



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101333231 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200810127391. 8

(22) 申请日 2004. 06. 04

(30) 优先权数据

2003-164437 2003. 06. 09 JP

(62) 分案原申请数据

200480022825. 8 2004. 06. 04

(73) 专利权人 大八化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 德安范昭 藤本和男 平田学

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

C07F 9/6574 (2006. 01)

C09K 21/12 (2006. 01)

C08K 5/521 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

D06M 13/292 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5276066 A, 1994. 01. 04, 说明书第 1 栏第 12-34 行, 第 8-12 栏实施例 III - VII.

CN 1699492 A, 2005. 11. 23, 权利要求 1.

CN 1360615 A, 2002. 07. 24, 说明书第 1 页第 2 段 - 第 19 页第 4 段.

US 4697030 A, 1987. 09. 29, 说明书第 1 栏第 1 段, 第 8 栏第 10-11 行, 第 13 栏实施例 14.

审查员 薛建强

权利要求书 3 页 说明书 64 页 附图 50 页

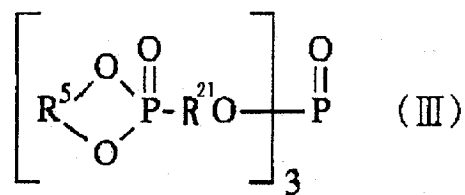
(54) 发明名称

具有磷酸酯 - 磷酸酯键的有机磷化合物、及使用其的阻燃性纤维、组合物

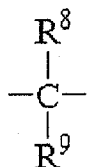
(57) 摘要

本发明的课题在于, 提供一种磷酸酯 - 磷酸酯化合物, 其挥发性低, 含磷率高, 作为原料使用时不对其产品的诸物性产生不良影响, 且考虑到回收性, 对环境的负荷小, 不含氯或溴等卤原子。1 分子内具有磷酸酯 - 磷酸酯键、且具有特定的环结构, 由此提供阻燃性优良的含磷化合物。根据本发明, 通过添加磷酸酯 - 磷酸酯化合物作为聚氨酯用阻燃剂或聚酯用阻燃剂, 可得到令人满意的可塑性和阻燃性。这些阻燃剂对特别是聚氨酯泡沫或聚酯纤维等的物性的不良影响少。

1. 下式 (III) 表示的化合物：



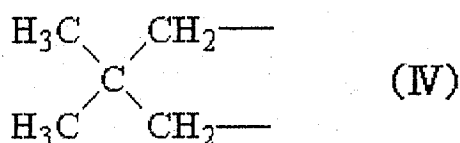
其中,在式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基,且 R^{21} 为式 89 的连接基团,式 89



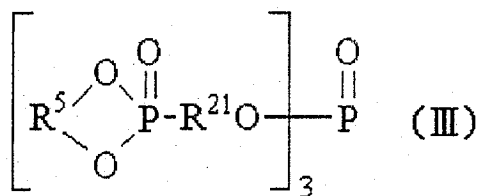
其中,在式 89 中, R^8 和 R^9 各自相同或不同,为氢或 $\text{C}_1 \sim 6$ 烷基;并且 R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

2. 如权利要求 1 所述的化合物,其中 R^{21} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

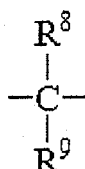
3. 如权利要求 1 所述的化合物,其中 R^5 为下式 (IV)：



4. 一种经阻燃剂处理的聚酯纤维,该阻燃剂由下述通式 (III) 表示的化合物构成,



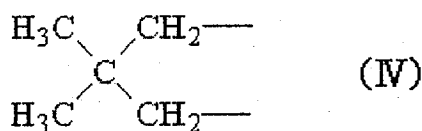
其中,在式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基,且 R^{21} 为式 89 的连接基团,式 89



其中,在式 89 中, R^8 和 R^9 是相同的或不同的,为氢或 $\text{C}_1 \sim 6$ 烷基;并且 R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

5. 如权利要求 4 所述的聚酯纤维,其中所述阻燃剂的 R^{21} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

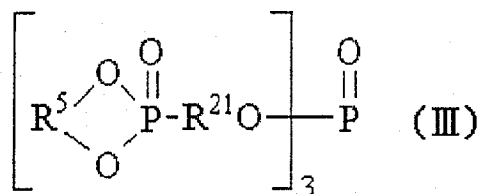
6. 如权利要求 4 所述的聚酯纤维,其中所述阻燃剂的 R^5 为下式 (IV)



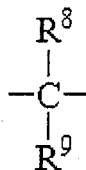
7. 如权利要求 4 所述的聚酯纤维,其中聚酯纤维中的阻燃剂的含量为含有阻燃剂的聚酯纤维的总重量中的 0.1 ~ 30 重量%。

8. 一种阻燃化聚酯纤维的方法,其包括用权利要求 4 中所述的阻燃剂处理聚酯纤维的工序。

9. 一种阻燃聚氨酯树脂组合物,其包含 (a) 阻燃剂、(b) 多元醇成分和 (c) 聚异氰酸酯成分,其中该阻燃剂由下述通式 (III) 表示,



其中,在式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基,且 R^{21} 为式 89 的连接基团,
式 89

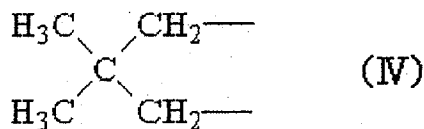


其中,在式 89 中, R^8 和 R^9 是相同的或不同的,为氢或 $\text{C}_1 \sim 6$ 烷基;并且 R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 0 ~ 12。

10. 如权利要求 9 所述的组合物,其进一步含有 (d) 催化剂、(e) 有机硅稳泡剂和 (f) 发泡剂。

11. 如权利要求 9 所述的组合物,其中所述阻燃剂的 R^{21} 为亚甲基或 $\text{—CH(CH}_3\text{)—}$ 基或 $\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}$ 基中任一种。

12. 如权利要求 9 所述的组合物,其中所述阻燃剂的 R^5 为下式 (IV)



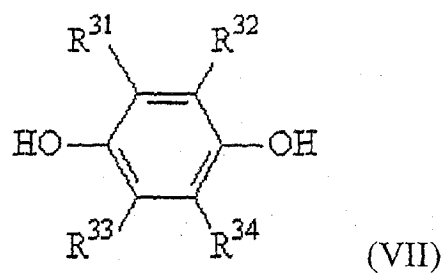
13. 如权利要求 9 所述的组合物,其中所述多元醇成分选自聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚合物多元醇,其中所述聚合物多元醇是通过聚醚多元醇和乙烯性不饱和单体在游离基引发剂的存在下的游离基聚合得到的。

14. 如权利要求 9 所述的组合物,其中,所述聚异氰酸酯成分选自甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷 4,4' - 二异氰酸酯。

15. 如权利要求 9 所述的组合物,其中,相对于多元醇成分 100 重量份,所述阻燃剂的含量为 0.1 ~ 60 重量份。

16. 如权利要求 9 所述的组合物,其进一步含有作为抗氧化剂的 (g): 下述通式 (VII)

表示的氢醌化合物



和 / 或三价的有机磷化合物,

其中,在该式中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 各自为氢原子或碳原子数 1 ~ 14 的烷基。

17. 成形权利要求 9 所述的组合物得到的成形品。

18. 一种成形阻燃性聚氨酯泡沫的方法,其包括使权利要求 9 所述的组合物发泡的工序。

具有磷酸酯－磷酸酯键的有机磷化合物、及使用其的阻燃性纤维、组合物

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 6 月 4 日、国际申请号为 PCT/JP2004/007839 (国家申请号为 200480022825.8)、发明名称为“具有磷酸酯－磷酸酯键的有机磷化合物、及使用其的阻燃性纤维、组合物”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及 1 分子中具有磷酸酯－磷酸酯键的新型磷化合物。本说明书中，磷酸酯－磷酸酯键是指由可具有取代基的亚烷基和氧原子构成的连接基团连接磷原子和磷原子之间的键。本说明书中，为了方便，将 1 分子中具有磷酸酯－磷酸酯键的化合物称为“磷酸酯－磷酸酯化合物”。

[0003] 该化合物作为阻燃剂有用。特别作为树脂材料的阻燃剂有用。

[0004] 在本发明的其他方面，涉及一种阻燃性聚酯纤维，其含有 1 分子中具有磷酸酯－磷酸酯键的有机磷化合物作为阻燃剂，阻燃性、耐热性、耐水解性优良。进一步详细地说，本发明涉及一种阻燃性聚酯纤维，其使用该磷化合物施加了阻燃性，对于作为纤维的诸物性的不良影响少，且维持了洗涤耐久性，不含卤素。

[0005] 在本发明的其他方面，还涉及一种阻燃性聚氨酯树脂组合物。进一步详细地说，本发明还涉及一种阻燃性聚氨酯树脂组合物，其含有 1 分子中具有磷酸酯－磷酸酯键的特定有机磷化合物作为阻燃剂，阻燃性、耐热性、耐水解性优良。

背景技术

[0006] 磷化合物一般作为多功能化合物被应用在各个领域，并开发了大量品种。其中，以往便知磷化合物作为阻燃剂有用。作为其阻燃化对象的树脂多种多样，例如有聚碳酸酯、ABS 树脂、PPE 等热塑性树脂，聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯等聚酯树脂或聚酯纤维等。

[0007] 虽然一般该阻燃性有赖于磷化合物中的含磷率，但是若以赋予所希望的阻燃性的量添加，其物性有时会显著降低。因此，为了以较少的添加量获得充分的阻燃性，希望含磷率高的磷化合物。

[0008] 另一方面，在树脂混炼和成形加工之际，树脂的阻燃剂被暴露在非常高的温度下。因此，希望有高温下稳定性高的磷化合物。

[0009] 在上述各种树脂和纤维材料中，聚酯纤维由于其优良的力学特性、易加工性，被应用于服装、装饰、填充棉、无纺布、产业用资材等各种领域。为了将火柴和香烟等火源引起的火灾造成的损失降低到最小，消防法对宾馆、医院、或电影院等所使用的作为装饰材料的这些聚酯纤维制品有严格的限制。近年来防灾意识不断提高，为了构建安全性高且舒适的生活环境，希望开发具备阻燃性的聚酯纤维制品。

[0010] 一般其阻燃性有赖于磷化合物中的含磷率，即，一般含磷率越高阻燃性能也越高，但阻燃化聚酯纤维时，该一般规律未必适用。

[0011] 例如,即使使用含磷率高的磷化合物,阻燃处理时,该磷化合物不深入聚酯纤维,仅附着在纤维表面,只要处于这种状态,洗涤使用了经处理的纤维的衣物时,由于洗涤,磷化合物容易从纤维上脱附,结果有时无法继续赋予所希望的阻燃性。

[0012] 相反,即使使用含磷率低的磷化合物,该磷化合物向聚酯纤维的渗透性和与聚酯纤维的物理性密合力大时,也能够充分引发可赋予所希望的阻燃性这一现象。

[0013] 因此,在聚酯纤维的技术领域中,为了获得充分的阻燃性,考虑到减少用量,希望含磷率高的磷化合物、且不易于从聚酯纤维上脱附的磷化合物。

[0014] 另一方面,聚氨酯树脂具有廉价、轻质且易于成形的特性,因此主要广泛应用于汽车内饰材料、家具用、电器材料相关、建筑材料等与生活密切相关的领域,其使用方式多数是作为聚氨酯泡沫来使用。但是,作为高分子有机化合物的聚氨酯树脂可燃,一旦着火,可能引起无法控制的燃烧,在生活环境的场所引起火灾的话,很可能导致涉及到人命的灾害。考虑到这些方面,在聚氨酯泡沫制造业中,一直在进行通过在泡沫中导入阻燃化技术来避免火灾现象的努力。另外,如今法律上规定了在汽车的内饰品、家具、电器包覆材料等各聚氨酯泡沫的利用领域中部分产品的阻燃化。例如,已知美国电器产品的 UL 标准、美国关于汽车的 FMVSS-302 的阻燃标准。

[0015] 一般在发泡时通过添加阻燃剂可赋予聚氨酯树脂阻燃性,但若添加至赋予所期望的阻燃性的量,则有时其物性显著降低。因此,为了以较少的添加量获得充分的阻燃性,希望含磷率高的磷化合物。但是,通过使用含磷率高的磷化合物未必会满足高阻燃性、和聚氨酯树脂组合物所要求的诸物性。

[0016] 现在正逐渐使用一种阻燃剂,其通过在燃烧时发泡碳化形成炭,阻断氧达到阻燃效果(该特性称为 intomement)。该效果不仅受含磷率的支配,多被阻燃剂的分子构造所左右。满足二者的情况下,由于该协同效果,可进一步得到高阻燃的聚氨酯泡沫。另外,在聚氨酯发泡时,随着发泡规模的变大,泡沫中的内部蓄热温度增高,因此,希望有即使处于这种高温下热稳定性依然高的磷化合物。

[0017] 磷化合物的结构主要分为磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、亚膦酸酯、亚膦酸酯、次亚膦酸酯、氧化膦、膦等。另外,还存在在 1 分子中具有多个这些不同种类键的磷化合物。例如,磷酸酯-膦酸酯化合物就是其一例。更具体的已知,例如分子中含有氯和溴等卤原子的磷酸酯-膦酸酯化合物、分子中含有醇性羟基的磷酸酯-膦酸酯化合物、具有乙基之类的短烷基的磷酸酯-膦酸酯化合物等。

[0018] 作为这些磷酸酯-膦酸酯化合物,例如下列先有文献。

[0019] 专利文献 1:特开 2000-328450 号公报(第 2-6 页)

[0020] 专利文献 2:特开昭 57-137377 号公报(第 1-10 页)

[0021] 专利文献 3:美国专利第 4697030 号公报(第 2-9 页)

[0022] 非专利文献 1:Zhurnal Obshchei Khimii(1987),57(12),2793-4

[0023] 专利文献 4:美国专利第 3060008 号公报(第 1-3 页)

[0024] 例如,特开 2000-328450 号公报公开了使用含有卤原子的磷酸酯-膦酸酯化合物阻燃化间位型芳香族聚酰胺纤维的技术。特开昭 57-137377 号公报公开了使用六溴环癸烷等含有卤原子的化合物阻燃化纤维的技术。

[0025] 但是,使用这些含有卤素的化合物的情况下,例如焚烧该纤维时,由于作为阻燃剂

使用的磷化合物的分解等,会产生对人体有害的卤化氢等有害气体、腐蚀焚烧炉,或卤化氢进一步产生有害的二噁英,这些都是问题。

[0026] 美国专利第 4697030 号公报公开了含有醇性羟基的磷酸酯-膦酸酯化合物、以及在聚酯纤维和聚氨酯泡沫中使用其的例子。

[0027] 但是,具有醇性羟基的磷酸酯-膦酸酯化合物的耐水性谈不上优良。例如,在聚酯纤维中添加时,由于与水具有亲合性,反复洗涤过程中,磷酸酯-膦酸酯化合物慢慢溶出至洗涤水中,结果纤维的阻燃性易于降低。

[0028] 合成聚酯时,若采用使该磷化合物反应、使之编入聚酯骨架中的方法,可解决上述问题,但是在采用仅购入聚酯纤维使其吸尽阻燃剂的加工方法(后加工)的加工制造厂中无法进行这种反应。即,会产生使用该磷化合物时有限制的问题。

[0029] 一般使多元醇的羟基和作为发泡剂的水的羟基两种羟基、与聚异氰酸酯的异氰酸酯基反应,来形成聚氨酯泡沫,但是在聚氨酯泡沫中使用该磷化合物时,有必要控制共计 3 种反应性不同的羟基和异氰酸酯基的反应。由于难于控制该反应,故根据以往的处方得到充分满足泡沫所必需的诸物性的泡沫是非常困难的。即使能够得到诸物性良好的泡沫,泡沫的形成所需的各原料和催化剂的配合比率的适用范围也非常狭窄,在实际的泡沫生产工序中需要非常严密的管理,这是其缺点。

[0030] 该公报记载的化合物的耐水解性差,存在保存稳定性的问题,例如染色加工或阻燃加工聚酯纤维时,使该化合物乳化来使用,但由于其乳化稳定性差,故直接加热加工时可能会出现染色不均和油点。

[0031] 学术文献 Zhurnal Obshchei Khimii(1987),57(12),2793-4 公开了分子内具有 4 个环氧基(C_2H_5O-)的磷酸酯-膦酸酯化合物。

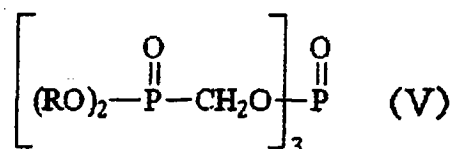
[0032] 但是,该化合物由于挥发性比较高,故例如在用于聚氨酯泡沫中时,若将得到聚氨酯暴露在高温下,易发生结雾现象。结果,具有可能降低得到的聚氨酯泡沫的阻燃性、或产生对人体有害的气体的缺点。

[0033] 而且,该文献并没有具体记载或暗示将该文献记载的磷化合物用作聚氨酯树脂或聚酯纤维的阻燃剂。

[0034] 作为阻燃剂以外的用途,美国专利第 3060008 号公报公开了将下式(V)所示的化合物添加至发动机燃料中的技术。

[0035] [化 41]

[0036]



[0037] (式中,R 为正丁基、异丁基、仲丁基中任一种。)

[0038] 但是,并没有具体记载和暗示具有 2 个 R 相互结合的环状结构的磷化合物。

[0039] 而且,该公报并没有具体记载和暗示将该公报记载的磷化合物用作聚氨酯树脂或聚酯纤维的阻燃剂。

发明内容

[0040] (发明所要解决的问题)

[0041] 在第一方面,本发明的目的在于提供解决上述问题的新型化合物。具体而言,本发明的课题在于提供一种磷酸酯-膦酸酯化合物,其对水、热具有稳定性,且挥发性低,作为原料使用时对其制品的诸物性的不良影响少,考虑了回收性且环境负荷少,不含有氯和溴等卤原子。

[0042] 在其他方面,本发明的目的在于提供解决上述问题的阻燃性聚酯纤维。具体而言,本发明的课题在于通过使用在 1 分子内具有磷酸酯-膦酸酯键的特定有机磷化合物,提供对水、热具有稳定性,且维持了洗涤耐久性的阻燃性聚酯纤维。

[0043] 在其他方面,本发明的目的在于提供解决上述问题的聚氨酯树脂组合物。具体而言,本发明的课题在于通过使用在 1 分子内具有磷酸酯-膦酸酯键的特定有机磷化合物,提供具有优良阻燃性、且对诸物性不良影响少的阻燃性聚氨酯树脂组合物。

[0044] (解决课题所需的方法)

[0045] 本发明人为了解决上述课题进行了锐意研究,结果发现式 (I) 或式 (III) 所示的磷酸酯-膦酸酯化合物能够解决上述课题,完成了本发明。

[0046] 本发明人为了解决上述课题进行了锐意研究,结果发现将某种特定的磷化合物作为阻燃剂用于聚酯纤维中时,可得到具有阻燃剂本身的耐热性、耐水解性优良,而且具有维持了作为纤维的诸物性(阻燃性、洗涤耐久性等)的良好物性的阻燃性聚酯纤维,完成了本发明。

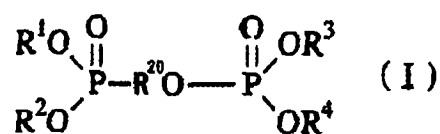
[0047] 本发明人为了解决上述课题进行了锐意研究,结果发现通过将某种特定的磷化合物作为阻燃剂使用,可得到具有良好特性的阻燃性聚氨酯组合物,完成了本发明,其中,所述良好的特性有:耐热性优良,聚氨酯泡沫不劣化,且不发生发泡时的焦化,可赋予树脂优良的阻燃性。

[0048] 由此,根据本发明的第 1 方面,可提供下面的磷化合物。

[0049] (1) 化合物,其由下式 (I) 表示,

[0050] [化 42]

[0051]



[0052] 式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别相同或不同,为具有直链或支链的 $\text{C}_2 \sim 8$ 烷基;或

[0053] 可具有取代基的 $\text{C}_5 \sim 10$ 环烷基;或

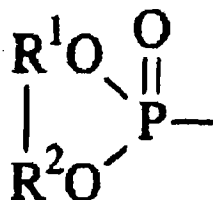
[0054] 可具有取代基的 $\text{C}_6 \sim 15$ 芳基;

[0055] 或者 R^1 和 R^2 可结合形成 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基,与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 A,

[0056] 环状结构 A:

[0057] [化 43]

[0058]



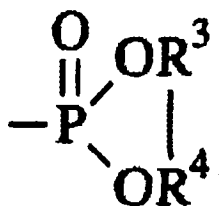
[0059] (环状结构 A 中的 $-R^1-R^2-$ 为 $C_{2\sim 9}$ 亚烷基)

[0060] 或者 R^3 和 R^4 可结合形成 $C_{2\sim 9}$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 B,

[0061] 环状结构 B:

[0062] [化 44]

[0063]



[0064] (环状结构 B 中的 $-R^3-R^4-$ 为 $C_{2\sim 9}$ 亚烷基)

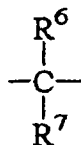
[0065] 但是, 必须具有环状结构 A 或环状结构 B 的至少任一方,

[0066] R^{20} 为式 67 的连接基团,

[0067] (式 67)

[0068] [化 45]

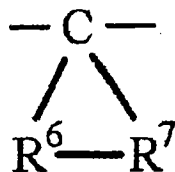
[0069]



[0070] 在此, R^6 和 R^7 可以相同或不同, 为氢、 $C_{1\sim 6}$ 烷基、或 $C_{6\sim 11}$ 芳基中任一种, 或者, R^6 和 R^7 结合形成可具有取代基的 $C_{4\sim 10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0071] [化 46]

[0072]



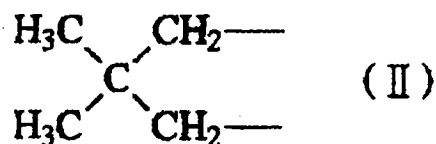
[0073] R^6 的碳原子数和 R^7 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

[0074] (2) 上述项 (1) 记载的化合物, 其中, R^1 和 R^2 结合形成上述环状结构 A, 且 R^3 和 R^4 结合形成上述环状结构 B。

[0075] (3) 上述项 (1) 记载的化合物, 其中, R^1 和 R^2 结合成为下式 (II) 的亚烷基形成上述环状结构 A, 或 R^3 和 R^4 结合成为下式 (II) 的亚烷基形成上述环状结构 B。

[0076] [化 47]

[0077]



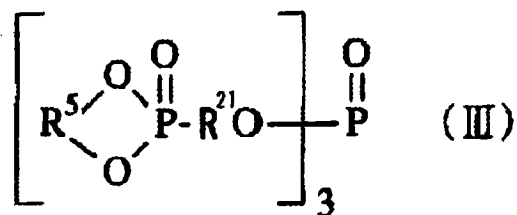
[0078] (4) 上述项 (1) 记载的化合物, 其中, R^{20} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

[0079] (5) 上述项 (1) 记载的化合物, 其中, 具有上述环状结构 A 时, R^3 和 R^4 中的至少一个为 $\text{C}_{6\sim 15}$ 芳基; 具有上述环状结构 B 时, R^1 和 R^2 中的至少一个为 $\text{C}_{6\sim 15}$ 芳基。

[0080] (6) 下式 (III) 表示的化合物:

[0081] [化 48]

[0082]

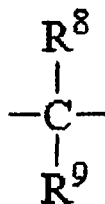


[0083] (式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_2\sim 9$ 亚烷基, R^{21} 为式 89 的连接基团,

[0084] (式 89)

[0085] [化 49]

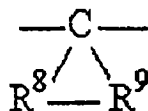
[0086]



[0087] 在此, R^8 和 R^9 可以相同或不同, 为氢、 $\text{C}_1\sim 6$ 烷基、或 $\text{C}_6\sim 11$ 芳基中任一种, 或者, R^8 和 R^9 结合形成可具有取代基的 $\text{C}_4\sim 10$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0088] [化 50]

[0089]



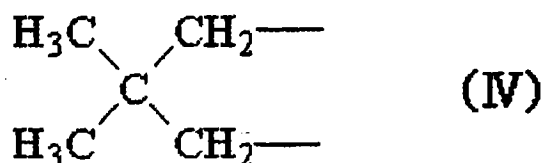
[0090] R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0\sim 12$ 。

[0091] (7) 上述项 (6) 记载的化合物, 其中, R^{21} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

[0092] (8) 上述项 (6) 记载的化合物, 其中, R^5 为下式 (IV)。

[0093] [化 51]

[0094]

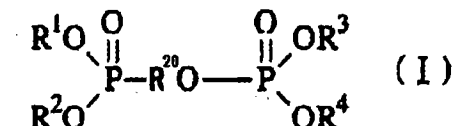


[0095] 另外,根据本发明,可提供以下的阻燃剂、阻燃性聚酯纤维和阻燃性聚氨酯树脂组合物等。

[0096] (9) 阻燃剂,其为由下式 (I) 表示的化合物构成的树脂用阻燃剂,

[0097] [化 52]

[0098]



[0099] 式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别相同或不同,为具有直链或支链的 $\text{C}_2 \sim 8$ 烷基;或

[0100] 可具有取代基的 $\text{C}_5 \sim 10$ 环烷基;或

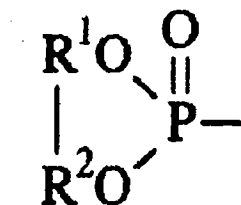
[0101] 可具有取代基的 $\text{C}_6 \sim 15$ 芳基;

[0102] 或者 R^1 和 R^2 可结合形成 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基,与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 A,

[0103] 环状结构 A:

[0104] [化 53]

[0105]



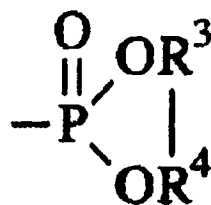
[0106] (环状结构 A 中的 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基)

[0107] 或者 R^3 和 R^4 可结合形成 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基,与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 B,

[0108] 环状结构 B:

[0109] [化 54]

[0110]



[0111] (环状结构 B 中的 $-\text{R}^3-\text{R}^4-$ 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基)

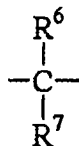
[0112] 但是,必须具有环状结构 A 或环状结构 B 的至少任一方,

[0113] R^{20} 为式 67 的连接基团,

[0114] (式 67)

[0115] [化 55]

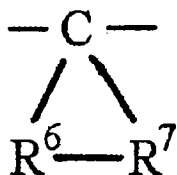
[0116]



[0117] 在此, R^6 和 R^7 可以相同或不同, 为氢、 $C_{1\sim6}$ 烷基、或 $C_{6\sim11}$ 芳基中任一种, 或者, R^6 和 R^7 结合形成可具有取代基的 $C_{4\sim10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0118] [化 56]

[0119]

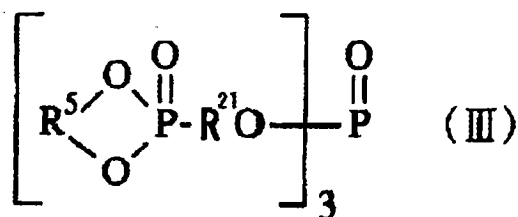


[0120] R^6 的碳原子数和 R^7 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

[0121] (10) 由下式 (III) 表示的化合物构成的树脂用阻燃剂:

[0122] [化 57]

[0123]

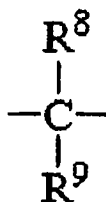


[0124] (式 (III) 中, R^5 为 $C_{2\sim9}$ 亚烷基, R^{21} 为式 89 的连接基团,

[0125] (式 89)

[0126] [化 58]

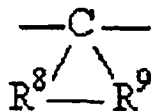
[0127]



[0128] 在此, R^8 和 R^9 可以相同或不同, 为氢、 $C_{1\sim6}$ 烷基、或 $C_{6\sim11}$ 芳基中任一种, 或者, R^8 和 R^9 结合形成可具有取代基的 $C_{4\sim10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0129] [化 59]

[0130]



[0131] R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

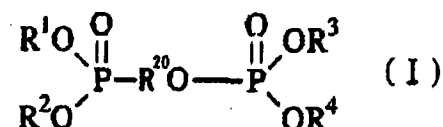
[0132] (11) 上述项 (9) 记载的阻燃剂, 其用于阻燃化聚酯纤维。

[0133] (12) 上述项 (10) 记载的阻燃剂, 其用于阻燃化聚酯纤维。

[0134] (13) 聚酯纤维, 其为经阻燃剂处理的聚酯纤维, 该阻燃剂为下式 (I) 表示的化合物,

[0135] [化 60]

[0136]



[0137] 式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别相同或不同, 为具有直链或支链的 $\text{C}_2 \sim 8$ 烷基; 或

[0138] 可具有取代基的 $\text{C}_5 \sim 10$ 环烷基; 或

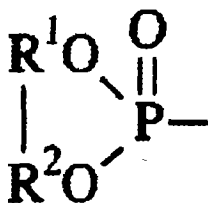
[0139] 可具有取代基的 $\text{C}_6 \sim 15$ 芳基;

[0140] 或者 R^1 和 R^2 可结合形成 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 A,

[0141] 环状结构 A:

[0142] [化 61]

[0143]



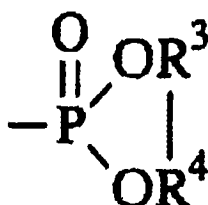
[0144] (环状结构 A 中的 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基)

[0145] 或者 R^3 和 R^4 可结合形成 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 B,

[0146] 环状结构 B:

[0147] [化 62]

[0148]



[0149] (环状结构 B 中的 $-\text{R}^3-\text{R}^4-$ 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基)

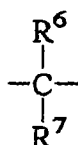
[0150] 但是, 必须具有环状结构 A 或环状结构 B 的至少任一方,

[0151] R^{20} 为式 67 的连接基团,

[0152] (式 67)

[0153] [化 63]

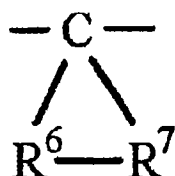
[0154]



[0155] 在此, R^6 和 R^7 可以相同或不同, 为氢、 $\text{C}_1 \sim 6$ 烷基、或 $\text{C}_6 \sim 11$ 芳基中任一种, 或者, R^6 和 R^7 结合形成可具有取代基的 $\text{C}_4 \sim 10$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0156] [化 64]

[0157]



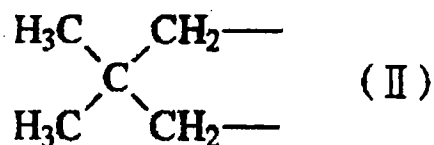
[0158] R^6 的碳原子数和 R^7 的碳原子数之和为 0 ~ 12。

[0159] (14) 上述项 (13) 记载的聚酯纤维, 其中, 上述阻燃剂的 R^1 和 R^2 结合形成上述环状结构 A, 且 R^3 和 R^4 结合形成上述环状结构 B。

[0160] (15) 上述项 (13) 记载的聚酯纤维, 其中, 上述阻燃剂的 R^1 和 R^2 结合成为下式 (II) 的亚烷基形成上述环状结构 A, 或 R^3 和 R^4 结合成为下式 (II) 的亚烷基形成上述环状结构 B。

[0161] [化 65]

[0162]



[0163] (16) 上述项 (13) 记载的聚酯纤维, 其中, 上述阻燃剂的 R^{20} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

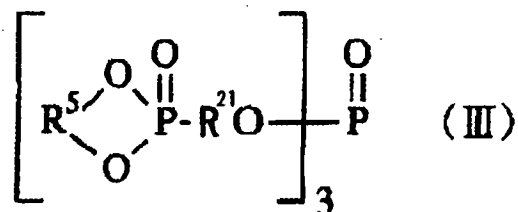
[0164] (17) 上述项 (13) 记载的聚酯纤维, 其中, 上述阻燃剂中, 具有上述环状结构 A 时, R^3 和 R^4 中的至少一个为 $\text{C}_6 \sim 15$ 芳基; 具有上述环状结构 B 时, R^1 和 R^2 中的至少一个为 $\text{C}_6 \sim 15$ 芳基。

[0165] (18) 上述项 (13) 记载的聚酯纤维, 其中, 阻燃剂的含量为含有阻燃剂的聚酯纤维的总重量中的 0.1 ~ 30 重量%。

[0166] (19) 聚酯纤维, 其为经阻燃剂处理的聚酯纤维, 该阻燃剂为下式 (III) 表示的化合物,

[0167] [化 66]

[0168]

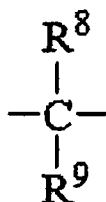


[0169] (式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_2 \sim 9$ 亚烷基, R^{21} 为式 89 的连接基团,

[0170] (式 89)

[0171] [化 67]

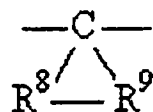
[0172]



[0173] 在此, R^8 和 R^9 可以相同或不同, 为氢、 $C_{1\sim6}$ 烷基、或 $C_{6\sim11}$ 芳基中任一种, 或者, R^8 和 R^9 结合形成可具有取代基的 $C_{4\sim10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0174] [化 68]

[0175]



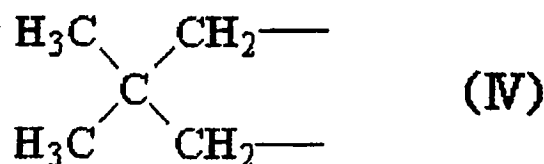
[0176] R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

[0177] (20) 上述项 (19) 记载的聚酯纤维, 其中, 上述阻燃剂的 R^{21} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

[0178] (21) 上述项 (19) 记载的聚酯纤维, 其中, 上述阻燃剂的 R^5 为下式 (IV)。

[0179] [化 69]

[0180]



[0181] (22) 上述项 (19) 记载的聚酯纤维, 其中, 阻燃剂的含量为含有阻燃剂的聚酯纤维的总重量中的 $0.1 \sim 30$ 重量%。

[0182] (23) 方法, 为阻燃化聚酯纤维的方法, 包括用上述项 (11) 记载的阻燃剂处理聚酯纤维的工序。

[0183] (24) 方法, 为阻燃化聚酯纤维的方法, 包括用上述项 (12) 记载的阻燃剂处理聚酯纤维的工序。

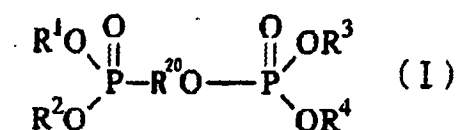
[0184] (25) 上述项 (9) 记载的阻燃剂, 其用于阻燃化聚氨酯树脂。

[0185] (26) 上述项 (10) 记载的阻燃剂, 其用于阻燃化聚氨酯树脂。

[0186] (27) 组合物, 其为阻燃性聚氨酯树脂组合物, 含有 (a) 阻燃剂、(b) 多元醇成分、和 (c) 聚异氰酸酯成分, 在此, 该阻燃剂由下述通式 (I) 表示,

[0187] [化 70]

[0188]



[0189] 式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别相同或不同, 为具有直链或支链的 $C_{2\sim8}$ 烷基; 或

[0190] 可具有取代基的 $C_{5\sim10}$ 环烷基; 或

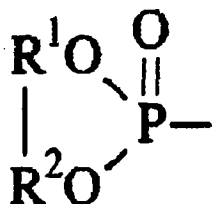
[0191] 可具有取代基的 $C_{6\sim15}$ 芳基;

[0192] 或者 R^1 和 R^2 可结合形成 $C_{2\sim9}$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 A,

[0193] 环状结构 A:

[0194] [化 71]

[0195]



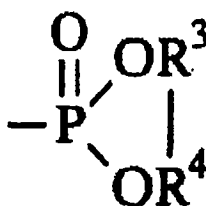
[0196] (环状结构 A 中的 $-R^1-R^2-$ 为 $C_{2\sim 9}$ 亚烷基)

[0197] 或者 R^3 和 R^4 可结合形成 $C_{2\sim 9}$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成下式的环状结构 B,

[0198] 环状结构 B:

[0199] [化 72]

[0200]



[0201] (环状结构 B 中的 $-R^3-R^4-$ 为 $C_{2\sim 9}$ 亚烷基)

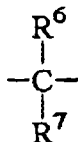
[0202] 但是, 必须具有环状结构 A 或环状结构 B 的至少任一方,

[0203] R^{20} 为式 67 的连接基团,

[0204] (式 67)

[0205] [化 73]

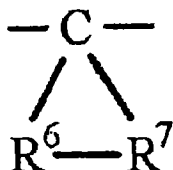
[0206]



[0207] 在此, R^6 和 R^7 可以相同或不同, 为氢、 $C_{1\sim 6}$ 烷基、或 $C_{6\sim 11}$ 芳基中任一种, 或者, R^6 和 R^7 结合形成可具有取代基的 $C_{4\sim 10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0208] [化 74]

[0209]



[0210] R^6 的碳原子数和 R^7 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

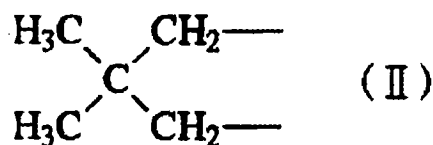
[0211] (28) 上述项 (27) 记载的组合物, 其进一步含有 (d) 催化剂、(e) 有机硅稳泡剂、和 (f) 发泡剂。

[0212] (29) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 上述阻燃剂的 R^1 和 R^2 结合形成上述环状结构 A, 且 R^3 和 R^4 结合形成上述环状结构 B。

[0213] (30) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 上述阻燃剂的 R^1 和 R^2 结合成为下式 (II) 的亚烷基形成上述环状结构 A, 或 R^3 和 R^4 结合成为下式 (II) 的亚烷基形成上述环状结构 B。

[0214] [化 75]

[0215]



[0216] (31) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 上述阻燃剂的 R^{20} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

[0217] (32) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 上述阻燃剂具有上述环状结构 A 时, R^3 和 R^4 中的至少一个为 $\text{C}_{6\sim 15}$ 芳基; 上述阻燃剂具有上述环状结构 B 时, R^1 和 R^2 中的至少一个为 $\text{C}_{6\sim 15}$ 芳基。

