



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I844555 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：108128094

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09K21/12 (2006.01)

C08K5/5353 (2006.01)

C08K5/5357 (2006.01)

C08K5/5393 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/15 德國

102018119835.3

(71)申請人：德商坎斯菲立克布登漢兩合公司 (德國) CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG
(DE)

德國

(72)發明人：法斯賓德 班吉 FASSBENDER, BIRGIT (DE)；佛特 湯瑪斯 FUTTERER,
THOMAS (DE)；韋特 韓德利克 WERMTER, HENDRIK (DE)；威斯 赫柏特
WEISS, HERBERT (DE)；雷希姆 克理斯多 RAMSEY, CHRISTOPH (DE)；艾克
曼 尼可拉斯 ACKERMANN, NIKLAS (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP S50-95227A

JP S54-95648A

JP H6-49082A

US 5844028

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：14 共 61 頁

(54)名稱

包含膦酸酯阻燃劑的聚合物組合物

(57)摘要

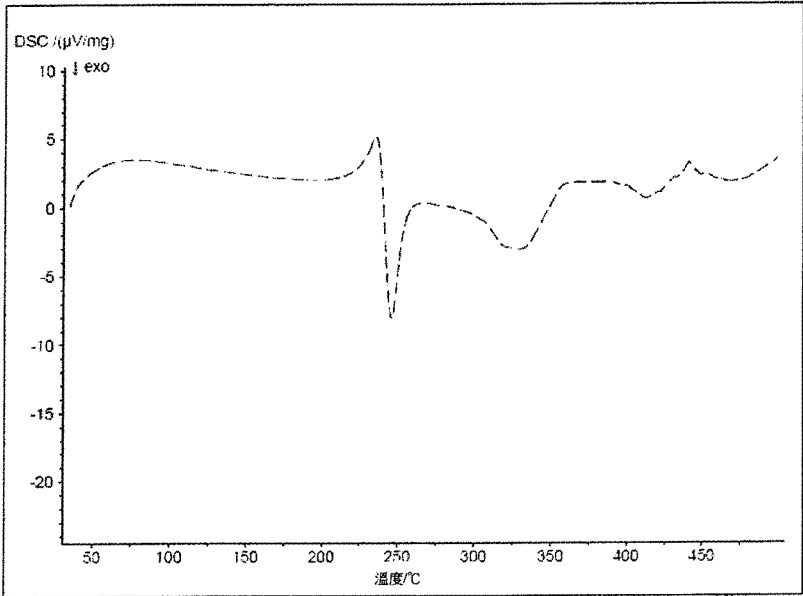
本發明關於一種含有聚合物材料及以胺甲基雙膦酸酯為基礎的含磷阻燃劑之組合物、該組合物之製造方法、該阻燃劑之用途及選定結構之阻燃劑。

The invention concerns a composition containing a polymer material and a phosphorus-containing flame retardant based on an aminomethyl bisphosphonate, a process for the production of the composition, the use of the flame retardant as well as selected structures of the flame retardant.

指定代表圖：

符號簡單說明：

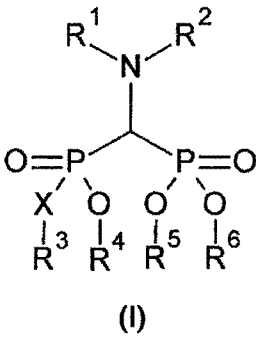
無



【圖 1】

特徵化學式：

式 (I)





I844555

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含膦酸酯阻燃劑的聚合物組合物

【英文發明名稱】

POLYMER COMPOSITION WITH PHOSPHONATE FLAME
RETARDANT

【中文】

本發明關於一種含有聚合物材料及以胺甲基雙膦酸酯為基礎的含磷阻燃劑之組合物、該組合物之製造方法、該阻燃劑之用途及選定結構之阻燃劑。

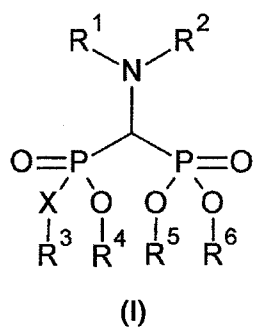
【英文】

The invention concerns a composition containing a polymer material and a phosphorus-containing flame retardant based on an aminomethyl bisphosphonate, a process for the production of the composition, the use of the flame retardant as well as selected structures of the flame retardant.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(I)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含膦酸酯阻燃劑的聚合物組合物

【英文發明名稱】

POLYMER COMPOSITION WITH PHOSPHONATE FLAME
RETARDANT

【技術領域】

【0001】本發明關於一種含有聚合物材料及以胺基甲基雙膦酸酯為底質的含磷阻燃劑之組合物、一種製造該組合物的方法、該阻燃劑的用途及選定結構之阻燃劑。

【先前技術】

【0002】已知有許多物質可為聚合物材料提供阻燃性；其可以單獨使用或與提供相似或補充阻燃性的其他物質組合使用。鹵代有機化合物、金屬氫氧化物、有機或無機磷酸酯、膦酸酯(phosphonate)或亞膦酸酯(phosphinate)以及1,3,5-三嗪化合物衍生物及其混合物是最眾所周知的阻燃劑。這些阻燃劑可分為低分子量及高分子量物質。雖然高分子量物質，即聚合物型阻燃劑，例如Clariant的鹵化多元醇Exolit OP 550，與低分子量阻燃添加物相比，有利地在聚合物材料中僅具有可忽略的增塑效果及低遷移能力，但是，在技術加工期間，特別是當其具有低熔融能力

時，其通常更難與要保護的聚合物材料混合。此外，當添加高分子量阻燃劑時，可能折損聚合物材料的固化。

【0003】因此，使用的阻燃劑大多數是低分子量化合物。在此領域中，含磷化合物尤其被證明特別有效。在聚合物材料中，如果著火的話，這些含磷化合物會膨脹成龐大的保護層，這稱為膨脹(intumescence)。這樣，形成了抑制氧氣供應的隔離層，這防止了聚合物材料進一步燃燒。此外，固相中的阻燃作用可能起因於聚合物材料的碳化量增加或無機玻璃形成。氣相機制也有助於阻燃活性，其中聚合物材料的燃燒過程藉由與磷化合物燃燒所產生的PO自由基之自由基結合反應而顯著減慢。最重要的含磷化合物是鹵化磷酸酯、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)及磷酸三(2-氯異丙基)酯(TCPP)。但是，由於與其用途相關的潛在毒性及生態問題，特別是因為這類磷酸酯會發生生物累積(bioaccumulation)，使其用途受到越來越多的限制，然而都市污水處理廠只能困難地將其從廢水中去除。此外，其含有鹵素，如果著火，將導致HX氣體和其他有毒化合物的產生和釋放。特別是在電子領域，這種腐蝕性燃燒氣體構成主要風險。

【0004】含磷酸酯的阻燃劑之替代物為鹵化及無鹵素的磷酸酯。與磷酸鹽相比，這些表現出特別顯著的阻燃氣相活性。DE 2 128 060描述磷含量高達23.2重量%的胺基甲烷磷酸酯在聚胺酯中用作為阻燃劑之用途。胺基甲烷磷酸酯係由六伸甲基四胺及磷酸二烷酯或磷酸芳酯製得。為

了使用這些膦酸酯，將其與其他隨意需要的添加物一起溶解於形成聚胺酯的混合物之多元醇組分中，並將多異氰酸酯加於該混合物。包含NH基團的酯類係藉由添加異氰酸酯基而加入聚合物材料。

【0005】EP 0 001 996關於N,N-雙-(2-羥烷基)胺基甲烷膦酸二甲酯的製造，其主要用作聚合物材料(特別是聚胺酯)的阻燃添加物。為了合成彼，將亞磷酸二甲酯及噁唑啉的混合物加至作為觸媒的H-酸化合物中。產物具有末端二級羥基，因此，當加至形成聚胺酯的混合物之多元醇組分中時，可被併入聚合物材料。於是所添加的H-酸物質被保留於聚合物材料中，這可能導致性質受損。或者，在加於多元醇組分之前，必須將其轉化成其相應的鹼金屬鹽以便能夠將其與膦酸酯分離。

【0006】CA 2 027 078關於可用作為發泡物、熱塑性塑料及硬質塑料(duroplastic)的阻燃劑之胺基甲烷膦酸芳酯。相應的化合物係藉由胺與亞磷酸三烷酯或亞磷酸三芳酯和多聚甲醛反應製得。產物可被加至將在擠出程序中加工的聚合物材料，或作為聚縮合反應的共縮合組分之添加物。

【0007】Liu等人之*Ind. Eng. Chem. Res.* (2017), 56, 8789-8696揭示由DOPO (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物)、多聚甲醛及哌嗪製得之具有阻燃作用的DOPO衍生物。其不含鹵素且應用於聚碳酸酯時具有阻燃作用。然而，由於P-CH₂N基團的弱P-C鍵，這些化合物如上述文獻

一樣也僅表現出低的熱穩定性。儘管 P-C 鍵在化學及熱學上基本上是安定的，但是 α -胺基可安定化由均裂(homolysis)產生的碳自由基，所以即使在相對較低的溫度下，這些阻燃劑中的 P-C 鍵也會發生分裂。因為藉由均裂形成的三級胺的莫耳質量低，使其以揮發性組分的形式逸出並導致相應的質量損失。若將阻燃劑包埋在聚合物材料中，胺的釋放可能形成更多煙霧。由於低的分解溫度，即使在已加入阻燃劑的聚合物材料之模製程序期間阻燃劑也會部分分解。這些阻燃劑的另一個缺點是，由於其的磷含量低，所以其必須以高濃度加於聚合物材料，從而嚴重損害聚合物材料的可加工性、撓曲性及其他產品性質。

【發明內容】

目的

【0008】因此，鑑於此背景因素，本發明目標提供一種具有聚合物材料的組合物，該聚合物材料具有與先前技藝已知的材料相比相似或甚至更好的阻燃性之無鹵素阻燃劑，其可以較小濃度用在組合物中同時具有良好的阻燃作用，其僅於比已知阻燃劑更高的溫度下分解，較佳遠高於加工及/或生產溫度且剛好低於或剛好於聚合物材料的分解溫度，且前述分解導致聚合物材料之較低的煙氣密度及/或較低的煙氣毒性。

【圖式簡單說明】

【0009】下列圖式代表熱重量測量結果：

[圖 1]：DAMP-H₄的示差掃描熱分析測量

[圖 2]：DAMP-H₄的熱重量測量

[圖 3]：MOMP-H₄的示差掃描熱分析測量

[圖 4]：MOMP-H₄的熱重量測量

[圖 5]：ATMP的示差掃描熱分析測量

[圖 6]：ATMP的熱重量測量

[圖 7]：MOMP-Et₄的示差掃描熱分析測量

[圖 8]：MOMP-Et₄的熱重量測量

[圖 9]：MOMP-DOPO₂的示差掃描熱分析測量

[圖 10]：MOM-DOPO₂的熱重量測量

[圖 11]：MOMP-H₂Zn的示差掃描熱分析測量

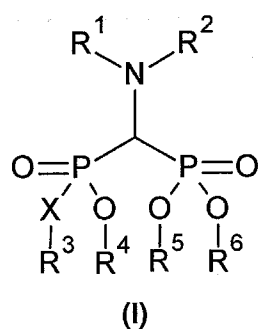
[圖 12]：MOMP-H₂Zn的熱重量測量

[圖 13]：PIMP的示差掃描熱分析測量

[圖 14]：PIMP的熱重量測量

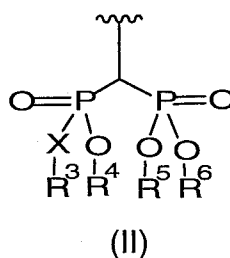
【實施方式】

【0010】本發明的目的係根據本發明的一種組合物實現，該組合物包含聚合物材料，特別是熱塑性或硬質塑料聚合物材料，及相對於全部組合物為1至40重量%之包含於聚合物材中及/或鍵合至聚合物材料之無鹵素阻燃劑，其中阻燃劑係具有式(I)的化合物、其對應銨鹽、其對應膦酸酯鹽或以上的混合物：



其中

- (i) R^1 及 R^2 係相同或不同的取代基且係選自由直鏈、分支或環狀烷基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；單環芳族化合物和含有至多4環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多4環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烷基或芳基醇所組成的群組，或
- (ii) R^1 及 R^2 與N原子一起形成一個含4至8個環原子的飽和或單不飽和或多不飽和的雜環，該環原子係選自碳、氧、硫、磷、矽及氮，其中當該雜環包含氮原子作為該環原子時，該雜環上的這些氮原子被H、烷基、芳基或具有以下結構(II)的甲基雙膦酸酯基取代：



且其中當該雜環包含碳、磷或矽作為該環原子時，該雜環上的這些原子可具有選自由H、烷基、芳基、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $=O$ 、 $-I$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 所組成的群組之取代基，其中R=烷基、芳基，

且其中 -X- 為氧原子 (-O-) 或 -X- 為單鍵，且

其中，

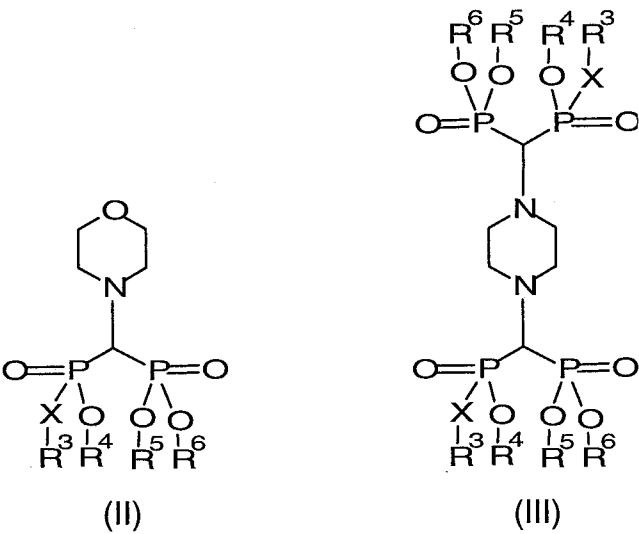
(i) R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係相同或不同的取代基，且係選自 H、直鏈、分支或環狀烷基、烯基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；單環芳族化合物和含有至多 4 環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多 4 環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烯丙基；烷基或芳基醇；陽離子所組成的群組，其中該陽離子為 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子，該胺化合物較佳為蜜白胺 (melam)、蜜勒胺 (melem)、蜜隆胺 (melon)、尿素、胍、嗎啉及哌嗪，其中

