使用为该目的已知的方法和条件生产的。

本发明方法允许以连续或间歇生产方式、以硬泡沫体或软泡沫体形式、或以发泡成形产品的形式生产阻燃聚氨酯泡沫体。本发明方法较好用于经由块料发泡法生产的软泡沫体的生产。

按照本发明可得到的产品的用途的实例如下：家具垫材，纺织品插入物、褥垫、坐垫、较好飞机坐垫或汽车坐垫、扶手、模块，以及技术设备上的覆盖物和被覆。

本发明聚氨酯泡沫体中存在的或本发明方法中使用的 2-羟基烷烃膦酸二酯和/或 3-羟基烷烃膦酸二酯要么是已知的要么可以用已知方法制备。这里使用的起始原料是工业规模上可得的，而且使得能简单地生产所希望的终端产品。

2-羟基乙烷膦酸二甲酯（式（II），CAS 登录号 54731-72-5）这种化合物是商业上可得的，而且可以在一种酸性离子交换剂的存在下从 2-乙氧基乙烷膦酸二甲酯和甲醇制备，如 DE-A 2 313 355 实施例 1 中所述。US 3,699,195 实施例 1 描述了 2-羟基乙烷膦酸二乙酯（式（III），CAS 登录号 39997-40-5）这种化合物从亚磷酸二乙酯钠和环氧乙烷的制备。

液体 2-羟基烷烃膦酸二酯或 3-羟基烷烃膦酸二酯有低粘度，因而是容易计量的。它们的高磷含量给它们以高活性，因而，即使少量使用也能生产不仅满足阻燃性要求而且也有特别低雾化值的泡沫体。

以下实施例提供本发明的进一步说明，但无意让其限制本发明。

实施例

软聚氨酯泡沫体

所述份额是以重量计的。

使用的材料

成分	功能	描述
A	多醇	Arcol® 1105（拜耳材料科学公司），聚醚多醇，OH值为 56 mg KOH/g
B	发泡剂	水
C	催化剂	Niax® A-1（GE Silicones 公司），二（2-二甲胺基乙基乙基）醚在二聚丙二醇中的 70%浓度溶液
D	催化剂	Desmorapid® SO（Rhein Chemie 公司），2-乙基己酸亚锡
E	催化剂	RC-PUR® Activator 105（Rhein Chemie 公司），三亚乙基二胺在二聚丙二醇中的溶液
F1	阻燃剂	磷酸三（2,3-二氯异丙酯），TDCP，CAS 登录号 13674-87-8
F2	阻燃剂	磷酸二苯酯甲苯酯，CAS 登录号 26444-49-5
F3	阻燃剂	2-羟基乙烷膦酸二甲酯，式（II），CAS 登录号 54731-72-5
G	稳定剂	Tegostab® B8232（Degussa AG 公司），硅酮稳定剂
H	二异氰酸酯	Desmodur® T80（拜耳材料科学公司），甲苯二异氰酸酯，异构体混合物
I	二异氰酸酯	Desmodur® T65（拜耳材料科学公司），甲苯二异氰酸酯，异构体混合物

所使用的 2-羟基乙烷膦酸二甲酯的酸值是 0.07 mg KOH/g，其羟基值是 364 mg KOH/g，其水含量是 0.01%，其粘度是 22 mPas（23℃），且其磷含量是 20%。

软聚氨酯泡沫体的生产

其性质和数量列于表 1 中的各成分，除二异氰酸酯（成分 H 和 I）外，进行混合以给出一种均匀混合物。然后添加该二异氰酸酯，并通过短暂而高强度搅拌而使之掺入。在 15～20 s 的乳白期和 130～140 s 的充分发泡期之后，产品是一种外壳密度为 31 kg/m^3 的软聚氨酯泡沫体。

阻燃性测定

按照联邦机动车辆安全标准FMVSS-302的规定测试软聚氨酯泡沫体。在这一试验中，固定在一个水平固定器上的尺寸为210 mm × 95 mm × 15 mm（L × W × H）的泡沫体试样用一个高度40 mm的燃气灯火焰在短边中心点火15 s，并在点火焰撤除时立即观察火焰的蔓延。作为该试样是否继续燃烧和继续燃烧到何种程度的函数，该试样按照火灾类别SE（自熄灭，燃烧的度样<38 mm）、SE/NBR（60 s内自息灭/未指明燃烧速率）、SE/B（自燃灭/可测量燃烧速率）进行归类。每个样品进行5次燃烧试验。表1中给出每一系列5次试验中最差的结果。

雾化测定

软聚氨酯泡沫体的雾化性能是按照DIN 75201 B研究的。在这一试验中，将尺寸为80 mm × 10 mm（∅ × H）的圆柱状泡沫体试样加热到100℃ 16 h，用称重法测定位于该试样上方并冷却到21℃的铝箔上在这一段时间内沉积的冷凝物数量。测定的冷凝物数量列于表1中。