[0218] (33) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 上述多元醇成分选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇。

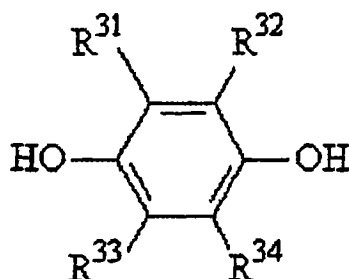
[0219] (34) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 上述聚异氰酸酯成分选自甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。

[0220] (35) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 相对于多元醇成分 100 重量份, 上述阻燃剂的配合量为 0.1 ~ 60 重量份。

[0221] (36) 上述项 (27) 记载的组合物, 其中, 作为抗氧化剂, 进一步含有 (g) 下述通式 (VII) 表示的氢醌化合物和 / 或三价的有机磷化合物,

[0222] [化 76]

[0223]

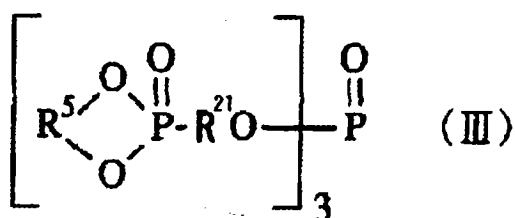


[0224] (式中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 分别为氢原子或碳原子数 1 ~ 14 的烷基)。

[0225] (37) 组合物, 其为阻燃性聚氨酯树脂组合物, 含有 (a) 阻燃剂、(b) 多元醇成分、和 (c) 聚异氰酸酯成分, 在此, 该阻燃剂由下述通式 (III) 表示,

[0226] [化 77]

[0227]

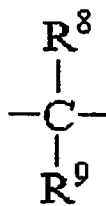


[0228] 式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_{2\sim 9}$ 亚烷基, R^{21} 为式 89 的连接基团,

[0229] (式 89)

[0230] [化 78]

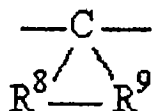
[0231]



[0232] 在此, R^8 和 R^9 可以相同或不同, 为氢、 $\text{C}_{1\sim 6}$ 烷基、或 $\text{C}_{6\sim 11}$ 芳基中任一种, 或者, R^8 和 R^9 结合形成可具有取代基的 $\text{C}_{4\sim 10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0233] [化 79]

[0234]



[0235] R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。

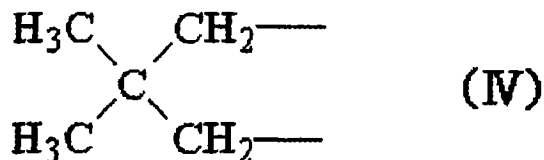
[0236] (38) 上述项 (37) 记载的组合物, 其进一步含有 (d) 催化剂、(e) 有机硅稳泡剂、和 (f) 发泡剂。

[0237] (39) 上述项 (37) 记载的组合物, 其中, 上述阻燃剂的 R^{21} 为亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基中任一种。

[0238] (40) 上述项 (37) 记载的组合物, 其中, 上述阻燃剂的 R^5 为下式 (IV)。

[0239] [化 80]

[0240]



[0241] (41) 上述项 (37) 记载的组合物, 其中, 上述多元醇成分选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇。

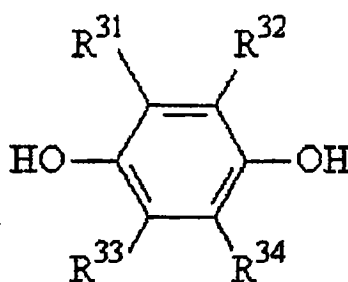
[0242] (42) 上述项 (37) 记载的组合物, 其中, 上述聚异氰酸酯成分选自甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。

[0243] (43) 上述项 (37) 记载的组合物, 其中, 相对于多元醇成分 100 重量份, 上述阻燃剂的配合量为 $0.1 \sim 60$ 重量份。

[0244] (44) 上述项 (37) 记载的组合物, 其中, 作为抗氧化剂, 进一步含有 (g) 下述通式 (VII) 表示的氢醌化合物和 / 或三价的有机磷化合物,

[0245] [化 81]

[0246]



[0247] (式中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 分别为氢原子或碳原子数 1 ~ 14 的烷基)。

[0248] (45) 成形上述项 (27) 记载的组合物得到的成形品。

[0249] (46) 成形上述项 (37) 记载的组合物得到的成形品。

[0250] (47) 方法, 为成形阻燃化聚氨酯泡沫的方法, 包括使上述项 (27) 记载的组合物发泡的工序。

[0251] (48) 方法, 为成形阻燃化聚氨酯泡沫的方法, 包括使上述项 (37) 记载的组合物发泡的工序。

具体实施方式

[0252] 本发明人在此合成一系列的新型该磷化合物, 通过分析特征化了它们。因此, 本发明涉及上述通式 (I) 表示的化合物和上述通式 (II) 表示的化合物。下面对本发明进行详细的说明。

[0253] (本发明的化合物 (I))

[0254] 本发明的化合物和本发明的阻燃剂中使用的化合物由上述通式 (I) 表示。

[0255] ($R^1 \sim R^4$)

[0256] 式 (I) 中, $R^1 \sim R^4$ 分别相同或不同, 为 $C_{2 \sim 8}$ 的具有直链或支链的烷基、可具有取代基的 $C_{5 \sim 10}$ 环烷基、可具有取代基的 $C_{6 \sim 15}$ 芳基、 R^1 和 R^2 结合形成环状结构时为 $C_{2 \sim 9}$ 亚烷基、 R^3 和 R^4 结合形成环状结构时为 $C_{2 \sim 9}$ 亚烷基中任一种, R^1 和 R^2 的组合或 R^3 和 R^4 的组合中的至少一方与氧原子和磷原子一起形成环状结构。

[0257] $R^1 \sim R^4$ 的任一个为具有直链或支链的烷基时, 该烷基优选碳原子数为 2 ~ 5, 更优选碳原子数为 3 ~ 5, 进一步优选碳原子数为 4 ~ 5。过小时, 有时难于合成, 且有时化合物的耐热性、耐水性等降低。而过大时, 有时配合有化合物的材料 (例如, 含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维) 的阻燃性降低。

[0258] $R^1 \sim R^4$ 的任一个为可具有取代基的 $C_{5 \sim 10}$ 环烷基时, 该环烷基可具有的取代基是指, 例如, $C_{1 \sim 7}$ 的具有直链或支链的烷基 (例如, 甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等)。 $R^1 \sim R^4$ 的碳原子数过小时, 有时化合物的耐热性、耐水性等降低。 $R^1 \sim R^4$ 的碳原子数过大时, 有时配合有化合物的材料 (例如, 含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维) 的阻燃性降低。

[0259] 环烷基中的环可以是 3 ~ 10 元环。考虑到原料的易得性, 优选 5 元环 ~ 7 元环, 更优选 6 元环。

[0260] $R^1 \sim R^4$ 的任一个为 $C_{6 \sim 15}$ 芳基时, 芳基可列举出, 例如苯基、1-萘基、2-萘基等。考虑到不会降低化合物中的含磷率, 优选苯基。

[0261] $R^1 \sim R^4$ 的任一个为可具有取代基的 $C_{6 \sim 15}$ 芳基时, 该芳基可具有的取代基是指,

例如, $C_1 \sim 9$ 的直链或支链状的烷基。该可具有取代基的取代芳基可列举出, 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基等。 $R^1 \sim R^4$ 的碳原子数过小时, 有时化合物的耐热性、耐水性等降低。 $R^1 \sim R^4$ 的碳原子数过大时, 有时配合有化合物的材料(例如, 含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维)的阻燃性降低。

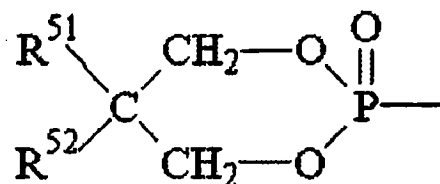
[0262] R^1 和 R^2 结合形成 $C_2 \sim 9$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成环状结构 A 时, R^1 和 R^2 结合而成的连接基团 $-R^1-R^2-$ 优选为 $C_2 \sim 6$ 亚烷基。环状结构 A 中的环优选为 5 ~ 7 元环, 更优选为 5 元环或 6 元环, 进一步优选为 6 元环。环过大或过小时, 环容易变得不稳定, 结果环开裂所产生的酸成分 (P-OH) 恐怕会对材料(例如, 含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维)有不良影响。

[0263] 特别优选环状结构 A 为下面结构式表示的环状结构 A1。

[0264] 环状结构 A1 :

[0265] [化 82]

[0266]



[0267] 在此, R^{51} 和 R^{52} 可以相同, 也可以不同, 为氢或烷基, R^{51} 和 R^{52} 的总碳原子数为 0 ~ 6, 更优选为 0 ~ 4。

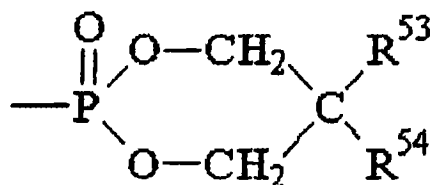
[0268] R^3 和 R^4 结合形成 $C_2 \sim 9$ 亚烷基, 与氧原子和磷原子一起形成环状结构 B 时, R^3 和 R^4 结合而成的连接基团 $-R^3-R^4-$ 优选为 $C_2 \sim 6$ 亚烷基。环状结构 B 中的环优选为 5 ~ 7 元环, 更优选为 5 元环或 6 元环, 进一步优选为 6 元环。环过大或过小时, 环容易变得不稳定, 结果环开裂所产生的酸成分 (P-OH) 恐怕会对材料(例如, 含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维)有不良影响。

[0269] 特别优选环状结构 B 为下面结构式表示的环状结构 B1。

[0270] 环状结构 B1 :

[0271] [化 83]

[0272]



[0273] 在此, R^{53} 和 R^{54} 可以相同, 也可以不同, 为氢或烷基, R^{53} 和 R^{54} 的总碳原子数为 0 ~ 6, 更优选为 0 ~ 4。

[0274] ($R^1 \sim R^4$ 的总碳原子数)

[0275] 上述基团 $R^1 \sim R^4$ 可以分别独立地为上述各种基团, 但是化合物具有环状结构 A 和环状结构 B 二者时, 优选选择 $R^1 \sim R^4$ 以使它们的总碳原子数达到 6 以上。更优选达到 10 以上。化合物具有环状结构 A 和环状结构 B 任一个时, 优选选择 $R^1 \sim R^4$ 以使它们的总碳原

子数达到 9 以上。更优选达到 13 以上。 $R^1 \sim R^4$ 的总碳原子数过小时,化合物的耐热性、耐水性、耐水解性等易于降低,结果,恐怕会对使用了磷化合物的材料(例如,含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维)有不良影响。优选选择 $R^1 \sim R^4$ 以使它们的总碳原子数为 25 以下。更优选为 21 以下。进一步优选为 17 以下。 $R^1 \sim R^4$ 的总碳原子数过大时,有时配合有化合物的材料(例如,含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维)的阻燃性降低。

[0276] (优选的 R^1 和 R^2 的组合、以及 R^3 和 R^4 的组合)

[0277] 考虑到原料的易得性或容易合成(合成方法将在后面叙述), R^1 和 R^2 不构成环状结构 A 时,优选 R^1 和 R^2 相同, R^3 和 R^4 不构成环状结构 B 时,优选 R^3 和 R^4 相同。或者优选 R^1 和 R^2 与氧原子和磷原子一起形成环状结构,且 R^3 和 R^4 与氧原子和磷原子一起形成环状结构。

[0278] $R^1 \sim R^4$ 均为 C_2 以下的烷基时,或 $R^1 \sim R^4$ 的任一个为甲基时,该部分的结合力变弱,因此对水的分解性增高,变得易于水解。进而,若由于水解生成酸成分,作为阻燃剂向树脂中添加时可能对树脂产生不良影响。但是,虽然原因尚不清楚,具有环状结构 A 或环状结构 B 时,即使不具有环状结构的基团为乙基,也变得较为难于发生水解。

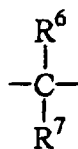
[0279] (连接基团 R^{20})

[0280] R^{20} 为式 67 的连接基团。

[0281] (式 67)

[0282] [化 84]

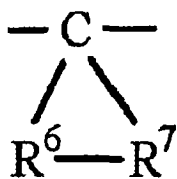
[0283]



[0284] 在此, R^6 和 R^7 可以相同,也可以不同,为氢、 $C_1 \sim 6$ 烷基、或 $C_6 \sim 11$ 芳基中任一种,或者 R^6 和 R^7 结合成为可具有取代基的 $C_4 \sim 10$ 亚烷基,与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0285] [化 85]

[0286]



[0287] R^6 的碳原子数和 R^7 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。 R^6 和 R^7 为 $C_6 \sim 11$ 芳基时, $C_6 \sim 11$ 芳基优选为可被 $C_1 \sim 5$ 烷基取代的苯基,更优选为苯基。即, R^{20} 或者为亚甲基、 $C_2 \sim 13$ 的支链状亚烷基、或 $C_5 \sim 11$ 的具有环结构的亚烷基,或者为 $C_7 \sim 12$ 的芳基取代的亚烷基。其中,优选亚甲基或 $C_2 \sim 13$ 的支链状亚烷基,更优选亚甲基或 $C_2 \sim 7$ 的支链状亚烷基,进一步优选亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基。

[0288] R^{20} 用 1 个碳原子和 1 个氧原子连接两个磷原子之间。即,选择 R^{20} 以使骨架具有 $\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 的形式。因此, R^{20} 为 $-\text{CH}_2-$ 或其取代物。例如,可列举出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 等。作为 R^{20} 为环状结构的具体例子,

例如,可列举出环状的 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ 、即亚环己基。

[0289] $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基为用芳基取代亚烷基的氢的基团,指的是作为所有芳基取代的亚烷基,碳原子数为 $\text{C}_{7\sim 12}$ 的基团。优选 $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基中的亚烷基部分的碳原子数为 $\text{C}_{1\sim 4}$,更优选为 C_1 (亚甲基)。 $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基中的芳基部分为任意芳基,优选 $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基中的芳基部分为苯基。作为这种优选的 R^{20} 的例子,具体可列举出,例如, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 。

[0290] 作为 R^{20} 的具体例子,考虑到原料的易得性,优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ (即,亚环己基),更优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$,进一步优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

[0291] (本发明的化合物 (III))

[0292] 在其他方面,根据本发明,可提供上述通式 (III) 表示的化合物。

[0293] 式 (III) 中, R^5 为 $\text{C}_2\sim 9$ 亚烷基,优选为 $\text{C}_3\sim 9$ 亚烷基。作为 R^5 可适用针对上式 (I) 化合物的环状结构 A 中的连接基团 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 进行了说明的连接基团相同的连接基团。

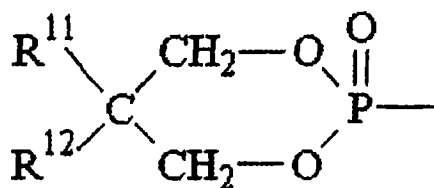
[0294] 式 (III) 的环状结构中的环优选为 5 ~ 7 元环,更优选为 5 元环或 6 元环,进一步优选为 6 元环。

[0295] 特别优选式 (III) 的环状结构为下面结构式表示的环状结构 A2。

[0296] 环状结构 A2 :

[0297] [化 86]

[0298]



[0299] 在此, R^{11} 和 R^{12} 可以相同,也可以不同,为氢或烷基, R^{11} 和 R^{12} 的总碳原子数为 0 ~ 6,优选总碳原子数的下限为 1,更优选为 2。总碳原子数越多,稳定性越有增加的趋势。 R^{11} 和 R^{12} 的总碳原子数的上限为 6,更优选为 4。总碳原子数过多时,有时配合有化合物的材料 (例如,含有磷化合物的聚氨酯树脂组合物或经磷化合物处理的聚酯纤维) 的阻燃性降低。

[0300] 考虑到原料的易得性, R^5 优选 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-$,更优选 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-$ 。

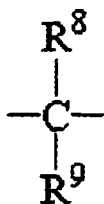
[0301] R^5 的部分不具有环状结构时,一般来说最终得到的磷化合物中的含磷率降低,相应地阻燃性能也降低,例如,若以赋予所期望的阻燃性的量进行添加则有时制品的物性显著降低,因此为非优选。

[0302] R^{21} 为式 89 的连接基团。

[0303] (式 89)

[0304] [化 87]

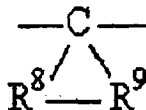
[0305]



[0306] 在此, R^8 和 R^9 可以相同, 也可以不同, 为氢、 $\text{C}_{1\sim 6}$ 烷基、或 $\text{C}_{6\sim 11}$ 芳基中任一种, 或者 R^8 和 R^9 结合成为可具有取代基的 $\text{C}_{4\sim 10}$ 亚烷基, 与碳原子一起形成下式的环状结构,

[0307] [化 88]

[0308]



[0309] R^8 的碳原子数和 R^9 的碳原子数之和为 $0 \sim 12$ 。 R^8 和 R^9 为 $\text{C}_{6\sim 11}$ 芳基时, $\text{C}_{6\sim 11}$ 芳基优选为可被 $\text{C}_{1\sim 5}$ 烷基取代的苯基, 更优选为苯基。即, R^{21} 或者为亚甲基、 $\text{C}_{2\sim 13}$ 的支链状亚烷基、或 $\text{C}_{5\sim 11}$ 的具有环结构的亚烷基, 或者为 $\text{C}_{7\sim 12}$ 的芳基取代的亚烷基。其中, 优选亚甲基或 $\text{C}_{2\sim 13}$ 的支链状亚烷基, 更优选亚甲基或 $\text{C}_{2\sim 7}$ 的支链状亚烷基, 进一步优选亚甲基或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基。

[0310] R^{21} 用 1 个碳原子和 1 个氧原子连接两个磷原子之间。即, 选择 R^{21} 以使骨架具有 $\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 的形式。因此, R^{21} 为 $-\text{CH}_2-$ 或其取代物。例如, 可列举出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 等。作为 R^{21} 为环状结构的具体例子, 例如, 可列举出环状的 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ 、即亚环己基。

[0311] $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基为用芳基取代亚烷基的氢的基团, 指的是作为所有芳基取代的亚烷基, 碳原子数为 $\text{C}_{7\sim 12}$ 的基团。优选 $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基中的亚烷基部分的碳原子数为 $\text{C}_{1\sim 4}$, 更优选为 C_1 (亚甲基)。 $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基中的芳基部分为任意芳基, 优选 $\text{C}_{7\sim 12}$ 芳基取代的亚烷基中的芳基部分为苯基。作为这种优选的 R^{21} 的例子, 具体可列举出, 例如, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 。

[0312] 作为 R^{21} 的具体例子, 考虑到原料的易得性, 优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ (即, 亚环己基), 更优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$, 进一步优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

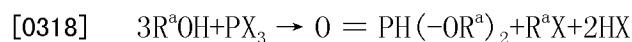
[0313] (化合物的合成方法)

[0314] 作为磷化合物、特别是磷酸酯的合成方法和亚磷酸酯的合成方法, 适当组合以往公知的工艺, 可制备式 (I) 或式 (III) 表示的化合物。

[0315] (1. 亚磷酸酯的合成方法)

[0316] 使用三卤化磷、和醇类或酚类作为原料可合成亚磷酸酯。

[0317] 三卤化磷和醇类反应时, 使 1 摩尔的三卤化磷 (PX_3) 与约 3 摩尔的醇类 (R^aOH) 反应, 根据下面的反应式可得到亚磷酸酯。



[0319] 三卤化磷和醇类 (R^bOH) 反应时, 使 1 摩尔的三卤化磷 (PX_3) 与约 3 摩尔的酚类 (R^bOH) 反应, 之后与 1 摩尔的水反应, 根据下面的反应式可得到亚磷酸酯。

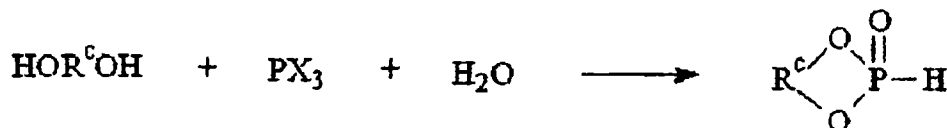


[0321] $P(-OR^b)_3 + H_2O \rightarrow O = PH(-OR^b)_2 + R^bOH$

[0322] 或者,例如,也可以使 1 摩尔的三卤化磷与约 1 摩尔的二醇 (HOR^cOH) 和约 1 摩尔的水同时反应。

[0323] [化 89]

[0324]



[0325] 作为上述反应中使用的三卤化磷,可列举出三氯化磷、三溴化磷等。考虑到易得性和成本,优选三氯化磷。

[0326] 作为上述反应中使用的醇类,可列举出,乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、正戊醇、正己醇、环己醇、正辛醇、2-乙基己醇等。考虑到耐水解性高、即具有稳定性,且最终得到的磷化合物中的含磷率将变得较高,优选正丁醇或仲丁醇。考虑到含磷率高、耐水解性较高,优选乙醇、正丙醇、异丙醇。虽然含磷率低,但考虑到具有稳定性、挥发性低,优选 2-乙基己醇。

[0327] 作为上述反应中使用的酚类,可列举出苯酚、甲酚、二甲酚、萘酚等。考虑到最终得到的磷化合物中的含磷率将变高,优选苯酚。

[0328] 作为上述反应中使用的二醇类,可列举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇等。考虑到可得到化学上稳定的 6 元环结构,优选 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,3-己二醇,进一步优选新戊二醇。

[0329] 在上述反应中,根据需要,也可使用不参与反应的溶剂。例如,使用新戊二醇作为二醇类的起始原料时,新戊二醇在常温下为固体,通过使用溶剂,新戊二醇溶解或分散,可使反应顺利进行。作为不参与反应的溶剂,可列举出苯、甲苯、二甲苯、氯苯、1,4-二噁烷、四氢呋喃、1,2-二氯乙烷等。

[0330] 一般如下进行反应:在上述反应中,预先装入醇类或二醇类或者酚类,根据需要装入水和/或溶剂,向其中追加三卤化磷,将产生的卤化氢排出至体系之外。

[0331] (2. 膦酸酯的合成方法)

[0332] 例如在碱性催化剂的存在下,使上述反应得到的亚磷酸酯与醛类或酮类反应,可得到含有醇性羟基的膦酸酯。

[0333] 作为上述反应中使用的碱性催化剂,可列举出,三乙胺、三丁胺、吡啶、二甲基吡啶、甲基吡啶、1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一烯-7(DBU)等胺类,或金属钠、金属钾、氢氧化钠、醇钠等碱金属类或含金属碱类。考虑到反应结束后可易于除去,优选三乙胺。

[0334] 作为上述反应中使用的醛类,可列举出,多聚甲醛、甲醛、乙醛、苯甲醛等。考虑到原料廉价,且最终得到的磷化合物中的含磷率将增高,优选多聚甲醛、甲醛。但是,根据得到的膦酸酯的结构,有相对于水易于水解的情况出现,因此使用甲醛水溶液(福尔马林)时,应注意避免得到的膦酸酯水解。

[0335] 作为上述反应中使用的酮类,可列举出,丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮

(MIBK)、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等。考虑到最终得到的磷化合物中的含磷率将增高,优选丙酮。

[0336] 在上述反应中,也可使用不参与反应的溶剂。作为不参与反应的溶剂,可列举出,例如苯、甲苯、二甲苯、氯苯、1,2-二氯乙烷等。

[0337] (3. 磷酸酯-膦酸酯化合物的合成方法)

[0338] 例如,在卤化氢捕捉剂和根据需要时的催化剂的存在下,使上述反应得到的膦酸酯与二取代卤代磷酸酯反应,可得到化合物(I)。

[0339] 例如,在卤化氢捕捉剂和根据需要时的催化剂的存在下,使上述反应得到的膦酸酯与氧卤化磷反应,可得到化合物(III)。

[0340] 作为上述反应中使用的卤化氢捕捉剂的例子,可列举出三乙胺、三丁胺、吡啶等。作为催化剂的例子,可列举出氯化镁、氯化铝等路易斯酸类催化剂,4-(二甲氨基)吡啶等胺类催化剂。

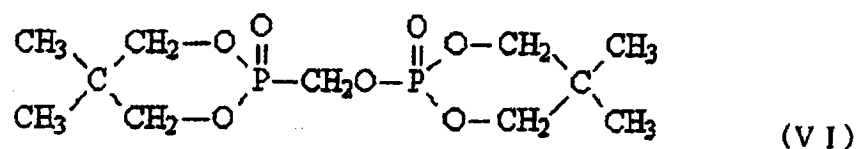
[0341] 作为上述反应中使用的二取代卤代磷酸酯的例子,可列举出卤代磷酸二苯酯、卤代磷酸二甲苯酯等卤代磷酸二芳基酯,卤代磷酸二丙酯、卤代磷酸二丁酯等卤代磷酸二烷基酯,卤代磷酸新戊二酯等环状卤代磷酸酯。这些二取代卤代磷酸酯的制备方法,例如在特开 2000-239286 号公报中有记载,可基于该方法来合成。

[0342] 作为上述反应中使用的氧卤化磷的例子,可列举出氧氯化磷、氧溴化磷等。考虑到廉价,优选氧氯化磷。

[0343] 作为具体例子,下面示出式(VI)表示的磷酸酯-膦酸酯化合物的制备方法的例子。

[0344] [化 90]

[0345]

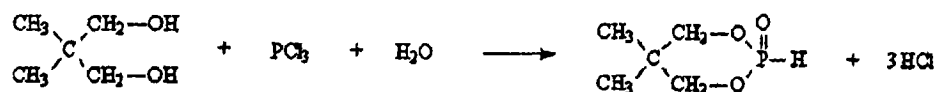


[0346] 反应主要如下式所示。

[0347] [化 91]

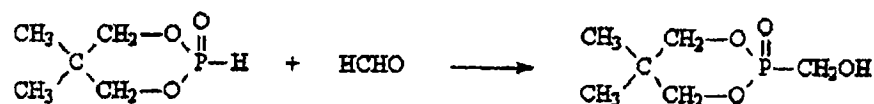
[0348] 工序(1)

[0349]



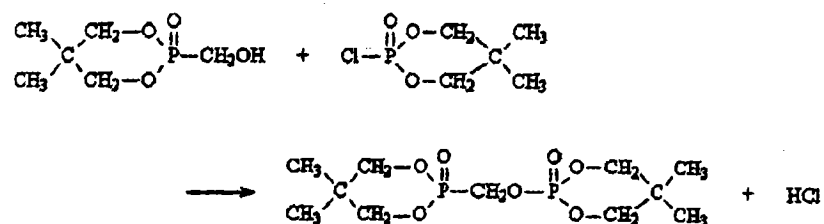
[0350] 工序(2)

[0351]



[0352] 工序(3)

[0353]



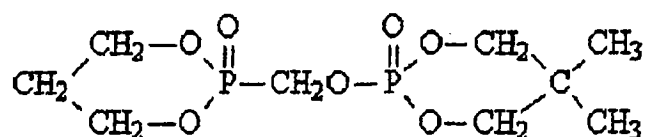
[0354] 作为通式 (I) 表示的化合物,除了通式 (VI) 之外,具体可列举出下列化合物。可利用与上述制备方法相同的制备方法得到下面示出的化合物。

[0355] 但是,本发明的化合物不受下面例子的任何限制。

[0356] 化合物 12 :

[0357] [化 92]

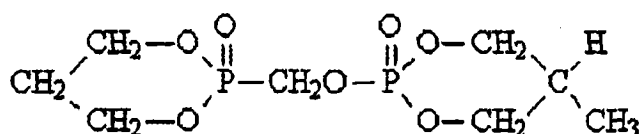
[0358]



[0359] 化合物 13 :

[0360] [化 93]

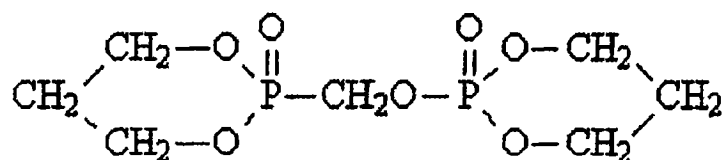
[0361]



[0362] 化合物 14 :

[0363] [化 94]

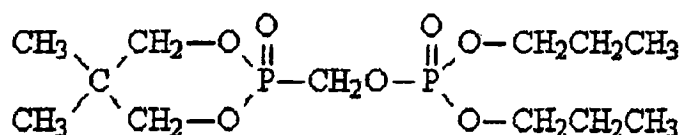
[0364]



[0365] 化合物 15 :

[0366] [化 95]

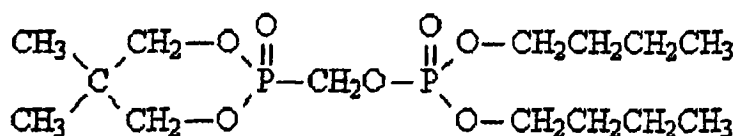
[0367]



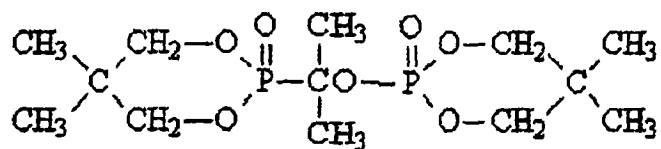
[0368] 化合物 16 :

[0369] [化 96]

[0370]



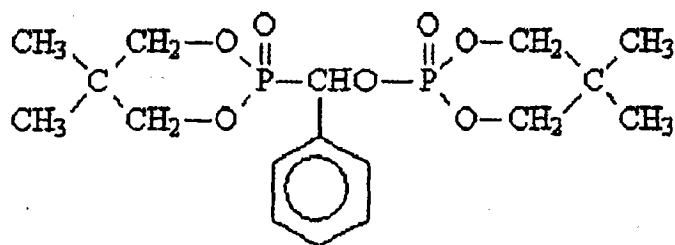
[0371] 化合物 17 :



[0389] 化合物 23 :

[0390] [化 103]

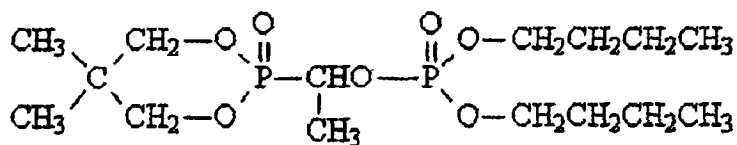
[0391]



[0392] 化合物 24 :

[0393] [化 104]

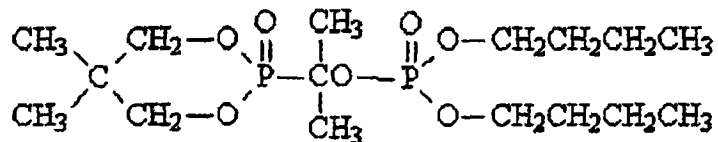
[0394]



[0395] 化合物 25 :

[0396] [化 105]

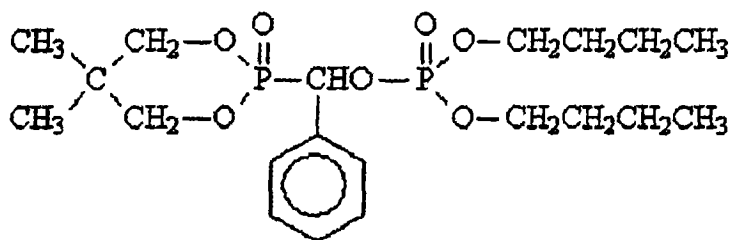
[0397]



[0398] 化合物 26 :

[0399] [化 106]

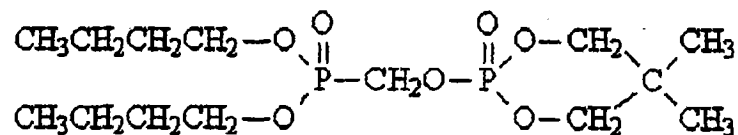
[0400]



[0401] 化合物 27 :

[0402] [化 107]

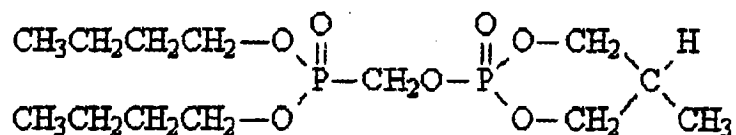
[0403]



[0404] 化合物 28 :

[0405] [化 108]

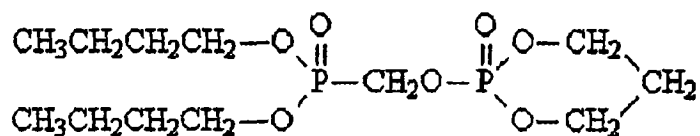
[0406]



[0407] 化合物 29 :

[0408] [化 109]

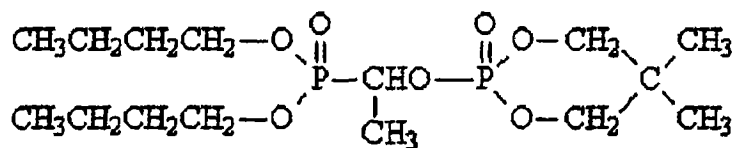
[0409]



[0410] 化合物 30 :

[0411] [化 110]

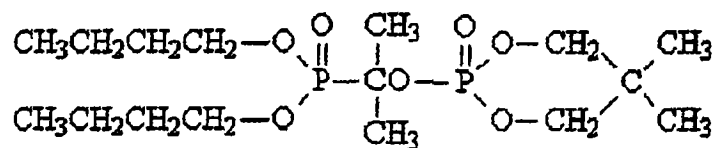
[0412]



[0413] 化合物 31 :

[0414] [化 111]

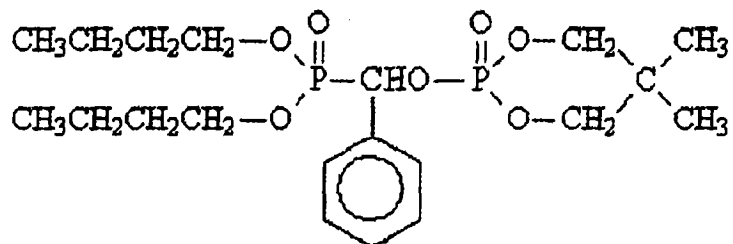
[0415]



[0416] 化合物 32 :

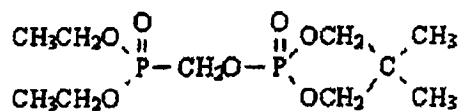
[0417] [化 112]

[0418]



[0419] 化合物 33 :

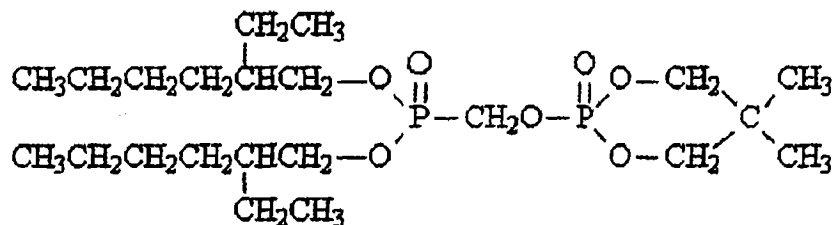
[0437]



[0438] 化合物 39 :

[0439] [化 119]

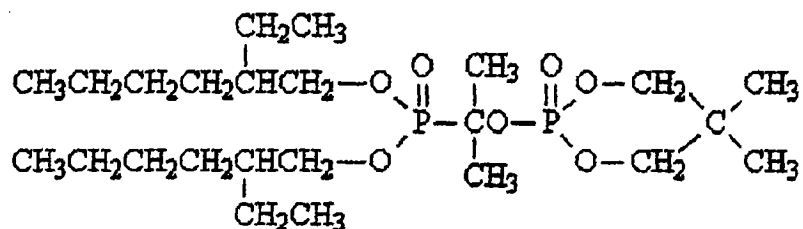
[0440]



[0441] 化合物 40 :

[0442] [化 120]

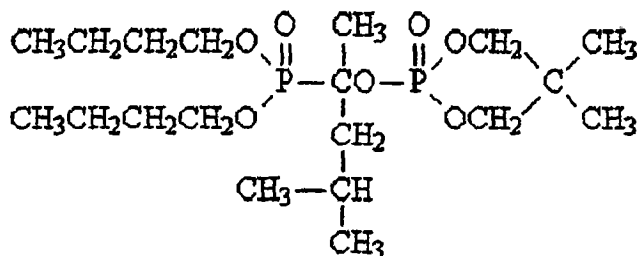
[0443]



[0444] 化合物 41 :

[0445] [化 121]

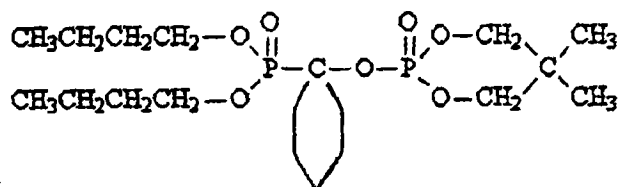
[0446]



[0447] 化合物 42 :

[0448] [化 122]

[0449]



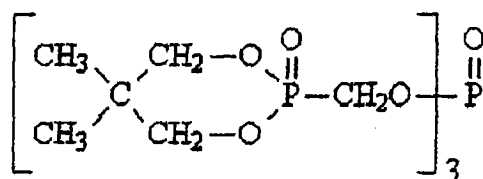
[0450] 作为通式 (III) 表示的化合物,具体可列举出下列化合物。可利用与上述制备方法相同的制备方法得到下面示出的化合物。

[0451] 但是,本发明的化合物不受下面例子的任何限制。

[0452] 化合物 43 :

[0453] [化 123]