(ia) 當 R^1 及 R^2 皆為甲基時， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係相同或不同的取代基，且係選自由直鏈、分支或環狀烷基、烯基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；含有至多 4 環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多 4 環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烯丙基；烷基或芳基醇；陽離子所組成的群組，其中該陽離子為 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子，該胺化合物較佳為蜜白胺、蜜勒胺、蜜隆胺、尿素、胍、嗎啉及哌嗪，
及 / 或

- (ii) 當 **-X-** 為氧原子 (**-O-**) 時，**-OR³** 和 **-OR⁴**，及 / 或 **-OR⁵** 和 **-OR⁶**，與磷酸酯基的 P 原子一起形成含有 4 至 10 個原子的環之環狀磷酸酯，
及 / 或
- (iii) 當 **-X-** 為單鍵時，**R³** 和 **-OR⁴** 與亞磷酸酯 (phosphinate) 基的 P 原子一起形成含有 4 至 10 個碳原子的環之環狀亞磷酸酯，及 / 或 **-OR⁵** 和 **-OR⁶** 與磷酸酯基的 P 原子一起形成含有 4 至 10 個原子的環之環狀磷酸酯。

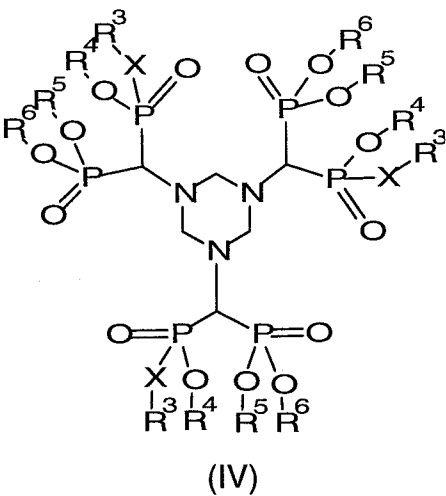
【0011】根據本發明的阻燃劑可使用 DE 31 33 308 A1 所述的方法來製造。依照此方法，當乙酸酐或乙醯氯與磷酸得到的反應產物與烷基甲醯胺以化學計量的比例反應時，可以非常好的生產率製得烷基胺基甲烷二磷酸或其丙烯酸衍生物。為了獲得儘可能高的產率，第一反應步驟，即乙酸酐或乙醯氯與磷酸的反應，係於 40℃ 至 60℃ 之間的反應溫度進行。在第一反應步驟中，也可以使用三氯化磷及乙酸的混合物來代替由乙酸酐或乙醯氯與磷酸得到的離析物 (educt)。單烷基和二烷基甲醯胺 (例如，甲基和二甲基甲醯胺、乙基和二乙基甲醯胺) 以及嗎啉、哌啶、吡咯啶、噁唑啶及烷醇胺的甲醯基化合物皆可描述為合適的烷基甲醯胺。

【0012】在較佳的具體實例中，**R¹** 及 **R²** 與 N 原子一起形成嗎啉或哌啶環，特佳具有式 (II) 及 (III) 的結構：



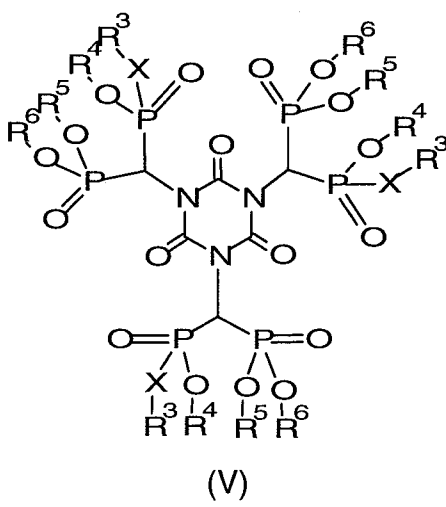
【0013】較佳地，在這些結構中，X=-O-，及R³、R⁴、R⁵及R⁶係H、Na⁺、NH₄⁺、Zn²⁺或Al³⁺。在特佳的具體實例中，所有殘基R³、R⁴、R⁵及R⁶為H。在另一個較佳的具體實例中，殘基R³、R⁴、R⁵及R⁶中的三者為鈉且一個殘基為H。

【0014】在另一個具體實例中，R¹及R²與N原子一起形成1,3,5-三嗪環己烷環，特佳具有式(IV)的結構：

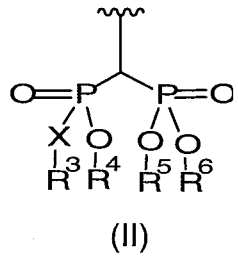


【0015】在另一個較佳的具體實例中，R¹及R²與N原子一起形成1,3,5-三嗪-2,4,6-三環己烷環，特佳具有式(V)

的結構：



【0016】在另一個較佳的具體實例中，**R¹**及**R²**係相同或不同的取代基，其中至少一個取代基是三聚氰胺(melamine)，其中胺基的氮原子被H、烷基、芳基或具有以下結構(II)的甲基雙膦酸酯基取代：



【0017】特佳地，每個胺基的氮原子上的一個取代基係H且另一個取代基係具有結構(II)的甲基雙膦酸酯基。在另一個較佳的具體實例中，每個氮原子上的兩個取代基皆為具有結構(II)的甲基雙膦酸酯基。

【0018】根據本發明的阻燃劑具有比先前技藝中已知的膦酸酯更高之熱安定性，在先前技藝中，氮原子的α位置之碳僅被一個膦酸酯基取代。這意指分解溫度高於可比較的已知膦酸酯。在本發明的上下文中，“分解溫度”應理

解為意指阻燃劑的乾燥樣品之質量損失達到2重量%的溫度。例如，胺基三仲甲基膦酸(ATMP，CAS：6419-19-8)在176.4℃已達到2重量%的質量損失(參見第5圖)。根據本發明的膦酸酯在明顯更高的溫度下才獲得相應的質量損失(參見第2及4圖)。樣品的質量損失隨溫度的變化可藉由熱重量分析來測定。在這種情況下，“乾燥”意指阻燃劑的水含量<0.5重量%。阻燃劑的水含量可使用此領域之習知技藝者熟悉的方法，例如比色的卡爾·費休(Karl Fischer)滴定法或NIR光譜法來測定。根據本發明的阻燃劑特別適合加入將藉由擠出加工的聚合物材料中，因為其於通常用於擠出的加工溫度下不會分解，而是僅在著火期間遇到的較高溫度下才分解，從而發揮阻燃作用。

【0019】此外，根據本發明的阻燃劑也有利地具有低發煙性。這表現在其分解以後的較高殘餘質量。

【0020】發明人認為根據本發明的阻燃劑之提高的熱安定性歸因於其特定的結構。原則上，在胺基甲烷膦酸酯的熱分解期間，最初， $P-CH_2N$ 基團的弱P-C鍵被打斷。儘管P-C鍵原則上在化學上及熱力上是安定的，但是 α 胺基安定了由均裂產生的碳自由基，所以即使在較低溫度下胺基甲烷膦酸酯中的P-C鍵也會斷裂。因為在先前技藝的化合物中， α 胺基具有相對低的分子量，於是在均裂以後，對應的胺可呈氣態產物的形式逸出。胺的逸出構成反應的熱力學驅動力，所以有利於發生此結果。在本發明的阻燃劑中，有另一個膦酸酯基鍵合於胺基的 α 位置之碳自由基。

以這種方式，胺具有較高的分子量，從而原則上其將以實質上較小的程度逸出。由於胺能於較低溫度下逸出，則其必須具有較低質量，而此情況只有在第二個膦酸酯基的 P-C 鍵以均裂方式分裂的條件下才能實現。由於在這種情況下會產生特別不安定的碳陰離子，所以此反應不會發生，或者實際上不會發生。相應地，在聚合物材料分解的期間，胺的釋放顯著降低，因此也觀察到更低的發煙量。此外，因為在鍵分裂之後胺不會立即逸散，所以逆反應，即兩個自由基結合而形成起始化合物也是可能的。上述作用造成 P-C 鍵分裂不如先前技藝的化合物那樣有利，所以根據本發明的胺基甲烷膦酸酯顯示出明顯更高的熱安定性。

【0021】在本發明的較佳具體實例中，在超過 200℃，特佳為 220℃，最特佳為超過 245℃ 的溫度才達到分解溫度，即 2 重量 % 的乾阻燃劑之質量損失。

【0022】因為在胺基的 α 位置之碳原子被膦酸酯基雙重取代，所以本發明的阻燃劑比已知的先前技藝之膦酸酯具有更高的磷含量。已知含磷阻燃劑的阻燃效果隨著磷含量的提高而增加。因此，對於根據本發明的阻燃劑而言，有效性（即每單位質量的阻燃劑之阻燃效果）特別高。於是，即使在聚合物材料中的阻燃劑濃度低之情況下，也可獲得良好的阻燃效果。同時，幾乎不影響聚合物材料的性質，特別是可加工性及斷裂伸長率。在較佳的具體實例中，阻燃劑的磷含量為至少 19.5 重量%，較佳至少 20 重量%，特佳至少 21.5 重量%，最佳至少 23.5 重量%。為了使根

據本發明的阻燃劑之磷含量高，有利的是使殘基 R^1-R^6 具有儘可能低的質量。

【0023】特別是當添加作為有利催化的聚合反應之一或多種組分的添加物時，可能有利的是使用根據本發明的阻燃劑之鹽或酯的形式，特佳鹽的形式。這避免阻燃劑的游離酸基團與組分(舉例來說與反應的觸媒)之任何可能的相互作用。即使對於 pH 敏感的聚合物材料，即其結構被改質及/或被酸的作用分解之聚合物材料，根據本發明的阻燃劑也能以鹽或酯的形式有利地使用。此外，對於這種類型的應用，鹽形式係溶於水中並以某種方式與多元醇均勻混合。當阻燃劑呈酯的形式使用時，由於其具有疏水性而可附帶地導致更好地鍵合於基質，再次導致更好的機械性質及較少從聚合物轉移出。

【0024】因此，在本發明的較佳具體實例中，基團 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 中的至少一者，較佳至少二者，特佳至少三者，最佳四者皆為陽離子，其中該陽離子係 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子，該縮合產物較佳為蜜白胺、蜜勒胺、蜜隆胺、尿素、胍、嗎啉及哌嗪。特佳為 Na^+ 及 Ca^{2+} 。最特佳為使用 Na^+ ，因為其莫耳質量低，因此可使阻燃劑中磷的重量比例保持得儘可能高。

【0025】特別地，當要保護的聚合物不是非極性聚烯烴而是極性聚合物例如聚醯胺、聚胺酯、聚脲或聚酯時，

使用呈酸的形式之根據本發明的阻燃劑可能是有利的。特別是當使用共縮合/加成組分時，阻燃劑有利地是酸。因此，在本發明的較佳具體實例中，基團 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 中的至少一者，較佳至少二者，特佳至少三者，最佳四者皆為 H。例如，根據本發明的阻燃劑可有利地以酸的形式在聚胺酯發泡程序中用作為共加成組分 (co-addition component)。不欲受此理論的束縛，發明人認為由於異氰酸酯及膦酸基的反應，使阻燃劑併入聚合物中，且形成特別安定的 P-O-C(=O)-N 基團，其對聚胺酯的分解行為具有正向作用。對於藉由聚加成製造的其他聚合物，舉例來說聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚乙二醇及聚脲，也是如此。同樣，膦酸基與其中一種組分反應且因此併入聚合物中。於是，特佳地，根據本發明的阻燃劑係以酸的形式用作為製造這些聚合物時之共加成組分。

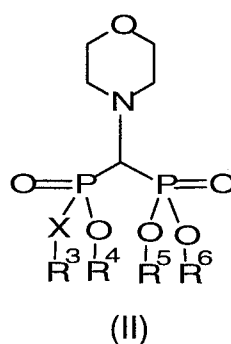
【0026】類似地，在較佳的具體實例中，根據本發明的阻燃劑以酸的形式用作為聚縮合反應中的共縮合組分。發明人認為膦酸基與縮合反應的組分之羥基或胺基反應且以這種方式併入到聚合物中。因此，根據本發明的阻燃劑在製造聚酯、聚碳酸酯及聚醯胺時較佳以酸的形式用作為共縮合組分。

【0027】在本發明的較佳具體實例中，殘基 R^3 及/或 R^4 及/或 R^5 及/或 R^6 係含有多於兩個碳原子的有機殘基。具有短鏈碳殘基的膦酸酯，特別是甲基，已知於先前技術然而，由於這些可能在分解條件下具有烷基化作用，因此其

可能具有劇毒。例如，人類DNA可能會受到永久性損壞。但是，烷基化作用隨著鏈長度的增加而急劇下降。

【0028】可加入阻燃劑的聚合物材料較佳為選自由以下所組成的群組：聚乙烯醇縮丁醛(PVB)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚醯胺(PA)、聚酯例如聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚胺酯(PU)、熱塑性聚胺酯(TPU)、聚脲、聚苯醚、聚縮醛、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲醛、聚乙烯醇縮醛、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)、聚碳酸酯、聚醚砜、聚磺酸酯、聚四氟乙烯、聚脲、甲醛樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醚酮、聚氯乙烯、聚乳酸(polylactide)、聚矽氧烷、酚樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺、雙馬來醯亞胺-三嗪、熱塑性聚胺酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚乳酸(PLA)、聚羥丁酸(PHB)、前述聚合物的共聚物及/或混合物。特佳地，根據本發明的阻燃劑係用於上述聚合物材料的發泡物中，特佳用於聚胺酯發泡物中。關此，阻燃劑較佳為添加作為多元醇組分的添加物或共縮合/加成組分。若添加阻燃劑作為添加物，則其有利地以鹽或酯的形式使用。當添加阻燃劑作為共縮合/加成組分時，其較佳以酸的形式使用。

【0029】特佳地，在用於此目的的阻燃劑中， R^1 及 R^2 與N原子一起形成嗎啉環，所以獲得具有式(II)的結構之阻燃劑：



【0030】已經發現這些磷酸酯不僅表現出阻燃作用，而且其也可催化聚胺酯的發泡。

【0031】在較佳的具體實例中，相對於整個聚合物組合物，聚合物材料所含的阻燃劑之量係至少 1.5 重量 %、或至少 5 重量 %、或至少 10 重量 %、或至少 15 重量 %，及/或該阻燃劑之量係至多 35 重量 %、或至多 30 重量 %、或至多 25 重量 %。

【0032】藉由這些量，一方面確保聚合物組合物具有良好阻燃作用，另一方面僅很小程度地影響聚合物材料的加工及材料性質。

【0033】根據本發明的阻燃劑可有利地與其他阻燃劑組合使用，舉例來說與藉由另一種機制阻燃的阻燃劑組合使用。藉由根據本發明的阻燃劑與其他阻燃劑之相互作用，可獲得協同效應(synergistic effect)，即效果超出各個組分的阻燃作用之簡單總和。