表 1 本发明实施例 IE1 和非本发明比较例 CE1～CE3 的构成（份）和测试结果

实施例	CE1	CE2	CE3	IE1
A	100	100	100	100
B	4.0	4.0	4.0	4.0
C	0.10	0.10	0.10	0.10
D	0.16	0.16	0.16	0.16
E	0.20	0.20	0.20	0.20
G	1.30	1.30	1.30	1.30
F1		4		
F2			4	
F3				4
H	25.3	25.3	25.3	26.5
I	25.3	25.3	25.3	26.5
指数	106.5	106.5	106.5	106.5
水/异氰酸酯*)	0.46	0.46	0.46	0.46
MVSS 类别	RB	SE	BR	SE
雾化冷凝物 [mg] 按照 DIN 75201 B	0.14	0.38	0.36	0.18

*) mol水/mol可用于与该水反应的异氰酸酯基

结果

在任何阻燃剂不存在下（比较例 CE1），软聚氨酯泡沫体迅速燃烧（RB），但有非常低的雾化值。以常用阻燃剂磷酸三（2,3-二氯异丙酯）改性（比较例 CE2）给出增大的雾化（0.38）并带来以上所述含卤素阻燃剂的缺点。尽管使用无卤素阻燃剂磷酸二苯酯甲苯酯（比较例 CE3）遏止了这个问题，但阻燃性不足（BR）。本发明实施例（IE1）显示，本发明的无卤素软聚氨酯泡沫体在所有重复火灾试验中都表现为最佳火灾类别，并表现出非常低的雾化值（0.18）。

硬聚氨酯泡沫体

所述份额均以重量计。

使用的材料

成分	功能	描述
A	多醇	Stepanol® PS-2352（Stepan 公司），聚醚多醇，其 OH 值为 240 mg KOH/g
B	发泡剂	水
C	发泡剂	正戊烷
D	催化剂	DABCO® K-15（Air Products 公司），辛酸钾配方
E	催化剂	DABCO® 2097（Air Products 公司），乙酸钾配方
G	阻燃剂	Polycat® 5（Air Products 公司），五甲基二亚乙基三胺
H	稳定剂	DABCO® DC-5598（Air Products 公司），硅酮稳定义
I	二异氰酸酯	Desmodur® 44V 40L（拜耳材料科学公司），聚合物的二苯甲烷二异氰酸酯，异氰酸酯含量：31.5 wt%
F1	阻燃剂	磷酸三（氯异丙酯），TCPP， CAS 登录号：13674-84-5
F2	阻燃剂	磷酸三乙酯，TEP， CAS 登录号：78-40-0
F3	阻燃剂	2-羟基乙烷膦酸二甲酯，式（II）， CAS 登录号：54731-72-5

硬聚氨酯泡沫体生产

其性质和数量列于表 2 中的各成分，除二异氰酸酯（成分 I）外，进行混合以给出一种均匀混合物。然后添加该二异氰酸酯，并进行短暂而高强度的搅拌而使入掺入。在 10～15 s 的乳白期和 40～50 s 的充分发泡期之后，产品是一种其外壳密度为 28 kg/m^3 的硬聚氨酯泡沫体。

阻燃性测定

该硬聚氨酯泡沫体是按照 DIN 4102-1 的规定测定的。在这种试验中，将尺寸为 190 mm × 90 mm × 15 mm（L × W × H）、边固定于一个竖直固定器上的泡沫体试样用一个高度为 20 mm 的、斜对着该试样的燃气灯火焰在下边中央点火 15 s，测量该试样上的平均火焰高度。该平均火焰高度和对火灾类别 B2（正常可燃性）和 B3（高可燃性）的最终

归类列于表 2 中。平均火焰高度越小，阻燃的有效性就越大。

表 2 本发明实施例 IE2 和非本发明比较例 CE5～CE6 的构成（份）和测试结果

实施例	CE5	CE6	IE2
A	100	100	100
B	0.5	0.5	0.5
C	24.3	24.3	24.3
D	1.9	1.9	1.9
E	0.35	0.35	0.35
G	0.25	0.25	0.25
H	2.5	2.5	2.5
I(指数 300)	205	205	263
F1	25		
F2		25	
F3			25
水/异氰酸酯*)	0.03	0.03	0.02
DIN 4102-1 类别	B2	B3	B2
平均火焰高度 [mm]	143	146	121

*) mol水/mol可用于与该水反应的异氰酸酯基

结果

这些结果显示，用含卤素阻燃剂 TCPP（比较例 CE5）达到了 B2 分类，而用同样数量的无卤素阻燃剂 TEP（比较例 CE6）只能达到 B3 分类。用本发明无卤素阻燃剂的本发明实施例 IE2 成鲜明对照地达到 B2 分类，而且与比较例 CE5 和 CE6 相比，有显著较低的平均火焰高度。