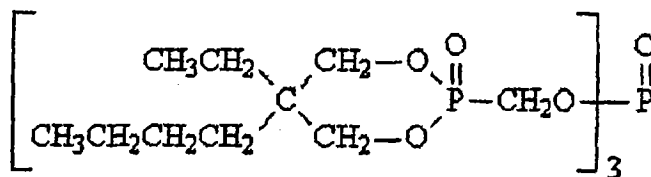
[0454]



[0455] 化合物 44 :

[0456] [化 124]

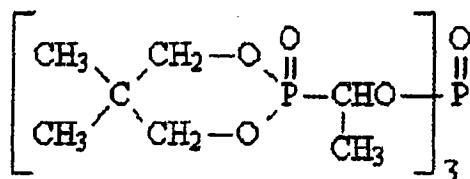
[0457]



[0458] 化合物 45 :

[0459] [化 125]

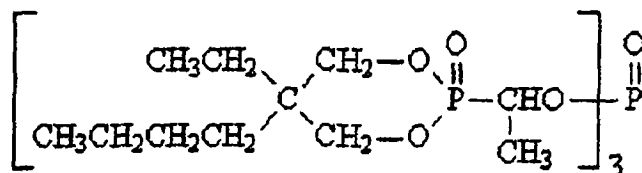
[0460]



[0461] 化合物 46 :

[0462] [化 126]

[0463]



[0464] 本发明的磷酸酯-膦酸酯化合物作为各种阻燃剂有用。例如,作为各种树脂的阻燃剂有用。树脂可以是合成树脂,也可以是天然树脂。特别是在合成树脂中 useful。树脂可以为热塑性,也可以为热固性树脂。更具体的说,例如,作为聚碳酸酯、ABS 树脂、PPE 等热塑性树脂用阻燃剂,聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂用阻燃剂,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯等聚酯树脂和聚酯纤维用阻燃剂极为有用。

[0465] (聚酯用阻燃剂)

[0466] 作为本发明的聚酯用阻燃剂,可使用通式(I)表示的化合物。其说明(例如,该化合物的具体例子和制备方法等)详见本申请说明书中对该化合物的说明。

[0467] 作为本发明的聚酯用阻燃剂,可使用通式(III)表示的化合物。其说明(例如,该化合物的具体例子和制备方法等)详见本申请说明书中对该化合物的说明。

[0468] 这些聚酯用阻燃剂特别对聚酯纤维有用。例如,通过使阻燃剂固着在聚酯纤维的

表面,可制得具有良好阻燃性的聚酯纤维。

[0469] 使用本发明的聚酯用阻燃剂时,固着在聚酯纤维上的磷化合物的量,优选磷化合物和聚酯纤维总重量中的 0.1 重量%以上,进一步优选 0.3 重量%以上,特别优选 0.5 重量%以上。而且,优选 30 重量%以下,进一步优选 10 重量%以下,特别优选 5 重量%以下。磷化合物的含量过少时,难于赋予聚酯纤维充分的阻燃性。另一方面,其含量过多时,不仅难于获得增加磷化合物带来的阻燃性的增大效果,而且纤维表面容易发生渗出,相反,纤维表面产生的阻燃剂成分可能导致使纤维易于燃烧,因此为非优选。

[0470] (聚酯纤维)

[0471] 对于本发明所使用的聚酯纤维无特别限定,可使用以往公知的物质。具体地,作为其材料,可使用聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、间苯二甲酸改性聚对苯二甲酸乙二酯、间苯二甲酸改性聚对苯二甲酸丁二酯等。优选聚对苯二甲酸乙二酯。聚酯纤维的剖面形态可采用任意形状,可以为圆形,也可以为异形。优选圆形。

[0472] 对于聚酯纤维的长丝的粗细无特别限定,可在任意粗细的聚酯纤维中使用本发明的阻燃剂。例如,可优选在 0.001 ~ 3000D(旦:每 9000m 长的克数)的聚酯纤维中使用,更优选 0.01 ~ 200D。

[0473] 可以以任意形状使用聚酯纤维,作为可使用的形态的例子,可列举出,织物、编物、无纺布、纽、绳、线、丝束、毛条、绞纱、编织物等。

[0474] 也可以在聚酯纤维和其他纤维的混合物中使用本发明的阻燃剂。例如,可在上述聚酯纤维和其他纤维的混合物(例如,与天然、再生、半合成、合成纤维形成的混纺织物或交织织物)等中使用本发明的阻燃剂。

[0475] 纤维的用途也无特别限定,例如,可在衣用、工业用、鱼网等各种用途的纤维制品等中使用本发明的阻燃剂。

[0476] (聚酯纤维用阻燃处理剂的制备方法)

[0477] 用公知的各种方法,可使本发明的聚酯纤维用阻燃剂固着在聚酯纤维上。例如,在本发明的聚酯纤维用阻燃剂中根据需要加入溶剂等,制成液状材料,使该液状材料与聚酯纤维接触,之后根据需要利用干燥工序等除去溶剂等,由此可使聚酯纤维用阻燃剂固着在聚酯纤维上。

[0478] 本发明中,为了赋予聚酯纤维阻燃性而制备的阻燃处理剂,通常优选使用将磷化合物溶解、乳化或分散在水中的物质,或者分散或溶解在有机溶剂中的物质。作为使磷化合物分散在水中的方法,可使用以往公知的各种方法,例如有一种方法是将磷化合物和阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂等表面活性剂和有机溶剂配合,搅拌,慢慢加入热水使其乳化分散。此时使用的表面活性剂可无限制地使用以往公知的物质。

[0479] 作为阴离子表面活性剂,具体可列举出,例如,脂肪酸皂等羧酸盐;高级醇硫酸酯盐、高级烷基聚亚烷基二醇醚硫酸酯盐、硫酸化油、硫酸化脂肪酸酯、硫酸化脂肪酸、硫酸化烯烃等的硫酸酯盐;烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐等的福尔马林缩合物、 α -烯炔磺酸盐、石蜡磺酸盐、Igepon-T 型(油酰氯和 N-甲基牛磺酸反应得到的化合物)、磺基琥珀酸二酯盐等磺酸盐;高级醇磷酸酯盐等磷酸酯盐等磷酸酯盐。

[0480] 作为非离子表面活性剂,具体可列举出,例如,高级醇环氧烷烃加成物、烷基酚环

氧烷烃加成物、苯乙烯化烷基酚环氧烷烃加成物、苯乙烯化苯酚环氧烷烃加成物、脂肪酸环氧烷烃加成物、多元醇脂肪酸酯环氧烷烃加成物、高级烷基胺环氧烷烃加成物、脂肪酸酰胺环氧烷烃加成物、油脂的环氧烷烃加成物、聚丙二醇环氧乙烷加成物等聚烷二醇型；甘油的脂肪酸酯、季戊四醇的脂肪酸酯、山梨糖醇及山梨醇酐的脂肪酸酯、蔗糖的脂肪酸酯、多元醇的烷基醚、烷醇胺类的脂肪酸酰胺等多元醇型等。

[0481] 另外，在分散液的情况下，例如，可使用聚乙烯醇、甲基纤维素、羟甲基纤维素、黄原胶、淀粉糊等分散稳定剂。

[0482] 分散稳定剂的用量相对于阻燃剂 100 重量份，优选为 0.05 重量份以上，进一步优选 0.1 重量份以上。优选 5 重量份以下，进一步优选 3 重量份以下。用量过小时，恐怕会发生磷化合物的凝集和沉降，故不优选。另一方面，用量过多时，分散液的粘性增大，结果阻燃处理剂难于深入纤维内部，有时处理后的聚酯纤维的阻燃性降低。

[0483] 作为有机溶剂，具体可列举出，例如，甲苯、二甲苯、烷基萘等芳香烃类；甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇等醇类；丙酮、甲乙酮等酮类；二噁烷、乙基溶纤剂等醚类；二甲基甲酰胺等酰胺类；二甲基亚砷等亚砷类；二氯甲烷、氯仿等卤代烃等。它们可单独或混合两种以上使用。

[0484] 阻燃处理剂为乳化或分散的水性液时，使用以往制备乳化或分散型的阻燃处理剂中使用的均化器、胶体磨、球磨、砂磨等乳化机或分散机可制得。

[0485] 当除了阻燃性还要求耐光坚牢度时，也可在不损害阻燃性的程度内与阻燃处理剂并用苯并三唑、二苯甲酮等紫外线吸收剂或以往使用的其他纤维用处理剂。作为这种纤维用处理剂，可列举出防静电剂、疏水疏油剂、防污剂、硬挺整理剂、质量风格调整剂、柔软剂、抗菌剂、吸水剂、防滑剂等。它们可预先附着或吸附在所述聚酯纤维上。也可以在实施阻燃化处理时吸附在纤维上。

[0486] （聚酯纤维的阻燃处理方法）

[0487] 在本发明中，可以用任意方法赋予聚酯纤维阻燃剂。优选在形成聚酯纤维后赋予阻燃剂。具体的说，例如有赋予纤维阻燃处理剂（赋予阻燃处理剂工序）、对该纤维加热进行阻燃处理（热处理工序）等方法，更具体的说，特别优选使用例如下列三种方法（方法 1、方法 2 和方法 3）中任一种的方法。

[0488] （方法 1）

[0489] 方法 1 为在赋予阻燃处理剂工序中赋予聚酯纤维阻燃处理剂后，在 100～220℃下热处理在热处理工序中赋予了阻燃处理剂的聚酯纤维的方法，适用于喷射处理－干燥－固化方式、轧染－干燥－蒸气方式、轧染－蒸气方式、轧染－干燥－固化方式等干热或湿热法。

[0490] 具体的说，首先用含有阻燃处理剂的处理液或其稀释液喷射处理或轧染处理聚酯纤维，干燥后，常压、优选 100～220℃、更优选 160～190℃的温度下进行例如数十秒至数分钟左右的热处理。

[0491] 此时的温度过低时，聚酯纤维的分子中的非结晶区域有难于松弛或膨胀至接受阻燃处理剂中存在的磷化合物的分子的倾向，结果，有时处理后的聚酯纤维的阻燃性降低。另一方面，热处理的温度过高时，虽然使阻燃处理剂向聚酯纤维的固着变得更加牢固，但是在方法 1 中，热处理温度若过高，尽管加热时间不同会有差异，但恐怕聚酯纤维本身的纤维强度会降低或发生热改性。

[0492] 通过在上述优选温度范围内进行热处理工序,阻燃处理剂中存在的磷化合物即使在常压下也可稳定且更多地固着在聚酯纤维分子中的非结晶区域。因此,可赋予聚酯纤维充分的阻燃性和洗涤耐久性。

[0493] (方法 2)

[0494] 方法 2 在赋予阻燃处理剂工序中,通过将聚酯纤维浸渍在含有阻燃处理剂的处理液或其稀释液中赋予聚酯纤维阻燃处理剂,同时在热处理工序中,一边浸渍聚酯纤维,一边在高温常压下或高温加压下(例如,90 ~ 150℃,常压 ~ 0.4MPa)热处理该处理液。即,为同时实施赋予阻燃处理剂和热处理工序的方法。

[0495] 具体的说,使用液流染色机、经轴染色机、筒子纱染色机等卷装染色机,在聚酯纤维织物浸渍在阻燃处理剂中的状态下、优选 90 ~ 150℃、常压 ~ 0.4MPa 的高温常压下或高温加压下、更优选 110 ~ 140℃、0.05 ~ 0.3MPa 的高温加压下,浸渍热处理例如数分钟 ~ 数十分钟,由此可将阻燃处理剂固着在聚酯纤维上。

[0496] 此时的温度过低时,聚酯纤维的分子中的非结晶区域有难于松弛或膨胀至接受磷类化合物的分子或粒子的倾向,结果,有时处理后的聚酯纤维的阻燃性降低。另一方面,该温度过高时,尽管加热时间不同会有差异,但恐怕聚酯纤维本身的纤维强度会降低或发生热改性。

[0497] 通过在上述优选条件下进行热处理工序,与方法 1 一样,阻燃处理剂中存在的磷化合物可稳定且更多地固着在聚酯纤维分子中的非结晶区域。因此,可赋予聚酯纤维充分的阻燃性和洗涤耐久性。需要说明的是,浸渍聚酯纤维之前,预先加热阻燃处理剂至上述优选范围内的温度,即使其中浸渍聚酯纤维,也可同样获得优良的阻燃处理剂的固着效果。

[0498] (方法 3)

[0499] 方法 3 在赋予阻燃处理剂工序中,通过将聚酯纤维浸渍在含有阻燃处理剂和载体的处理液或其稀释液中赋予聚酯纤维阻燃处理剂,同时在热处理工序中,加热阻燃处理液,在例如 80 ~ 130℃、常压 ~ 0.2MPa 的高温常压下或高温加压下热处理聚酯纤维。在此,载体是指通过使聚酯纤维膨润来促进阻燃处理剂良好地固着在聚酯纤维的分子序列中的物质。

[0500] 在此,载体可使用以往载体染色中使用的载体。具体可列举出氯苯类、芳香酯类、甲基萘类、联苯类、安息香酸类、邻苯基酚类等化合物。这些化合物可以单独或组合两种以上来使用。

[0501] 在该方法中,通过在聚酯纤维上吸附乳化或分散在阻燃处理剂中的载体,促进阻燃处理剂良好地固着在聚酯纤维的分子序列中。结果,即使在更温和的条件、例如 80 ~ 130℃、常压 ~ 0.2MPa 等条件下进行热处理,存在于阻燃处理剂中的可发挥阻燃化的足够量的磷化合物可稳定地固着在聚酯纤维内部。

[0502] 由于热处理时的条件如此温和,将减轻热处理工序中的对聚酯纤维的热影响(热负荷、热经历等)。因此,可充分防止热处理工序中的聚酯纤维的强度降低或热改性。在该方法中,也可以与上述方法 2 一样,同时实施赋予阻燃处理剂工序和热处理工序,或者在浸渍聚酯纤维之前预先加热处理液至上述优选温度。

[0503] 在此,载体的含量,相对于加工的聚酯纤维的重量,优选为 0.1 ~ 10% o. w. f. (对纤维的重量“on the weight of fiber”的缩写,下同),进一步优选为 1.0 ~ 5.0% o. w. f.。

载体的含量过少时,有无法充分促进阻燃处理剂向聚酯纤维固着的趋势,结果,有时处理后的聚酯纤维的阻燃性降低。另一方面,载体的含量过多时,有载体难于在处理液中乳化或分散的趋势。

[0504] 为了使载体良好地在处理液中乳化或分散,可在处理液中适当添加蓖麻油硫酸化油、烷基苯磺酸酯、二烷基磺基琥珀酸酯、聚氧乙烯(POE)蓖麻油醚、POE 烷基苯基醚等表面活性剂。

[0505] 应说明的是,利用浸渍热处理(赋予阻燃处理剂工序和热处理工序)使阻燃处理剂中存在的磷化合物固着在聚酯纤维上时,可在聚酯纤维染色前、染色同时、染色后的任一时期进行,考虑到工序数和减少作业数量提高作业效率,优选在染色的同时进行。

[0506] 在上述记载的各方法中,优选在实施热处理工序后,利用通常的方法进行聚酯纤维的皂洗处理,不使磷化合物牢固地固着在聚酯纤维上,除去轻柔地(松散地)附着在表面上的磷化合物。

[0507] 作为该皂洗处理中使用的洗涤剂,可使用通常的阴离子类、非离子类、两性类表面活性剂和配合有它们的洗剂。

[0508] 应说明的是,聚酯纤维不需要高度的洗涤耐久性时,阻燃处理剂中存在的磷化合物不需要牢固地固着在聚酯纤维的表面,磷化合物也可以仅轻柔地附着在纤维表面。此时,基本上可省去热处理工序。磷化合物即使在仅轻柔地附着在聚酯纤维表面的状态下,也可赋予聚酯纤维阻燃性。

[0509] (聚氨酯树脂用阻燃剂)

[0510] 上述磷化合物作为聚氨酯用阻燃剂具有优良的性能。

[0511] 作为本发明的聚氨酯树脂用阻燃剂,可使用通式(I)表示的化合物。其说明(例如,该化合物的具体例子和制备方法等)详见本申请说明书中对该化合物的说明。

[0512] 作为本发明的聚氨酯用阻燃剂,可使用通式(III)表示的化合物。其说明(例如,该化合物的具体例子和制备方法等)详见本申请说明书中对该化合物的说明。

[0513] 这些聚氨酯用阻燃剂特别对聚氨酯泡沫有效。

[0514] 将上述磷化合物用作聚氨酯树脂用阻燃剂时的用量,可根据所需的阻燃性的程度来适当决定,但用量过少时,无法获得充分的阻燃化效果,另一方面,用量过多时,恐怕会对得到的树脂组合物的物理特性产生不良影响。因此,相对于聚氨酯树脂配合中的多元醇成分 100 重量份,优选使用 0.1 重量份以上,更优选使用 1 重量份以上,进一步优选使用 5 重量份以上。优选使用 60 重量份以下,更优选使用 40 重量份以下,进一步优选使用 30 重量份以下。

[0515] (多元醇成分)

[0516] 作为本发明的聚氨酯树脂组合物中使用的多元醇成分,可使用作为聚氨酯树脂的多元醇公知的各种多元醇。具体例子可列举出,例如,聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇等。只要是一般作为聚氨酯形成的原料使用的物质即可,无特别限定。优选 1 分子中含有约 2~15 个羟基的多元醇,更优选 1 分子中含有约 2~8 个羟基的多元醇。多元醇的分子量优选为约 100~20000,更优选约 250~6500。若分子量在该范围内,则易于获得适于氨酯泡沫形成的活性和粘度,相反,分子量过大或过小时,难于得到良好的氨酯泡沫。

[0517] 其中,聚醚多元醇可列举出,例如,使环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷烃,与乙二醇、

丙二醇等二醇类,甘油、三羟甲基丙烷等三醇类、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖等多官能多元醇类,氨、三乙醇胺、乙二胺、二亚乙基三胺、氨基乙基哌嗪、苯胺等胺化合物等无规或嵌段状加成得到的聚醚多元醇。具体可列举出,例如,二官能聚丙二醇型的 Diol-700(羟价:160.0KOH mg/g:三井武田ケミカル公司制)、三官能聚丙二醇型的 MN-3050 ONE(羟价:56.0KOH mg/g:三井武田ケミカル公司制)、多官能聚丙二醇型的 Sannix FA-311S(羟价:42.0KOH mg/g:三洋化成工业公司制)、SU-464(羟价:460KOH mg/g:三井武田ケミカル公司制)等。

[0518] 聚酯多元醇为多官能羧酸与多官能羟基化合物缩聚而得到的末端具有羟基的化合物,可列举出己二酸类聚酯、邻苯二甲酸类聚酯、壬二酸类聚酯、癸二酸聚酯、聚己内酯聚酯等。具体可列举出,例如,邻苯二甲酸类聚酯型的 ES-30、ES-40(三井武田ケミカル公司制)、作为长链二元酸的壬二酸和癸二酸聚酯型的 ODX2, 460(大日本油墨化学工业公司制)和 PMAZ(クラレ公司制)等。

[0519] 混合聚醚多元醇和乙烯性不饱和单体,根据需要,加入链转移剂、分散稳定剂等,在游离基引发剂的存在下,使乙烯性不饱和单体游离基聚合,可得到聚合物多元醇。乙烯性不饱和单体可列举出,例如,丙烯腈、甲基丙烯腈等含氨基单体,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯等(甲基)丙烯酸酯,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等含羧基单体,马来酸酐、衣康酸酐等含酸酐单体,丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯等烃化合物,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯基苯乙烯、氯苯乙烯等芳香烃化合物,氯乙烯、偏二氯乙烯等含卤素单体、乙烯基乙基醚、乙烯基丁基醚等乙烯基醚类,乙烯基乙基酮等乙烯基酮类,乙酸乙烯基酯等乙烯基酯类,丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基酰胺、N,N-二甲氨基丙基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类,N,N-二甲氨基甲基丙烯酰胺等甲基丙烯酰胺类等。这些乙烯性不饱和单体,可单独使用1种,或混合使用两种以上。具体可列举出,例如,POP-90/20(羟价:36.0KOH mg/g:三井武田ケミカル公司制)、Sannix FL-555(羟价:30.0KOH mg/g:三洋化成工业公司制)等。

[0520] 上述多元醇成分,根据形成的聚氨酯发泡体所要求的特性,可单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0521] (聚异氰酸酯)

[0522] 聚异氰酸酯为分子内具有2个以上异氰酸基的化合物。在本发明的聚氨酯树脂组合物中,作为聚异氰酸酯,可使用以往公知的任意的聚氨酯树脂中使用的聚异氰酸酯。作为这种聚异氰酸酯化合物,可使用,例如,芳香族聚异氰酸酯、脂肪族聚异氰酸酯、脂环式聚异氰酸酯等,还可使用这些聚异氰酸酯改性得到的改性聚异氰酸酯等。另外,根据需要,也可使用2种以上的聚异氰酸酯的混合物。

[0523] 作为这些聚异氰酸酯化合物的具体例子,可使用甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚亚苯基聚异氰酸酯(CrudeMDI)、二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等。另外,可使用这些聚异氰酸酯的改性物,例如,碳化二亚胺改性物、双缩脲改性物、二聚物、三聚物等。还可使用由这些聚异氰酸酯与活泼氢化合物得到的末端异氰酸酯基预聚物等。具体可列举出,例如,Cosmonate T-80(三井武田ケミカル公司制)、Cosmonate T-65(三井武田ケミカル公司制)、Cosmonate T-100(三井武田ケミカル

公司制)、Cosmonate M-200(三井武田ケミカル公司制)、Cosmonate LL(三井武田ケミカル公司制)、Cosmonate PM-80(三井武田ケミカル公司制)等。

[0524] 本发明的聚氨酯树脂组合物中,特别优选单独或混合使用具有 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯等异构体的甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和 / 或二苯基甲烷 4,4'- 二异氰酸酯 (MDI)。

[0525] 聚异氰酸酯成分的用量无特别限定,只要可与多元醇反应形成聚氨酯,即可以以任意量使用。因此,考虑聚异氰酸酯成分中的异氰酸酯基的总摩尔数、多元醇中的羟基的总摩尔数、和发泡剂的水的摩尔数,可适当决定配合量,以使氨酯合成反应良好的进行。决定配合量时经常使用异氰酸酯指数这一术语。在此,异氰酸酯指数是指,例如相对于多元醇和水等含活泼氢化合物,以化学计量上所需的聚异氰酸酯的量为 100 时的比率。软质聚氨酯泡沫的情况下,聚异氰酸酯的量优选为异氰酸酯指数为 90 ~ 120 左右,更优选 95 ~ 155 左右,进一步优选 100 ~ 115 左右。另一方面,硬质聚氨酯泡沫的情况下,聚异氰酸酯的量通常为异氰酸酯指数为 100 ~ 110 左右。聚异氰脲酸酯 (PIR) 的情况下,聚异氰酸酯的量优选为异氰酸酯指数为 180 ~ 300 左右,更优选 220 ~ 260 左右。聚异氰酸酯的量过多或过少时,容易难于得到具有良好物性的聚氨酯泡沫。

[0526] (催化剂)

[0527] 根据需要,在本发明的聚氨酯树脂组合物中添加催化剂。本发明的聚氨酯树脂组合物中使用的催化剂无特别限定,可使用用于促进合成聚氨酯的以往公知的各种催化剂。大体可列举出胺催化剂和金属催化剂。作为胺催化剂,可列举出三乙烯二胺、二甲基乙醇胺、N- 乙基吗啉等。作为金属催化剂,代表性的有含有锡、铜、锌、钴、镍等各种金属的有机金属化合物,特别优选使用辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡等锡催化剂。优选在制备板类软质聚氨酯泡沫时使用有机金属催化剂。

[0528] 胺催化剂的用量优选相对于多元醇成分 100 重量份,为 0.05 ~ 1.0 重量份左右。有机金属催化剂的用量根据活性强度来决定,例如为辛酸亚锡时,相对于多元醇成分 100 重量份,为 0.01 ~ 0.8 重量份左右。

[0529] 应说明的是,在本发明的氨酯树脂组合物中,有机金属催化剂不是必需成分。因此,即使不添加催化剂也可充分进行氨酯合成反应时,不需要添加催化剂。例如,制备硬质聚氨酯泡沫时,一般不使用有机金属催化剂。

[0530] (有机硅稳泡剂)

[0531] 在本发明的氨酯树脂组合物中通常使用有机硅稳泡剂。制备阻燃性的软质或硬质聚氨酯泡沫时,通过使用有机硅稳泡剂,原料成分的混合乳化、卷入气体的分散变得容易,同时可起到防止泡合并、单元膜的稳定化等效果,可得到具有更良好特性的泡沫。

[0532] 作为本发明可使用的有机硅稳泡剂,可列举出,例如,二甲基聚硅氧烷和聚醚的嵌段共聚物,其分子结构可采取直链型、分枝型、侧链型等。特别是多使用分枝型、侧链型共聚物,但在本发明中,使用的有机硅稳泡剂无特别限定,可适当选择以往作为软质或硬质聚氨酯泡沫用使用的各种有机硅稳泡剂来使用。

[0533] 对于有机硅稳泡剂的用量,优选相对于多元醇成分 100 重量份为 0.2 重量份以上,更优选为 0.5 重量份以上。过少时,难于得到有机硅稳泡剂的添加效果。有机硅稳泡剂的用量,还优选相对于多元醇成分 100 重量份为 5 重量份以下,更优选为 2 重量份以下。

[0534] (发泡剂)

[0535] 制备软质或硬质聚氨酯泡沫时,通常使用发泡剂。不使用发泡剂时,容易难于充分发泡,因此非常优选使用发泡剂。在本发明的聚氨酯树脂组合物中作为发泡剂,可使用通常的聚氨酯泡沫中使用的公知的发泡剂。具体可列举出,例如,水、Flon、二氯甲烷、正戊烷、异戊烷等。这些发泡剂可单独使用也可混合 2 种以上使用。工业上,得到聚氨酯泡沫时非常优选使用水。因此,根据所要求的发泡体的密度和其他物性等,优选单独使用水、或使用水和水以外的发泡剂的混合物。

[0536] 用于形成聚氨酯泡沫的发泡剂的用量无特别限定,若使用水作为发泡剂时,相对于多元醇成分 100 重量份,优选使用水 0.1 重量份以上,更优选 1.0 重量份以上。优选 10 重量份以下,更优选 6 重量份以下。根据所要求的发泡体的密度和其他物性等,应需要可并用例如 1.0 ~ 30 重量份左右的水以外的发泡剂。发泡剂的用量过少时,容易难于充分发泡。而发泡剂的用量过多时,有时发泡体的物性降低。

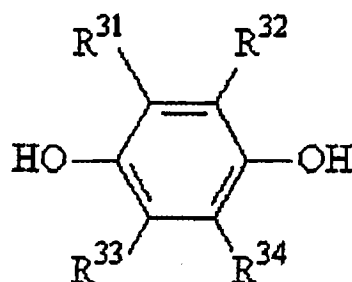
[0537] (抗氧化剂)

[0538] 在本发明的聚氨酯树脂组合物中,根据需要,可含有防止氧化的有效量的抗氧化剂。在此,抗氧化剂可列举出氢醌化合物和 3 价的有机磷酸化合物。氢醌化合物一般由式 (VII) 表示:

[0539] (VII)

[0540] [化 127]

[0541]



[0542] (式中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{34} 分别为氢原子或碳原子数 1 ~ 14 的烷基)。

[0543] 作为上述氢醌化合物的具体例子,可列举出,例如,氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,5-二辛基氢醌、叔戊基氢醌、叔丁基氢醌、辛基氢醌等。特别是 2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌等耐热性优良,为优选。

[0544] 作为上述 3 价有机磷化合物的具体例子,可列举出三苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4-二亚苯基亚磷酸酯等。

[0545] 使用抗氧化剂时,可在与聚异氰酸酯混合前的多元醇、或阻燃剂(有机磷化合物)中添加抗氧化剂,均匀混合来使用。抗氧化剂的用量,相对于聚氨酯树脂组合物 100 重量份,优选配合 0.1 ~ 5 重量份,更优选 0.2 ~ 2 重量份。只要抗氧化剂在该范围内,即可获得有效的抗氧化效果。应说明的是,不要求长期保存稳定性的情况下,无需使用抗氧化剂。

[0546] (其他成分)

[0547] 在本发明的聚氨酯树脂组合物中,根据需要,在对形成的树脂组合物无不良影响的范围内,作为其他成分,可配合蜜胺等其他阻燃剂、阻燃助剂、着色剂、交联剂、抗氧化剂、

紫外线吸收剂、防水解剂、填充剂等添加剂。对这些添加剂的种类和添加量无特别限定,可在通常的用量的范围内使用通常使用的添加剂。

[0548] (组合物的混合方法)

[0549] 聚氨酯树脂组合物的各成分的混合方法及其顺序无特别限定,可以为任意方法和顺序。一般优选预先搅拌混合聚异氰酸酯以外的成分,在即将发泡之际添加聚异氰酸酯来发泡的方法。

[0550] (其他的树脂制品用途)

[0551] 在本说明书中,特别对聚酯纤维和聚氨酯泡沫详细说明了本发明的阻燃剂的使用方法。在这些用途中,本发明的阻燃剂的效果极为有利。但是,本发明的阻燃剂的用途并不限于这些。因此也可用于纤维形态以外形态的聚酯,也可用于泡沫形态以外形态的聚氨酯。还可用于聚酯和聚氨酯以外的热塑性树脂(例如聚烯烃等),也可用于热固性树脂。

[0552] (实施例)

[0553] 通过下面的实施例、试验例和比较试验例对本发明进行更具体的说明,但本发明的范围并不限于这些实施例。

[0554] (合成实施例 1 磷化合物(1)的合成)

[0555] (原料 1 的合成)

[0556] 在装有搅拌机、温度计、滴加装置、盐酸回收装置和回流管的 1 升的四口烧瓶中,装入新戊二醇 208.0g(2 摩尔)和甲苯 135g。一边搅拌该混合溶液,一边在 50℃下用 1 小时添加氧氯化磷 307.0g(2 摩尔),追加结束后,用 2 小时将温度由 50℃升至 70℃使其反应,由此回收 125.6g 产生的氯化氢。之后,70℃、33kPa 下,减压 1 小时,由此除去残存的副产物氯化氢气体。之后,通过重结晶得到反应产物。由此可得到 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 10 面积%的 221.4g(收率 60%)的氯磷酸新戊二酯(原料 1)。原料 1 的熔点为 105.0℃,具有白色结晶的性状。

[0557] (中间体 1 的合成)

[0558] 在装有搅拌机、温度计、滴加装置、盐酸回收装置和回流管的 1 升的四口烧瓶中,装入新戊二醇 208.0g(2 摩尔)、水 36.0g(2 摩尔)和甲苯 200g。一边搅拌该混合溶液,一边在 40℃下用 2 小时追加三氯化磷 274.6g(2 摩尔),追加结束后,用 1 小时加热升温至 120℃后,在同温度(120℃)下反应 30 分钟,由此回收 214.2g 产生的氯化氢。之后,60℃、53kPa 下,减压 2 小时,由此除去残存的副产物氯化氢气体。一边保持 60℃,一边慢慢减压,最终达到 2.0kPa,回收甲苯。由此得到反应产物 311.4g。GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 95.6 面积%。通过 127℃、0.27kPa 下蒸馏由此得到的反应产物,可以 10%的纯度得到 241.2g(收率 80.4%)的亚磷酸新戊二酯(中间体 1)。中间体 1 的熔点为 56.0℃,具有白色结晶的性状。

[0559] (中间体 2 的合成)

[0560] 然后,在装有搅拌机、温度计、滴加装置和回流管的 2 升新的四口烧瓶中,装入 94%的多聚甲醛 31.9g(1 摩尔)、1,2-二氯乙烷 90g(1 摩尔)和三乙胺 3.0g(0.03 摩尔)。一边搅拌该混合溶液,一边在 60℃下用 2 小时追加 150.1g(1 摩尔)中间体 1 和 1,2-二氯乙烷 90g 的混合溶液。之后,在同温度(60℃)下反应 1 小时,得到以亚新戊基(羟甲基)膦酸酯(中间体 2)为主成分的溶液。除去溶剂和三乙胺的经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的

纯度为 95.8 面积%。溶液中的纯收率为 96.0%。应说明的是,作为催化剂使用的三乙胺、和作为溶剂使用的 1,2- 二氯乙烷在下面的工序中也要使用,因此没有进行回收。

[0561] 顺便说一下,为了考察中间体 2 的物性,采集以中间体 2 为主成分的溶液的一部分,利用与(中间体 1 的合成)中记载的方法相同的操作,除去溶剂和三乙胺,结果发现熔点为 116.0℃,具有白色结晶的性状。

[0562] (磷化合物(1)的合成)

[0563] 在收容了含有上述反应结束后的中间体 2 的溶液的烧瓶中,装入三乙胺 121.4g(1.2 摩尔)、4-(二甲氨基)吡啶 1.85g(0.015 摩尔)和 1,2- 二氯乙烷 420g,一边搅拌该混合溶液,一边在 20℃下用 2 小时追加 177.1g(0.96 摩尔)原料 1 和 1,2- 二氯乙烷 450g 的混合溶液,之后,在同温度(20℃)下反应 8 小时。室温下,用相当于过剩的三乙胺的量的盐酸水溶液中和处理该反应后的溶液,静置分层,接着用碳酸氢钠水溶液中和处理有机层后,再水洗有机层 2 次。用无水硫酸镁干燥得到的有机层后,向其滤液中追加甲苯,进行重结晶,得到磷化合物(1) 171.4g。经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 100 面积%。溶液中的纯收率为 54.4%。

[0564] 以三氯化磷为基准的全体收率为

[0565] (中间体 1)80.4% × (中间体 2)96.0% × (磷化合物 1)54.4% = 42.0%。

[0566] 得到的产物的熔点为 152.0℃,具有白色结晶的性状。元素分析结果和使用 UV 分光计测定的磷的定量值如表 1 所示,与理论值基本一致。关于 FT-IR,数值化其红外吸收区域,列于下面。¹H-NMR、¹³C-NMR 和 GC-MS 图谱分别在图 1A-1B、图 2A-2B 和图 3A-3D 中示出。由以上结果可确认产物的结构为下面化学式表示的化合物。

[0567] [表 1]

[0568]

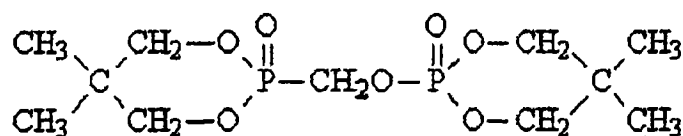
	实测值(%)	理论值(%)
碳	40.2	40.3
氢	6.6	6.7
磷	18.9	18.9

[0569] IR(KBr): 2976, 1482, 1378, 1334, 1288, 1084, 1048, 1002, 983, 955, 922, 863, 830, 818, 624, 615, 528, 498, 和 466cm⁻¹。

[0570] 化合物 VI:

[0571] [化 128]

[0572]



[0573] (合成实施例 2 磷化合物(2)的合成)

[0574] 在收容了含有合成实施例 1 中的中间体 2 的反应后溶液的烧瓶中,装入三乙

胺 121.4g(1.2 摩尔)、1,2-二氯乙烷 420g。一边搅拌,一边在 20℃下用 1 小时追加 257.8g(0.96 摩尔)氯磷酸二苯酯(DPC:大八化学工业公司制),之后,在同温度(20℃)下反应 3 小时。室温下,用相当于过剩的三乙胺的量的盐酸水溶液中和处理该反应后的溶液,静置分层,接着用碳酸氢钠水溶液中和处理有机层后,再水洗有机层 2 次。用无水硫酸镁干燥得到的有机层后,蒸馏除去溶剂和水,得到磷化合物(2) 251.0g。经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 93.0 面积%。溶液中的纯收率为 63.5%。

[0575] 以三氯化磷为基准的全体收率为

[0576] (中间体 1)80.4% × (中间体 2)96.0% × (磷化合物 2)63.5% = 49.0%。

[0577] 得到的产物在常温下具有淡黄色透明液体的性状。元素分析结果和使用 UV 分光计测定的磷的定量值如表 2 所示,与理论值基本一致。关于 FT-IR,数值化其红外吸收区域,列于下面。¹H-NMR、¹³C-NMR 和 GC-MS 图谱分别在图 4A-4D、图 5A-5C 和图 6A-6D 中示出。由以上结果可确认产物的结构为下面化学式表示的化合物。

[0578] [表 2]

[0579]

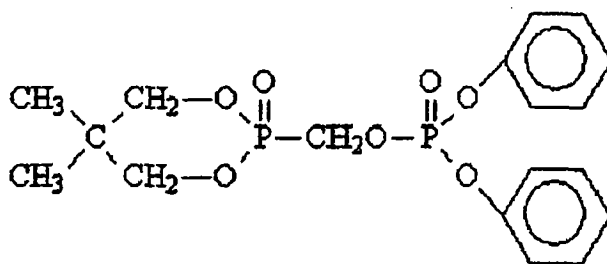
	实测值 (%)	理论值 (%)
碳	52.3	52.4
氢	5.2	5.3
磷	15.1	15.1

[0580] IR :3072, 2976, 2900, 1594, 1491, 1376, 1293, 1219, 1190, 1165, 1085, 1053, 1011, 960, 838, 774, 691, 和 618cm⁻¹。

[0581] 化合物 20 :

[0582] [化 129]

[0583]



[0584] (合成实施例 3 磷化合物(3)的合成)

[0585] (中间体 3 的合成)

[0586] 在装有搅拌机、温度计、滴加装置、盐酸回收装置和回流管的 2 升的四口烧瓶中,装入三氯化磷 275.0g(2 摩尔)、和正丁基氯 400g。一边搅拌该混合溶液,一边从室温用 30 分钟追加正丁醇 444.0g(6 摩尔),最终升温至 70℃。之后,60℃下慢慢减压至约 33kPa,除去残存的副产物氯化氢气体和副产物的正丁基氯。90℃、0.67kPa 下进行减压蒸馏,得到亚磷酸二丁酯(中间体 3)343.8g。经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 100 面积%,收率为 88.6%,常温下具有无色透明液体的性状。