【0034】在較佳的具體實例中，聚合物材料含有至少一種另外的阻燃組分，其較佳為選自氮鹼、三聚氰胺衍生物、磷酸鹽、焦磷酸鹽、多磷酸鹽、有機和無機亞磷酸鹽、有機和無機磷酸鹽及上述化合物的衍生物，較佳選自

聚磷酸銨以及三聚氰胺、三聚氰胺樹脂、三聚氰胺衍生物、矽烷、矽氧烷、聚矽氧烷、矽酮或聚苯乙烯、經塗覆及/或經塗覆並交聯的聚磷酸銨顆粒、以及1,3,5-三嗪化合物，包括三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、蜜隆胺、三聚氰酸二醯胺(ammeline)、三聚氰酸一醯胺(ammelide)、2-脲基三聚氰胺、乙醯胍胺、苯並胍胺、二胺基苯基三嗪、三聚氰胺鹽和加成物、三聚氰胺氰尿酸鹽、三聚氰胺硼酸鹽、三聚氰胺正磷酸鹽、三聚氰胺焦磷酸鹽、二(三聚氰胺)焦磷酸鹽、二乙基亞磷酸鋁、三聚氰胺多磷酸鹽、寡聚和聚合的1,3,5-三嗪化合物和1,3,5-三嗪化合物的多磷酸鹽、鳥嘌呤、哌嗪磷酸鹽、哌嗪多磷酸鹽、乙二胺磷酸鹽、季戊四醇、二季戊四醇、硼磷酸鹽、1,3,5-三羥乙基異氰尿酸酯、1,3,5-三縮水甘油基異氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、及上述化合物的衍生物。在較佳的具體實例中，聚合物材料含有蠟、矽酮、矽氧烷、脂肪或礦物油作為另外的阻燃組分以改善分散性。

【0035】較佳地，除了根據本發明的阻燃劑之外，聚合物材料也含有磷酸鹽，特別是聚磷酸銨，作為另一種阻燃劑組分。因為磷酸鹽的固相活性通常高於膦酸酯的固相活性，但是另一方面，膦酸酯具有較高的氣相活性，所以藉由組合使用可達到特別好的阻燃作用。

【0036】在較佳的具體實例中，根據本發明的阻燃劑與聚合物材料中至少一種其他阻燃劑組分之比例為1：18至1：1，較佳為1：9至1：4，特佳為1：6至1：4。這些比

例對於使用聚磷酸銨作為其他阻燃劑組分也是有效的。

【0037】更佳地，除了根據本發明的阻燃劑之外，聚合物材料也含有選自碳酸鈣、矽酸鹽例如滑石、黏土或雲母、高嶺土或矽灰石、氧化矽、硫酸鈣和硫酸鋇、氫氧化鋁、玻璃纖維和玻璃球，以及木粉、纖維素粉及活性碳和石墨的其他填料。這些填料可賦予聚合物材料其他期望性質。特別地，聚合物材料的價格可以這種方式降低，聚合物材料可被著色，或其機械性質可舉例來說藉由用玻璃纖維補強而改善。

【0038】在本發明的另一個具體實例中，聚合物材料的總鹵素含量以重量計為<1500ppm，較佳以重量計為<900ppm。鹵素含量可使用此領域之習知技藝者熟悉的分析方法來測定，例如燃燒離子層析法(CIC)。與先前技藝的阻燃劑相比，特別低之鹵素含量是有利的，因為已知的阻燃劑，加入有許多不想要的無機及有機鍵合之鹵素形式的鹵素。在本發明的上下文中措辭“無鹵素”允許前述最大量中包括小量之鹵素污染。在任何情況下，鹵素含量一般應該保持較低以免鹵素的不利影響。

【0039】若阻燃劑是在轉化程序中加入至要保護的聚合物材料中，則在阻燃劑加入的期間，有利地使用分散劑。因此，在本發明的另一個具體實例中，分散劑在根據本發明的聚合物材料中之用量相對於根據本發明的阻燃劑之重量為0.01至10重量%，較佳為0.1至5.0重量%，其中分散劑較佳為選自脂肪酸鹽胺，包括脂肪酸單鹽胺、脂肪酸

雙醯胺及脂肪酸烷醇醯胺，例如油醯胺及芥酸醯胺(erucamide)；脂肪酸酯，包括甘油酯及蠟酯；C16至C18脂肪酸；脂肪酸醇，包括鯨蠟基和硬脂基脂肪酸醇；天然和合成蠟，包括聚乙烯蠟及氧化聚乙烯蠟；及硬脂酸金屬鹽，較佳為硬脂酸的Ca、Zn、Mg、Ba、Al、Cd及Pb鹽。添加上述分散劑改善了阻燃劑的給料能力、聚合物材料的可擠出性及分散於聚合物材料內的阻燃劑之均勻性。

【0040】在本發明的另一個具體實例中，根據本發明的阻燃劑具有<0.6重量%，較佳為<0.4重量%的自由水(free water)含量(水分)。較低的水含量也改善了阻燃劑的給料能力、聚合物材料的可擠出性及分散於聚合物材料內的阻燃劑之均勻性，且也防止由水解導致的分解。

【0041】阻燃劑可使用多種方式加入聚合物材料中。首先，阻燃劑可於模製程序期間加入聚合物材料中。舉例來說，若藉由擠出來加工聚合物材料，則阻燃劑可在擠出程序中，舉例來說利用母料加入。在本發明的上下文中，“母料”係顆粒或粉末形式的聚合物材料，其含有濃度高於最終應用的阻燃劑及隨意的其他添加物。為了製造根據本發明的聚合物材料，將一或多種母料與其他聚合物材料(不含阻燃劑)以最終產物所需的阻燃劑濃度之含量或比例相混合。母料優於以糊狀、粉狀或液體形式添加各種物質之處在於其確保高加工可靠性，且非常易於加工及給料。阻燃劑係藉由擠出而均勻地分佈於聚合物材料中。

【0042】在另一個具體實例中，阻燃劑係聚合物材料

的共縮合組分或共加成組分，其係於藉由聚縮合或聚加成製造聚合物材料時使用。阻燃劑可以此方式鍵合於聚合物材料上。阻燃劑之併入聚合物可使用合適的分析技術，特別是 ^{31}P NMR光譜法加以驗證。在特佳的具體實例中，聚合物材料係聚酯或聚胺酯。相應程序的優點在於阻燃劑牢固地鍵合於聚合物材料，因此幾乎不會從聚合物材料中逸出或完全不逸出，即“溶瀝”特別低。

【0043】本發明也包括一種阻燃劑，其係具有式I的化合物、其對應銨鹽、其對應膦酸酯鹽或以上的混合物，該阻燃劑的特徵在於 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 中的至少一者為H或陽離子，其中陽離子為 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 或選自三聚氰胺或其縮合產物的胺化合物之銨離子，該阻燃劑較佳為蜜白胺、蜜勒胺、蜜隆胺、尿素、胍、嗎啉及哌嗪。

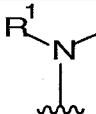
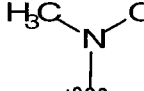
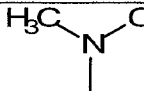
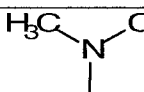
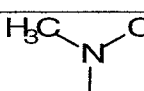
【0044】本發明也包括一種式(I)的化合物、其對應銨鹽、其對應膦酸酯鹽或以上的混合物之用途，其係用作為阻燃劑以提供聚合物材料(特別是熱塑性聚合物)阻燃性。

實施例

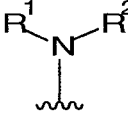
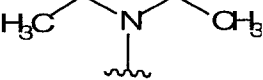
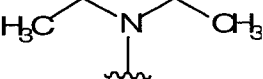
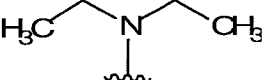
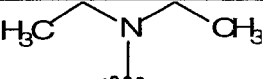
【0045】本發明現在將藉助於根據本發明的阻燃劑之特定的具體實例、根據本發明的組合物之製造的實例以及阻燃劑的實例及圖式更詳細地加以說明。

根據本發明的阻燃劑之特定的具體實例

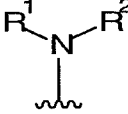
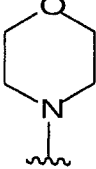
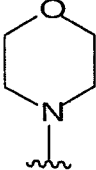
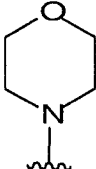
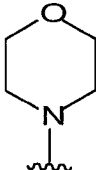
具有二甲基的具體實例

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1		-O-	H	H	H	H
2		-O-	乙基	乙基	乙基	乙基
3		-O-	丁基	丁基	丁基	丁基
4		-O-	H	Na	Na	Na

具有二乙基的具體實例

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5		-O-	H	H	H	H
6		-O-	乙基	乙基	乙基	乙基
7		-O-	丁基	丁基	丁基	丁基
8		-O-	H	Na	Na	Na

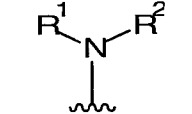
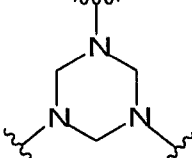
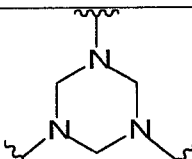
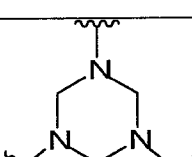
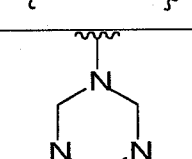
具有嗎啉(MOMP)的具體實例

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
9		-O-	H	H	H	H
10		-O-	乙基	乙基	乙基	乙基
11		-O-	丁基	丁基	丁基	丁基
12		-O-	H	Na	Na	Na

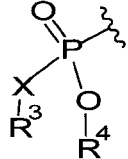
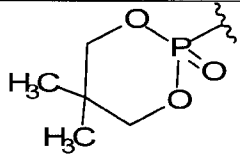
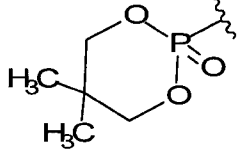
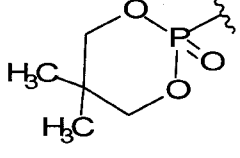
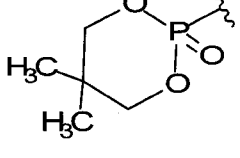
具有哌嗪(PIMP)的具體實例

#	R^1 N R^2	X	R^3	R^4	R^5	R^6
13	N N	-O-	H	H	H	H
14	N N	-O-	乙基	乙基	乙基	乙基
15	N N	-O-	丁基	丁基	丁基	丁基
16	N N	-O-	H	Na	Na	Na

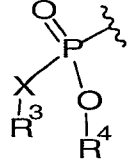
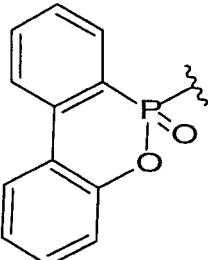
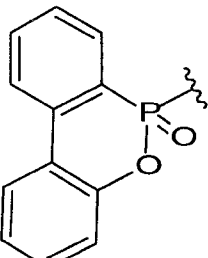
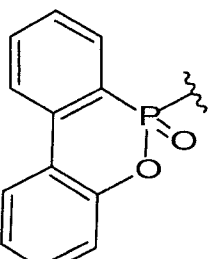
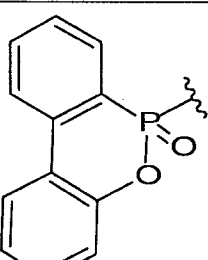
具有 1,3,5-三嗪環己烷環的具體實例

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
17		-O-	H	H	H	H
18		-O-	乙基	乙基	乙基	乙基
19		-O-	丁基	丁基	丁基	丁基
20		-O-	H	Na	Na	Na

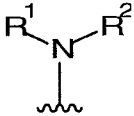
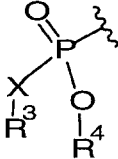
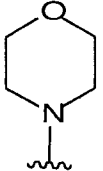
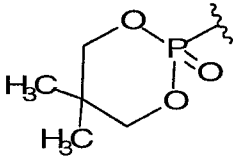
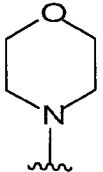
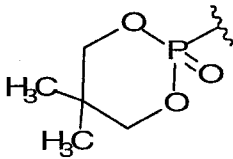
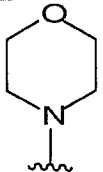
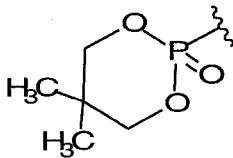
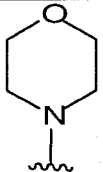
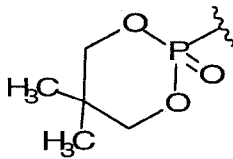
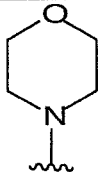
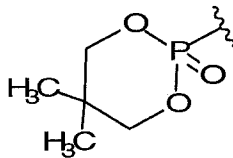
具有環狀磷酸酯的具體實例

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
21	乙基	乙基	單鍵		H	H
22	乙基	乙基	單鍵		Na	Na
23	乙基	乙基	單鍵		乙基	乙基
24	乙基	乙基	單鍵		丁基	丁基

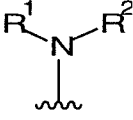
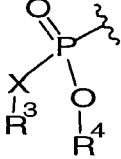
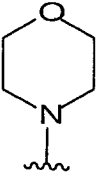
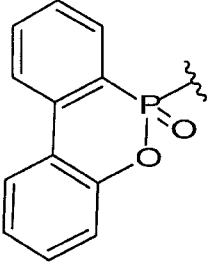
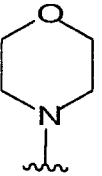
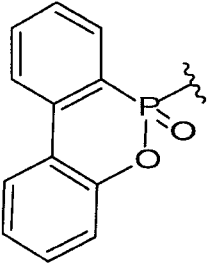
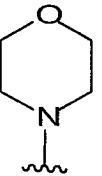
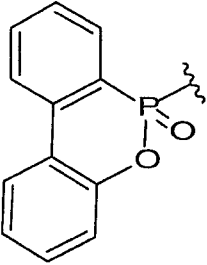
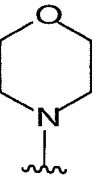
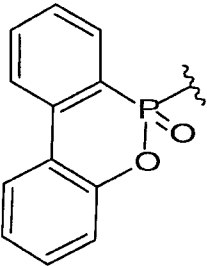
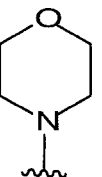
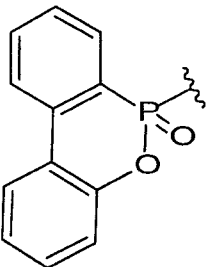
具有環狀亞磷酸酯的具體實例

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
25	乙基	乙基	單鍵		H	H
26	乙基	乙基	單鍵		Na	Na
27	乙基	乙基	單鍵		乙基	乙基
28	乙基	乙基	單鍵		丁基	丁基

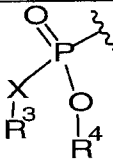
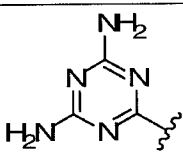
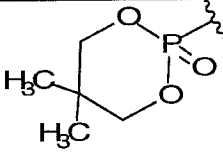
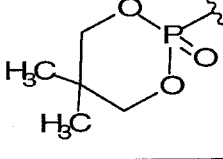
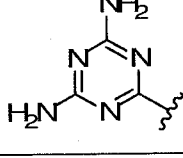
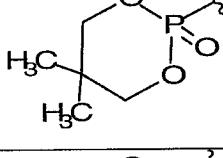
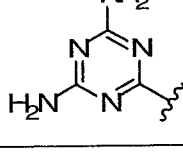
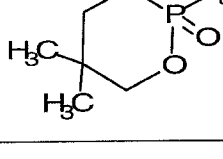
具有嗎啉及環狀膦酸酯的具體實例

#		X		R ⁵	R ⁶
29		單鍵		H	H
30		單鍵		Na	Na
31		單鍵		乙基	乙基
32		單鍵		丁基	丁基
33		單鍵		R ³	R ⁴

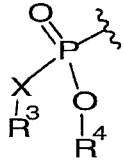
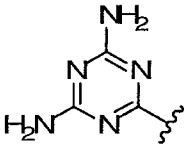
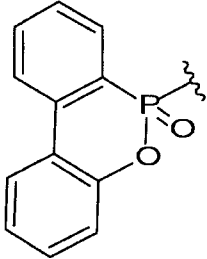
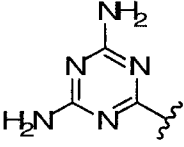
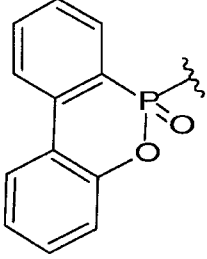
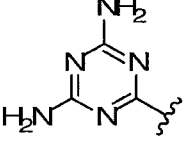
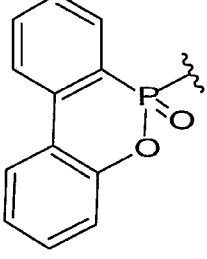
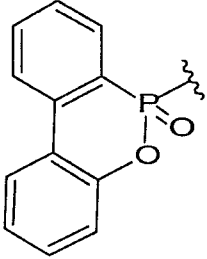
具有嗎啉及環狀亞膦酸酯的具體實例

#		X		R ⁵	R ⁶
34		單鍵		H	H
35		單鍵		Na	Na
36		單鍵		乙基	乙基
37		單鍵		丁基	丁基
38		單鍵		R ³	R ⁴

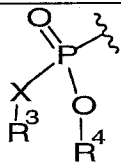
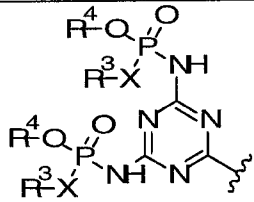
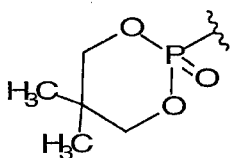
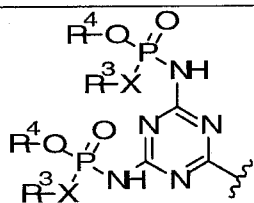
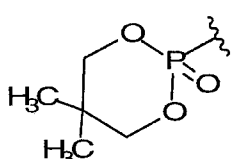
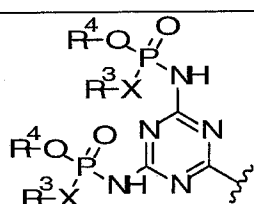
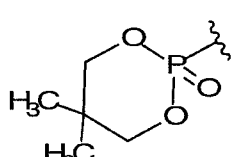
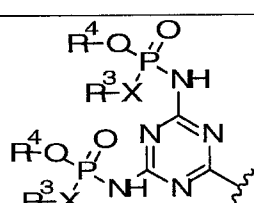
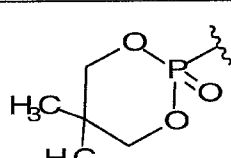
具有三聚氰胺及環狀磷酸酯的具體實例

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
39		H	單鍵		H	H
40		H	單鍵		Na	Na
41		H	單鍵		乙基	乙基
42		H	單鍵		丁基	丁基

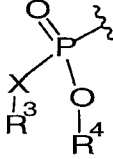
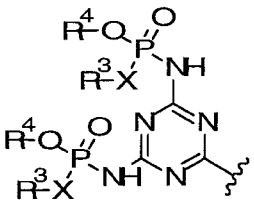
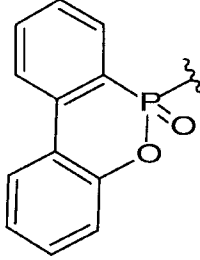
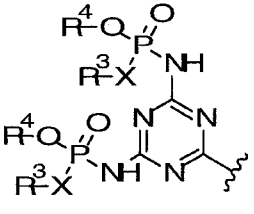
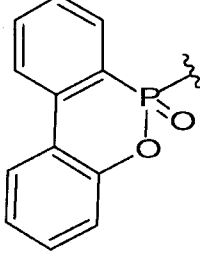
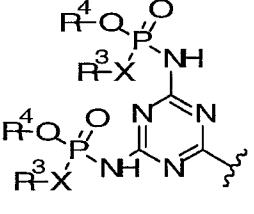
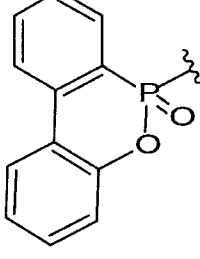
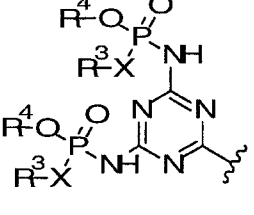
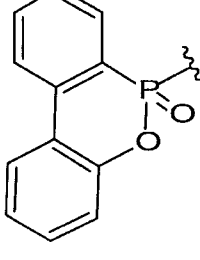
具有三聚氰胺及環狀磷酸酯的具體實例

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
43		H	單鍵		H	H
44		H	單鍵		Na	Na
45		H	單鍵		乙基	乙基
46		H	單鍵		丁基	丁基

具有三聚氰胺及環狀磷酸酯的具體實例

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
47		H	單鍵		H	H
48		H	單鍵		Na	Na
49		H	單鍵		乙基	乙基
50		H	單鍵		丁基	丁基

具有三聚氰胺及環狀磷酸酯的具體實例

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
51		H	單鍵		H	H
52		H	單鍵		Na	Na
53		H	單鍵		乙基	乙基
54		H	單鍵		丁基	丁基

根據本發明的組合物之製造的實例

起始材料：

名稱	製造商	純度/ M_n	CAS
4-甲醯基嗎啉	Alfa Aesar	99%	4394-85-8
N,N-二甲基甲醯胺	Merck KGaA	≥ 99%	68-12-2
膦酸	Alfa Aesar	99+%	4394-85-8
乙酸酐	Merck KGaA	≥ 98%	108-24-7
伸甲基二苯基異氰酸酯(MDI)	Sigma Aldrich	M_n 約340	9016-87-9
多元醇	Sigma Aldrich	M_n 約4000	9082-00-2
戊烷	Sigma Aldrich	無水, ≥ 99	109-66-0
乙二醇	Sigma Aldrich	無水, 99.8	107-21-1

其他阻燃劑：

Budit 240：根據 WO 2014/124933的實施例1製造之含磷的部分交聯之聚丙烯酸酯

Budit 315：來自 Chemische Fabrik Budenheim KG的三聚氰胺氰尿酸鹽

Budit 342：來自 Chemische Fabrik Budenheim KG的三聚氰胺多磷酸鹽

Budit 667：以多磷酸銨為基礎之來自 Chemische Fabrik Budenheim KG的膨脹型阻燃劑系統

TCPP：磷酸三(2-氯異丙基)酯，TCPP，來自 Sigma Aldrich (CAS：13674-84-5)

OP 550：含磷的多元醇，購自 Clariant AG的 Exolit OP 550 (CAS：184538-58-7)

測量方法：

【0046】動態示差掃描熱分析法(DSC)測量係利用 Netzsch Gerätebau GmbH之供同時進行熱重量分析及示差掃描熱分析法(STA/TG-DSC)的 STA409 PC/3/H Luxx型儀器，於25℃至500℃的範圍，在氮氣氛下以10K/min的加熱速率進行測量。樣品稱重約15mg。使用NETZSCH Proteus軟體來分析。

【0047】熱重量分析(TGA)係利用 Netzsch Gerätebau GmbH之供同時進行熱重量分析及示差掃描熱分析法(STA/TG-DSC)的 STA409 PC/3/H Luxx型儀器，於25℃至800℃的範圍，在氮氣氛下以10K/min的加熱速率進行測量。樣品稱重12至15 mg。使用NETZSCH Proteus軟體分析TGA曲線。

實施例1：[(嗎啉-4-基)亞甲基]二(膦酸)(MOMP-H₄)的合成

【0048】將0.1mol的4-甲醯基嗎啉放入500mL的圓底燒瓶中，並與0.2mol的膦酸及30mL的乙酸酐混合。將反應溶液於65℃下攪拌90分鐘。接下來，於約30mbar的減壓下在旋轉蒸發器中除去所形成的乙酸及過量的水，並在乾燥箱中於85℃下將殘餘物脫去剩餘的溶劑4小時。

實施例2：(哌嗪-1,4-二基)二[(亞甲基)二(膦酸)] (PIMP-H₄)的合成

【0049】在攪拌的情況下將0.28mol的膦酸溶解於250

mL圓底燒瓶中的31mL去礦物質水。之後，在15分鐘的時間內，逐滴添加30mL的去礦物質水中含0.07mol的二甲醯基哌嗪之溶液。在添加期間，觀察到溫度升高了幾度。加完以後，將反應混合物在回流下再攪拌3小時。將溶液冷卻以後，使用旋轉蒸發器除去過量的水。將飽和的哌嗪溶液逐滴添加於液體蒸餾殘餘物。隨著熱量的發展形成不定形白色沉澱。

實施例3：[(二甲胺基)亞甲基]二(膦酸)(DAMP-H₄)的合成

【0050】將0.9mol的二甲基甲醯胺置於500mL的圓底燒瓶中並與1.8mol的膦酸及225mL的乙酸酐混合。將反應溶液於90℃下攪拌90分鐘。接下來，在約300mbar的減壓之下在旋轉蒸發器中除去所形成的乙酸及過量的水，並在乾燥箱中於85℃下將殘餘物脫去剩餘的溶劑4小時。

實施例4：[(嗎啉-4-基)亞甲基]二(膦酸)的三鈉鹽(MOMP-H-Na₃)之水溶液的合成

【0051】將0.289mmol的[(嗎啉-4-基)亞甲基]二(膦酸)(MOMP-H₄)溶解於50mL的去礦物質水中並添加0.867mmol的NaOH。該溶液的pH為約9。

實施例5：[(嗎啉-4-基)亞甲基]二(膦酸)四乙酯(MOMP-Et₄)的合成

【0052】為了製造MOMP-Et₄，將0.1mol的嗎啉放入

反應器中並攪拌。逐滴添加另外0.1mol的三乙氧基甲烷。接下來，添加0.2mol的亞磷酸二乙酯。將混合物加熱至120℃並於此溫度下攪拌4小時。反應完成以後，藉由於50 mbar及150℃下的真空蒸餾將產物純化。

名稱	製造商	純度	CAS	莫耳質量
嗎啉	Merck	≥99.0%	110-91-8	87.12g/mol
三乙氧基甲烷	Alfa Aesar	98%	122-51-0	148.20g/mol
亞磷酸二乙酯	Acros Organ-ics	98%	762-04-9	138.10g/mol

【0053】在本發明的較佳具體實例中，所有殘基 **R³**、**R⁴**、**R⁵**及**R⁶**係陽離子或有機殘基，特佳為乙基，因為經適當取代的化合物可在聚胺酯發泡物合成時用作為觸媒。使用此類型的化合物特別有利，因為其既可加速聚胺酯的合成，又可改善所製備的聚合物之阻燃性。舉例來說，具有P-OH基團的化合物(例如MOMP-H₄)沒有表現出相應的催化作用，這可能是因為其以兩性離子(PO⁻/NH⁺)的形式存在，其四級胺基不會表現出任何催化性質。

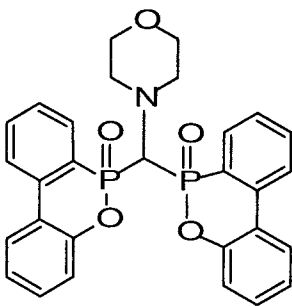
【0054】舉例來說，如以下測試結果所示，當使用經適當取代的化合物時，與具有P-OH基團的化合物(例如MOMP-H₄)相比，可以發現開始形成發泡物的時間明顯縮短。

【0055】一般方法：將多元醇(22.5g)與觸媒(乙二醇1.05g)、戊烷(4.5g)及相應的阻燃劑於1000rpm下混合。在關閉分散器的情況下添加異氰酸酯(MDI，60.0g)，並將混合物於1500rpm下攪拌10秒，然後立即倒出。

阻燃劑	填充量[php]*	發泡物形成的時間[s]
無	0	15
MOMP-H ₄	7.5	15
MOMP-H ₄	5.0	10
MOMP-H ₄	2.5	5
MOMP-Et ₄	10	0-1
Exolit OP 550	7.5	15
Exolit OP 550	2.5	15
TCPP	7.5	10
TCPP	2.5	10

*php - 以每百份多元醇計的份數

實施例 6：[(嗎啉-4-基)亞甲基]二(DOPO) (MOM-DOPO₂)
的合成



名稱	MP	BP	M
DOPO (Metadynea DOP11 S25)	約120°C	約400°C	216.18g/mol
4-FM (AlfaAesar >98%)	20°C	240°C	115.13g/mol
Ac ₂ O (Merck >98%)	-73°C	139°C	102.09g/mol
MOM-DOPO ₂	未分析	未分析	529.47g/mol
水	0°C	100°C	18.02g/mol
乙酸	17°C	118°C	60.05g/mol