[0587] (中间体 4 的合成)

[0588] 然后,在装有搅拌机、温度计、滴加装置和回流管的 2 升的新的四口烧瓶中,装入 94%的多聚甲醛 31.9g(1 摩尔)、甲苯 90g 和三乙胺 20.2g(0.2 摩尔)。一边搅拌该混合溶液,一边在 60℃下用 2 小时追加 194.0g(1 摩尔)中间体 3 和甲苯 90g 的混合溶液。之后,在同温度(60℃)下反应 1 小时,得到以二丁基(羟甲基)膦酸酯(中间体 4)为主成分的溶液。除去溶剂和三乙胺的经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 93.2 面积%,溶液中的纯收率为 89.1%。应说明的是,作为催化剂使用的三乙胺、和作为溶剂使用的甲苯在下面的工序中也要使用,因此没有进行回收。

[0589] 顺便说一下,为了考察中间体 4 的物性,采集以中间体 4 为主成分的溶液的一部分,利用与(中间体 1 的合成)中记载的方法相同的操作,除去溶剂和三乙胺,结果发现具有无色透明液体的性状。

[0590] 在收容了含有反应后的中间体 4 的溶液的烧瓶中,装入三乙胺 121.4g(1.2 摩尔)、4-(二甲氨基)吡啶 1.83g(0.015 摩尔),一边搅拌,一边在 20℃下用 2 小时追加 164.2g(0.89 摩尔)原料 1 和甲苯 450g 的混合溶液。之后,在同温度(20℃)下反应 8 小时,室温下,用相当于过剩的三乙胺的量的盐酸水溶液中和处理该反应后的溶液,静置分层,接着用碳酸氢钠水溶液中和处理有机层后,再水洗有机层 2 次。用无水硫酸镁干燥得到的有机层后,蒸馏除去溶剂和水,得到磷化合物(3) 311.2g。经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 95.1 面积%,收率为 94.0%。

[0591] 以三氯化磷为基准的全体收率为

[0592] (中间体 3)88.6% × (中间体 4)89.1% × (磷化合物 3)94.0% = 74.2%。

[0593] 得到的产物在常温下具有无色透明液体的性状。元素分析结果和使用 UV 分光计测定的磷的定量值如表 3 所示,与理论值基本一致。关于 FT-IR,数值化其红外吸收区域,列于下面。¹H-NMR、¹³C-NMR 和 GC-MS 图谱分别在图 7A-7C、图 8A-8C 和图 9A-9D 中示出。由以上结果可确认产物的结构为下面化学式表示的化合物。

[0594] [表 3]

[0595]

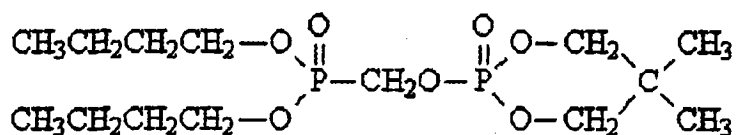
	实测值(%)	理论值(%)
碳	45.4	45.2
氢	8.2	8.1
磷	16.6	16.7

[0596] IR :2976,1475,1379,1306,1264,1056,1011,918,858,和 627cm⁻¹。

[0597] 化合物 27 :

[0598] [化 130]

[0599]



[0600] (合成实施例 4 磷化合物 (4) 的合成)

[0601] 在装有搅拌机、温度计、滴加装置、盐酸回收装置和回流管的 2 升的四口烧瓶中,一边搅拌 302.4g(1.68 摩尔)合成实施例 1 中的中间体 2 和 1,2-二氯乙烷 1kg、以及 1.02g(0.008 摩尔)4-(二甲氨基)吡啶和三乙胺 202.4g(2.0 摩尔)的混合溶液,一边在室温下用 60 分钟追加 86.0g(0.56 摩尔)氧氯化磷。之后,在该温度下搅拌 8 小时,结束反应。室温下,用相当于过剩的三乙胺的量的盐酸水溶液进行中和处理,静置分层,再水洗有机层 1 次。用无水硫酸镁干燥得到的有机层后,由其滤液蒸馏除去溶剂,得到磷化合物 (4) 180.1g。经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 97.5 面积%,收率为 55.1%。

[0602] 以三氯化磷为基准的全体收率为

[0603] (中间体 1)80.4% × (中间体 2)96.0% × (磷化合物 4)55.1% = 42.5%。

[0604] 得到的产物的熔点为 151.0°C,具有白色结晶的性状。元素分析结果和使用 UV 分光计测定的磷的定量值如表 4 所示,与理论值基本一致。关于 FT-IR,数值化其红外吸收区域,列于下面。¹H-NMR、¹³C-NMR 和 GC-MS 图谱分别在图 10A-10C、图 11A-11B 和图 12A-12C 中示出。由以上结果可确认产物的结构为下面化学式表示的化合物。

[0605] [表 4]

[0606]

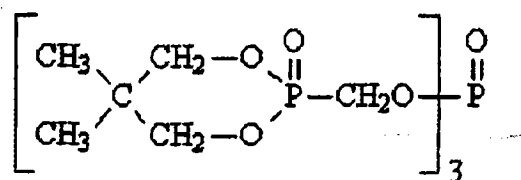
	实测值 (%)	理论值 (%)
碳	36.5	37.0
氢	6.2	6.2
磷	21.0	21.2

[0607] IR(KBr): 2976, 2912, 1478, 1437, 1411, 1376, 1290, 1248, 1053, 1008, 979, 950, 925, 877, 864, 819, 614, 和 477cm⁻¹。

[0608] 化合物 43:

[0609] [化 131]

[0610]



[0611] (合成实施例 5)

[0612] 作为中间体 2 的原料,除使用 1 摩尔乙醛代替 1 摩尔多聚甲醛之外,与合成实施例 1 同样地进行合成。结果,以良好的收率得到具有磷化合物 (1) 的磷原子和磷原子之间的连接基团 (-CH₂-O-) 被 (-CH(CH₃)-O-) 取代的结构的化合物。

[0613] (合成实施例 6)

[0614] 作为中间体 2 的原料,除使用 1 摩尔乙醛代替 1 摩尔多聚甲醛之外,与合成实施例 2 同样地进行合成。结果,以良好的收率得到具有磷化合物 (2) 的磷原子和磷原子之间的连接基团 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) 被 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$) 取代的结构的化合物。

[0615] (合成实施例 7)

[0616] 作为中间体 4 的原料,除使用 1 摩尔乙醛代替 1 摩尔多聚甲醛之外,与合成实施例 3 同样地进行合成。结果,以良好的收率得到具有磷化合物 (3) 的磷原子和磷原子之间的连接基团 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) 被 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$) 取代的结构的化合物。

[0617] (合成实施例 8)

[0618] 作为中间体 2 的原料,除使用 1 摩尔乙醛代替 1 摩尔多聚甲醛之外,与合成实施例 4 同样地进行合成。结果,以良好的收率得到具有磷化合物 (4) 的磷原子和磷原子之间的连接基团 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) 被 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$) 取代的结构的化合物。

[0619] (合成实施例 9 磷化合物 (5) 的合成)

[0620] (中间体 5 的合成)

[0621] 在装有搅拌机、温度计、滴加装置、盐酸回收装置和回流管的 2 升的四口烧瓶中,装入 2-乙基己醇 643.5g (4.95 摩尔)。一边搅拌该溶液,一边在 20℃ 下用 2 小时追加三氯化磷 206.3g (1.50 摩尔) 回收产生的副产物氯化氢 33.2g。之后,最终慢慢升温减压至 148℃、2.0kPa,除去残存的副产物氯化氢气体和副产物的 2-乙基氯己烷。进一步在 150℃、0.7kPa 下进行减压蒸馏,得到双 (2-乙基己基) 亚磷酸酯 (中间体 5) 393.9g。经 GPC (凝胶渗透色谱) 测定的纯度为 100 面积%,收率为 85.8%,常温下具有无色透明液体的性状。

[0622] (中间体 6 的合成)

[0623] 然后,在装有搅拌机、温度计、滴加装置和回流管的 2 升的新的四口烧瓶中,装入丙酮 63.8g (1.1 摩尔)、1,2-二氯乙烷 90g 和甲醇钠 5.4g (0.1 摩尔)。一边搅拌该混合溶液,一边在 50℃ 下用 2 小时追加 306.0g (1.0 摩尔) 中间体 5。之后,在同温度 (50℃) 下反应 1 小时,得到以双 (2-乙基己基) 二甲基羟甲基膦酸酯 (中间体 6) 为主成分的溶液。除去溶剂和甲醇钠的经 GPC (凝胶渗透色谱) 测定的纯度为 93.0 面积%,溶液中的纯收率为 67.0%。应说明的是,作为溶剂使用的 1,2-二氯乙烷在下面的工序中也要使用,因此没有进行回收。而作为催化剂使用的甲醇钠在下面的工序中可利用中和处理除去,因此在此没有进行回收。

[0624] 顺便说一下,为了考察中间体 6 的物性,采集以中间体 6 为主成分的溶液的一部分,利用与 (中间体 1 的合成) 中记载的方法相同的操作,除去溶剂和催化剂,结果发现常温下具有无色透明液体的性状。

[0625] (磷化合物 (5) 的合成)

[0626] 在收容了含有反应后的中间体 6 的溶液的烧瓶中,装入三乙胺 80.8g (0.8 摩尔)、4-(二甲氨基)吡啶 4.1g (0.034 摩尔) 和 1,2-二氯乙烷 420g,一边搅拌,一边在 20℃ 下用 2 小时追加 123.6g (0.67 摩尔) 原料 1 和 1,2-二氯乙烷 450g 的混合溶液。之后,在同温度 (20℃) 下反应 8 小时,室温下,用相当于过剩的三乙胺和合成中间体 6 时使用的甲醇钠的量的盐酸水溶液中和处理该反应后的溶液,静置分层,接着用碳酸氢钠水溶液中和处理有机层后,再水洗有机层 2 次。用无水硫酸镁干燥得到的有机层后,蒸馏除去溶剂和水,得到

磷化合物 (5) 212.9g。经 GPC(凝胶渗透色谱)测定的纯度为 82.0 面积%,收率为 62.1%。

[0627] 以三氯化磷为基准的全体收率为

[0628] (中间体 5)85.8% × (中间体 6)67.0% × (磷化合物 5)62.1% = 35.7%。

[0629] 得到的产物在常温下具有无色透明液体的性状。元素分析结果和使用 UV 分光计测定的磷的定量值如表 5 所示,与理论值基本一致。关于 FT-IR,数值化其红外吸收区域,列于下面。¹H-NMR、¹³C-NMR 和 GC-MS 图谱分别在图 13A-13D、图 14A-14H 和图 15 中示出。由以上结果可确认产物的结构为下面化学式表示的化合物。

[0630] [表 5]

[0631]

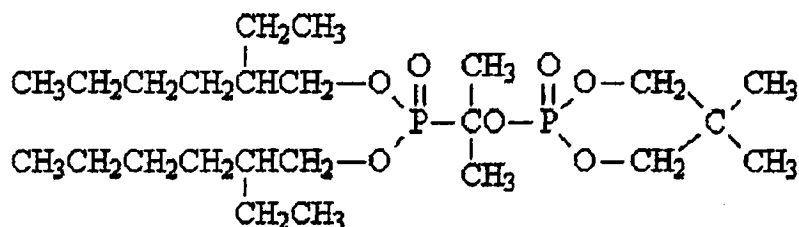
	实测值 (%)	理论值 (%)
碳	56.2	56.3
氢	9.8	9.8
磷	12.1	12.1

[0632] IR :2960,1466,1376,1309,1264,1216,1152,1069,1014,996,918,851,816,733,624cm⁻¹。

[0633] 化合物 40 :

[0634] [化 132]

[0635]



[0636] (合成实施例 10)

[0637] 作为中间体 6 的原料,除使用 1.1 摩尔甲基异丁基酮 (MIBK) 代替 1.1 摩尔丙酮之外,与合成实施例 9 同样地进行合成。结果,得到具有磷化合物 (5) 的磷原子和磷原子之间的连接基团 (-C(CH₃)₂-O-) 被 (-C(CH₃)(CH₂CH(CH₃)₂)-O-) 取代的结构的化合物。

[0638] (合成实施例 11)

[0639] 除使用中间体 3 代替中间体 5 之外,与合成实施例 9 同样地进行合成。结果,以良好的收率得到相应化合物。

[0640] (合成实施例 12)

[0641] 除使用中间体 3 代替中间体 5、在中间体 6 的合成中使用 1.1 摩尔环己酮代替 1.1 摩尔丙酮之外,与合成实施例 9 同样地进行合成。结果,以良好的收率得到相应化合物。

[0642] (试验例和比较试验例)

[0643] 下面示出试验例和比较试验例中使用的磷化合物和试验方法。

[0644] (聚酯纤维的阻燃性试验)

[0645] 在溶解或分散有磷化合物的 7.5wt% 甲醇溶液中,浸渍 100% 聚对苯二甲酸乙二

酯的聚酯纤维织物（目付 250g/m²）约 10 分钟，用浸染机挤压以使轧余率为 70～80%后，110℃下干燥，180℃下进行数分钟的固化。之后，进行洗涤，干燥。将其用于阻燃性试验和洗涤耐久性试验。作为磷化合物，使用合成实施例 1～3 中得到的物质。这些结果见表 6。

[0646] （阻燃性）

[0647] 利用 JIS L 1091 A-1（微焰法）评价阻燃性。利用 JIS L 1091（纤维制品的阻燃性试验方法）中记载的洗涤方法评价洗涤耐久性。

[0648] [表 6]

[0649]

磷化合物	阻燃性 (cm ²) (A 法: 燃烧面积)	
	洗涤 0 次	洗涤 5 次
磷化合物 (1)	4	4
磷化合物 (2)	3	3
磷化合物 (3)	5	5

[0650] 将本发明的有机磷化合物作为聚酯纤维用的阻燃剂使用时，可赋予充分的阻燃性。

[0651] 通过下面的合成实施例、聚酯实施例和聚酯比较例对本发明的聚酯阻燃剂进行更具体的说明，但本发明的范围并不限于这些实施例。

[0652] 合成实施例中得到的磷化合物、以及实施例和比较例中使用的配合成分如下。

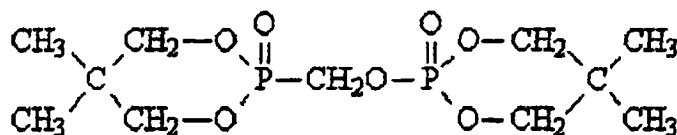
[0653] (a) 磷化合物（阻燃剂）成分

[0654] （下面，为了方便将用于聚酯的阻燃剂 1、阻燃剂 2... 分别记做“聚酯阻燃剂 1”、“聚酯阻燃剂 2”...。）

[0655] 聚酯阻燃剂 1：下式化合物

[0656] [化 133]

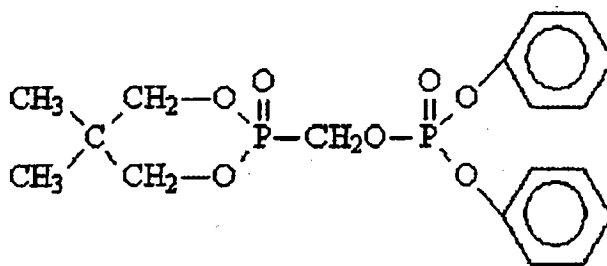
[0657]



[0658] 聚酯阻燃剂 2：下式化合物

[0659] [化 134]

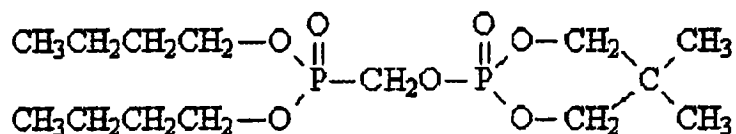
[0660]



[0661] 聚酯阻燃剂 3 : 下式化合物

[0662] [化 135]

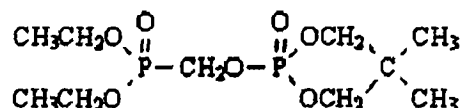
[0663]



[0664] 聚酯阻燃剂 4 : 下式化合物

[0665] [化 136]

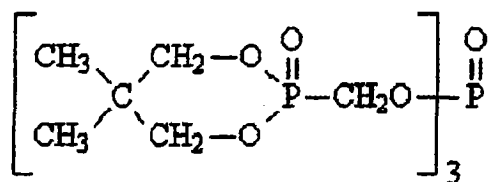
[0666]



[0667] 聚酯阻燃剂 5 : 下式化合物

[0668] [化 137]

[0669]



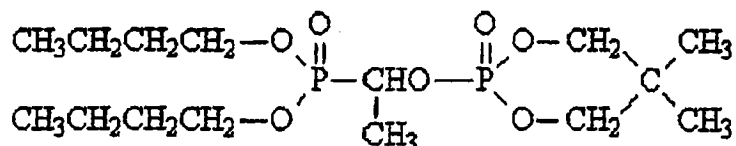
[0670] 聚酯阻燃剂 6 : 基于美国专利第 4697030 号公报中记载的实施例 10 得到的合成品

[0671] 聚酯阻燃剂 7 : 1, 2, 5, 6, 9, 10- 六溴环十二烷 (HBCD)

[0672] 聚酯阻燃剂 8 : 下式化合物

[0673] [化 138]

[0674]



[0675] (b) 聚酯纤维

[0676] 使用 100% 聚对苯二甲酸乙二酯的聚酯纤维织物 (目付 250g/m²)。

[0677] (聚酯阻燃剂 1 的合成)

[0678] 将利用与上述“(磷化合物 (1) 的合成)”一栏中记载的方法相同的方法得到的化合物作为聚酯阻燃剂 1。

[0679] (聚酯阻燃剂 2 的合成)

[0680] 将利用与上述“(磷化合物 (2) 的合成)”一栏中记载的方法相同的方法得到的化合物作为聚酯阻燃剂 2。

[0681] (聚酯阻燃剂 3 的合成)

[0682] 将利用与上述“(磷化合物 (3) 的合成)”一栏中记载的方法相同的方法得到的化合物作为聚酯阻燃剂 3。

[0683] (合成实施例 13 聚酯阻燃剂 4 的合成)

[0684] (中间体 7 的合成)

[0685] 在装有搅拌机、温度计、滴加装置和回流管的 2 升的新的四口烧瓶中,装入亚磷酸二乙酯(城北化学公司制)138.0g(1 摩尔)和三乙胺 20.2g(0.2 摩尔),一边搅拌该混合溶液,一边在 60℃下用 1 小时追加 31.9g(1 摩尔)多聚甲醛。之后,在同温度(60℃)下反应 2 小时,得到以二乙基(羟甲基)膦酸酯(中间体 7)为主成分的溶液。

[0686] (聚酯阻燃剂 4 的合成)

[0687] 除了使用含有上述反应结束后的中间体 7 的反应后溶液之外,与(聚酯阻燃剂 3 的合成)中记载的方法一样操作,得到聚酯阻燃剂 4。

[0688] (聚酯阻燃剂 5 的合成)

[0689] 将利用与上述“(磷化合物(4)的合成)”一栏中记载的方法相同的方法得到的化合物作为聚酯阻燃剂 5。

[0690] (聚酯阻燃剂 6 的合成)

[0691] 基于美国专利第 4697030 号公报中记载的实施例 10 得到聚酯阻燃剂 6。

[0692] (聚酯阻燃剂 8 的合成)

[0693] 将利用上述“合成实施例 7”一栏中记载的方法得到的化合物作为聚酯阻燃剂 8。

[0694] (聚酯纤维处理剂的制备)

[0695] (下面,为了方便将用于聚酯的阻燃处理剂 1、阻燃处理剂 2... 分别记做“聚酯阻燃处理剂 1”、“聚酯阻燃处理剂 2”...。)

[0696] (聚酯纤维处理剂 1 的制备)

[0697] 配合 40g 聚酯阻燃剂 1、和 5g 作为表面活性剂的三苯乙烯化苯酚的环氧乙烷 15 摩尔加成物,一边搅拌一边加入 55g 热水。之后,作为分散稳定剂添加 0.2g 羧甲基纤维素,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 1。

[0698] (聚酯纤维处理剂 2 的制备)

[0699] 配合 40g 聚酯阻燃剂 2、和 5g 作为表面活性剂的三苯乙烯化苯酚的环氧乙烷 20 摩尔加成物,一边搅拌一边加入 55g 热水。之后,作为分散稳定剂添加 0.2g 黄原胶,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 2。

[0700] (聚酯纤维处理剂 3 的制备)

[0701] 除了使用聚酯阻燃剂 3 代替聚酯阻燃剂 1 之外,与(聚酯阻燃处理剂 1 的制备)中记载的方法相同操作,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 3。

[0702] (聚酯纤维处理剂 4 的制备)

[0703] 除了使用聚酯阻燃剂 4 代替聚酯阻燃剂 1 之外,与(聚酯阻燃处理剂 1 的制备)中记载的方法相同操作,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 4。

[0704] (聚酯纤维处理剂 5 的制备)

[0705] 除了使用聚酯阻燃剂 5 代替聚酯阻燃剂 1 之外,与(聚酯阻燃处理剂 1 的制备)中记载的方法相同操作,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 5。

[0706] (聚酯纤维处理剂 6 的制备)

[0707] 除了使用聚酯阻燃剂 6 代替聚酯阻燃剂 1 之外,与(聚酯阻燃处理剂 1 的制备)中记载的方法相同操作,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 6。

[0708] (聚酯纤维处理剂 7 的制备)

[0709] 配合 40g 聚酯阻燃剂 7、和 5g 作为表面活性剂的三苯乙烯化苯酚的环氧乙烷 20 摩尔加成物,一边搅拌一边加入 55g 热水。之后,作为分散稳定剂添加 0.2g 羧甲基纤维素,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 7。

[0710] (聚酯纤维处理剂 8 的制备)

[0711] 除了使用聚酯阻燃剂 8 代替聚酯阻燃剂 1 之外,与(聚酯阻燃处理剂 1 的制备)中记载的方法相同操作,得到白色分散液状的聚酯阻燃处理剂 8。

[0712] (阻燃处理剂适合性试验)

[0713] 用如下所示的耐水解性试验和乳化稳定性试验判断作为聚酯纤维的阻燃处理剂的适合性。

[0714] (1) 耐水解性试验

[0715] 如下进行耐水解性试验:分别称量聚酯阻燃剂 1~4(聚酯实施例 1~4)和聚酯阻燃剂 6(聚酯比较例 1),加入至各个无盖的玻璃圆筒容器(直径 30mm×高 80mm)中,计算在饱和水蒸气压力气氛(130℃×1 小时)下的、各阻燃剂的酸性成分的耐水解性试验前后的酸价增加率。

[0716] (2) 乳化稳定性试验

[0717] 目测评价 60℃下保持 2 周时制备的聚酯阻燃处理剂 1~4(聚酯实施例 1~4)和聚酯阻燃处理剂 6(聚酯比较例 1)时的阻燃处理剂的乳化稳定性。对应于乳化性利用○(极其良好)、△(良好)、×(不良)来判定其乳化稳定性。这些耐水解性试验和乳化稳定性试验的结果见表 7。应说明的是,表 7 中,“实施例”表示上述聚酯实施例,“比较例”表示上述聚酯比较例。下面的表 8 和表 9 也一样。

[0718] [表 7]

	实施例				比较例
	1	2	3	4	1
磷化合物	阻燃剂 1	阻燃剂 2	阻燃剂 3	阻燃剂 4	阻燃剂 6
酸价增加率 ¹⁾	36.7%	26.8%	0.6%	3.4%	78.2%
乳化稳定性	○	○	○	○	×

[0720] 1) 酸价增加率=(试验后酸价-试验前酸价)/理论总酸价

[0721] 表 7 中增加率大意味着磷化合物易被饱和水蒸气水解。

[0722] 比较本发明的阻燃性聚酯纤维中使用的聚酯实施例 1~4 的磷化合物(聚酯阻燃剂 1~4)和聚酯比较例 1 的磷化合物(聚酯阻燃剂 6),可知聚酯比较例 1 中使用的磷化合物易被水解。

[0723] 比较聚酯实施例 4 的磷化合物(聚酯阻燃剂 4)和聚酯比较例 1 的磷化合物(聚酯阻燃剂 6),可知通过具有环状结构耐水解性提高。

[0724] 由乳化稳定性试验结果,可知聚酯比较例 1 的磷化合物(聚酯阻燃剂 6)和聚酯实施例 1~4 的磷化合物(聚酯阻燃剂 1~4)相比,不能说乳化稳定性良好。

[0725] 由这些结果,理所当然地预想到:若将聚酯阻燃剂 6 这种类型的以往的磷化合物作为例如水性乳化分散液状态的阻燃处理剂使用,由于水解产生的酸性成分使阻燃处理剂的乳化稳定性变差,在纤维的阻燃处理时,加热进行加工时,会发生染色不匀或油点等缺陷。

[0726] (聚酯纤维的阻燃处理方法)

[0727] (处理方法 1)

[0728] 在分散染料 (Kayaron Polyester Blue; 日本化药株式会社制) 2% owf 的染浴中添加阻燃处理剂以使其浓度为 7.5%, 以浴比 1 : 20, 使用 mini color 试验机 (テクサム技研公司制), 在该浴中处理 100% 聚对苯二甲酸乙二酯的聚酯纤维织物 (目付 250g/m²) 130℃ × 60 分钟, 还原洗涤, 水洗, 干燥 (100℃ × 5 分钟)。之后热处理 (170℃ × 1 分钟)。

[0729] (处理方法 2)

[0730] 在将阻燃处理剂浓度调整为 7.5% 的水分散液中, 浸渍用浓色染料染色的 100% 聚对苯二甲酸乙二酯的聚酯纤维织物 (目付 250g/m²), 用浸染机挤压以使轧余率为 70 ~ 80% 后, 干燥 (110℃ × 35 分钟), 加热热处理 180℃ × 1 分钟。之后, 水洗、干燥。

[0731] 基于下列试验方法测定下面的聚酯实施例和聚酯比较例中得到的纤维织物的物性。

[0732] (1) 阻燃性试验

[0733] 作为阻燃性试验, 对于利用上述处理方法 1、2 进行了阻燃处理的聚酯纤维织物, 基于 JIS L 1091 中规定的 D 法, 进行了防火性能试验。应说明的是, 针对经阻燃处理的聚酯纤维织物、进行了 5 次 JIS L1042 中规定的洗涤、进行了 5 次 JIS L1018 中规定的干洗, 评价了防火性能试验。

[0734] (2) 染色性

[0735] 目测评价各阻燃处理法中得到的试验片、和经洗涤耐久性试验后的试验片。评价有无不良。

[0736] (3) 质量风格

[0737] 手摸评价各阻燃处理法中得到的试验片、和经洗涤耐久性试验后的试验片。进行良好、稍好、不良的判定。

[0738] (聚酯实施例 5 ~ 8 和聚酯比较例 2)

[0739] 使用聚酯阻燃处理剂 1 ~ 4 (聚酯实施例 5 ~ 8) 和聚酯阻燃处理剂 7 (聚酯比较例 2), 在表 8A ~ 8C 中示出利用处理方法 1 的阻燃处理方法得到的聚酯纤维织物的物性。

[0740] 表 8A

处理方法1	阻燃性 (D法、触火次数)		
	洗涤前	洗涤 5次后	干洗 5次后
实施例 5	5	5	5
实施例 6	5	5	5
实施例 7	5	5	5
实施例 8	5	5	5
比较例 2	4	4	4

[0741]

[0742] 表 8B

[0743]

处理方法1	染色性		
	洗涤前	洗涤 5次后	干洗 5次后
实施例 5	无不良	无不良	无不良
实施例 6	无不良	无不良	无不良
实施例 7	无不良	无不良	无不良
实施例 8	无不良	无不良	无不良
比较例 2	无不良	无不良	无不良

[0744] 表 8C

[0745]

处理方法1	质量风格		
	洗涤前	洗涤 5次后	干洗 5次后
实施例 5	良好	良好	良好
实施例 6	良好	良好	良好
实施例 7	良好	良好	良好
实施例 8	良好	良好	良好
比较例 2	良好	良好	良好

[0746] (聚酯实施例 9 ~ 13 和聚酯比较例 3)

[0747] 使用聚酯阻燃处理剂 1 ~ 5 (聚酯实施例 9 ~ 13) 和聚酯阻燃处理剂 7 (聚酯比较例 3), 在表 9A ~ 9C 中示出利用处理方法 2 的阻燃处理方法得到的聚酯纤维织物的物性。

[0748] 表 9A

[0749]

处理方法 2	阻燃性 (D法、触火次数)		
	洗涤前	洗涤 5次后	干洗 5次后
实施例 9	5	5	5
实施例10	5	5	5
实施例11	5	5	5
实施例12	5	5	5
实施例13	5	5	5
比较例 3	4	4	4

[0750] 表 9B

[0751]

处理方法 2	染色性		
	洗涤前	洗涤 5次后	干洗 5次后
实施例 9	无不良	无不良	无不良
实施例10	无不良	无不良	无不良
实施例11	无不良	无不良	无不良
实施例12	无不良	无不良	无不良
实施例13	无不良	无不良	无不良
比较例 3	无不良	无不良	无不良

[0752] 表 9C

[0753]

处理方法 2	质量风格		
	洗涤前	洗涤 5 次后	干洗 5 次后
实施例 9	良好	良好	良好
实施例 10	良好	良好	良好
实施例 11	良好	良好	良好
实施例 12	良好	良好	良好
实施例 13	良好	良好	良好
比较例 3	良好	良好	良好

[0754] 由表 8A ~ C 和表 9A ~ C 所示的结果可知, 聚酯实施例 5 ~ 13 所示的由本发明的磷酸酯 - 膦酸酯化合物构成的阻燃性聚酯纤维, 虽然是非卤素类化合物, 但是洗涤前、洗涤后和干洗后的任一状态下, 均显示出优于由卤素类化合物六溴环十二烷构成的阻燃性聚酯纤维 (聚酯比较例 2、3) 的优良的阻燃性, 由该磷化合物构成的阻燃性聚酯纤维的染色性、质量风格等纤维的诸物性良好。

[0755] 由表 8A ~ C 所示的结果可知, 即, 在处理方法 1 中, 通过在染色浴中添加本发明的该磷化合物, 可得到在染色的同时赋予了阻燃性的阻燃性聚酯纤维。

[0756] 由表 9A ~ C 所示的结果可知, 即, 在处理方法 2 中, 即使使用预先染色的纤维织物, 得到的阻燃性聚酯纤维也可维持染色性、质量风格等纤维的诸物性。

[0757] 在上述各聚酯实施例中, 作为阻燃剂的磷化合物, 使用了具有 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基作为磷原子和磷原子之间的连接基团, 磷原子与磷原子被 “ $\text{P}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ” 结构连接的化合物, 但使用将该连接基团变更为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、磷原子与磷原子被 “ $\text{P}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{P}$ ” 结构连接的化合物作为阻燃剂进行了同样的试验, 结果得到了与上述各聚酯实施例同样良好的结果。具体如下。

[0758] (聚酯实施例 14 和 15)

[0759] 使用聚酯阻燃处理剂 8, 根据处理方法 1 (聚酯实施例 14) 和 2 (聚酯实施例 15) 用阻燃处理方法得到的聚酯纤维织物的物性见表 10。

[0760] 表 10

[0761]

	阻燃性 (D法、触火次数)			染色性	质量风格
	洗涤前	洗涤 5 次后	干洗 5 次后		
处理方法 1	5	5	5	无不良	良好
处理方法 2	5	5	5	无不良	良好

[0762] 通过下面的聚氨酯实施例、试验例和比较试验例对本发明的聚氨酯阻燃剂进行更具体的说明, 但本发明的范围并不限于这些实施例。

[0763] 合成例中得到的磷化合物、以及聚氨酯实施例和聚氨酯比较例中使用的配合成分如下。

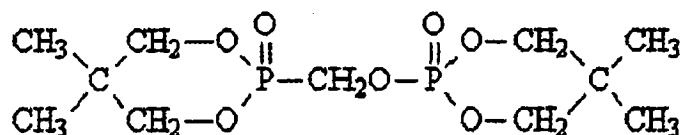
[0764] (a) 磷化合物 (聚氨酯阻燃剂) 成分

[0765] (下面, 为了方便将用于聚氨酯的阻燃剂 1、阻燃剂 2... 分别记做 “聚氨酯阻燃剂 1”、“聚氨酯阻燃剂 2”...)。

[0766] 聚氨酯阻燃剂 1: 下式化合物

[0767] [化 139]

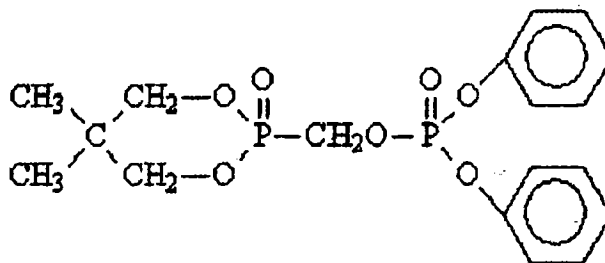
[0768]



[0769] 聚氨酯阻燃剂 2 : 下式化合物

[0770] [化 140]

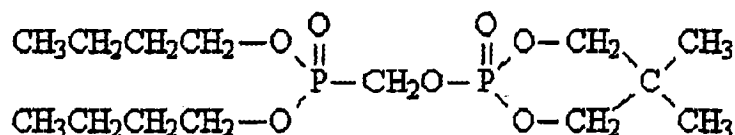
[0771]



[0772] 聚氨酯阻燃剂 3 : 下式化合物

[0773] [化 141]

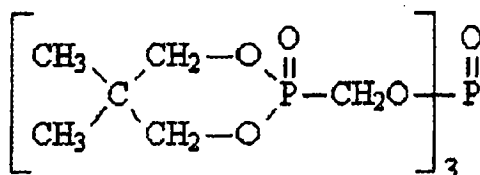
[0774]



[0775] 聚氨酯阻燃剂 4 : 下式化合物

[0776] [化 142]

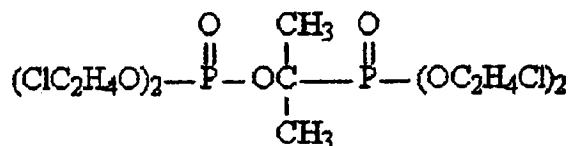
[0777]



[0778] 聚氨酯阻燃剂 5 : 下式表示的 2 种含卤素 (氯) 的磷化合物的混合物 (大八化学工业株式会社制, 商品名 : UF-500, 酸价 : 0.03KOH mg/g)

[0779] [化 143]

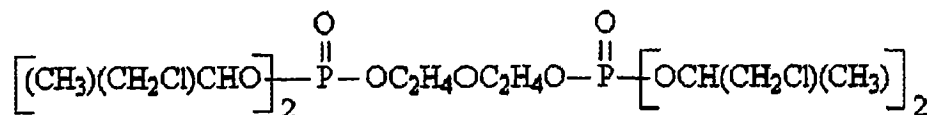
[0780]



[0781] 和

[0782] [化 144]

[0783]



[0801] 多元醇 1 :三官能聚丙二醇型的聚醚多元醇 (数均分子量 3000, 羟价 :56.0KOH mg/g) (三井武田ケミカル公司制, 商品名 :MN-30500NE)

[0802] 多元醇 2 :多官能聚丙二醇型的聚醚多元醇 (数均分子量 400, 羟价 :460KOH mg/g) (三井武田ケミカル公司制, 商品名 :SU-464)

[0803] (c) 聚异氰酸酯成分

[0804] 聚异氰酸酯 1 :甲苯二异氰酸酯 (2,4-/2,6- 异构体比 = 80/20) (三井武田ケミカル株式会社制, 商品名 :Cosmonate T-80)

[0805] 聚异氰酸酯 2 :二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (三井武田ケミカル株式会社制, 商品名 :Cosmonate M-200)

[0806] (d) 催化剂成分

[0807] (d1) 胺催化剂

[0808] 胺催化剂 1 :含有 33 重量%的三乙烯二胺的二丙二醇溶液 (三共エアープロダクツ株式会社制, 商品名 :DABCO 33LV)

[0809] 胺催化剂 2 :含有 2.70 重量%的双 (2-二甲氨基乙基) 醚的二丙二醇溶液 (クランプトン株式会社制, 商品名 :NIAx A1)

[0810] 胺催化剂 3 :三乙醇胺 (和光纯药工业株式会社制, 特级试剂)

[0811] 胺催化剂 4 :N, N, N', N'', N"-五甲基二亚乙基三胺 (花王株式会社制, 商品名 :Kaolizer No. 3)

[0812] (d2) 锡催化剂

[0813] 锡催化剂 1 :辛酸亚锡 (三共エアープロダクツ株式会社制, 商品名 :DABCO T-9)

[0814] (e) 有机硅稳泡剂成分

[0815] 稳泡剂 1 :L-620 (クランプトン株式会社制, 商品名 :L-620)

[0816] 稳泡剂 2 :SH-193 (Dow Corning Toray Silicone 株式会社制, 商品名 :SH-193)

[0817] (f) 发泡剂成分

[0818] 发泡剂 1 :水

[0819] 发泡剂 2 :二氯甲烷 (和光纯药工业株式会社制, 特级试剂)

[0820] 其他成分

[0821] 蜜胺 :粒径为 40 ~ 50 μm 的蜜胺粉末 (日产化学株式会社制)

[0822] 下面记载了各种磷化合物的合成例, 但合成方法并不限于这些。

[0823] (聚氨酯阻燃剂 1 的合成)

[0824] 利用与上述“(磷化合物 (1) 的合成)”一栏记载的方法相同的方法得到化合物, 将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 1。聚氨酯阻燃剂 1 的酸价为 0.04KOH mg/g。

[0825] (聚氨酯阻燃剂 2 的合成)