【 0056 】 該反應係縮合反應，其中產物 MOM-DOPO₂ 係 4-甲醯基嗎啉 (4-FM) 上的甲醯基官能基及 DOPO 分子上的 P-H 基團形成，並移除 H₂O。為此，在 250mL 燒瓶中將 40g 的 DOPO 溶解於 100 mL 的乙酸酐 (Ac₂O)，並將混合物加熱至 120℃。當溫度達到時，添加 10g 的 4-FM。5 小時以

後，將其用 80mL 的水中和，並於環境溫度下冷卻。冷卻以後，沉澱出白色固體，將其濾出並用水清洗。形成乙酸而為另一種副產物。

實施例 7：[(嗎啉-4-基)亞甲基]二(膦酸)鋅鹽(MOMP-H₂Zn)的合成

【0057】為了製造鋅鹽(1：1)，將 50.0 g (0.191 mol) 的 MOMP 分散於 500 g 的 H₂O 中並添加 14.6 g ZnO (0.191 mol)。將反應混合物加熱至 95℃ 並於此溫度下攪拌 4 小時。接下來，將批料冷卻至 50℃ 並將固體與母液分離。將濾餅在環境空氣中於 120℃ 下乾燥。

名稱	製造商	純度/M _n	CAS
MOMP	參見實施例1		
ZnO	Alfa Aesar	最低 99.0%	1314-13-2
蒸餾的 H ₂ O			

實施例 8：(哌嗪-1,4-二基)二[(亞甲基)二(膦酸)](PIMP-H₄)的合成

名稱	製造商	純度	CAS	莫耳質量
1,4-二甲醯基哌嗪	Alfa Aesar	98+%	4164-39-0	142.16g/mol
乙酸酐	VWR	AnalaR NOR-MAPU	108-24-7	102.09g/mol
磷酸	Alfa Aesar	97%	13598-3-2	82.0g/mol
蒸餾的 H ₂ O				
NaOH 溶液, 50%			1310-73-2	39.997g/mol
硫酸	Merck	95-97%	7664-93-9	98.08g/mol

【0058】將 0.1 莫耳的 1,4-二甲醯基哌嗪及 0.1 莫耳的乙酸酐置於反應器中並攪拌。將混合物加熱至 120℃。另外，將 0.4 莫耳的磷酸溶解於 0.3 mol 的乙酸酐。然後將此溶液逐滴加於反應器。接下來，再添加 0.5 mol 的乙酸酐並將該批料加熱至 135℃。在 30 分鐘的反應時間以後，逐滴添加 2.1 mol 的水。再經過 40 分鐘的反應時間以後，將批料冷卻至室溫。接下來，添加 70 mL 的氫氧化鈉溶液。將產物與母液分離並溶於水。接下來，該溶液再次用硫酸沉澱並將產物濾出，清洗並乾燥。

阻燃劑的實施例：

組合物

【0059】為了測試阻燃性並為了將各種聚合物中的根據本發明之阻燃劑組合物進行分類，在 IEC/DIN EN 60695-11-10 標準化試片上進行 UL94 測試。

UL94-V 測試

【0060】每個測量中，將 5 個試片固定於垂直位置，並將本生燈燃燒器火焰保持於自由未固定端。在這方面，借助於設置在試片下方的棉墊評估燃燒時間以及燃燒部分的滴落。根據 Underwriter Laboratories 的流程（標準法 UL94），用 2 cm 高的本生燈燃燒器火焰正確地進行試驗及火焰處理之步驟。

【0061】結果以阻燃劑等級 V-0 至 V-2 的分級提供。對

此，V-0意指5個經測試的試片之總燃燒時間少於50秒且棉墊沒被滴落發光的或燃燒的試片組分點燃。V-1等級意指5個經測試的試片之總燃燒時間超過50秒但是少於250秒且同樣地棉絨墊沒有著火。V-2意指5個經測試的試片之總燃燒時間少於250秒但是燃棉墊卻被5個試片中至少一者的滴落試片組分點著。縮寫NC代表“不可分類”並意指測量到超過250秒的總燃燒時間。在許多無法分類的情況下，試樣被完全燒掉。

UL94-HB測試

【0062】每次測量中，將至少3個試片固定在水平位置並將本生燈燃燒器火焰保持於自由未固定端。在這方面，評估燃燒速率及總燃燒長度。如Underwriter Laboratories (標準法UL94)所述般，用2 cm高的本生燈燃燒器火焰正確地進行試驗及火焰處理之步驟。

【0063】結果以阻燃劑等級HB的分級提供。等級“HB”意指於兩個標記(第一個離燃燒端25mm且第二個離燃燒端100mm)之間的燃燒速率小於40mm/min。此外，火焰前沿未超過100mm的標記。縮寫NC代表“不可分類”並意指超過75mm的長度之燃燒速率> 40mm/min，或總燃燒長度係> 100mm。

實施例9：聚丙烯中MOMP-H₄的阻燃性 聚合物

【0064】為了製造阻燃劑組合物，在以下實施例中使用以下聚合物材料：

來自 Borealis AG的聚丙烯(PP) HD120 MO

【0065】借助於購自 Thermo Fisher Scientific Inc.的雙螺桿擠出機，Process 11型，在聚丙烯的慣用擠出條件之下，製得粒度約3×1×1mm的顆粒。擠出程序係於約5至7 kg/h的通過量及450至500rpm的螺桿速度及190至220℃的擠出區溫度下進行。良好品質的UL94相容性試片依據後續的熱壓程序獲得。試片的厚度為1.6或3.2mm。在擠出程序期間，將根據實施例1製造的膦酸酯加入聚合物材料中。

表1：

#	PP [%]	厚度 [mm]	MOMP [%]	Budit 667	Budit 240	UL94	t ₁	t ₂	t _{全部}
0	100	1.6	0	-	-	不可分類	376	-	376
1	75	1.6	25	-	-	不可分類	95	70	165
2	72.5	1.6	27.5	-	-	V-2	9	54	63
3	75	3.2	25	-	-	V-0.	4	6	10
4	72.5	3.2	27.5	-	-	V-0	4	4	8
5	75	3.2	-	25	-	V-0	5	5	10
6	75	1.6	-	-	25	N.C	231	34	265
7	72.5	1.6	-	-	27.5	N.C	227	28	255

實施例 10：聚胺酯(PU)中 MOMP-H₄的阻燃性

【0066】為了製造阻燃劑組合物，使以下組分在發泡反應中一起反應：

多元醇：22.5 g

觸媒(乙二醇)：1.05 g

戊烷：4.5 g

異氰酸酯(MDI)：60 g

【0067】在反應之前，將根據本發明的阻燃劑加於多元醇組分中。下表中所示的阻燃劑之重量比例係相對於多元醇、觸媒、阻燃劑及異氰酸酯的質量總和。

#	PU [%]	阻燃劑 [%]	填充量 [%]	UL94 -HB	t全部
0	100	-	-	不可分類	50
1	98.2	MOMP-H ₄	1.8	HB	7
2	98.2	MOMP-2K [#]	1.8	不可分類	30
3	91.8	MOMP-2K [#]	8.2	不可分類	20
4	98.2	DAMP-H ₄	1.8	HB	4
5	98.2	TCPP	1.8	不可分類	26
6	97.1	OP 550	2.9	HB	32
7	97.4	MOMP-Et ₄	2.6	HB	4
8**	97.4	MOMP-Et ₄	2.6	HB	6

[#]MOMP-H₄的雙鉀鹽

**無觸媒

實施例 11：熱塑性聚胺酯(TPU)中 MOMP-H₄的阻燃性

【0068】在以下實施例中，使用下列聚合物材料製造阻燃劑組合物：

熱塑性聚胺酯(TPU)：來自 BASF SE 的 Elastollan 1185 A

【0069】借助購自 Thermo Fisher Scientific Inc. 的 Process 11 型雙螺桿擠出機，在 TPU 的慣用擠出條件下，製得粒度約為 3×1×1mm 的顆粒。擠出程序係於約 5kg/h 的

通過量及 300rpm 的螺桿速度及 205℃ 的擠出區溫度下進行。良好品質的 UL94 相容性試片依據後續的熱壓程序獲得。試片的厚度為 0.8 mm。在擠出程序期間，將根據實施例 1 製造的磷酸酯加入聚合物材料中。

#	TPU [%]	Budit 315 [%]	Budit 342 [%]	Budit 240[%]	MOMP [%]	填充量 [%]	UL94	t ₁	t ₂	t _{全部}	資訊
0	100	-	-	-	-	0	不可分類	323~	-~	323	butc~
1	90	-	5	-	5	10	V-2	4	2	6	4/5 ditc [#]
2	90	5	-	-	5	10	V-0	2	4	6	-
3	90	-	-	-	10	10	V-0	9	5	14	-
4	90	10	-	-	-	10	V-0	3	5	8	-
5	90	-	10	-	-	10	V-2	11	5	16	5/5 ditc [#]
6	90	5	-	5	-	10	V-2	3	1	4	5/5 ditc [#]

* butc =試片被燒到夾鉗
#ditc =滴落物點燃棉絨
~不可進行第二次火焰處理，因為試片已經在第一次點火以後燒掉

實施例 12：熱塑性聚醯胺 (PA) 中 MOMP-H₂Zn 的阻燃性

【0070】在以下實施例中，使用下列聚合物材料製造阻燃劑組合物：

聚醯胺 6：Ultramid B3S (BASF)

供 PA 用玻璃纖維 (GF)：CS7928 (Lanxess)

【0071】借助購自 Thermo Fisher Scientific Inc. 的 Process 11 型雙螺桿擠出機，在 PA6 的慣用擠出條件下，製得粒度約為 3×1×1mm 的顆粒。擠出程序係於約 5kg/h 的通過量及 300rpm 的螺桿速度及 280℃ 的擠出區溫度下進行。

良好品質的 UL94 相容性試片依據後續的熱壓程序獲得。
試片的厚度為 0.8mm。在擠出程序期間，將根據實施例 7
製造的膦酸酯 (MOMP-H₂Zn) 加入聚合物材料中。

#	PA6 [%]	GF [%]	Budit 611 [%]	Exolit** [%]	MOMP- H ₂ Zn	Budit 341 [%]	UL9 4 - V	t ₁ [s]	t ₂ [s]	t _{全部} [s]	資訊
0	44.8	30	23	2.2			V0	8	10	18	
1	55	30			15		不可分類	243	~		butc
2	50	30			20		V0	12	5	17	
3	45	30			25		V0	6	2	8	
4	45	30			17.5	7.5	V0	9	9	18	

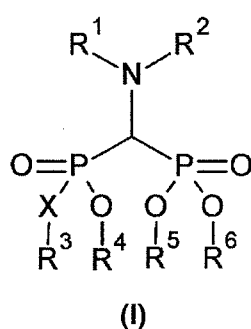
* butc =試片被燒到夾鉗
** Exolit OP 1230
~不可進行第二次火焰處理，因為試片已經在第一次點火以後燒掉

圖 1 至 14 的測量結果總述於下表。

材料	1%重量損失	2%重量損失	於500°C下的殘餘質量
MOMP-H ₄	251.7°C	276.9°C	64.29%
DAMP-H ₄	244.5°C	273.1°C	71.41%
ATMP-H ₄	176.4°C	193.9°C	72.43%
MOMP-Et ₄	101.7°C	117.1°C	19.58%
MOM-DOPO ₂	305.5°C	318.9°C	7.50%
MOMP-H ₂ Zn	375.0°C	382.3°C	78.75%
PIMP-H ₄	199.3	245.4	71.63%

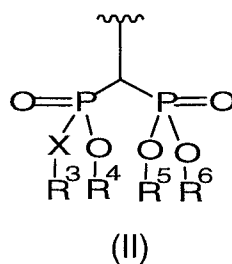
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種組合物，其包含聚合物材料及相對於全部組合物為 1 至 40 重量 % 之包含於該聚合物材料中及 / 或鍵合至該聚合物材料之無鹵素阻燃劑，其特徵在於該阻燃劑係具有式 (I) 的化合物、其對應銨鹽、其對應膦酸酯鹽或上述的混合物：



其中

- (i) R^1 及 R^2 係相同或不同的取代基且係選自由直鏈、分支或環狀烷基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；單環芳族化合物或含有至多 4 環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多 4 環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烷基或芳基醇所組成的群組，或
- (ii) R^1 及 R^2 與 N 原子一起形成一個含 4 至 8 個環原子的飽和或單不飽和或多不飽和的雜環，該環原子係選自碳、氧、硫、磷、矽及氮，其中當該雜環包含氮原子作為該環原子時，該雜環上的這些氮原子被 H、烷基、芳基或具有以下結構 (II) 的甲基雙膦酸酯基取代：



且其中當該雜環包含碳、磷或矽作為該環原子時，該雜環上的這些原子可具有選自由H、烷基、芳基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 所組成的群組之取代基，其中R = 烷基、芳基，且其中-X-為氧原子(-O-)或-X-為單鍵，且其中，

- (i) R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係相同或不同的取代基，且係選自H、直鏈、分支或環狀烷基、烯基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；含有至多4環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多4環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烯丙基；烷基或芳基醇；陽離子所組成的群組，其中該陽離子為 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子，其中
- (ia) 當 R^1 及 R^2 皆為甲基時， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係相同或不同的取代基，且係選自由直鏈、分支或環狀烷基、烯基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；含有至多4環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多4環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烯丙基；烷基或芳基醇；陽離子所組成的群組，其中該陽離子為

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子，

及/或

(ii) 當 **-X-** 為氧原子 (**-O-**) 時，**-OR³** 和 **-OR⁴**，及/或 **-OR⁵** 和 **-OR⁶**，與磷酸酯基的 P 原子一起形成含有 4 至 10 個原子的環之環狀磷酸酯，

及/或

(iii) 當 **-X-** 為單鍵時，**R³** 和 **-OR⁴** 與亞磷酸酯 (phosphinate) 基的 P 原子一起形成含有 4 至 10 個原子的環之環狀亞磷酸酯，及/或 **-OR⁵** 和 **-OR⁶** 與磷酸酯基的 P 原子一起形成含有 4 至 10 個原子的環之環狀磷酸酯。

【請求項 2】如請求項 1 之組合物，其中 **R¹** 及 **R²** 與 N 原子一起形成嗎啉或哌啶環。

【請求項 3】如請求項 1 之組合物，其中該聚合物材料是熱塑性聚合物材料。

【請求項 4】如請求項 1 之組合物，其中 (i) 和/或 (ia) 中之該胺化合物係選自蜜白胺 (melam)、蜜勒胺 (melem)、蜜隆胺 (melon)、尿素、胍、嗎啉及哌嗪。

【請求項 5】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中乾阻燃劑於高於 320°C 的溫度達到 10 重量 % 的質量損失。

【請求項 6】如請求項 5 之組合物，其中乾阻燃劑於高於 335°C 的溫度達到 10 重量 % 的質量損失。

【請求項 7】如請求項 5 之組合物，其中乾阻燃劑於高於 350°C 的溫度達到 10 重量 % 的質量損失。

【請求項 8】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中該阻燃劑的磷含量為至少 19.5 重量 %。

【請求項 9】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 基團中的至少一者係陽離子或 H，其中該陽離子為 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子。

【請求項 10】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 基團中的至少一者係有機殘基，其中該有機殘基各自含有多於三個碳原子。

【請求項 11】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中該聚合物材料係選自由以下所組成的群組之熱塑性塑膠：聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚醯胺 (PA)、聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚胺酯 (PU)、聚脲、聚伸苯醚、聚縮醛、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲醛、聚乙烯醇縮醛、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯 (ASA)、聚碳酸酯、聚醚砜、聚磺酸酯、聚四氟乙烯、聚脲、甲醛樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醚酮、聚氯乙烯、聚乳酸 (polylactide)、聚矽氧烷、酚樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺、雙馬來醯亞胺-三嗪、熱塑性聚胺酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、上述聚合物的共聚物及 / 或混合物。

【請求項 12】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中

該聚合物材料中阻燃劑的含量相對於全部組合物為至少 3 重量 %。

【請求項 13】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中該組合物包含至少一種另外的阻燃組分，其係選自氮鹼、三聚氰胺衍生物、磷酸鹽、焦磷酸鹽、多磷酸鹽、有機和無機亞磷酸鹽、有機和無機磷酸鹽及上述化合物的衍生物。

【請求項 14】如請求項 13 之組合物，其中該至少一種另外的阻燃組分係選自聚磷酸銨、三聚氰胺、三聚氰胺樹脂、三聚氰胺衍生物、矽烷、矽氧烷、聚矽氧烷、矽酮或聚苯乙烯、經塗覆及/或經塗覆並交聯的聚磷酸銨顆粒、以及 1,3,5-三嗪化合物、鳥嘌呤、哌嗪磷酸鹽、哌嗪多磷酸鹽、乙二胺磷酸鹽、季戊四醇、二季戊四醇、硼磷酸鹽、1,3,5-三羥乙基異氰尿酸酯、1,3,5-三縮水甘油基異氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、及上述化合物的衍生物。

【請求項 15】如請求項 14 之組合物，其中該 1,3,5-三嗪化合物包括三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、蜜隆胺、三聚氰酸二醯胺(ammeline)、三聚氰酸一醯胺(ammelide)、2-脲基三聚氰胺、乙醯胍胺、苯並胍胺、二胺基苯基三嗪、三聚氰胺鹽和加成物、三聚氰胺氰尿酸鹽、三聚氰胺硼酸鹽、三聚氰胺正磷酸鹽、三聚氰胺焦磷酸鹽、二(三聚氰胺)焦磷酸鹽、二乙基亞磷酸鋁、三聚氰胺多磷酸鹽、寡聚和聚合的 1,3,5-三嗪化合物和 1,3,5-三嗪化合物的多磷酸鹽。

【請求項 16】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其包含至少一種選自碳酸鈣、矽酸鹽（選自滑石、黏土或雲母）、二氧化矽、硫酸鈣和硫酸鋇、氫氧化鋁、玻璃纖維和玻璃球、以及木粉、纖維素粉、活性碳和石墨的填料。

【請求項 17】如請求項 1 至 2 中任一項之組合物，其中該組合物中之該聚合物材料的含量為至少 50 重量 %。

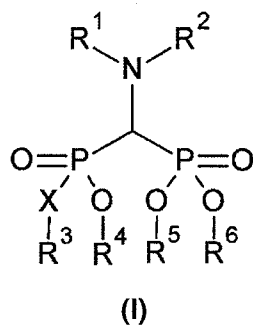
【請求項 18】如請求項 17 之組合物，其中該組合物中之該聚合物材料的含量為至少 70 重量 %。

【請求項 19】如請求項 17 之組合物，其中該組合物中之該聚合物材料的含量為至少 80 重量 %。

【請求項 20】如請求項 17 之組合物，其中該組合物中之該聚合物材料的含量為至少 90 重量 %。

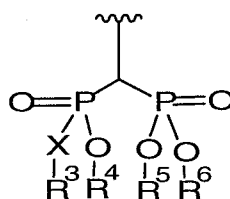
【請求項 21】一種製造如請求項 1 至 20 中任一項之組合物的方法，其特徵在於該阻燃劑係藉由聚縮合或聚加成反應而加入該聚合物材料中之聚合物材料的共縮合組分或共加成組分，其中該聚合物材料為聚酯或聚胺酯。

【請求項 22】一種式 (I) 的化合物、其對應銨鹽、其對應膦酸酯鹽或上述的混合物之用途，其係用作為阻燃劑以提供聚合物材料阻燃性：



其中

- (i) R^1 及 R^2 係相同或不同的取代基且係選自由直鏈、分支或環狀烷基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；單環芳族化合物或含有至多 4 環的多環芳族化合物；單環雜芳族化合物或含有至多 4 環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烷基或芳基醇所組成的群組，或
- (ii) R^1 及 R^2 與 N 原子一起形成一個含 4 至 8 個環原子的飽和或單不飽和或多不飽和的雜環，該環原子係選自碳、氧、硫、磷、矽及氮，其中當該雜環包含氮原子作為該環原子時，該雜環上的這些氮原子被 H、烷基、芳基或具有以下結構 (II) 的甲基雙膦酸酯基取代：



(II)

且其中當該雜環包含碳、磷或矽作為該環原子時，該雜環上的這些原子可具有選自由 H、烷基、芳基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 所組成的群組之取代基，其中 R = 烷基、芳基，且其中 $-\text{X}-$ 為氧原子 ($-\text{O}-$) 或 $-\text{X}-$ 為單鍵，且其中，

- (i) R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係相同或不同的取代基，且係選自由 H、直鏈、分支或環狀烷基、烯基和炔基；未經取代和經烷基取代的苯基；含有至多 4 環的多環芳族化合

物；單環雜芳族化合物或含有至多4環的多環雜芳族化合物；矽烷基；烯丙基；烷基或芳基醇；陽離子所組成的群組，其中該陽離子為 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 或選自由三聚氰胺或其縮合產物所組成的群組之胺化合物的銨離子，

及/或

(ii) 當 $-\text{X}-$ 為氧原子 ($-\text{O}-$) 時， $-\text{OR}^3$ 和 $-\text{OR}^4$ ，及/或 $-\text{OR}^5$ 和 $-\text{OR}^6$ ，與磷酸酯基的 P 原子一起形成含有4至10個原子的環之環狀磷酸酯，

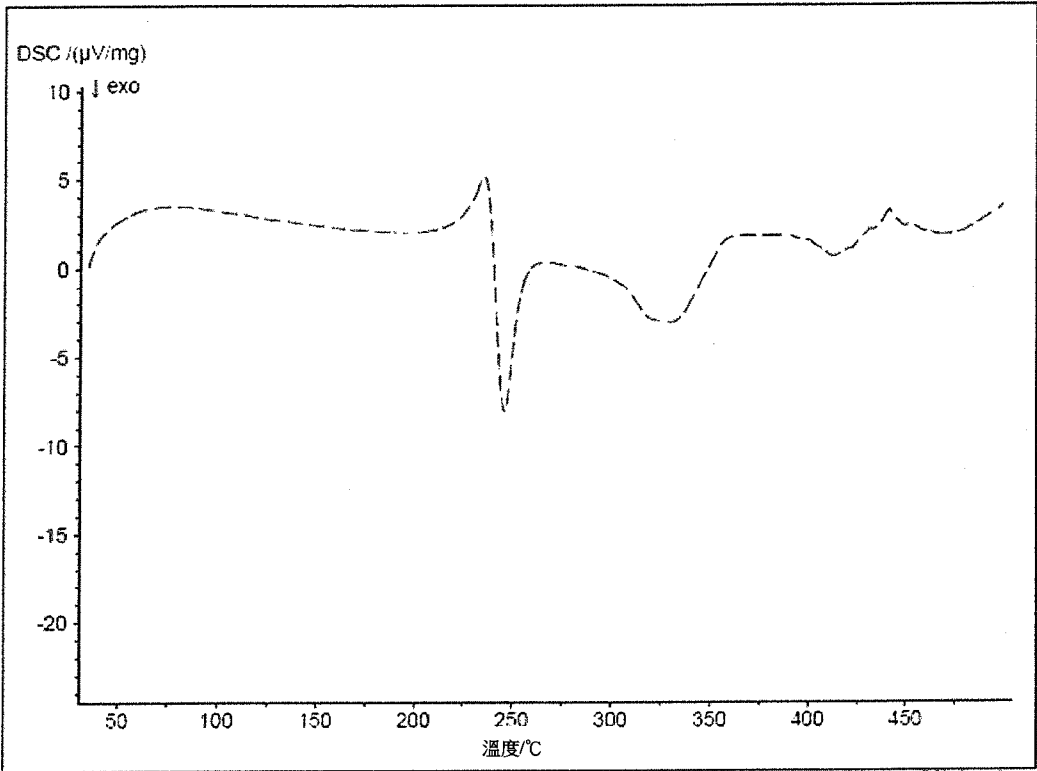
及/或

(iii) 當 $-\text{X}-$ 為單鍵時， R^3 和 $-\text{OR}^4$ 與亞磷酸酯 (phosphinate) 基的 P 原子一起形成含有4至10個原子的環之環狀亞磷酸酯，及/或 $-\text{OR}^5$ 和 $-\text{OR}^6$ 與磷酸酯基的 P 原子一起形成含有4至10個原子的環之環狀磷酸酯。