[0826] 利用与上述“(磷化合物 (2) 的合成)”一栏记载的方法相同的方法得到化合物, 将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 2。聚氨酯阻燃剂 2 的酸价为 0.03KOH mg/g。

[0827] (聚氨酯阻燃剂 3 的合成)

[0828] 利用与上述“(磷化合物 (3) 的合成)”一栏记载的方法相同的方法得到化合物, 将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 3。聚氨酯阻燃剂 3 的酸价为 0.05KOH mg/g。

[0829] (聚氨酯阻燃剂 4 的合成)

[0830] 利用与上述“(磷化合物(4)的合成)”一栏记载的方法相同的方法得到化合物,将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 4。聚氨酯阻燃剂 4 的酸价为 0.09KOH mg/g。

[0831] 根据美国专利第 4697030 号公报中记载的实施例 9,得到聚氨酯阻燃剂 6。得到的聚氨酯阻燃剂 6 的物性如下。

[0832] 羟价:167KOH mg/g(实施例 9 记载值:173KOH mg/g)

[0833] 酸价:1.4KOH mg/g(实施例 9 记载值:0.8KOH mg/g)

[0834] (聚氨酯阻燃剂 7 的合成)

[0835] 利用与上述“合成实施例 7”一栏记载的方法相同的方法得到化合物,将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 7。聚氨酯阻燃剂 7 的酸价为 0.06KOH mg/g。

[0836] (聚氨酯阻燃剂 8 的合成)

[0837] 利用与上述“(磷化合物(5)的合成)”一栏记载的方法相同的方法得到化合物,将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 8。聚氨酯阻燃剂 8 的酸价为 0.06KOH mg/g。

[0838] (聚氨酯阻燃剂 9 的合成)

[0839] 利用与上述“合成实施例 10”一栏记载的方法相同的方法得到化合物,将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 9。聚氨酯阻燃剂 9 的酸价为 0.07KOH mg/g。

[0840] (聚氨酯阻燃剂 10 的合成)

[0841] 利用与上述“合成实施例 11”一栏记载的方法相同的方法得到化合物,将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 10。聚氨酯阻燃剂 10 的酸价为 0.06KOH mg/g。

[0842] (聚氨酯阻燃剂 11 的合成)

[0843] 利用与上述“合成实施例 12”一栏记载的方法相同的方法得到化合物,将该化合物作为聚氨酯阻燃剂 11。聚氨酯阻燃剂 11 的酸价为 0.07KOH mg/g。

[0844] 基于下述试验方法测定下面实施例和比较例中得到的树脂组合物的物性。

[0845] I. 软质聚氨酯泡沫用试验

[0846] (1) 水平燃烧试验

[0847] 试验方法:基于 FMVSS-302

[0848] 试验片:长 250mm、宽 70mm、厚 5mm

[0849] 评价基准:平均燃烧速度(100mm/分钟以下)

[0850] 其中,不超过 A 标线(38mm 基准线)时,用燃烧距离(mm)标出。

[0851] (2) UL 耐火性试验

[0852] 试验方法:基于 UL94(HF 试验)

[0853] 试验片:长 152mm、宽 50.8mm、厚 12.7mm

[0854] 评价基准:分为 HF-1、HF-2、HBF

[0855] (3) 结雾试验

[0856] 试验片厚:10mm

[0857] 试验片直径:80mm

[0858] 110℃下用圆筒形玻璃容器保管上述形状的发泡体 3 小时,测定挥发性物质对顶部的玻璃板的附着量。应说明的是,为了冷却至 20℃,在玻璃板上部装有冷却装置。

[0859] (4) 压缩残留应力

[0860] 试验方法:基于 JIS K-6400

[0861] 泡沫片 :长 6cm、宽 6cm、厚 5cm

[0862] 70℃ ×22 小时的条件下,压缩 6cm×6cm 的泡沫片的面 50%,解除压缩后,测定发泡体的厚度,将相对于压缩前的发泡体的厚度的厚度减少率作为压缩残留应力进行评价。例如,恢复至 4cm 时,压缩残留应力为 $(1-4/5) \times 100 = 20\%$ 。

[0863] II、California 117 燃烧试验

[0864] (1) 立式燃烧试验

[0865] 试验方法 :基于 California 117, Section A, Part I. 试验法)

[0866] 试验片 :长 305mm、宽 75.0mm、厚 13.0mm

[0867] 评价基准 :各准备 5 张常温保管试验片和热老化后 (104±2℃, 保管 24 小时) 的试验片,进行共计 10 张的立式燃烧。以平均燃烧距离 (147mm 以下)、最大燃烧距离 (196mm 以下)、平均燃烧时间 (5 秒以下)、最大燃烧时间 (10 秒以下) 这 4 个项目进行判定评价,全部满足时即为合格。

[0868] (2) 椅子型燃烧试验 (闷燃试验)

[0869] 试验方法 :基于 California 117, Section D, Part II. 试验法

[0870] 试验片 :A 片长 203mm、宽 184mm、厚 51mm

[0871] B 片长 203mm、宽 102mm、厚 51mm

[0872] 包覆布 :A 片用长 375mm、宽 200mm

[0873] B 片用长 275mm、宽 200mm

[0874] 薄布 :长 150mm、宽 150mm

[0875] 木框 :容纳上述试验片的椅子型木框

[0876] 评价基准 :用适合各自大小的包覆布包覆上述泡沫试验片 A、B,将泡沫固定在规定的木框上。用玻璃胶带将靠背部分上的包覆布固定在木框上。点着指定香烟 (CABIN LIGHT 100' s), 去掉过滤嘴部分,固定在固定于椅子型木框的泡沫的中心靠背部位,在该香烟上盖上薄布。香烟灭火后,除去燃烧产生的残渣,求出试验前后的泡沫重量。以 $n = 3$ 进行试验,所有的残存率均在 80% 以上即为合格。

[0877] III. 英国标准 5852 燃烧试验

[0878] 试验方法 :基于 BS5852 Schedule Part 1, source 5 试验法)

[0879] 试验片 :A 片长 450mm、宽 450mm、厚 75mm

[0880] B 片长 300mm、宽 450mm、厚 75mm

[0881] 评价基准 :按照规定用布包覆上述泡沫,装为椅子型,按照规定将制成的点火木框固定在靠背中心部上,在最下部的绒布中渗入 1.4ml 的正丁醇,点火。

[0882] 残火、残尘时间 10 分钟以内

[0883] 重量损失 60g 以内

[0884] 以 $n = 2$ 进行试验,均为上述结果即为合格。

[0885] IV. 硬质聚氨酯泡沫用试验

[0886] (1) 燃烧试验

[0887] 试验方法 :基于 JIS A-9511 (燃烧试验 B 法)

[0888] 试验片 :长 150mm、宽 50mm、厚 13mm

[0889] (2) 弯曲试验

[0890] 试验方法:基于 JIS K-7221-1

[0891] 试验片:长 120mm、宽 25mm、厚 20mm

[0892] (3) 压缩试验

[0893] 试验方法:基于 JIS K-7220

[0894] 试验片:长 50mm、宽 50mm、厚 30mm

[0895] (聚氨酯泡沫的制备)

[0896] 利用下面的一次发泡成形法制备软质和硬质的聚氨酯泡沫。首先配合多元醇、有机硅稳泡剂、胺催化剂、水和磷化合物,用搅拌机以 3500rpm 的转数搅拌 1 分钟,均匀混合。仅在软质聚氨酯泡沫的情况下,进一步添加锡催化剂和二氯甲烷后,再搅拌 10 秒。然后,再在该预拌混合物中加入二异氰酸酯,以 3500rpm 搅拌 5~7 秒钟后,将混合物注入在具有与发泡容量相适应的立方体的形状的厚纸盒中。数秒后,发生发泡现象,数分钟后达到最大容积。仅在软质发泡体的情况下,进一步在 75℃ 的干燥机内干燥固化其 20 分钟。得到的软质发泡体为白色且具有连续气泡。得到的硬质发泡体为茶褐色但不具有透气性。

[0897] 对用上述方法得到的各种聚氨酯泡沫,测定将预拌混合物注入到厚纸箱中时达到最大容积的时间(起发时间(RT)),切取符合实验标准的试验片,用恒温恒湿器保存 24 小时以上后,测定密度(JISK-6400) [kg/m³]、透气度(JIS K-6400) [ml/cm²/sec],之后进行作为物性试验的压缩残留应力(JIS K-6400) [%] 的测定。作为燃烧试验,进行汽车用板式泡沫的水平燃烧试验(FMVSS-302)、电器材料用泡沫的燃烧标准 UL94(HF 试验)试验、和家具用泡沫燃烧标准 California117 试验。再进行微波炉(500W)×3 分钟和热风干燥机 140℃×3 小时的耐热试验,用黄色度(JIS K-7105)表示泡沫的黄变状态(焦化性),在结雾试验中用分光光度计数值化挥发成分的比例。

[0898] (聚氨酯实施例 1~12 和聚氨酯比较例 1~6)

[0899] 将软质聚氨酯泡沫的配合成分及其比例一同示于下述表 11~表 14 中。应说明的是,这些表中的“实施例”和“比较例”分别表示聚氨酯实施例和聚氨酯比较例。另外,表中的箭头“→”表示该栏的数值与该栏左面的栏的数值相同。例如,表 11 的实施例 2 的锡催化剂的配合量与实施例 1 相同,为 0.33 重量份。

[0900] 表 11

[0901] 一般软质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0902]

		实施例				比较例	
		1	2	3	4	1	2
配合量 (重量份)	多元醇1	100	→	→	→	→	→
	胺催化剂1	0.18	→	→	→	→	→
	胺催化剂2	0.05	→	→	→	→	→
	锡催化剂1	0.33	→	→	→	0.26	→
	发泡剂1	4.3	→	→	→	→	→
	发泡剂2	8.0	→	→	→	→	→
	阻燃剂1	12	—	—	—	—	—
	阻燃剂2	—	16	—	—	—	—
	阻燃剂3	—	—	16	—	—	—
	阻燃剂4	—	—	—	10	—	—
	阻燃剂5	—	—	—	—	16	—
	阻燃剂6	—	—	—	—	—	16
	稳泡剂1	1.0	→	→	→	→	→
	聚异氰酸酯	57.8	→	→	→	→	→
物性	起发时间 (RT) (sec)	88	89	82	87	86	无法制备泡沫
	泡沫密度 (kg/m ³)	22.5	21.8	22.2	22.0	22.5	
	透气度 (ml/cm ² /sec)	170	170	150	156	167	
	耐焦化性 (ΔYI)	40	32	44	47	75	
	FMVSS-302 试验 燃烧距离(mm)	35.5	35.1	32.3	30.4	37.0	
	UL94 (HF燃烧试验)	HF-1	HF-1	HF-1	HF-1	HBF	
	结露试验 附着量(mg)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	
	(110℃×3H 光反射率(%))	100	98	90	100	80	
	有冷却) 雾度(ΔHz)	0.1	0.4	0.6	0.2	1.8	
	压缩残留应力试验 (50%压缩) (%)	2.0	4.0	2.7	3.0	3.2	

[0903] 表 12A

[0904] California 117 试验用软质聚氨酯泡沫的配合成分比率

[0905]

		实施例				比较例
		5	6	7	8	3
配合量 (重量份)	多元醇1	100	→	→	→	→
	胺催化剂1	0.20	→	→	→	→
	胺催化剂2	0.05	→	→	→	→
	胺催化剂3	0.05	→	→	→	→
	锡催化剂1	0.33	→	→	→	→
	发泡剂1	4.3	→	→	→	→
	发泡剂2	8.0	→	→	→	→
	阻燃剂1	12	—	—	—	—
	阻燃剂2	—	16	—	—	—
	阻燃剂3	—	—	14	—	—
	阻燃剂4	—	—	—	12	—
	阻燃剂5	—	—	—	—	14
	稳泡剂1	1.0	→	→	→	→
	聚异氰酸酯	57.8	→	→	→	→

[0906] 表 12B

[0907] California 117 试验用软质聚氨酯泡沫的评价结果

		实施例								比较例	
		5		6		7		8		3	
物性	起发时间 (RT) (sec)	96		95		87		98		99	
	泡沫密度 (kg/m ³)	22.7		21.8		22.0		22.5		22.7	
	透气度 (ml/cm ² /sec)	121		111		100		105		100	
Cal.117. Section A Part I	热老化前	98	0	83	0	99	0	88	0	109	2
	燃烧距离(mm)	87	0	134	2	103	2	75	0	97	0
	/	92	0	101	0	106	1	91	0	87	0
	残火时间(秒)	111	0	138	3	98	0	87	0	83	0
		105	0	82	0	83	0	86	0	102	2
	平均	98.6	0	107.6	1	97.8	0.6	85.4	0	99.8	0.8
	热老化后	86	0	103	0	87	0	73	0	97	0
	燃烧距离(mm)	101	0	94	0	85	0	88	0	101	2
	/	98	0	97	0	91	0	92	0	97	0
	残火时间(秒)	104	0	121	0	101	0	77	0	99	0
		99	0	124	0	96	0	69	0	105	3
	平均	97.6	0	107.8	0	92.0	0	78.2	0	101.8	1
Cal.117. Section D Part II	泡沫残存率 (%)	98		90		98		97		92	
		97		91		99		97		85	
		98		92		97		99		92	
结果	综合判定	合格		合格		合格		合格		合格	

[0908]

[0909] 表 13

[0910] 英国标准 5852 试验用软质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

		实施例				比较例	
		9		10		4	
配合量 (重量份)	多元醇1	100		→		→	
	胺催化剂1	0.08		→		→	
	胺催化剂2	0.04		→		→	
	胺催化剂3	0.04		→		→	
	锡催化剂1	0.34		→		→	
	发泡剂1	4.6		→		→	
	蜜胺	25		→		→	
	阻燃剂1	20		—		—	
	阻燃剂4	—		20		—	
	阻燃剂5	—		—		20	
	稳泡剂1	1.0		→		→	
	聚异氰酸酯1	55.8		→		→	
物性	起发时间 (sec)	92	89	99	96	92	93
	泡沫密度 (kg/m ³)	29.0	29.3	29.2	29.5	29.8	29.7
	透气度 (ml/cm ² /sec)	110	85	88	96	86	101
BS5852 Schedule 1	燃烧时间	4	3	2	2	3	3
	重量损失(g)	02	25	37	51	19	40
结果		试验判定		合格		合格	

[0911]

[0912] 表 14

[0913] 一般硬质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0914]

		实施例		比较例	
		1 1	1 2	5	6
配合量 (重量份)	多元醇2	100	→	→	→
	胺催化剂4	0.75	→	→	→
	发泡剂1	5.0	→	→	→
	阻燃剂2	14	—	—	—
	阻燃剂3	—	14	—	—
	阻燃剂6	—	—	—	14
	稳泡剂2	2.0	→	→	→
	聚异氰酸酯2	191.3	→	→	→
物性	泡沫密度 (kg/m ³)	32.3	31.2	30.8	无法制备泡沫
	燃烧试验 (n=5) 燃烧距离 (mm)	38.7	38.2	BN	
	弯曲试验 (n=3) (MPa)	0.24	0.21	0.25	
	压缩试验 (n=3) (MPa)	0.22	0.22	0.24	

[0915] 由表 11～表 14 的结果可知,将本发明的磷酸酯-麟酸酯化合物作为阻燃剂使用的聚氨酯泡沫虽然不含有卤素,但依然具有充分的阻燃性。

[0916] 在表 11 记载的聚氨酯实施例 1～4 中,可知 UL-94 燃烧试验和结雾特性极为良好,因此不仅阻燃性高,而且发生挥发性物质 (VOC) 问题的可能性也非常少。

[0917] 另一方面,在使用了聚氨酯阻燃剂 5 的聚氨酯比较例 1 中,虽然具有对于水平试验的阻燃性,但在 UL-94 燃烧试验中,没能达到试验标准。另外,确认具有挥发物质,可知难于应用于耐结雾性的用途。

[0918] 在使用了聚氨酯阻燃剂 6 的聚氨酯比较例 2 中,无法制备泡沫。据推测,原因是由于聚氨酯阻燃剂 6 具有反应性的羟基,用一般的配方无法制备泡沫,或者与聚氨酯阻燃剂 1～聚氨酯阻燃剂 4 的酸价相比,由于聚氨酯阻燃剂 6 的酸价过大,催化剂失活,结果无法制备泡沫等。

[0919] 在表 12A 和表 12B 中记载的聚氨酯实施例 5～8 中,在立式燃烧试验中,无论热老化前后,均完全超过了平均燃烧距离 (147mm 以下)、最大燃烧距离 (196mm 以下)、平均燃烧时间 (5 秒以下) 和最大燃烧时间 (10 秒以下) 这 4 个项目。在闷烧试验中,也得到了令人满意的结果,因此可知即使作为家具用的软质聚氨酯泡沫使用也没有任何问题。

[0920] 另一方面,在聚氨酯比较例 3 中使用的泡沫在加利福尼亚 117 试验中,虽然达到了合格的标准,但是由于使用了含卤素的阻燃剂,实际燃烧时可能会产生卤化氢或二噁英等有害物质,考虑到将来的环境问题,可预测难以实用化。

[0921] 在表 13 记载的聚氨酯实施例 9～10 中,完全超过燃烧时间 (10 分钟以内) 和重量损失 (60g 以内) 这 2 个项目,可知可适用于比表 13 记载的试验更严格的家具用软质聚氨酯泡沫。

[0922] 另外,以往 BS5852 试验是对表 13 记载之类的低密度 (25～30kg/m³) 的泡沫不利的试验,通常多使用密度为 35～40kg/m³ 左右的泡沫进行试验。一般在并用卤素类阻燃剂和蜜胺的聚氨酯比较例 4 这样的情况下,本试验虽有合格的可能性,但是其阻燃机理多依靠卤素与蜜胺的协同效应,本发明中使用的磷化合物能够合格,从无卤这一观点来看也是有非常深的意义的。

[0923] 表 14 记载的聚氨酯实施例 11～12 示出了本发明的化合物适用于硬质聚氨酯泡沫的例子。即使与未使用磷化合物的聚氨酯比较例 5 相比,也可知本发明的化合物不会对

其他诸物性有不良影响,具有优良的阻燃性。

[0924] 在使用了聚氨酯阻燃剂 6 的聚氨酯比较例 6 中,无法制备泡沫。据推测,原因与聚氨酯比较例 2 时的相同,是由于聚氨酯阻燃剂 6 具有反应性的羟基,用一般的配方无法制备泡沫,或者与聚氨酯阻燃剂 2 和聚氨酯阻燃剂 3 的酸价相比,由于聚氨酯阻燃剂 6 的酸价过大,催化剂失活,结果无法制备泡沫等。

[0925] 在上述各聚氨酯实施例中,作为阻燃剂的磷化合物,使用了具有 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基作为磷原子和磷原子之间的连接基团,磷原子与磷原子被“ $\text{P}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ”结构连接的化合物,但将该连接基团变更为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 等,使用磷原子与磷原子被“ $\text{P}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{P}$ ”结构连接的化合物、被“ $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{P}$ ”结构连接的化合物、被“ $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{O}-\text{P}$ ”结构连接的化合物、和被“ $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-\text{P}$ ”结构连接的化合物作为阻燃剂进行了同样的试验,结果得到了与上述各聚氨酯实施例同样良好的结果。具体如下。

[0926] 表 15A

[0927] 一般软质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0928]

		实施例		
		1 3	1 4	1 5
配合量 (重量份)	多元醇1	100	→	→
	胺催化剂1	0.18	→	→
	胺催化剂2	0.05	→	→
	锡催化剂1	0.33	→	→
	发泡剂1	4.3	→	→
	发泡剂2	8.0	→	→
	阻燃剂7	16	—	—
	阻燃剂8	—	18	—
	阻燃剂9	—	—	20
	稳泡剂1	1.0	→	→
	聚异氰酸酯1	57.8	→	→
物性	起发时间 (RT) (sec)	83	89	82
	泡沫密度 (kg/m^3)	22.4	22.3	22.5
	透气度 ($\text{ml}/\text{cm}^2/\text{sec}$)	163	163	159
	耐焦化性 (ΔYI)	41	30	25
	FMVSS-302 试验 燃烧距离(mm)	32.9	36.2	35.6
	UL94 (HF燃烧试验)	HF-1	HF-1	HF-1
	结雾试验 (110℃×3H 有冷却)			
	附着量(mg)	<0.1	<0.1	<0.1
	光反射率(%)	95	100	100
	雾度(ΔHz)	0.3	0.1	0.1
	压缩残留应力试验 (50%压缩) (%)	3.2	2.0	2.2

[0929] 表 15B

[0930] 一般软质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0931]

		实施例	
配合量 (重量份)		16	17
	多元醇1	100	→
	胺催化剂1	0.18	→
	胺催化剂2	0.05	→
	锡催化剂1	0.33	→
	发泡剂1	4.3	→
	发泡剂2	8	→
	阻燃剂10	14	-
	阻燃剂11	-	16
	稳泡剂1	1.0	→
	聚异氰酸酯1	57.8	→
物性	起发时间 (RT) (sec)	84	85
	泡沫密度 (kg/m ³)	22.4	22.5
	透气度 (ml/cm ² /sec)	165	160
	耐焦化性 (ΔVI)	35	32
	FMVSS-302试验燃烧距离(mm)	32.4	34.1
	UL94 (HF燃烧试验)	HF-1	HF-1
	结雾试验 (110°C×3H 有冷却)	附着量 (mg)	<0.1
		光反射率 (%)	95
		雾度 (ΔHz)	0.3
	压缩残留应力试验 (%) (50%压缩)	2.9	2.7

[0932] 表 16A

[0933] California 117 试验用软质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0934]

		实施例					
		1 8	1 9	2 0			
配合量 (重量份)	多元醇1	100	→	→			
	胺催化剂1	0.20	→	→			
	胺催化剂2	0.05	→	→			
	胺催化剂3	0.05	→	→			
	锡催化剂1	0.33	→	→			
	发泡剂1	4.3	→	→			
	发泡剂2	8.0	→	→			
	阻燃剂7	14	—	—			
	阻燃剂8	—	20	—			
	阻燃剂9	—	—	22			
	稳泡剂1	1.0	→	→			
	聚异氰酸酯1	57.8	→	→			
物性	起发时间(RT) (sec)	90	97	96			
	泡沫密度 (kg/m ³)	22.3	22.1	22.3			
	透气度 (ml/cm ² /sec)	108	110	116			
Cal. 117. Section A Part I	热老化前	98	0	76	0	75	0
	燃烧距离(mm)	111	0	82	0	88	0
	/	82	0	78	0	88	0
	残火时间(秒)	97	0	80	0	80	0
		103	0	85	0	81	0
	平均	99.8	0	80.2	0	82.4	0
	热老化后	87	0	74	0	76	0
	燃烧距离(mm)	92	0	81	0	81	0
	/	108	0	83	0	81	0
	残火时间(秒)	95	0	83	0	82	0
		99	0	82	0	82	0
	平均	95.8	0	80.6	0	80.4	0
Cal. 117. Section D Part II	泡沫残存率 (%)	97	97	97			
		98	98	98			
		97	98	99			
结果	综合判定	合格	合格	合格			

[0935] 表 16B

[0936] California 117 试验用软质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0937]

		实施例			
		21	22		
配合量 (重量份)	多元醇1	100	→		
	胺催化剂1	0.2	→		
	胺催化剂2	0.05	→		
	胺催化剂3	0.05	→		
	锡催化剂1	0.33	→		
	发泡剂1	4.3	→		
	发泡剂2	8	→		
	阻燃剂10	18	-		
	阻燃剂11	-	18		
	稳泡剂1	1.0	→		
	聚异氰酸酯1	57.8	→		
物性	起发时间 (RT) (sec)	91	93		
	泡沫密度 (kg/m ³)	22.3	22.2		
	透气度 (ml/cm ² /sec)	112	106		
Cal.117. Section A Part I	热老化前	88	0	89	0
	燃烧距离 (mm)	93	0	93	0
	/	102	0	88	0
	残火时间 (秒)	99	0	104	0
		88	0	95	0
	平均	93.6	0	93.8	0
	热老化后	94	0	91	0
	燃烧距离 (mm)	91	0	93	0
	/	85	0	88	0
	残火时间 (秒)	98	0	96	0
		86	0	89	0
	平均	90.8	0	91.4	0
Cal.117. Section D Part II	泡沫残存率 (%)	97	98		
		97	97		
		99	97		
结果	综合判定	合格	合格		

[0938] 应说明的是, Cal.117 Section A Part I一栏中, 左列数值表示燃烧距离 (mm), 右列数值表示残火时间 (秒)。

[0939] 表 17

[0940] 一般硬质聚氨酯泡沫的配合成分比率和评价结果

[0941]

		实施例
		2 3
配合量 (重量份)	多元醇2	100
	胺催化剂4	0.75
	发泡剂1	5.0
	阻燃剂7	14
	稳泡剂2	2.0
	聚异氰酸酯2	191.3
物性	泡沫密度 (kg/m ³)	31.9
	燃烧试验 (n=5) 燃烧距离 (mm)	38.4
	弯曲试验 (n=3) (MPa)	0.21
	压缩试验 (n=3) (MPa)	0.22

[0942] (发明效果)

[0943] 本发明的磷酸酯-膦酸酯化合物含磷率高, 作为原料使用时不对其制品的诸物性产生不良影响, 且不含有氯和溴等卤原子, 因此燃烧时或废弃时不污染环境, 回收性也优良。

[0944] 本发明的磷酸酯-麟酸酯化合物,作为聚碳酸酯、ABS树脂、PPE等热塑性树脂用阻燃剂,聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂用阻燃剂,聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等聚酯树脂和聚酯纤维用阻燃剂极为有用。

[0945] 利用本发明的聚酯用阻燃剂,可得到阻燃性优良、维持了纤维诸物性、且维持了洗涤耐久性的不含卤素的阻燃性聚酯纤维。本发明的阻燃性聚酯纤维由于不含卤原子,在燃烧时不会产生有害的卤化气体等,在环境保护上也有效。

[0946] 利用本发明的聚氨酯用阻燃剂,通过使用磷酸酯-麟酸酯化合物,可得到可用于软质、半硬质、硬质泡沫等泡沫的,赋予了优良阻燃性的聚氨酯树脂组合物。由本发明的树脂组合物得到的聚氨酯泡沫,不会由阻燃剂产生衍生的挥发性物质,耐热性优良,极少降低泡沫的物性。本发明的泡沫形成用聚氨酯树脂组合物为非卤类,因此燃烧时不会产生卤化氢和二噁英等,极少对人体产生不良影响。

[0947] 上面使用本发明的优选实施方式例示了本发明,但不应该限定于这些实施方式来解释本发明。应理解为本发明仅应由权利要求书来解释。本领域技术人员由本发明的具体优选实施方式的记载,基于本发明的记载和技术常识可实施等价的范围。在本说明书中引用的专利、专利申请和文献的内容本身,与本说明书中的记载一样,其内容作为对本说明书的参考来援引。

附图说明

[0948] [图 1A] 图 1A 示出了磷化合物 (1) 的 ^1H -NMR 图谱。

[0949] [图 1B] 图 1B 示出了磷化合物 (1) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。

[0950] [图 2A] 图 2A 示出了磷化合物 (1) 的 ^{13}C -NMR 图谱。

[0951] [图 2B] 图 2B 示出了磷化合物 (1) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。

[0952] [图 3A] 图 3A 示出了磷化合物 (1) 的 GS-MS 图谱。

[0953] [图 3B] 图 3B 示出了磷化合物 (1) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。

[0954] [图 3C] 图 3C 示出了磷化合物 (1) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。

[0955] [图 3D] 图 3D 示出了磷化合物 (1) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。

[0956] [图 4A] 图 4A 示出了磷化合物 (2) 的 ^1H -NMR 图谱。

[0957] [图 4B] 图 4B 示出了磷化合物 (2) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。

[0958] [图 4C] 图 4C 示出了磷化合物 (2) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。

[0959] [图 4D] 图 4D 示出了磷化合物 (2) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。

[0960] [图 5A] 图 5A 示出了磷化合物 (2) 的 ^{13}C -NMR 图谱。

[0961] [图 5B] 图 5B 示出了磷化合物 (2) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。

[0962] [图 5C] 图 5C 示出了磷化合物 (2) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。

[0963] [图 6A] 图 6A 示出了磷化合物 (2) 的 GS-MS 图谱。

[0964] [图 6B] 图 6B 示出了磷化合物 (2) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。

[0965] [图 6C] 图 6C 示出了磷化合物 (2) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。

[0966] [图 6D] 图 6D 示出了磷化合物 (2) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。

[0967] [图 7A] 图 7A 示出了磷化合物 (3) 的 ^1H -NMR 图谱。

[0968] [图 7B] 图 7B 示出了磷化合物 (3) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。

- [0969] [图 7C] 图 7C 示出了磷化合物 (3) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。
- [0970] [图 8A] 图 8A 示出了磷化合物 (3) 的 ^{13}C -NMR 图谱。
- [0971] [图 8B] 图 8B 示出了磷化合物 (3) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0972] [图 8C] 图 8C 示出了磷化合物 (3) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0973] [图 9A] 图 9A 示出了磷化合物 (3) 的 GS-MS 图谱。
- [0974] [图 9B] 图 9B 示出了磷化合物 (3) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。
- [0975] [图 9C] 图 9C 示出了磷化合物 (3) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。
- [0976] [图 9D] 图 9D 示出了磷化合物 (3) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。
- [0977] [图 10A] 图 10A 示出了磷化合物 (4) 的 ^1H -NMR 图谱。
- [0978] [图 10B] 图 10B 示出了磷化合物 (4) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。
- [0979] [图 10C] 图 10C 示出了磷化合物 (4) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。
- [0980] [图 11A] 图 11A 示出了磷化合物 (4) 的 ^{13}C -NMR 图谱。
- [0981] [图 11B] 图 11B 示出了磷化合物 (4) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0982] [图 12A] 图 12A 示出了磷化合物 (4) 的 GS-MS 图谱。
- [0983] [图 12B] 图 12B 示出了磷化合物 (4) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。
- [0984] [图 12C] 图 12C 示出了磷化合物 (4) 的 GS-MS 图谱的局部放大图。
- [0985] [图 13A] 图 13A 示出了磷化合物 (5) 的 ^1H -NMR 图谱。
- [0986] [图 13B] 图 13B 示出了磷化合物 (5) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。
- [0987] [图 13C] 图 13C 示出了磷化合物 (5) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。
- [0988] [图 13D] 图 13D 示出了磷化合物 (5) 的 ^1H -NMR 图谱的局部放大图。
- [0989] [图 14A] 图 14A 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱。
- [0990] [图 14B] 图 14B 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0991] [图 14C] 图 14C 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0992] [图 14D] 图 14D 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0993] [图 14E] 图 14E 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0994] [图 14F] 图 14F 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0995] [图 14G] 图 14G 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0996] [图 14H] 图 14H 示出了磷化合物 (5) 的 ^{13}C -NMR 图谱的局部放大图。
- [0997] [图 15] 图 15 示出了磷化合物 (5) 的 LC-MS 测定结果。