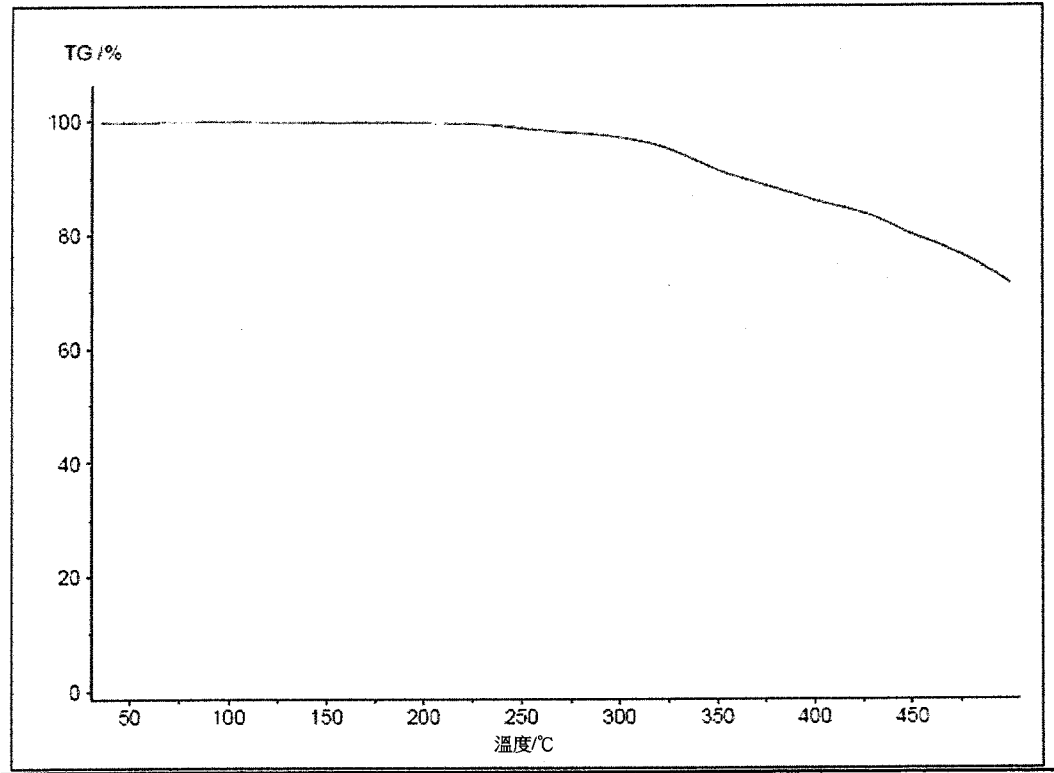
【請求項 23】如請求項 22 之用途，其中該聚合物材料是熱塑性聚合物材料。

【請求項 24】如請求項 22 之用途，其中該胺化合物係選自蜜白胺、蜜勒胺、蜜隆胺、尿素、胍、嗎啉及哌嗪。

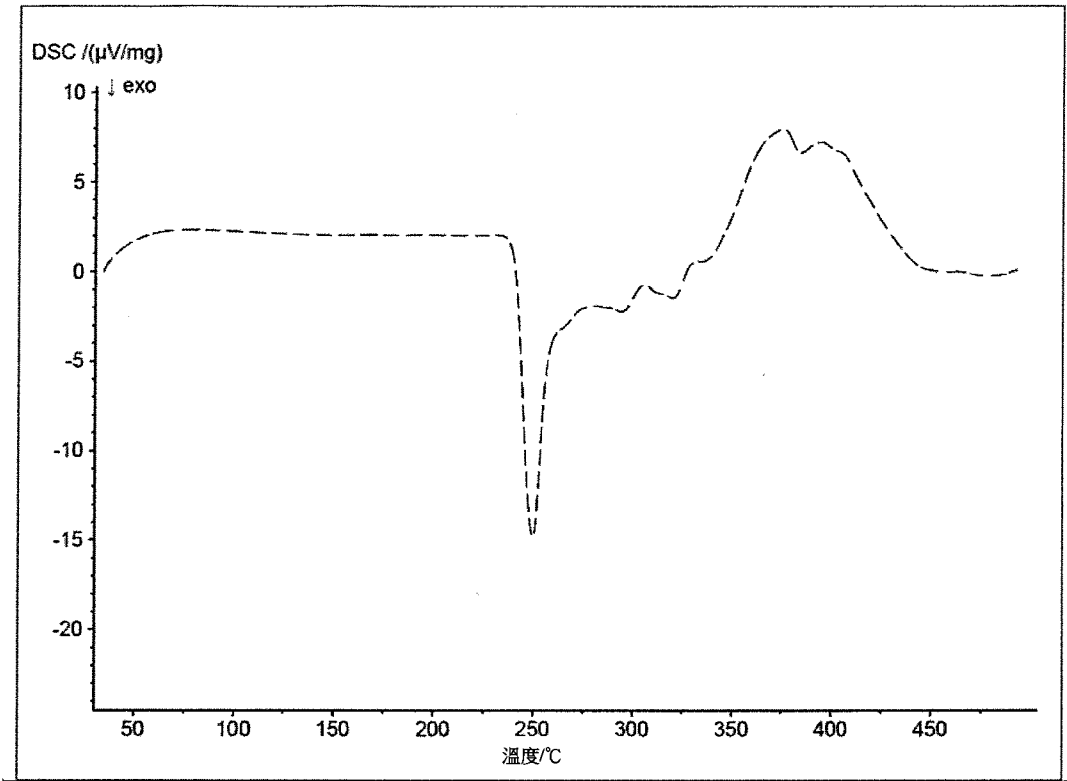
【發明圖式】



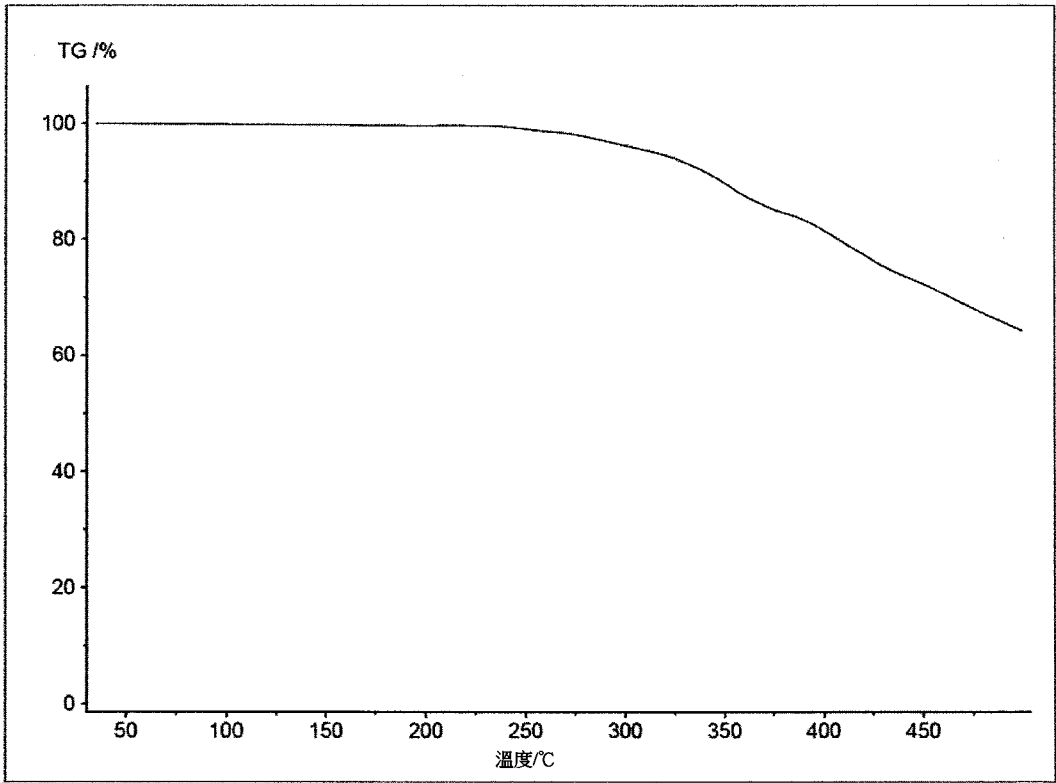
【圖 1】



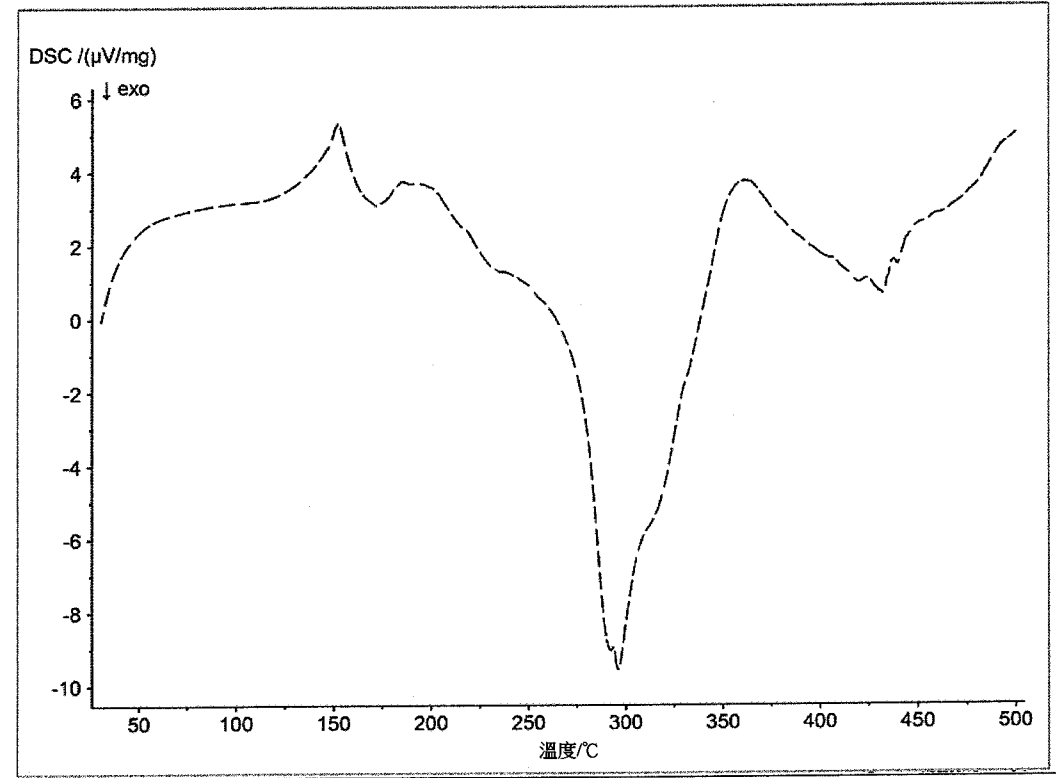
【圖 2】



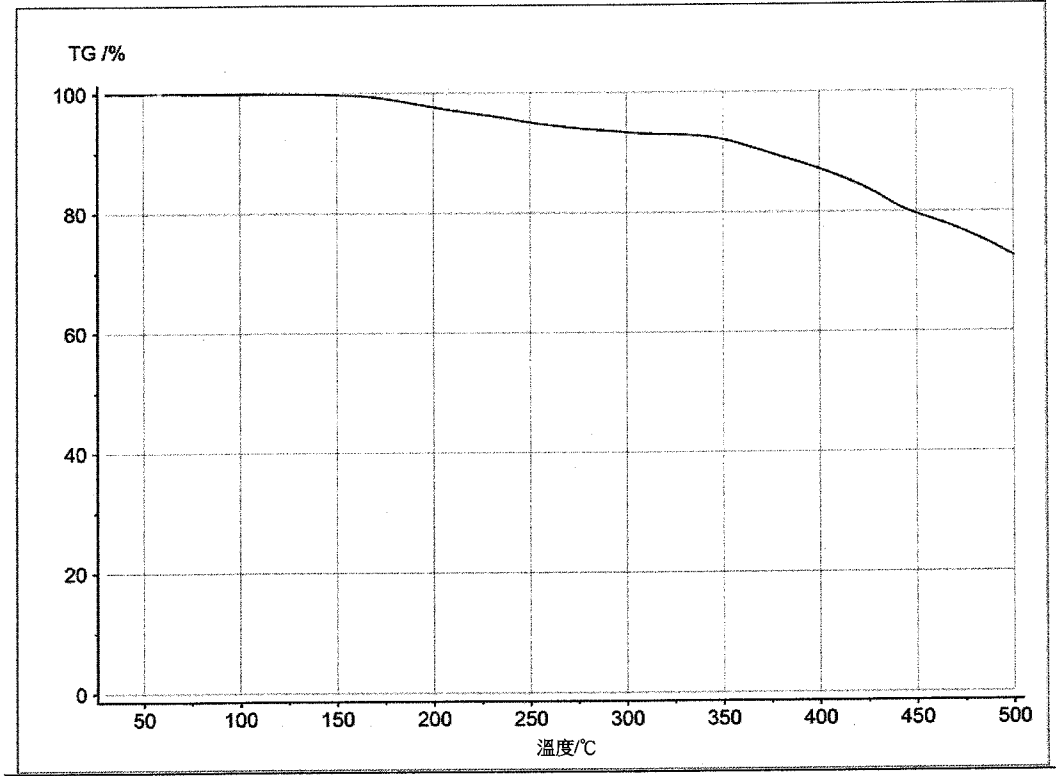
【圖 3】



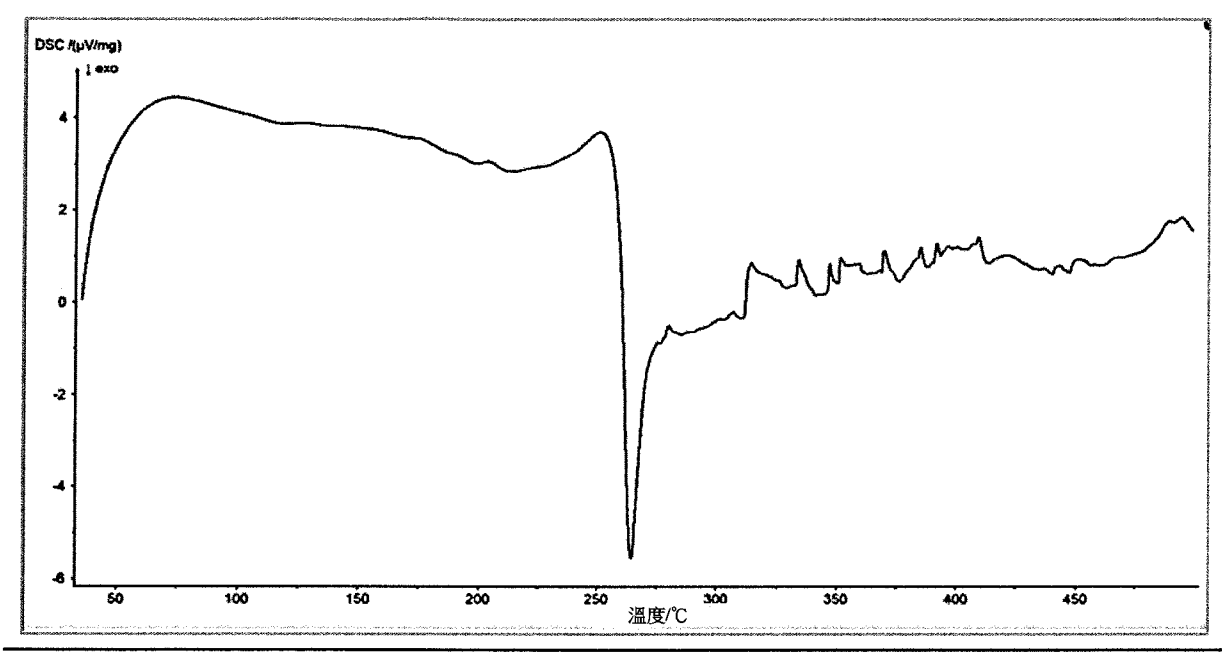
【圖 4】



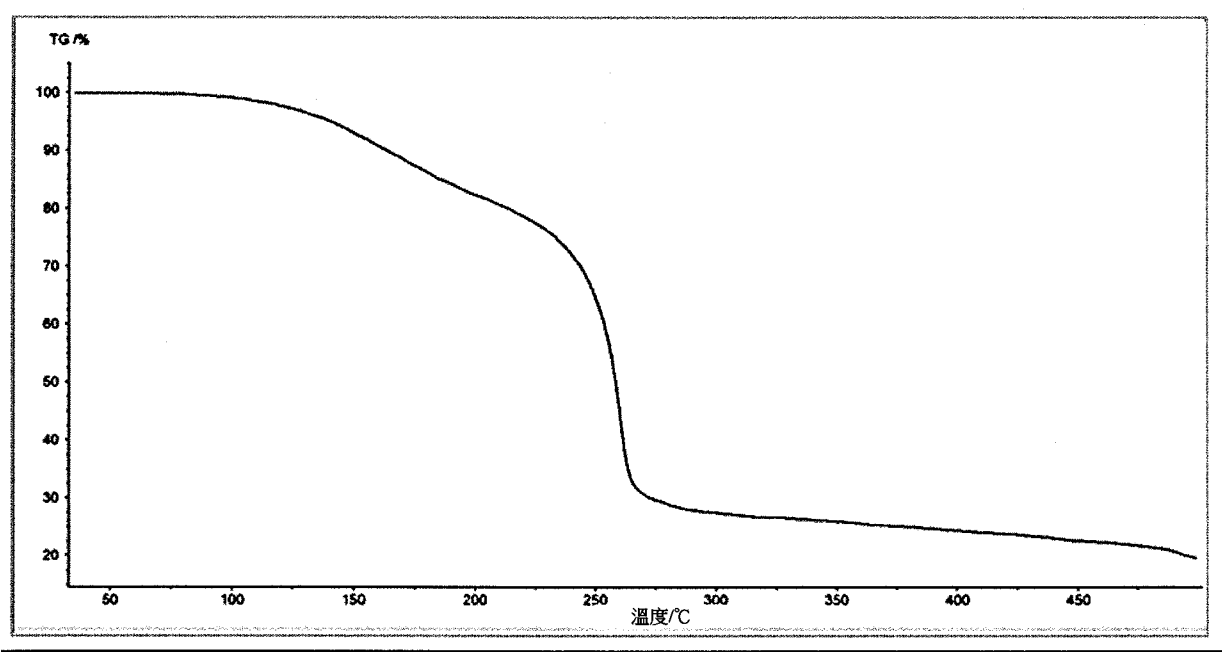
【圖 5】



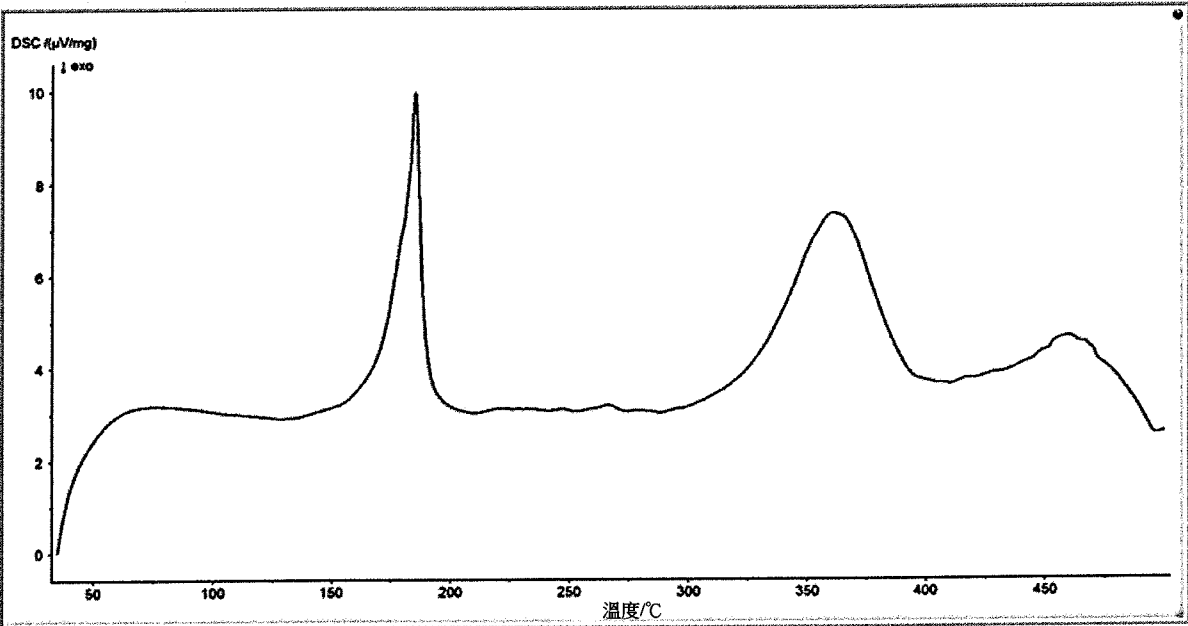
【圖 6】



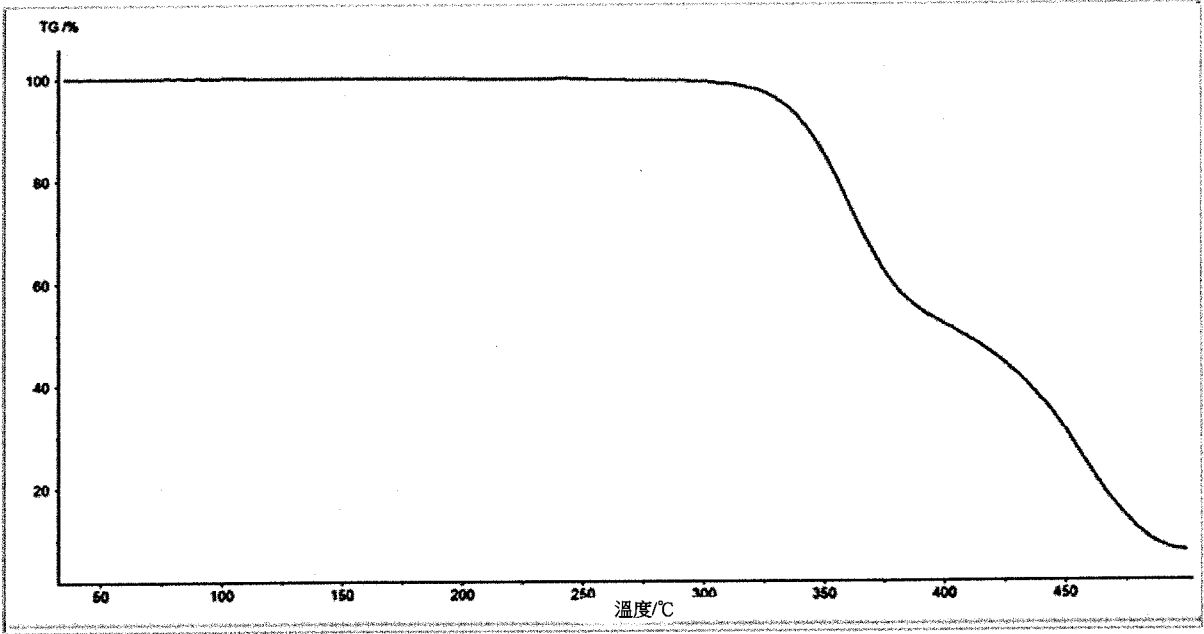
【圖 7】



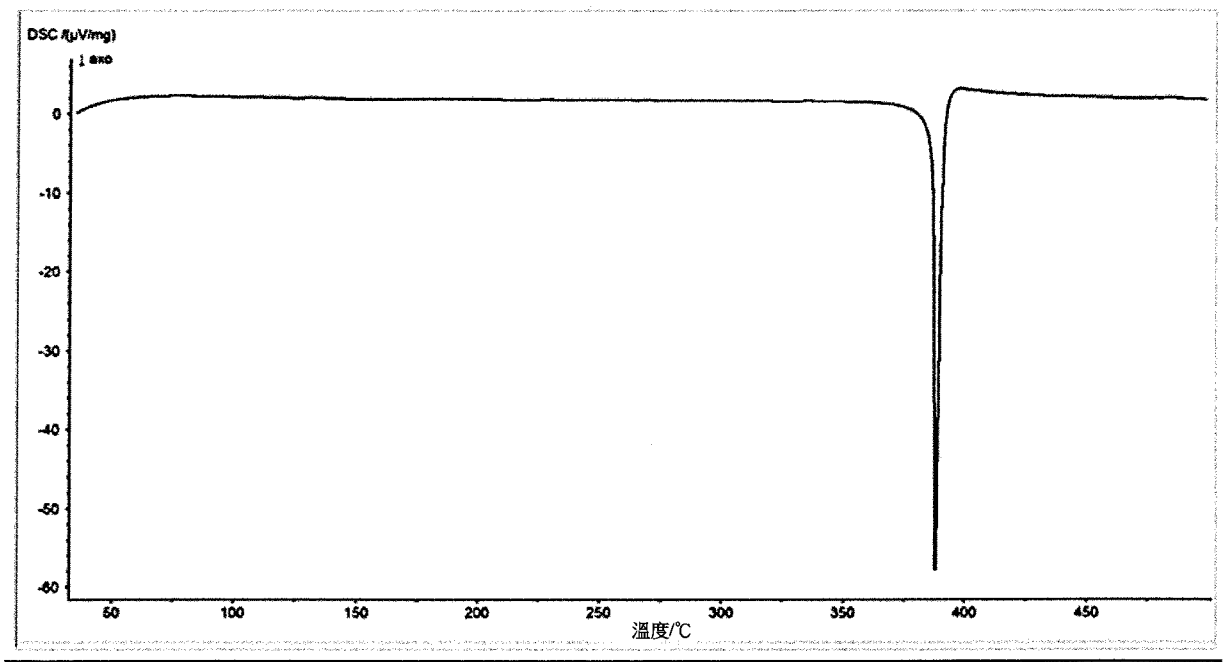
【圖 8】



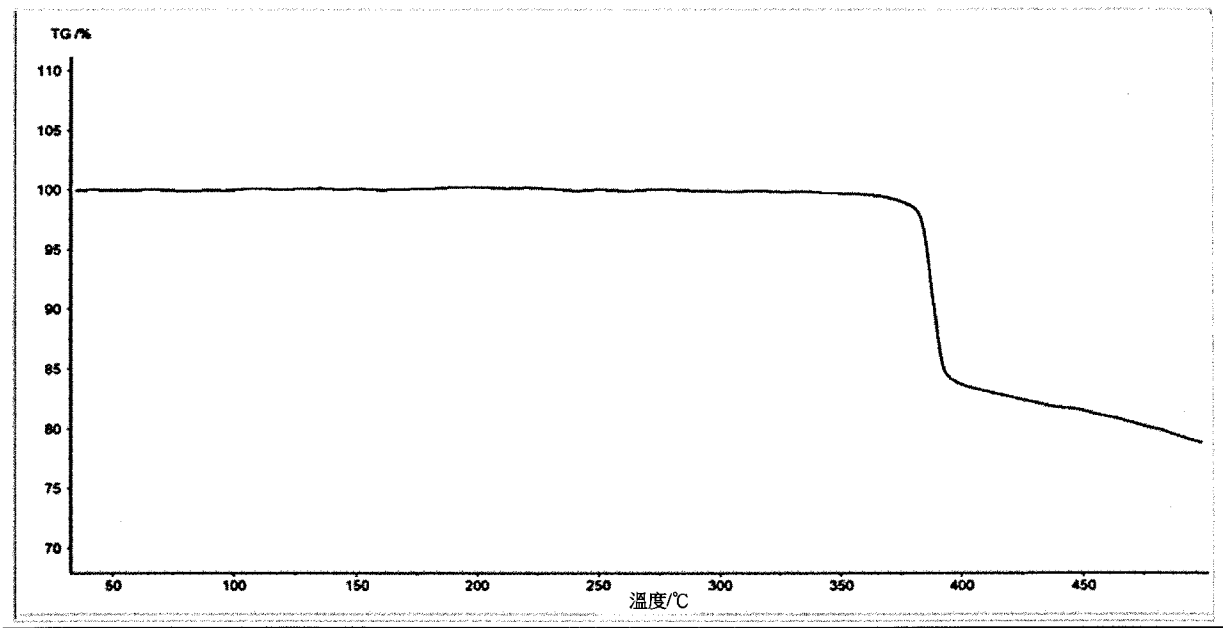
【圖 9】



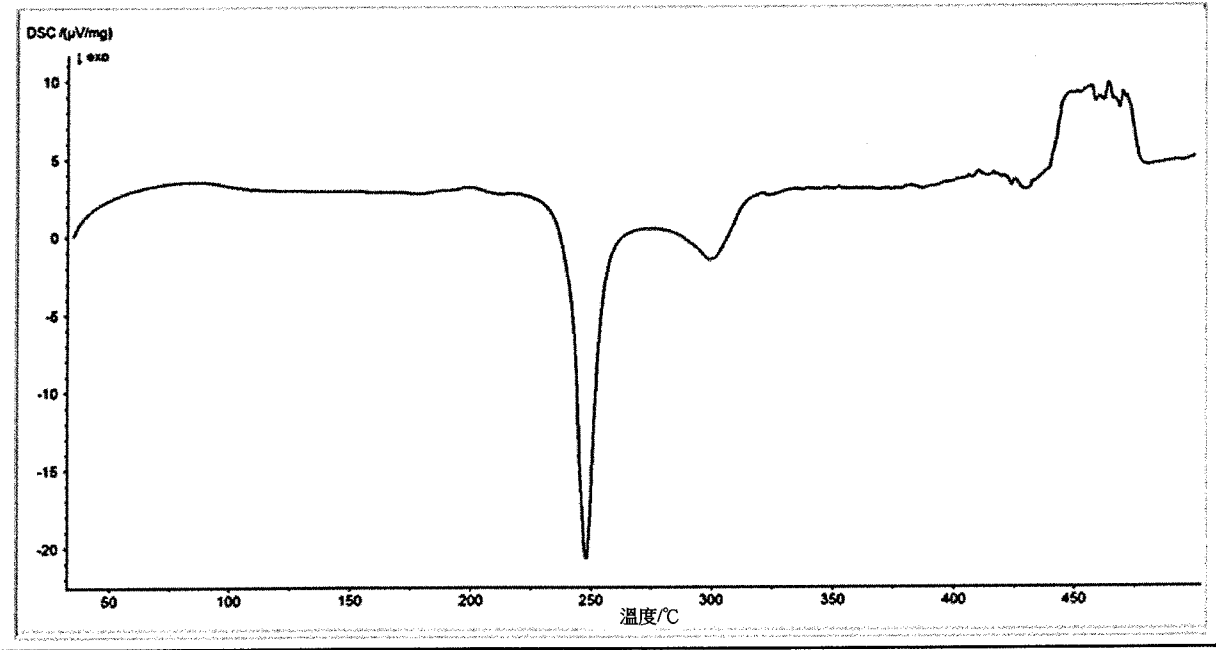
【圖 10】



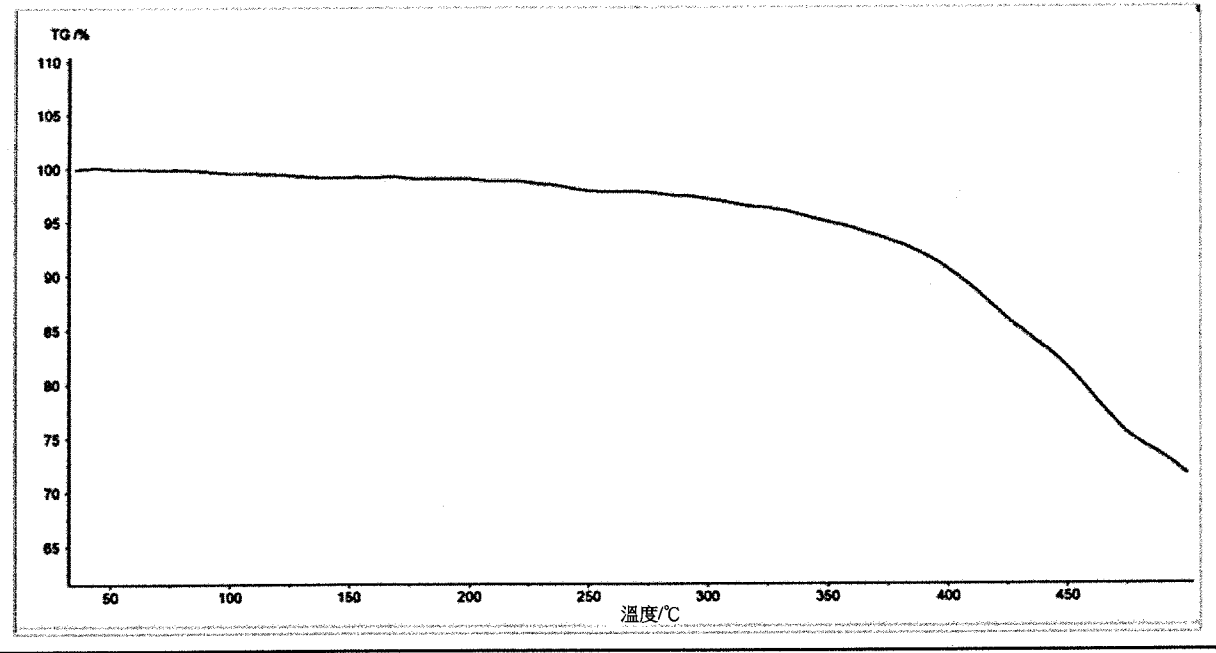
【圖 11】



【圖 12】



【圖 13】



【圖 14】