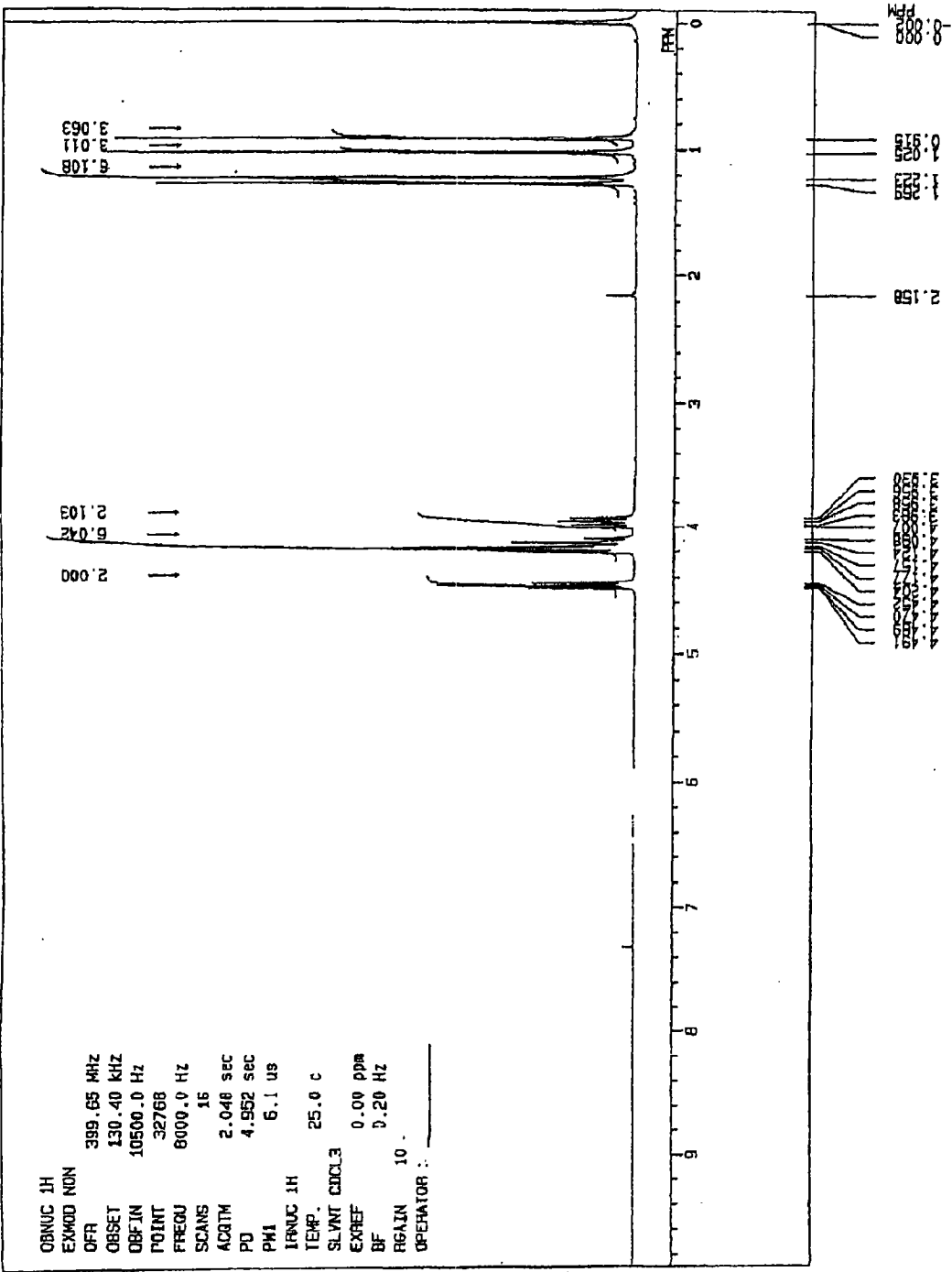


图 1A

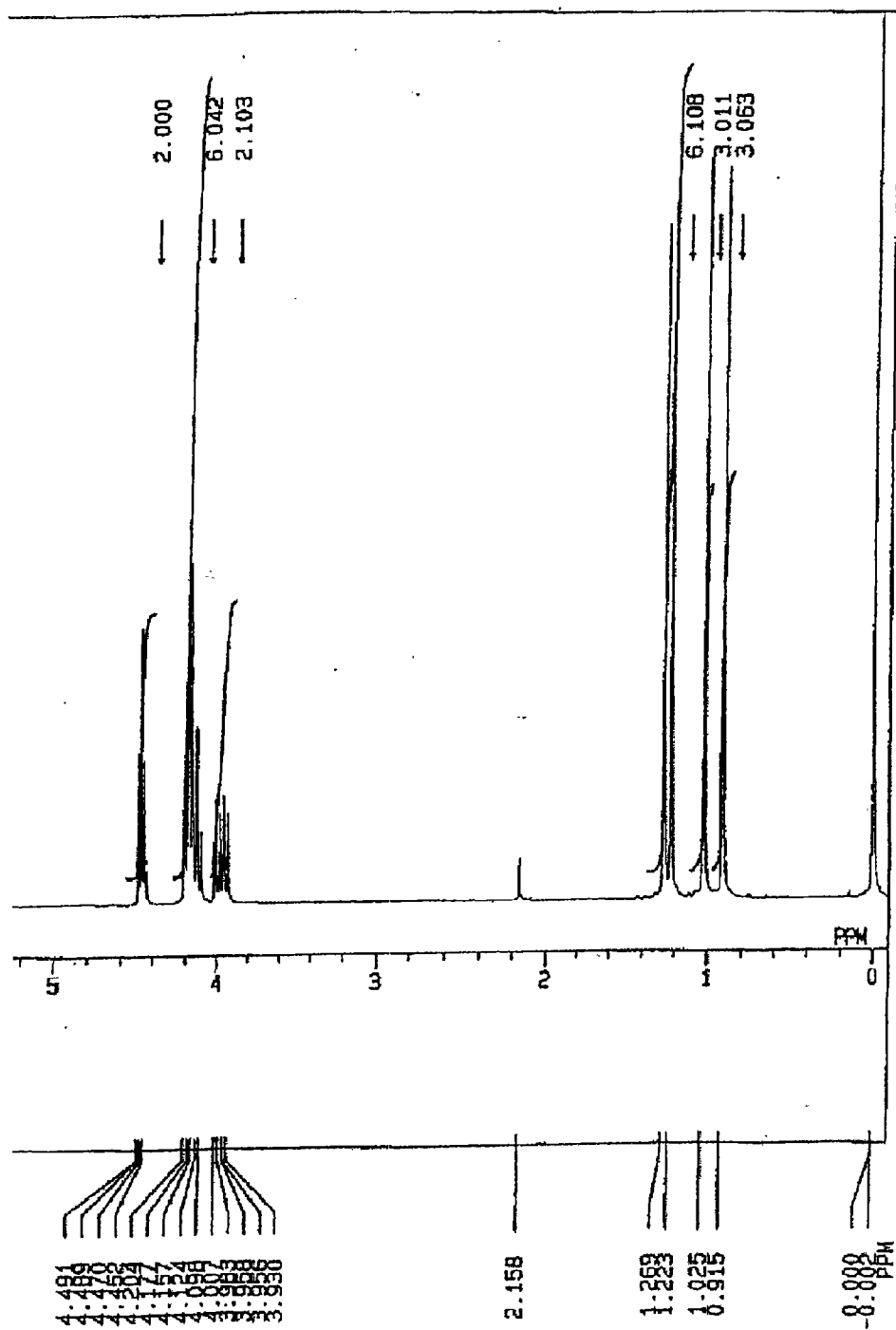


图 1B

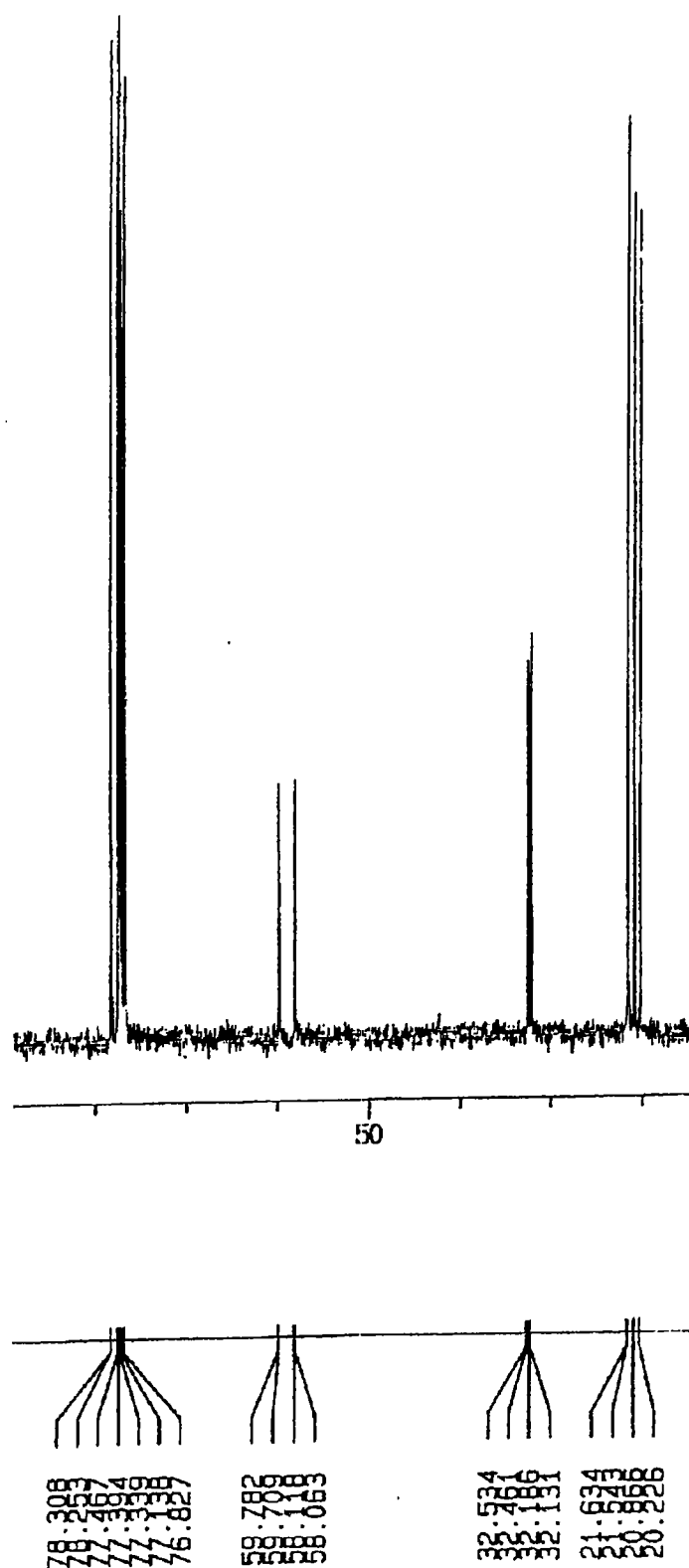


图 2B

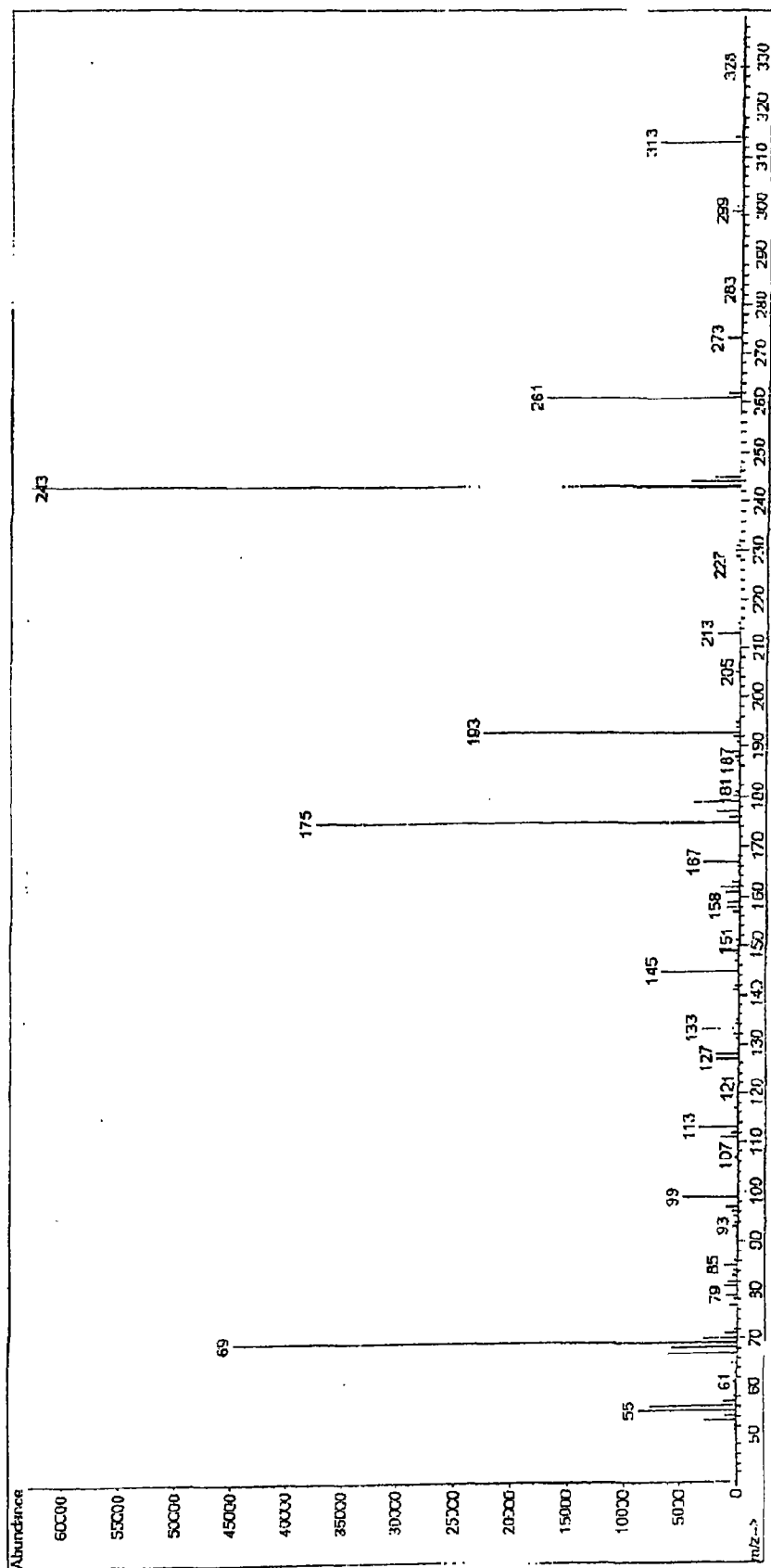


图 3A

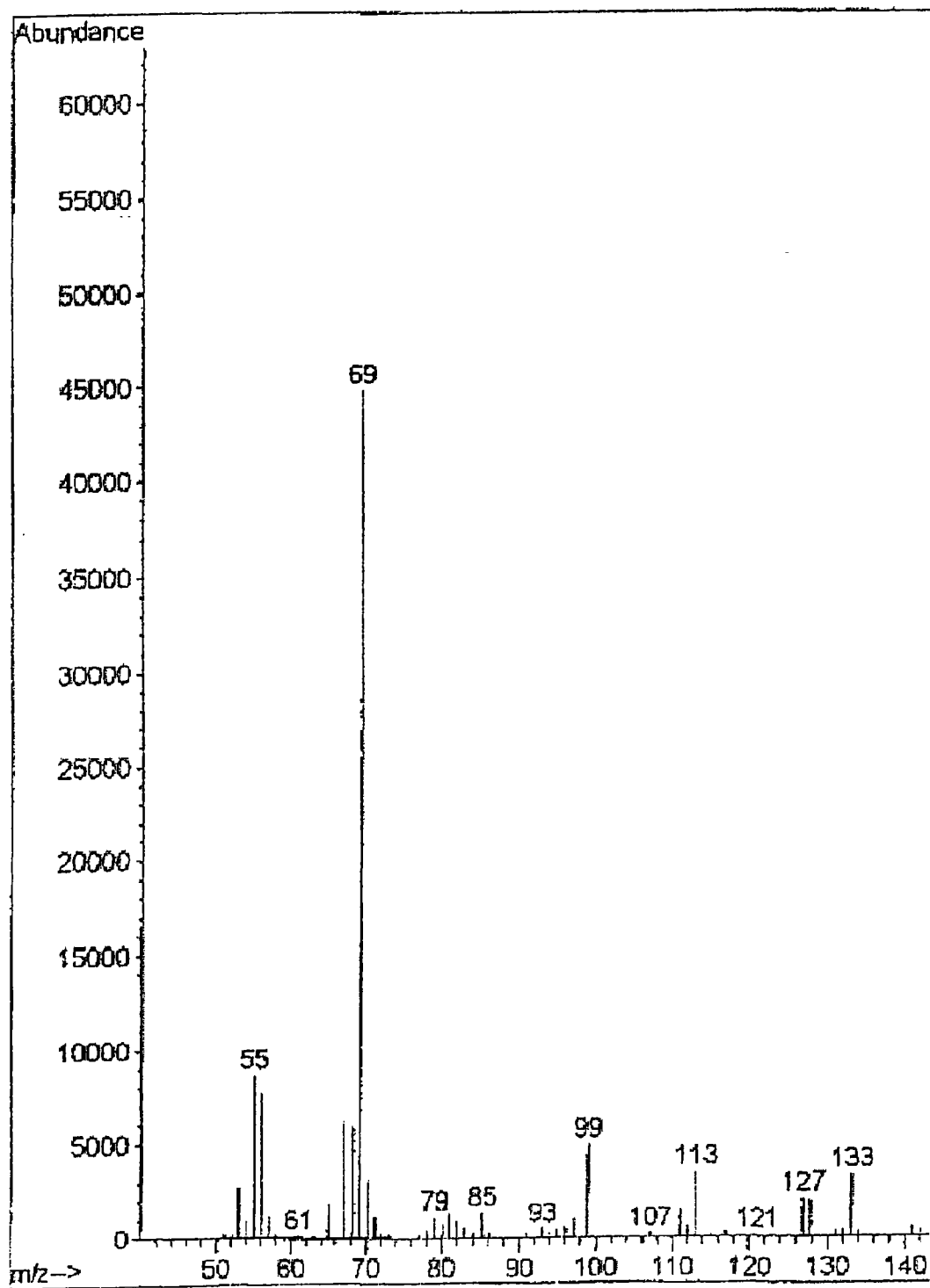


图 3B

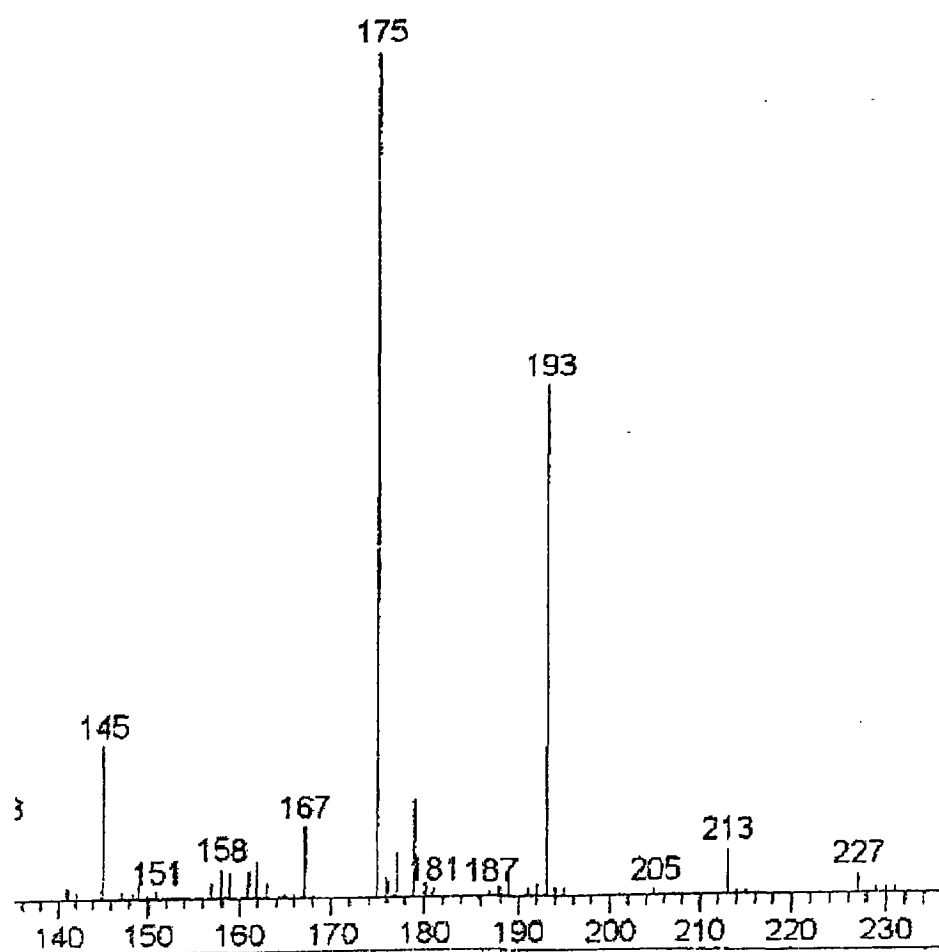


图 3C

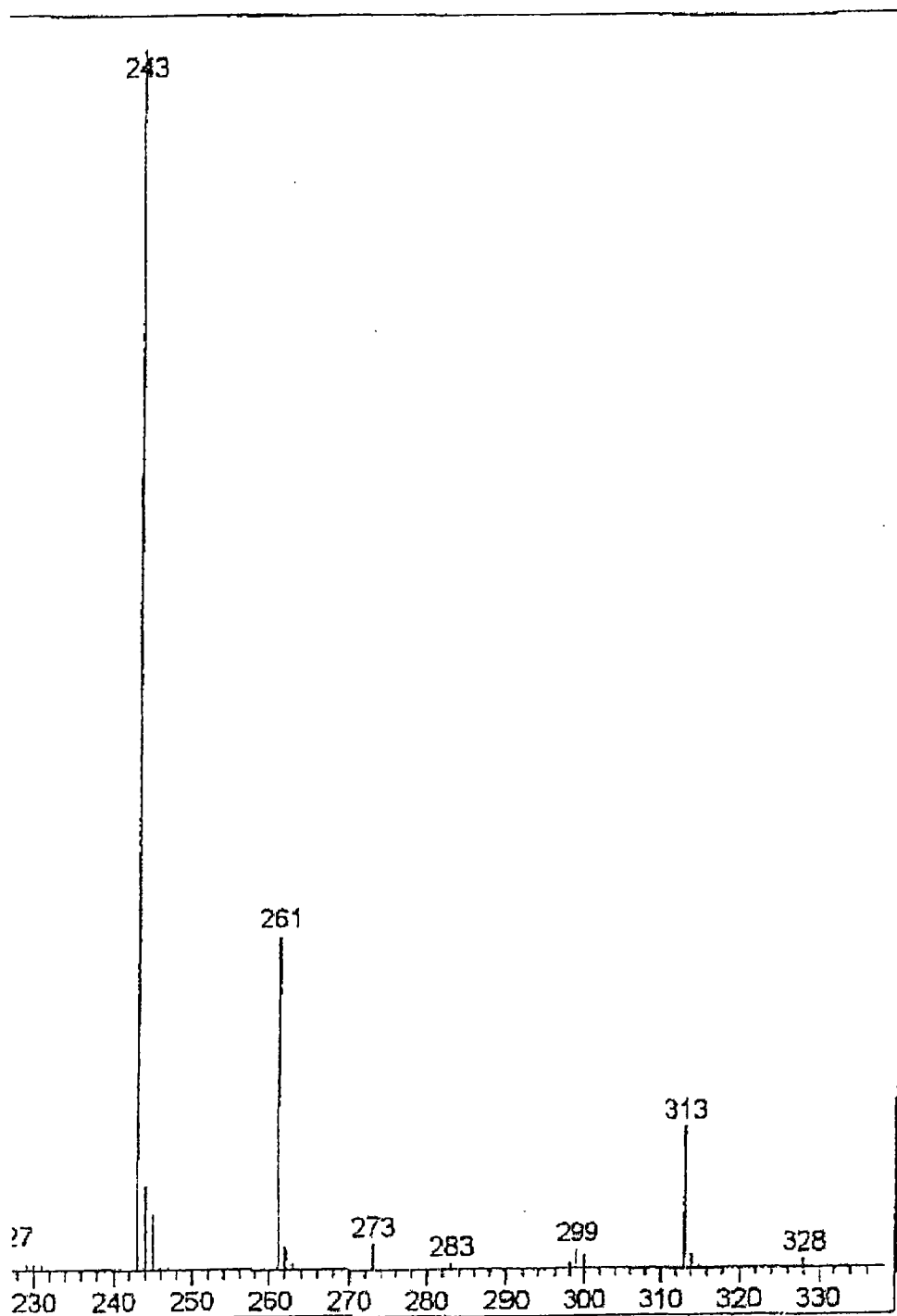


图 3D

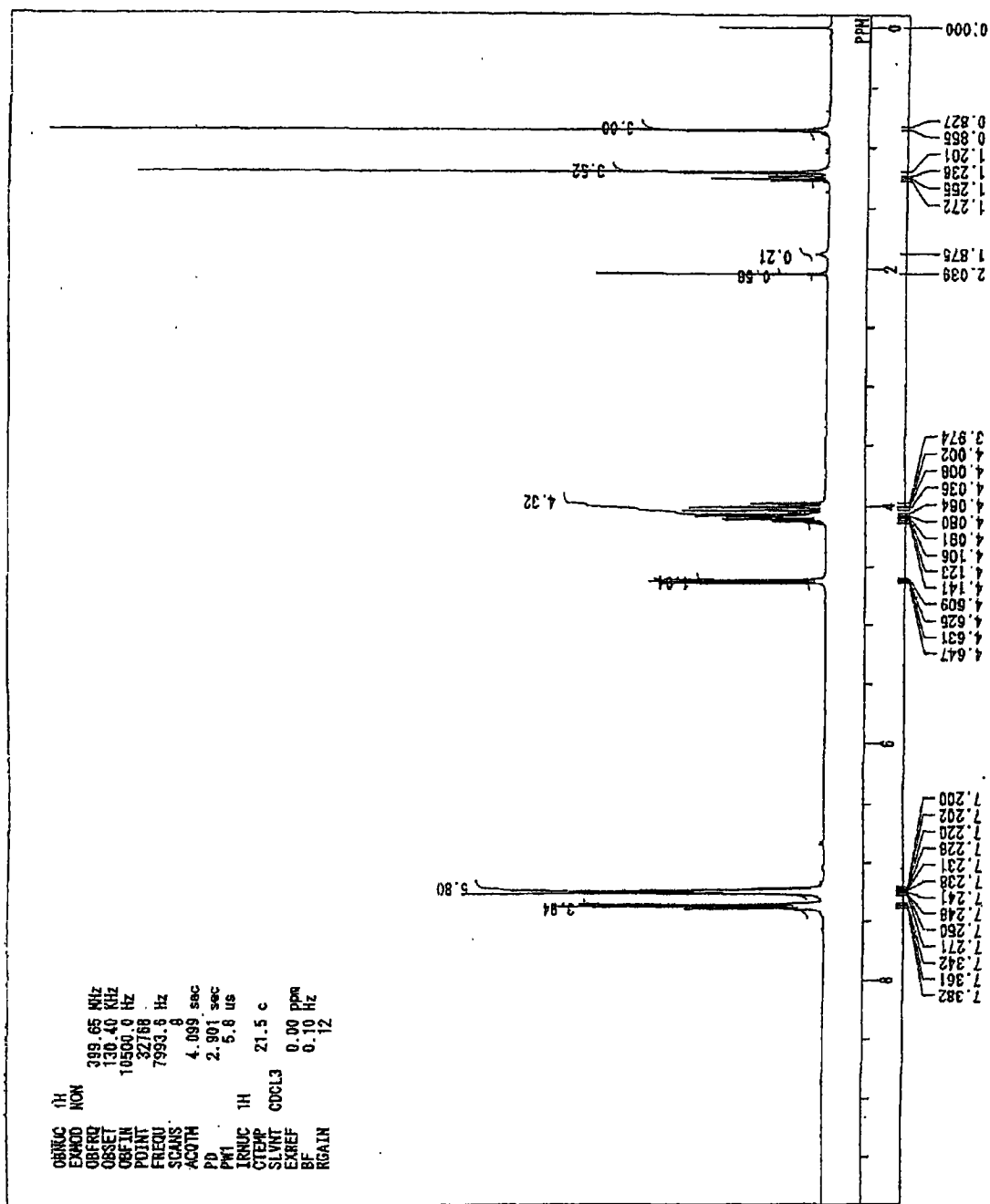


图 4A

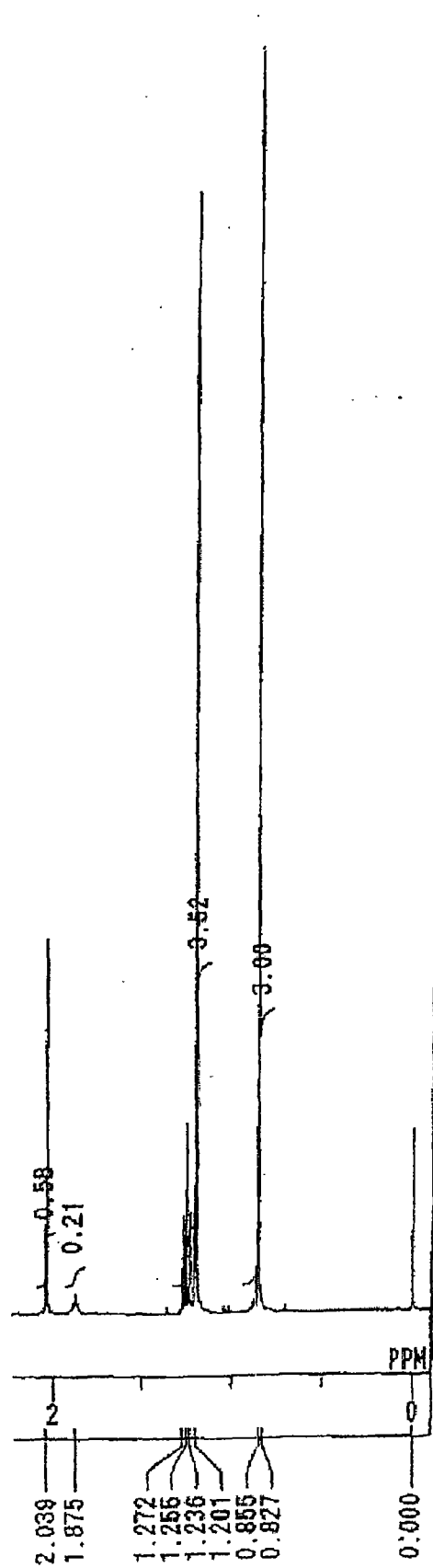


图 4B

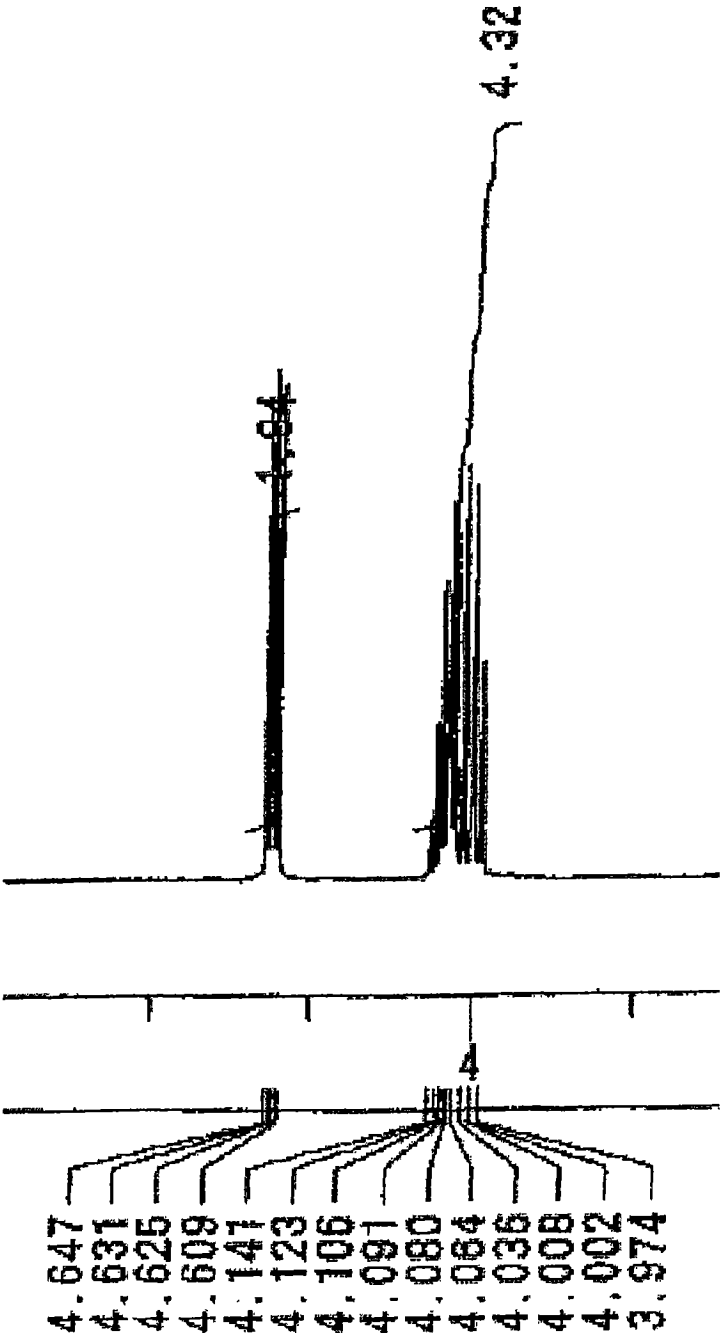


图 4C

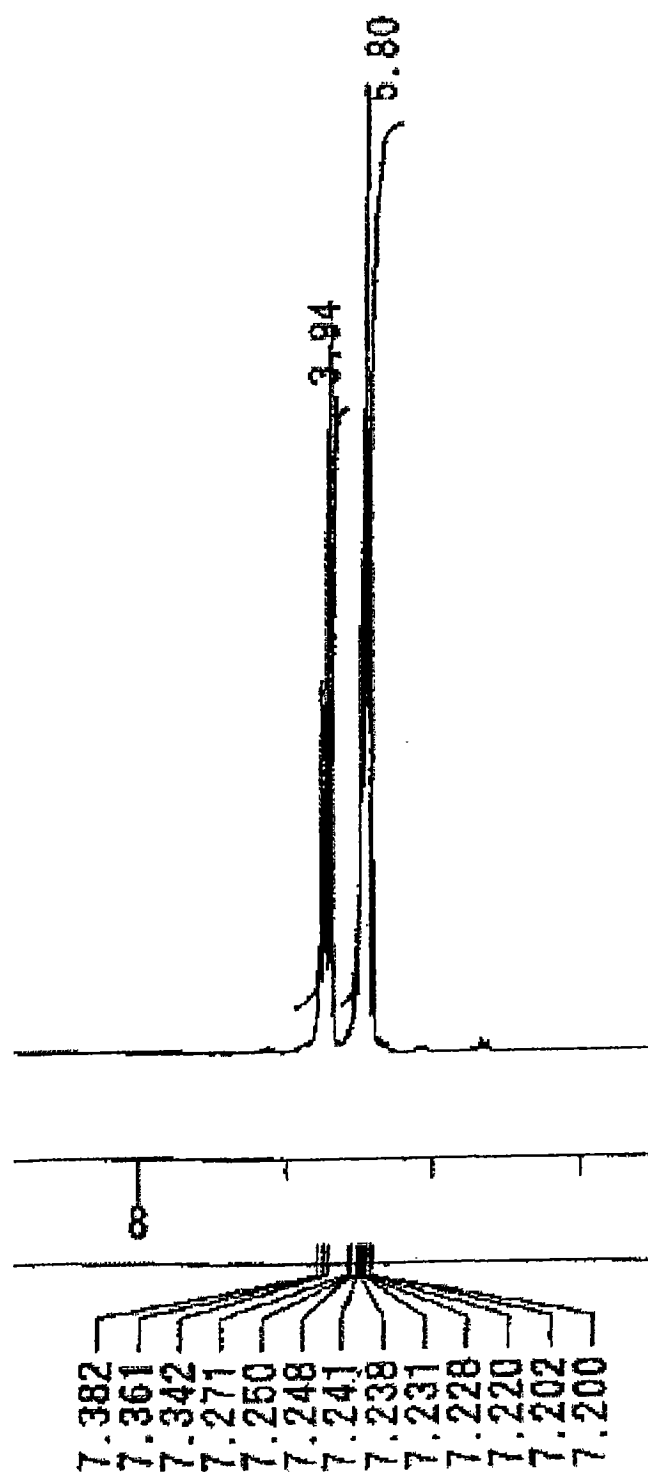


图 4D

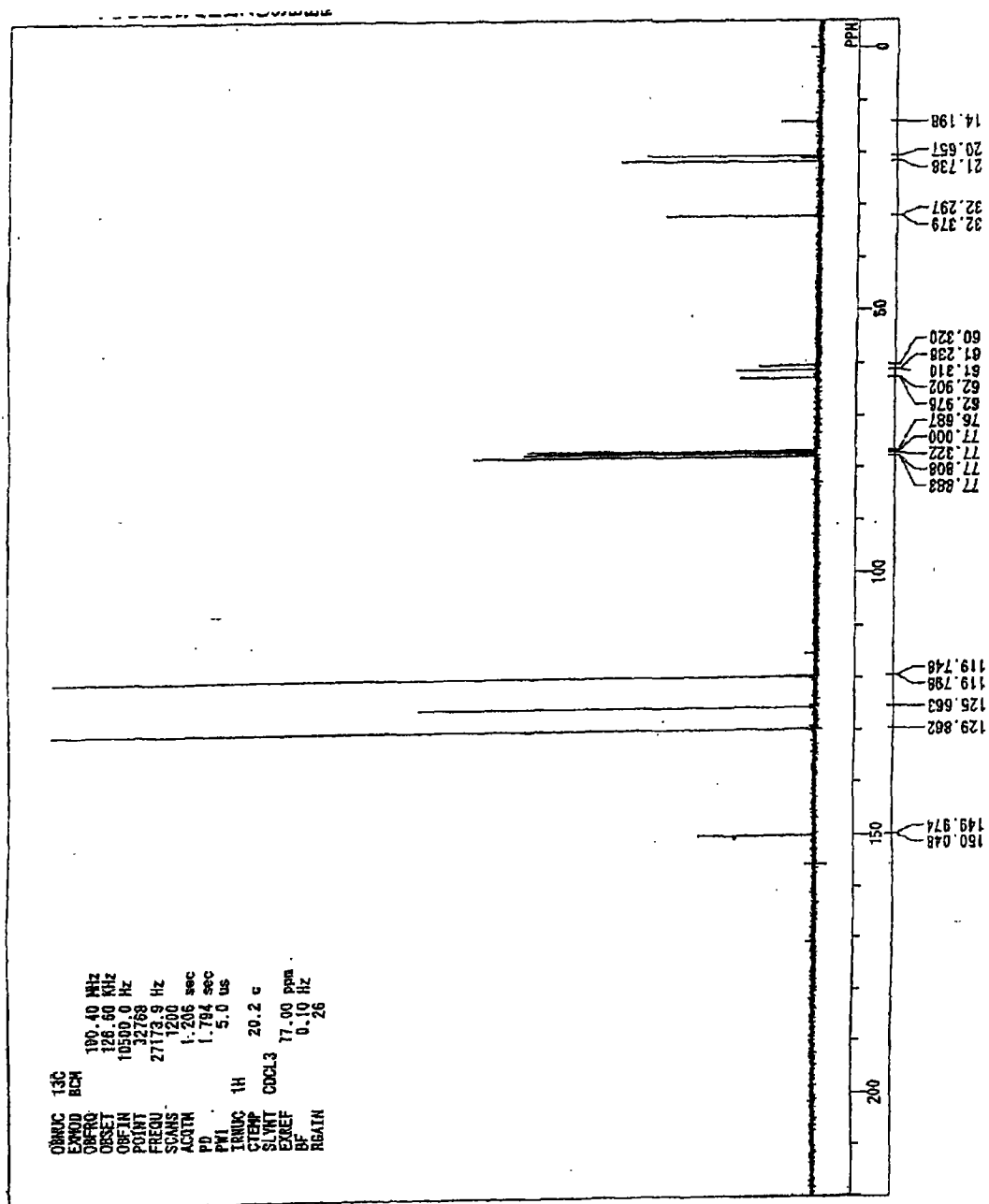


图 5A

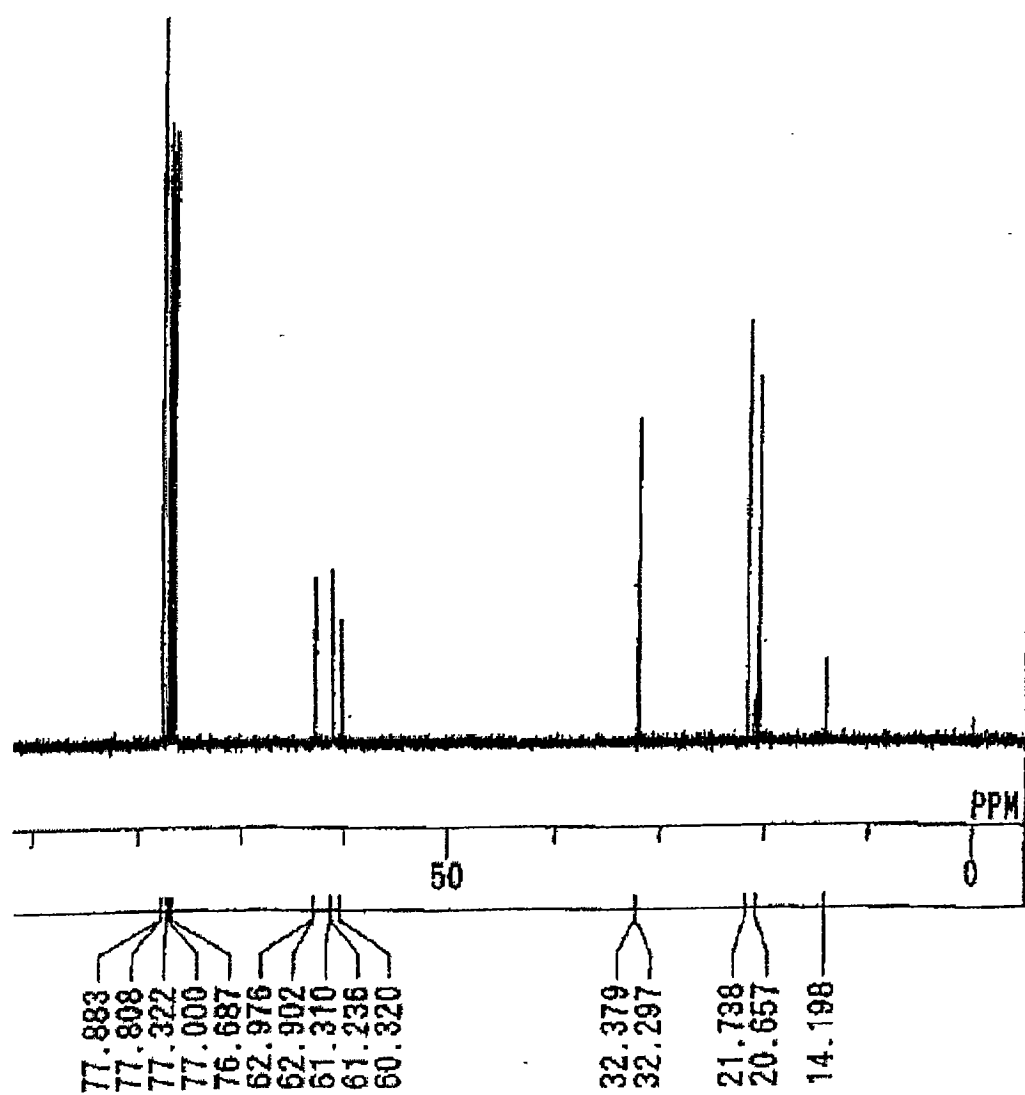


图 5B

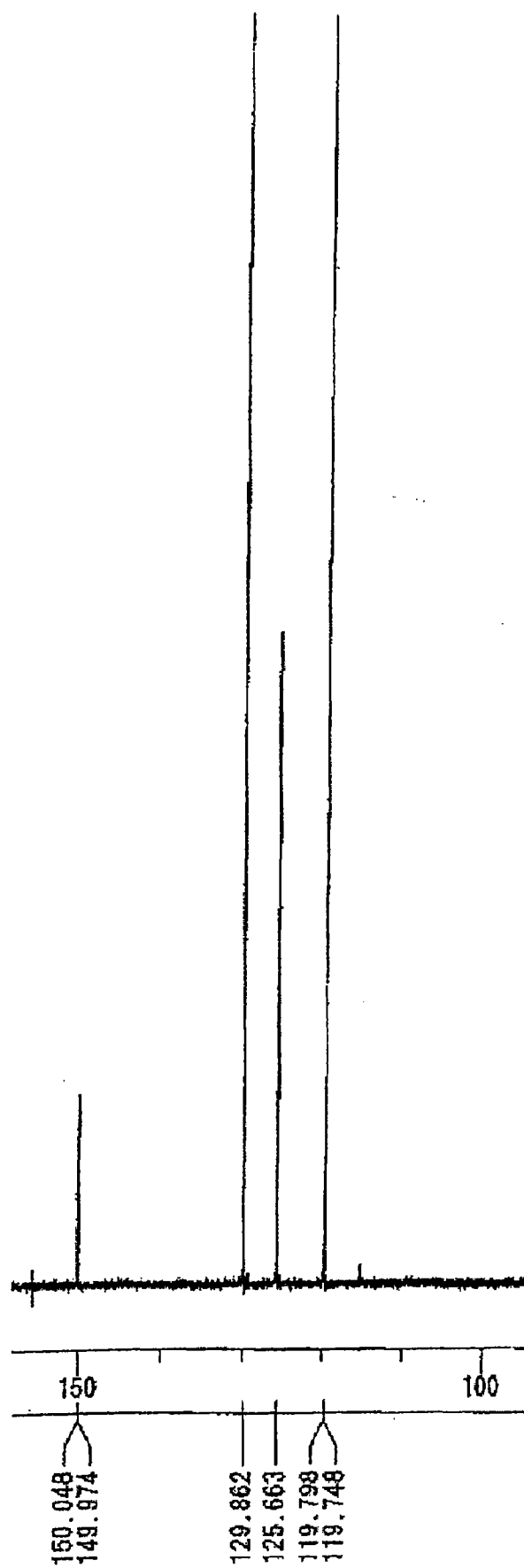


图 5C

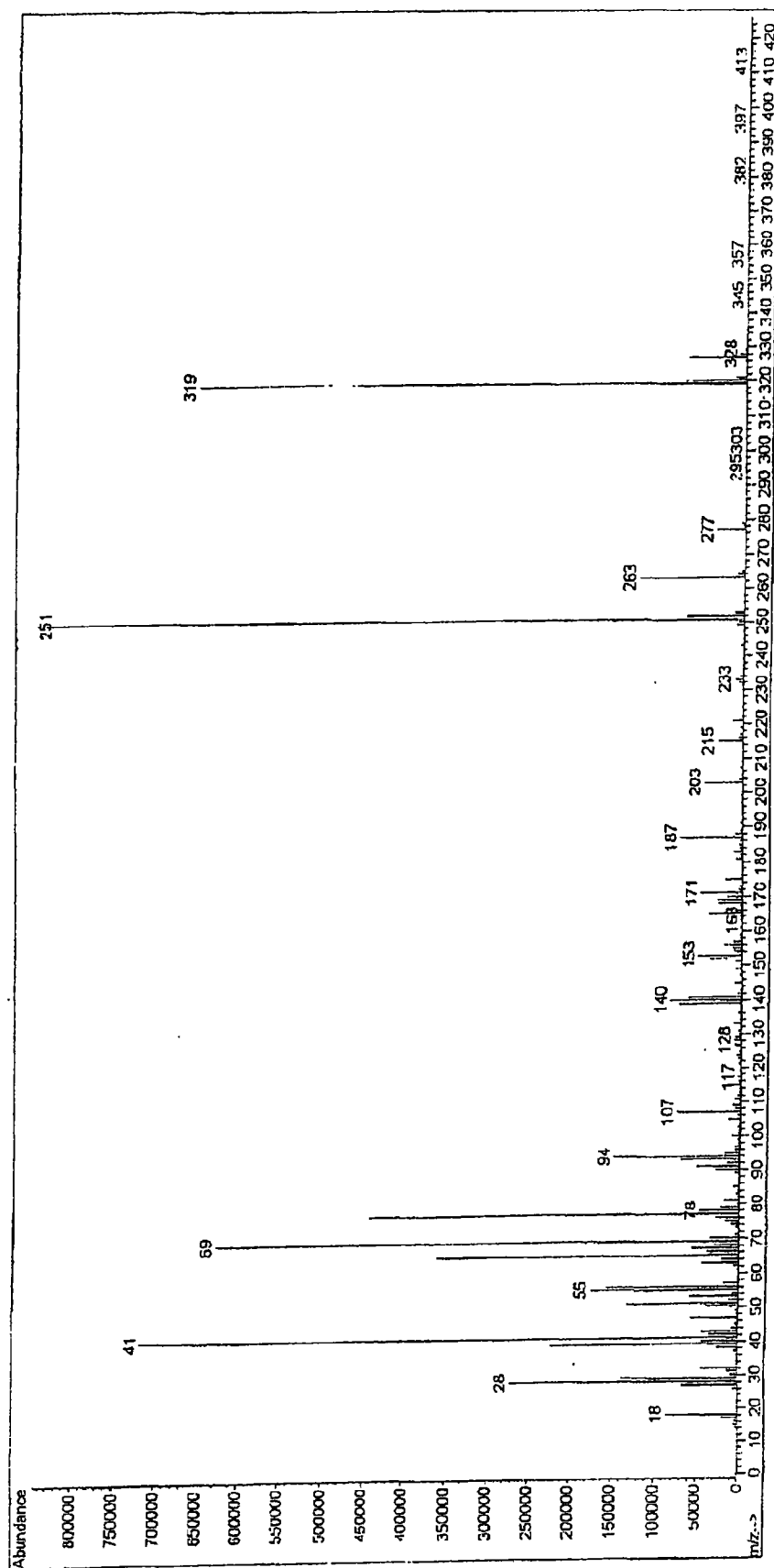


图 6A

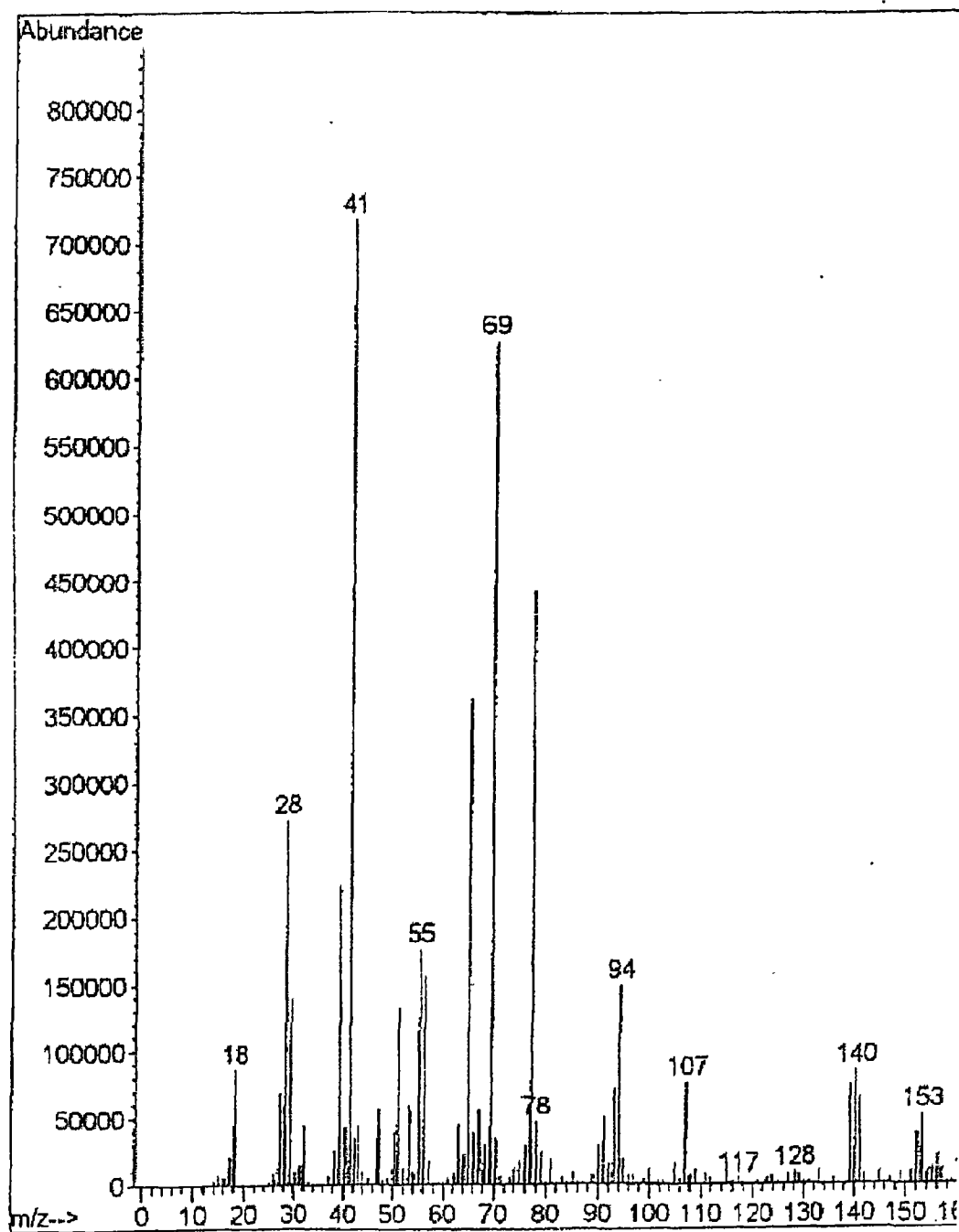


图 6B

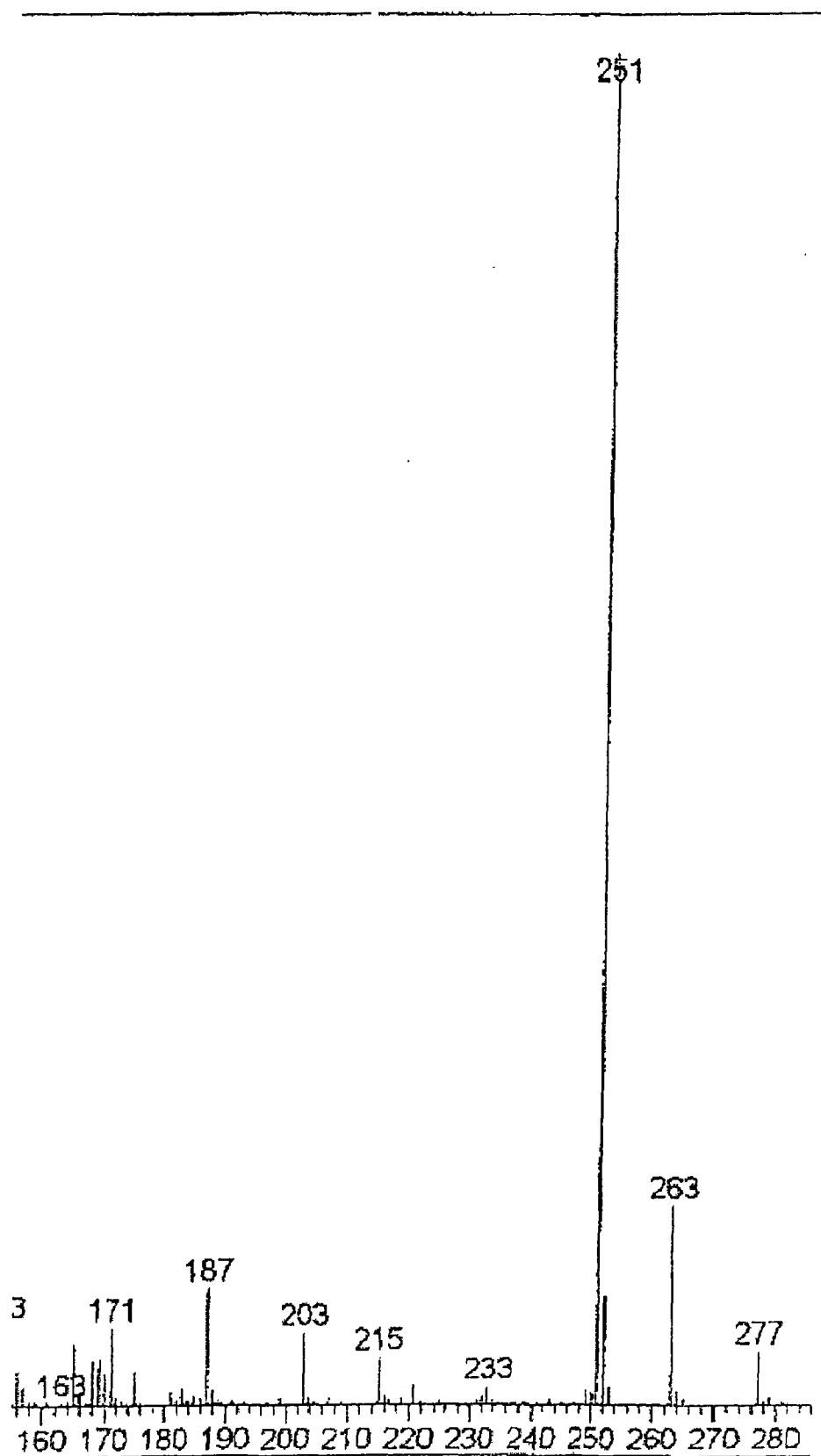


图 6C

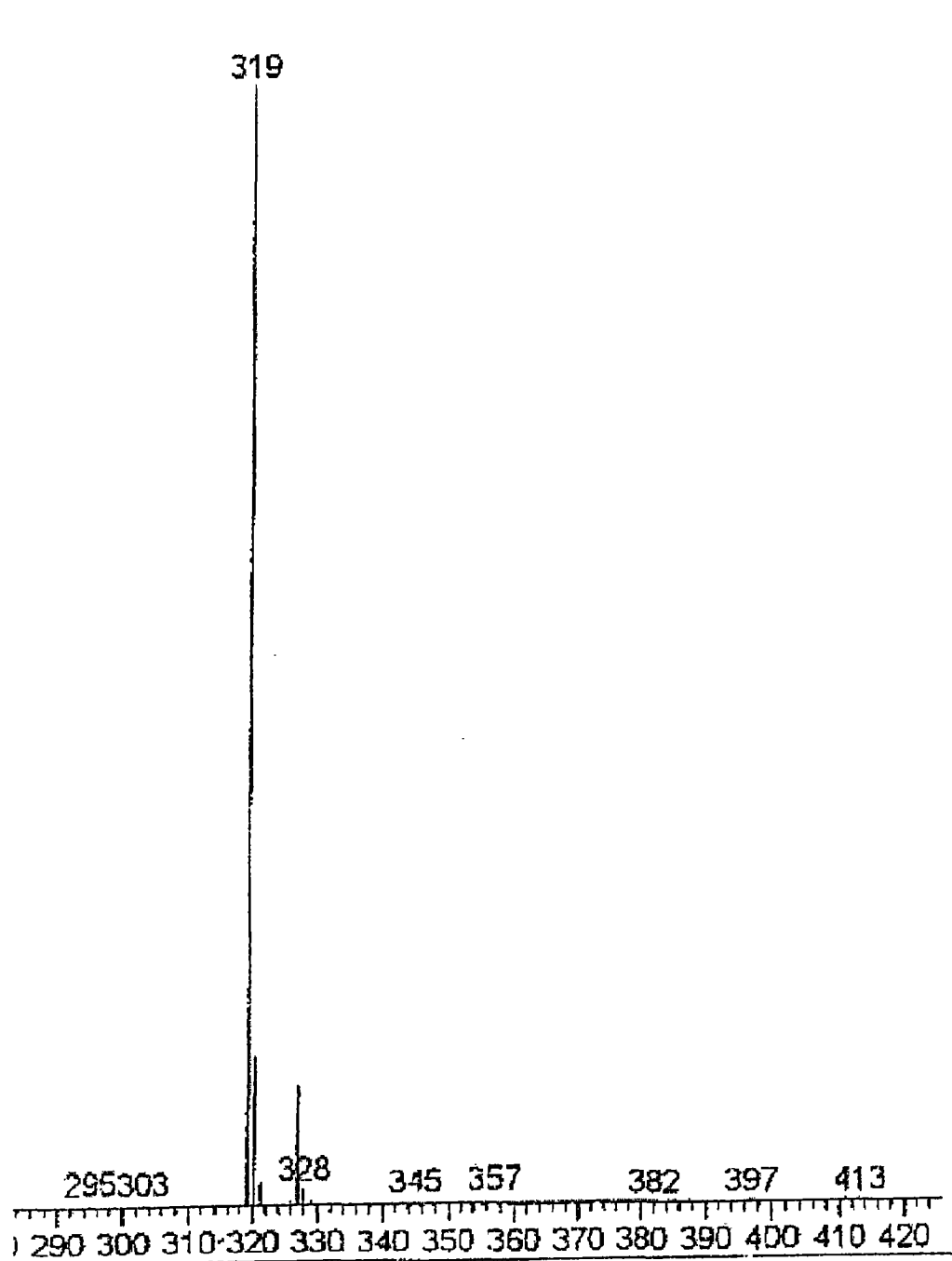
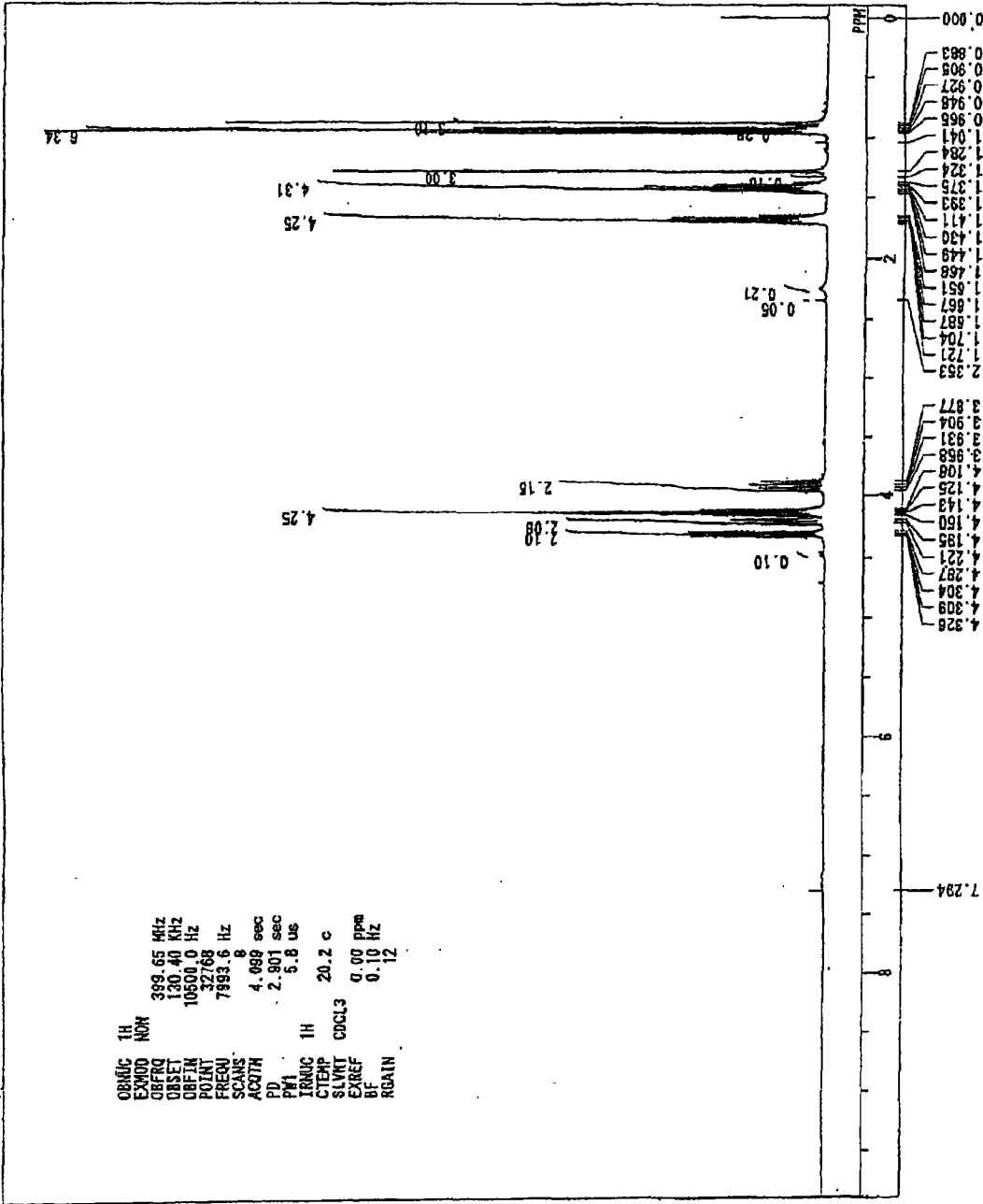


图 6D



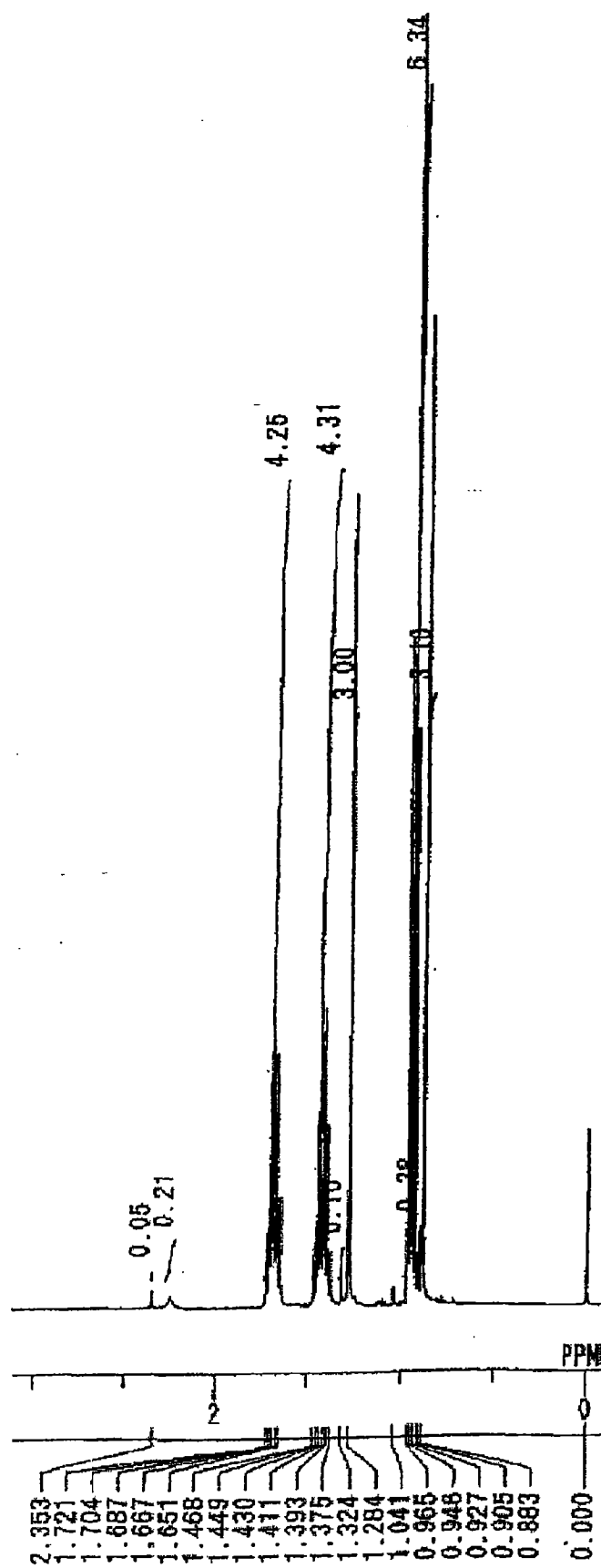


图 7B

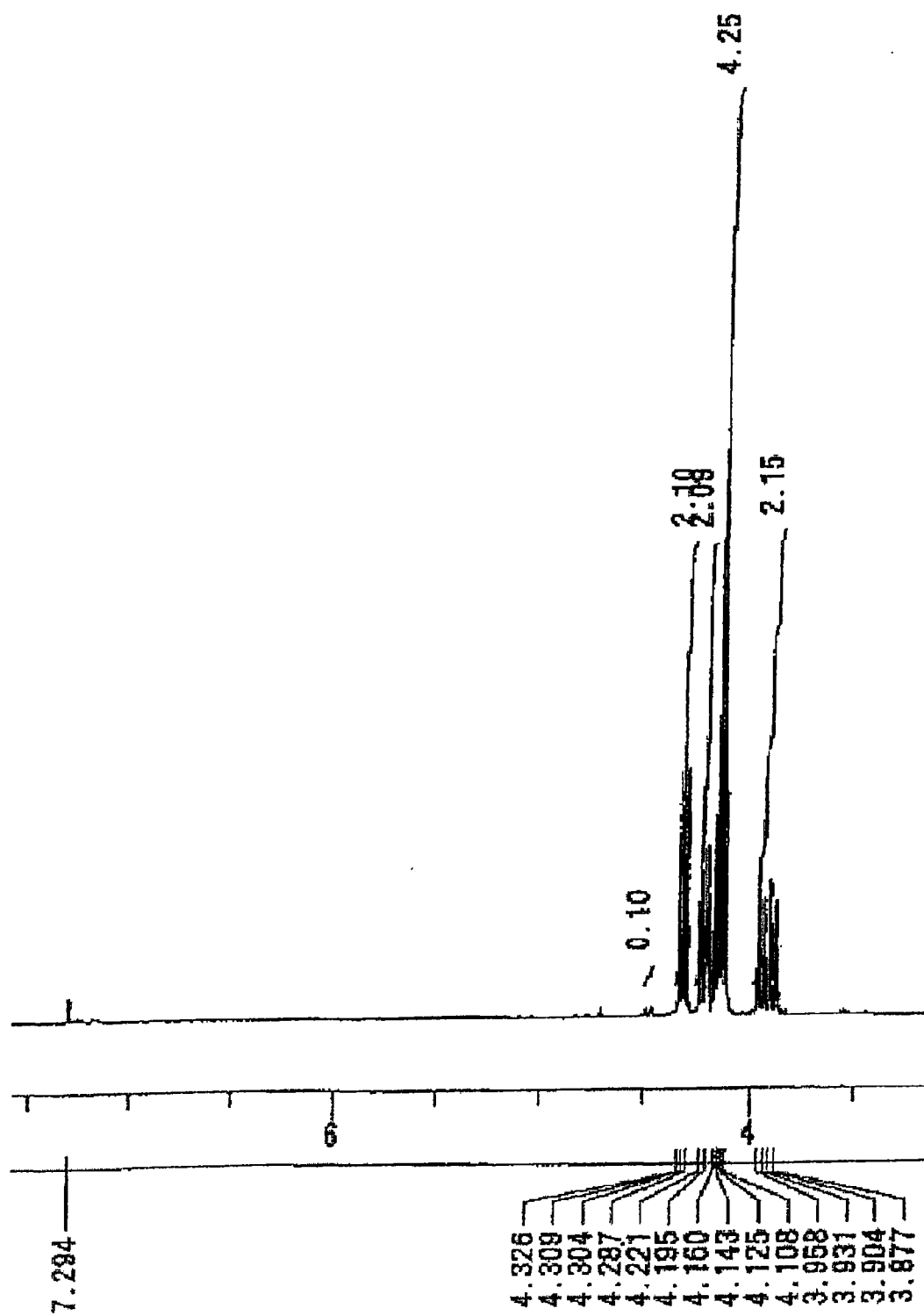


图 7C

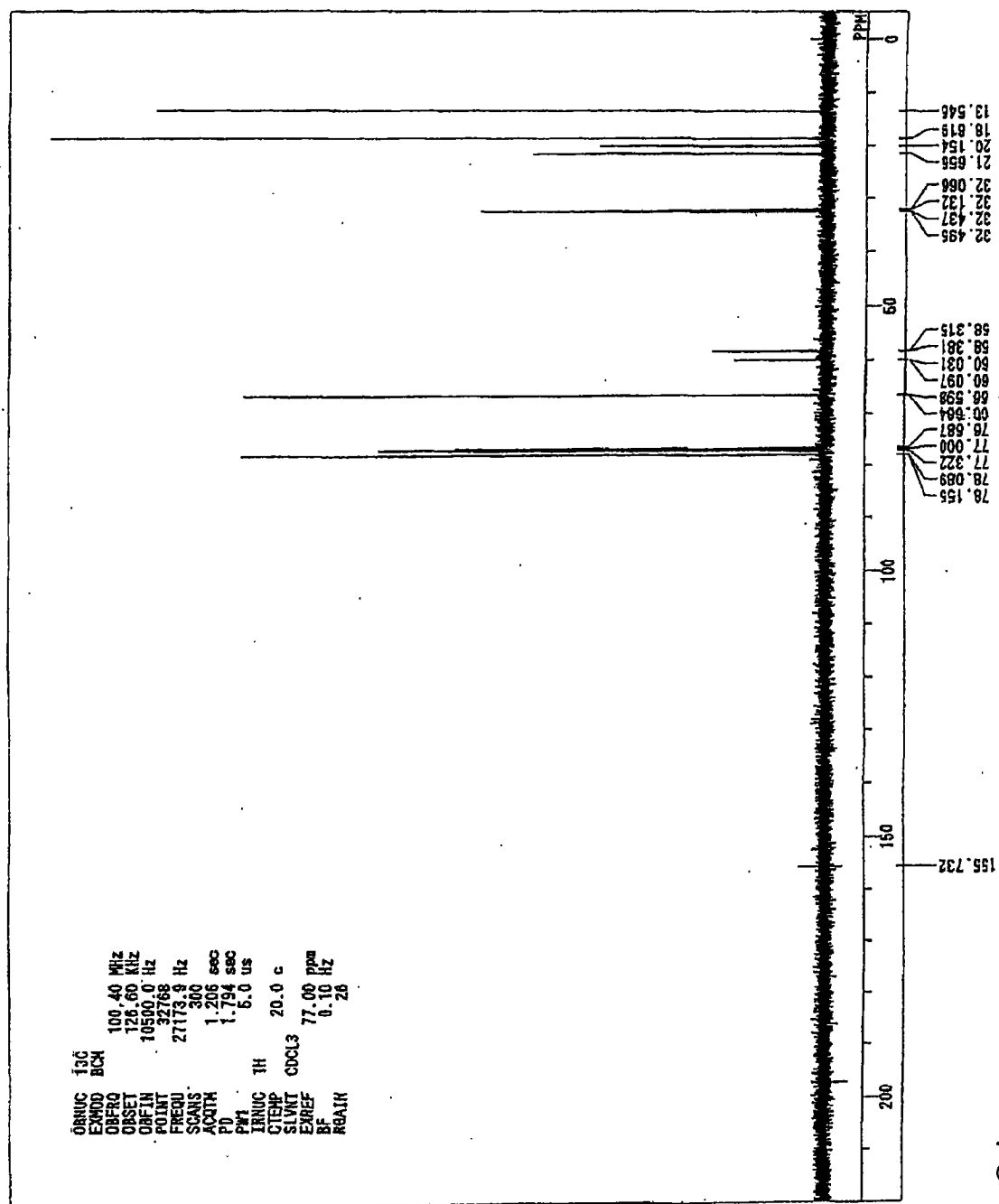


图 8A

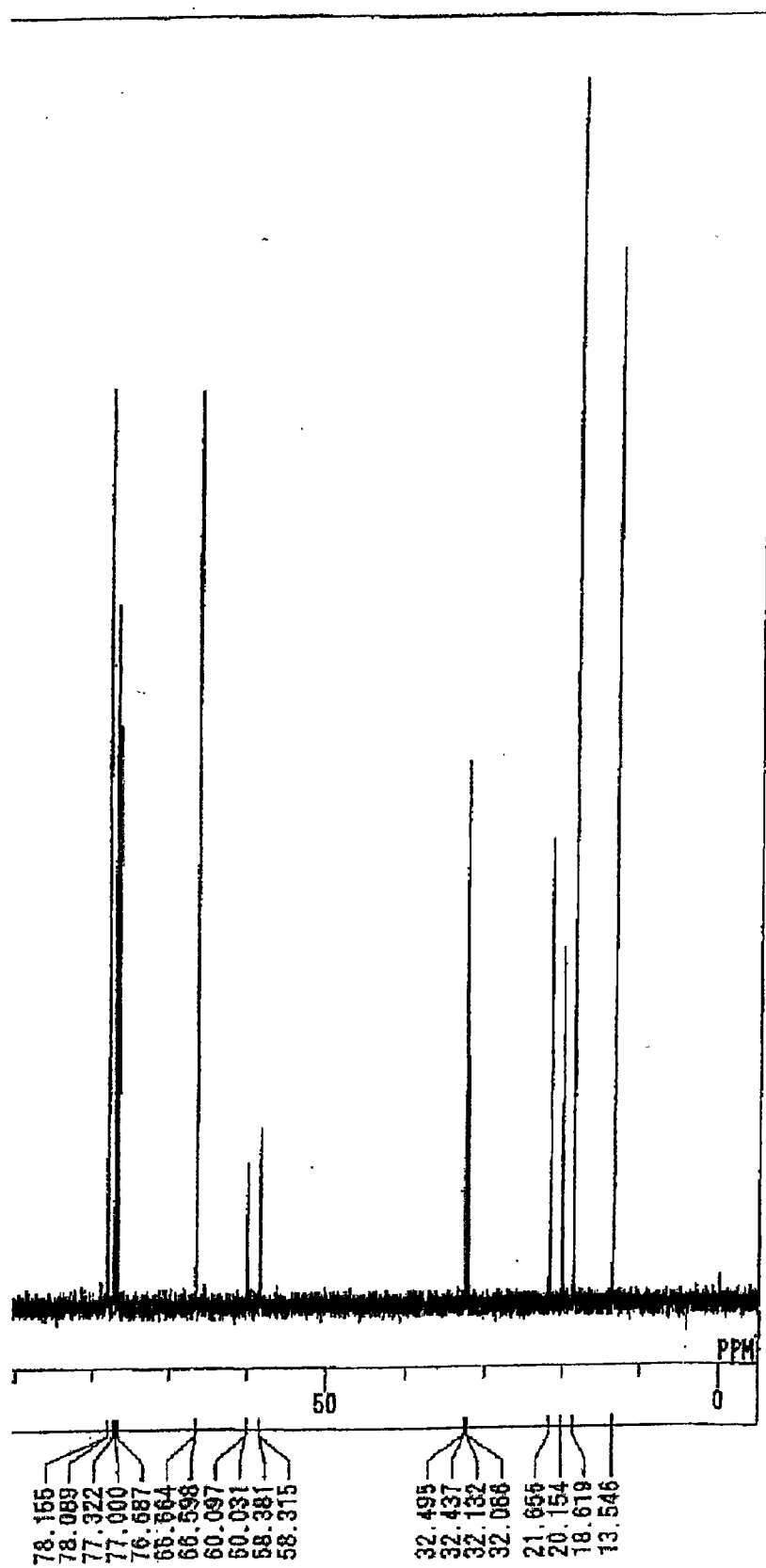


图 8B

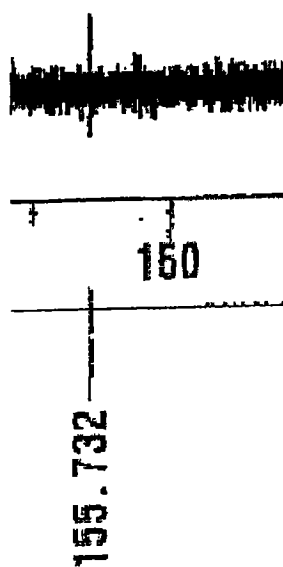


图 8C

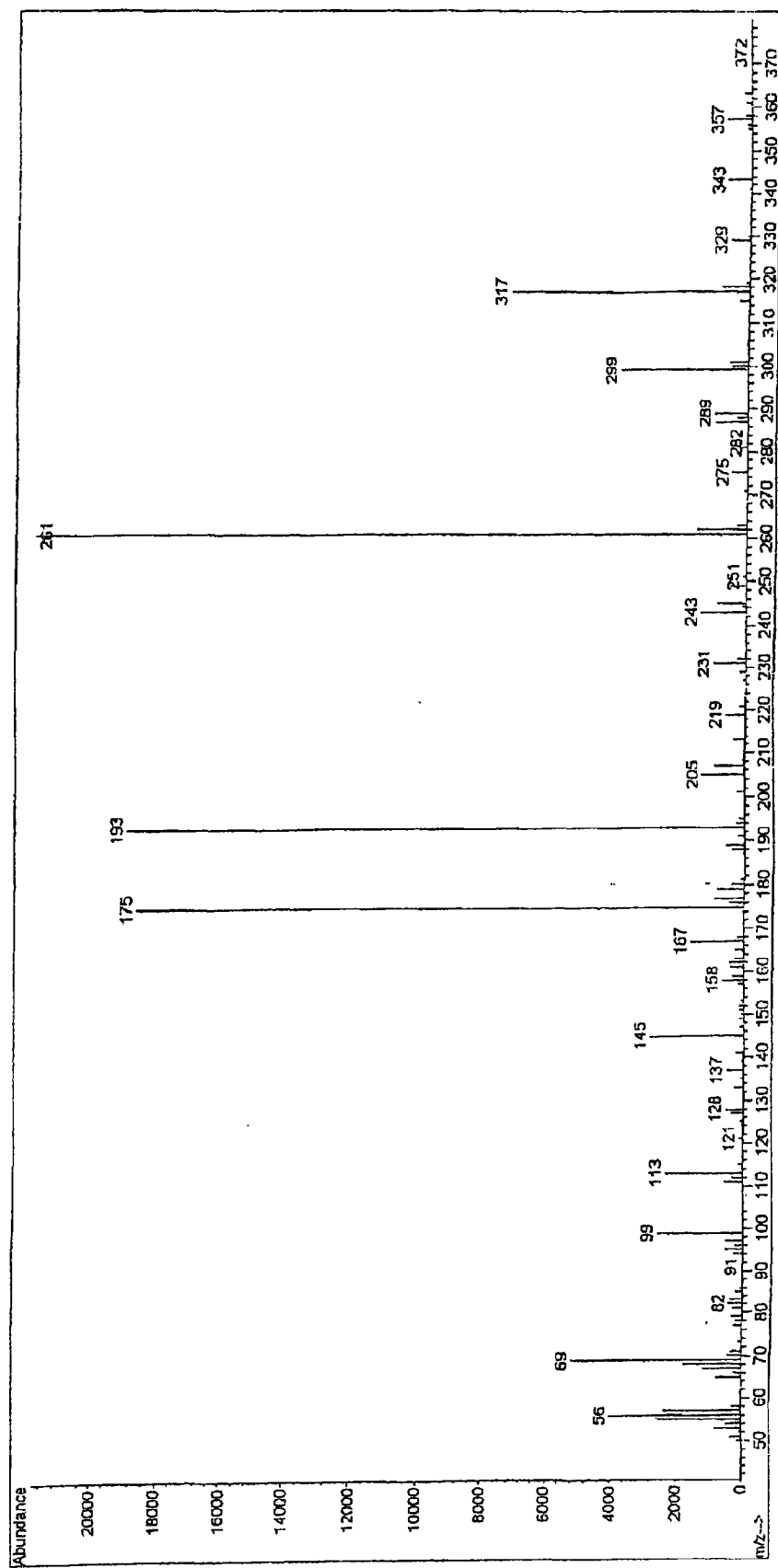


图 9A

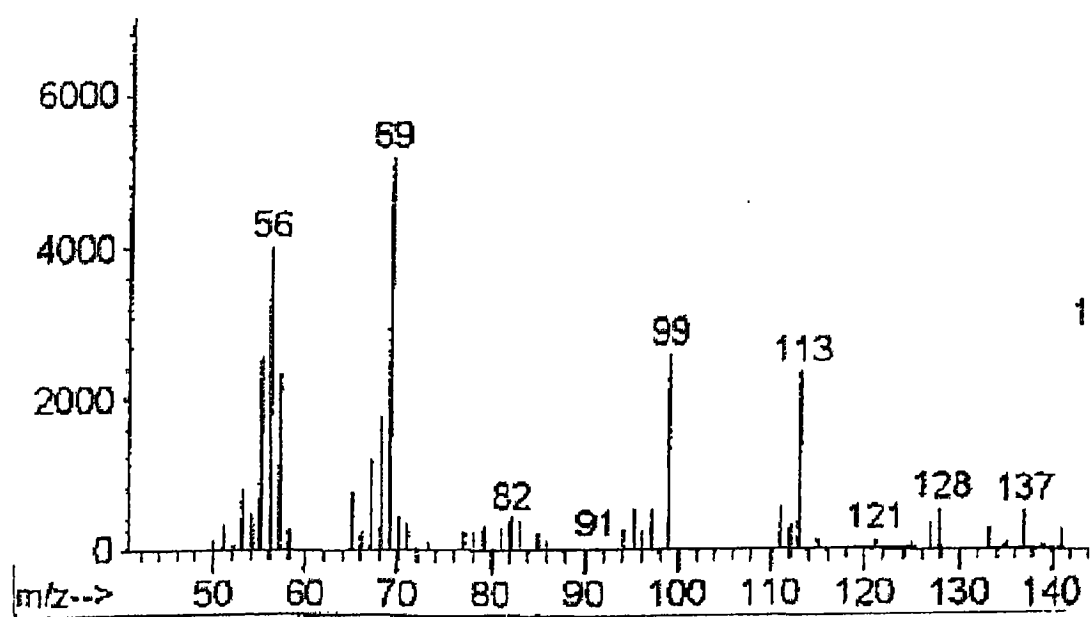


图 9B

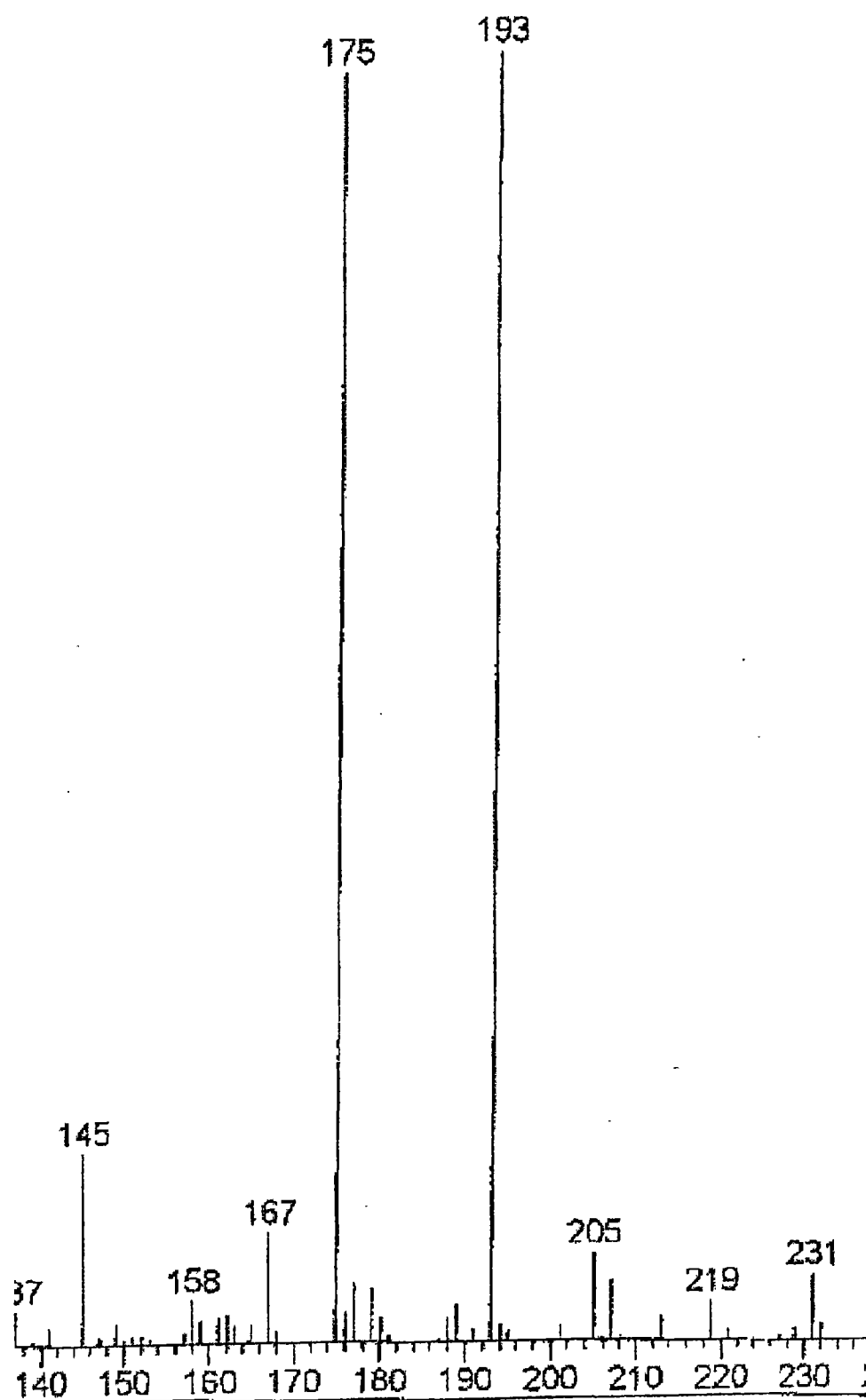


图 9C

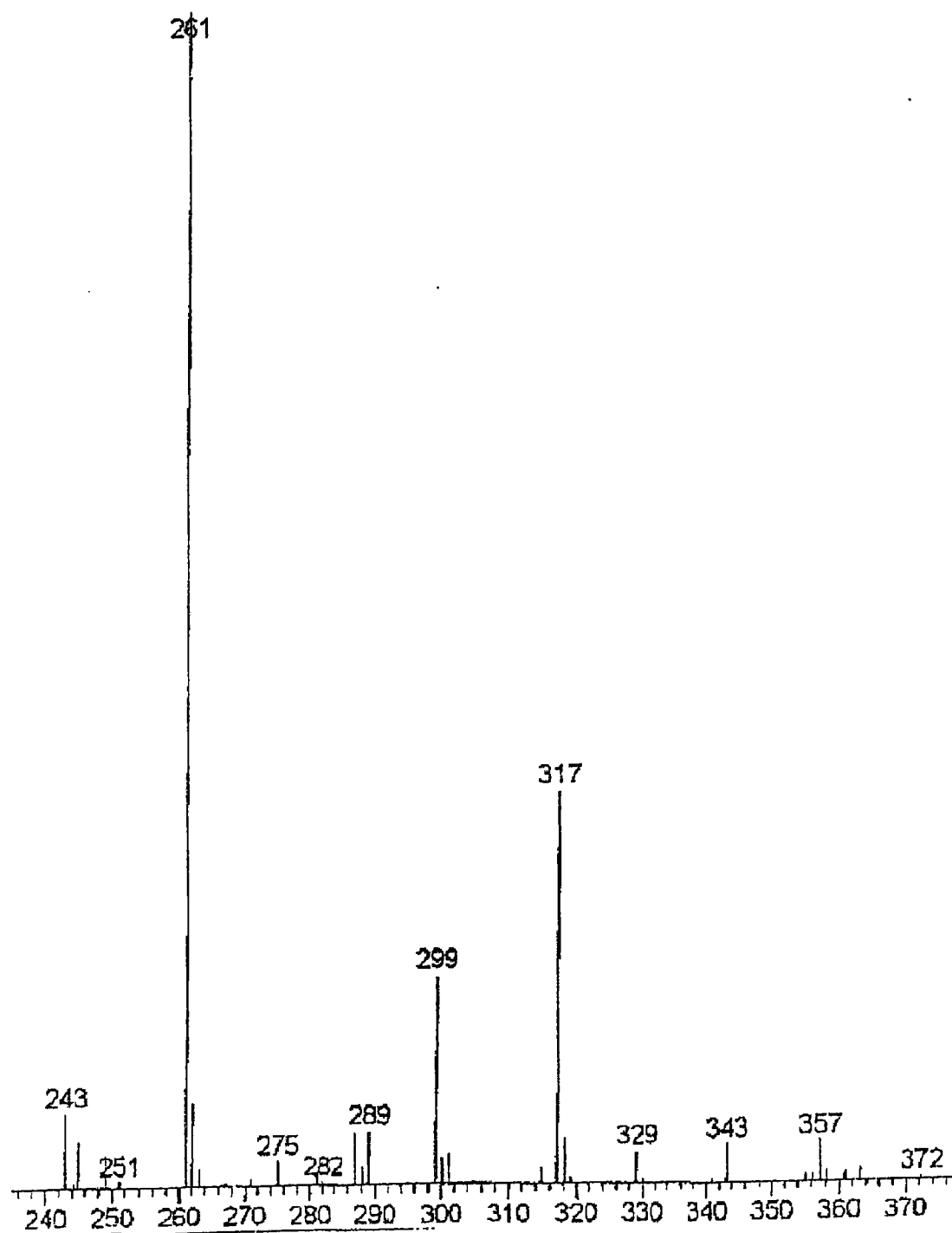


图 9D

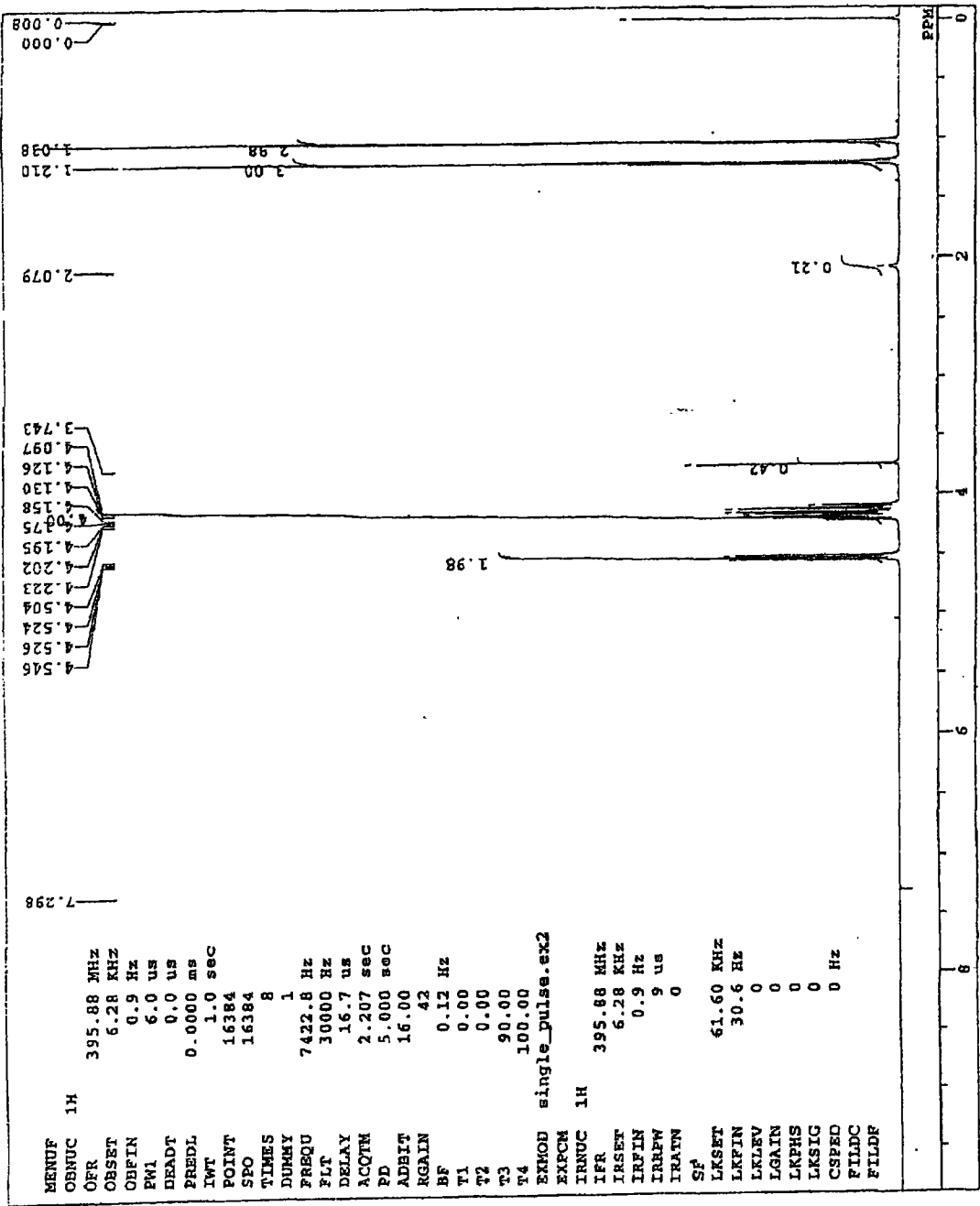


图 10A

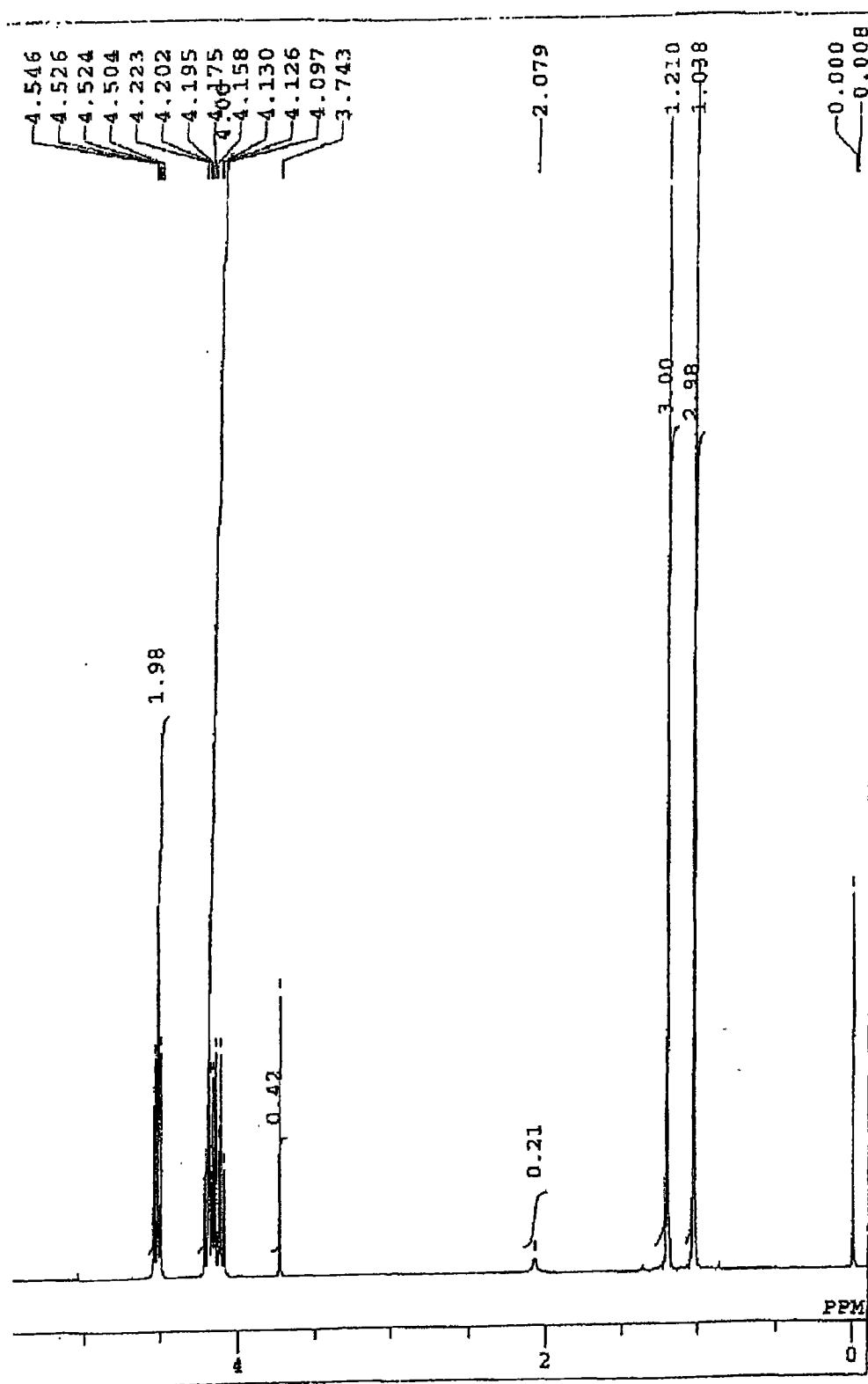


图 10B



图 10C

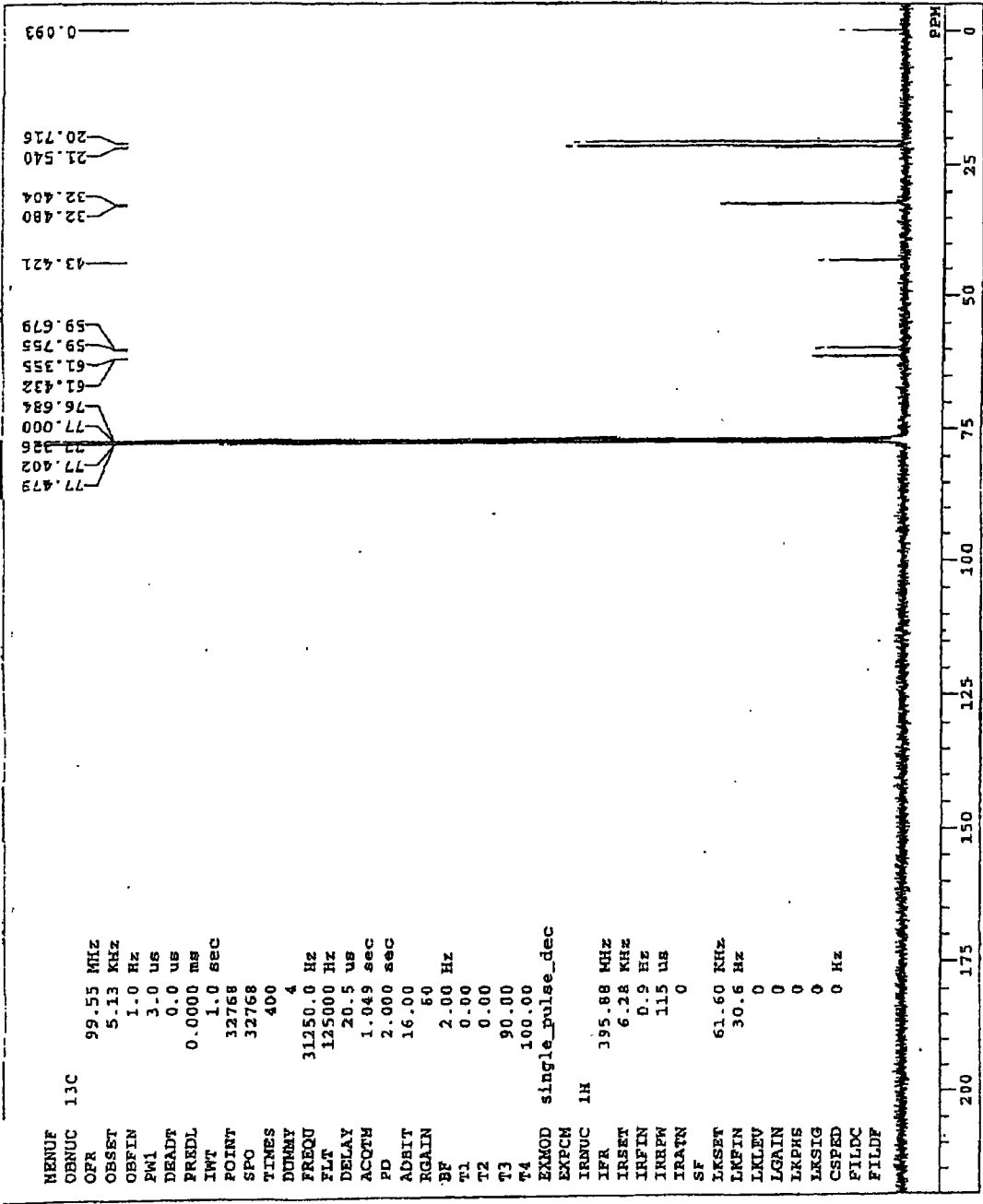


图 11A

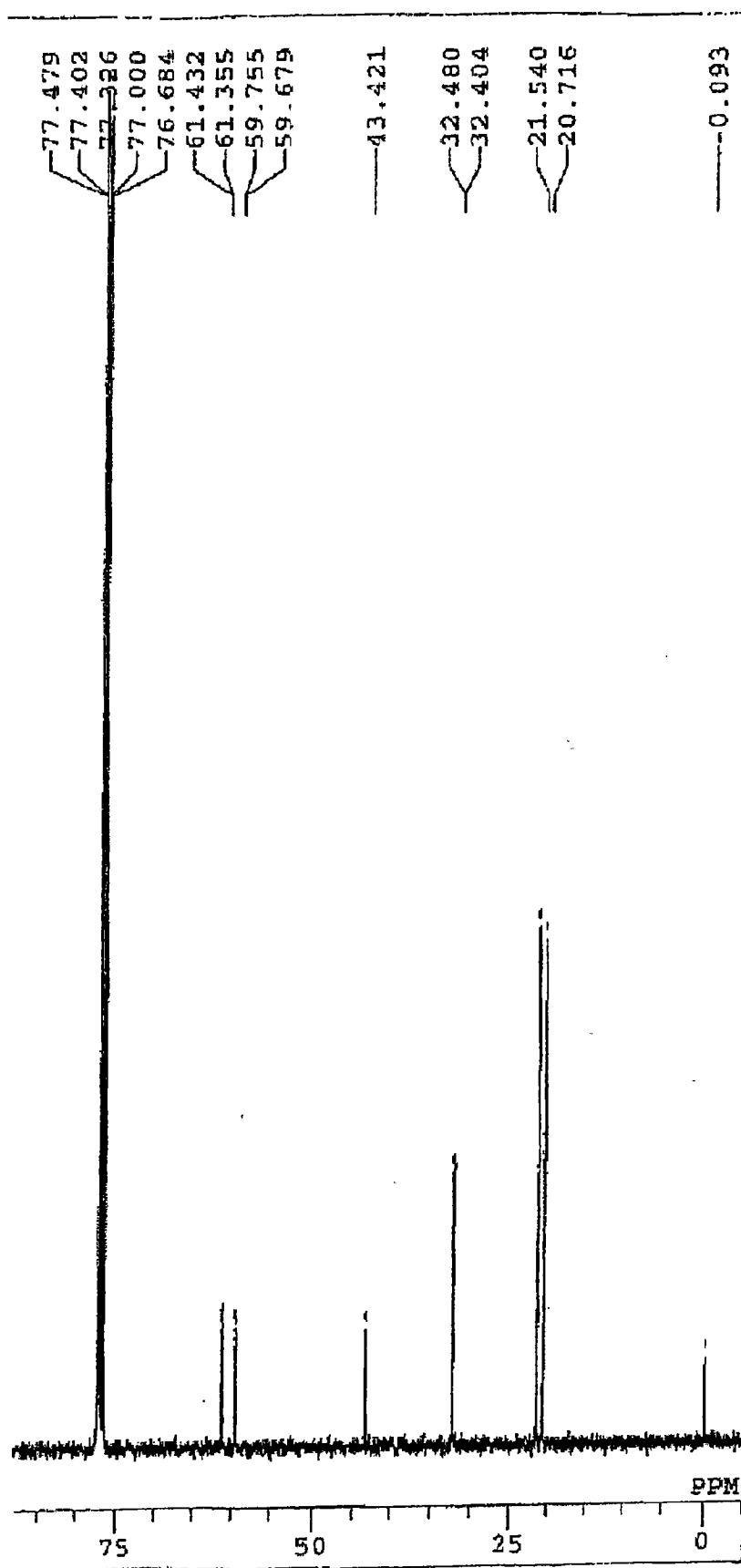


图 11B

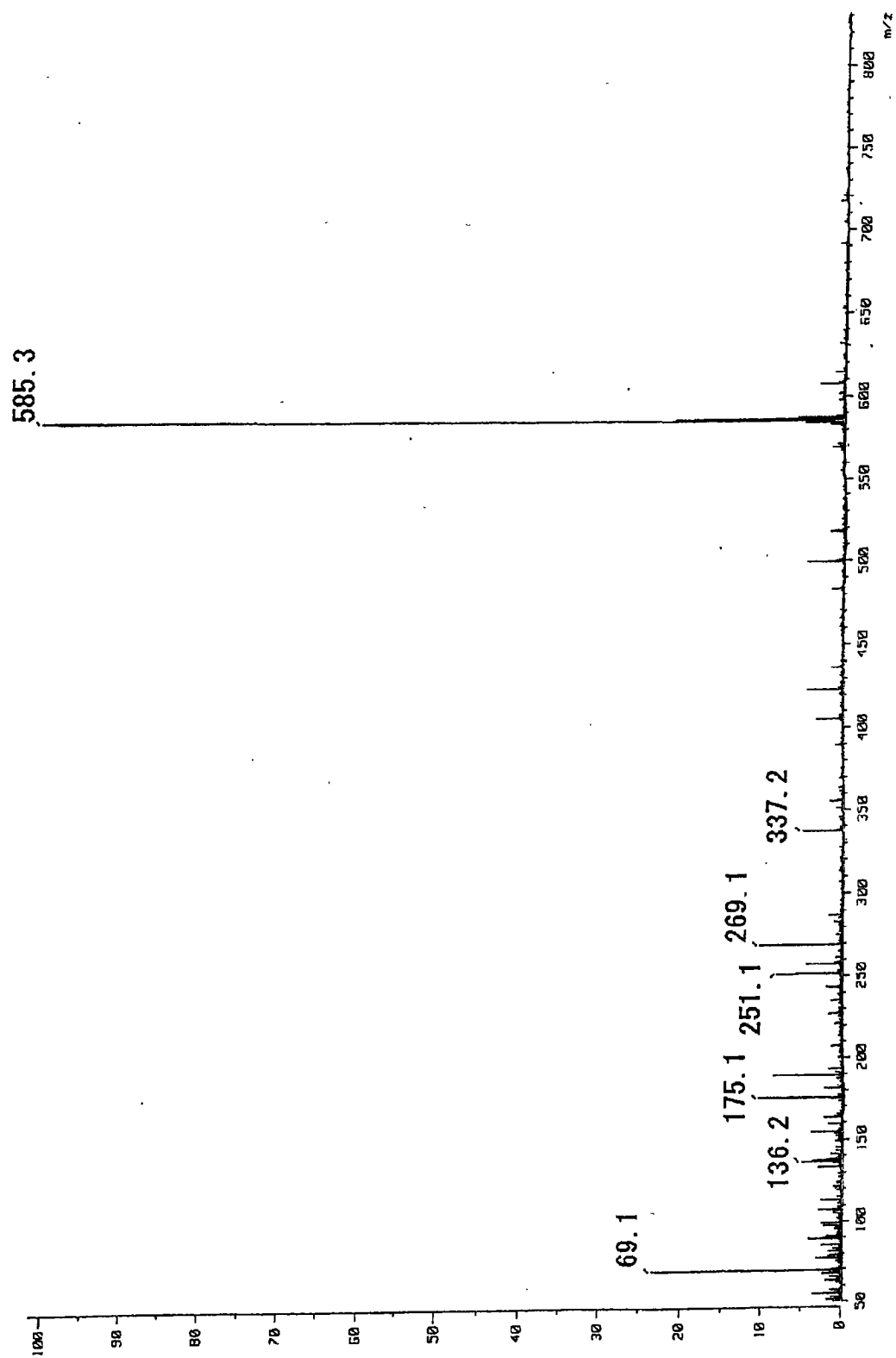


图 12A

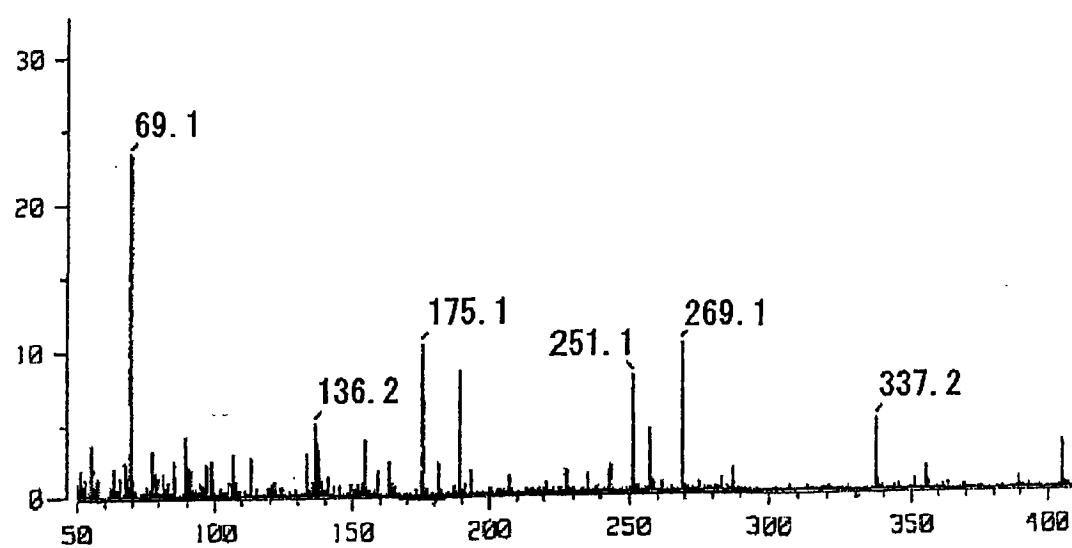


图 12B

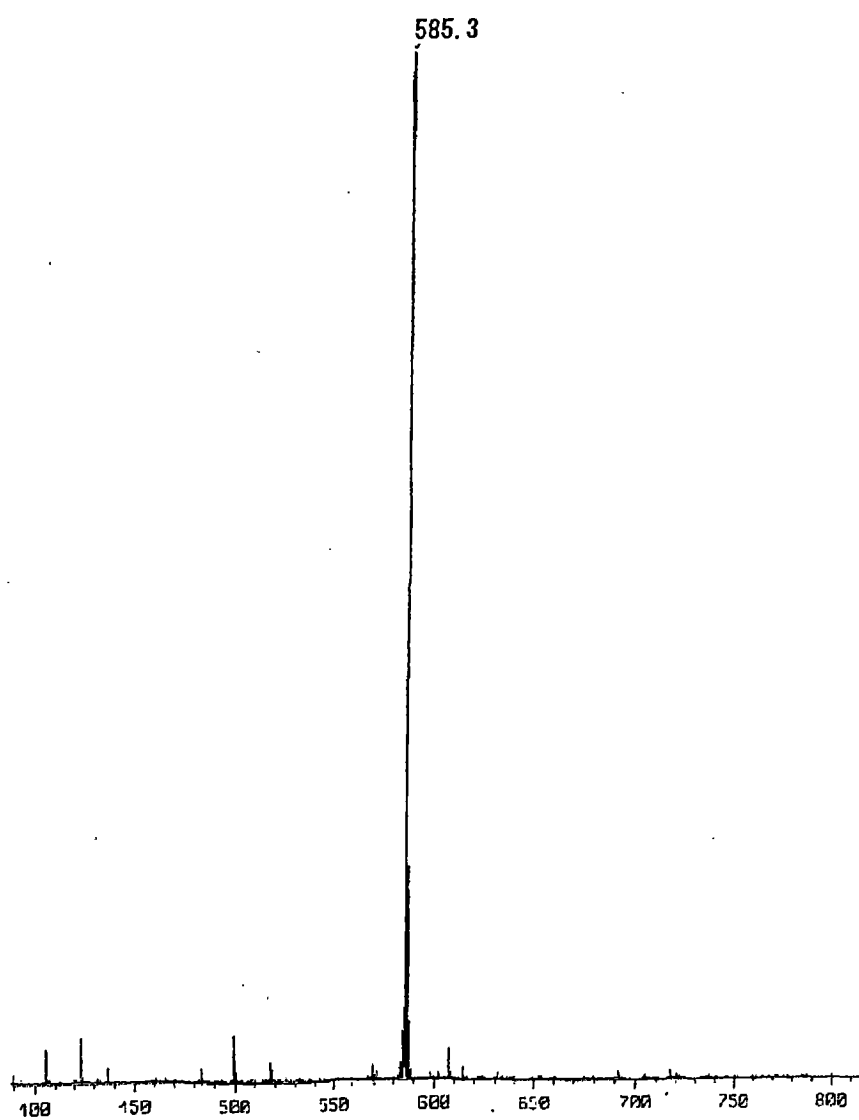


图 12C

Mon Apr 12 11:07:53 2004
 PEAK 38
 MXINT 39.5799561
 RESOL 0.2439453 HZ
 RESOL 0.0006102 PPM
 EXREF 0.0000000 PPM
 OBS -7857.48 HZ
 ABOBS 399790.9062500 KHZ
 NGAIN 1
 COMNT TF-I-DPI8

NO.	PPM	INT(%)	FREQU(HZ)	POSITION	BAR GRAPH
1	7.38568	4.01189	2952.714	12193	
2	4.28655	14.76097	1713.716	17272	++
3	4.26031	16.52904	1703.226	17315	+++
4	4.10594	2.58189	1641.508	17568	
5	4.09251	5.04667	1636.141	17590	+
6	4.08153	7.65801	1631.750	17608	+
7	4.06810	23.17965	1626.383	17630	++++
8	4.05468	33.43100	1621.017	17652	+++++
9	4.04065	19.34356	1615.406	17675	+++
10	4.03699	18.05576	1613.942	17681	+++
11	4.02234	8.06413	1608.088	17705	+
12	4.01197	5.69927	1603.940	17722	+
13	3.99732	2.96177	1598.086	17746	
14	3.89420	10.30257	1556.859	17915	++
15	3.86674	9.49121	1545.881	17960	+
16	3.83745	10.11642	1534.172	18008	++
17	3.81000	9.05709	1523.195	18053	+
18	1.79944	64.63757	719.395	21348	+++++
19	1.76038	64.36422	703.782	21412	+++++
20	1.59563	11.33837	637.917	21682	++
21	1.58099	10.00955	632.062	21706	++
22	1.44858	5.45621	579.126	21923	+
23	1.42966	12.12356	571.564	21954	++
24	1.41441	19.12524	565.465	21979	+++
25	1.39854	19.05975	559.123	22005	+++
26	1.38207	14.77763	552.536	22032	++
27	1.36437	13.08113	545.462	22061	++
28	1.31190	61.82702	524.482	22147	+++++
29	1.30458	61.30605	521.555	22159	+++++
30	1.28627	80.05070	514.237	22189	+++++
31	1.06843	1.57033	427.148	22546	
32	1.04098	1.57656	416.171	22591	
33	0.93846	45.85678	375.188	22759	+++++
34	0.91955	100.00000	367.626	22790	+++++
35	0.90063	95.10282	360.063	22821	+++++
36	0.88416	30.93235	353.477	22848	+++++
37	0.85792	73.03387	342.987	22891	+++++
38	-0.00122	1.32142	-0.488	24299	

图 13A

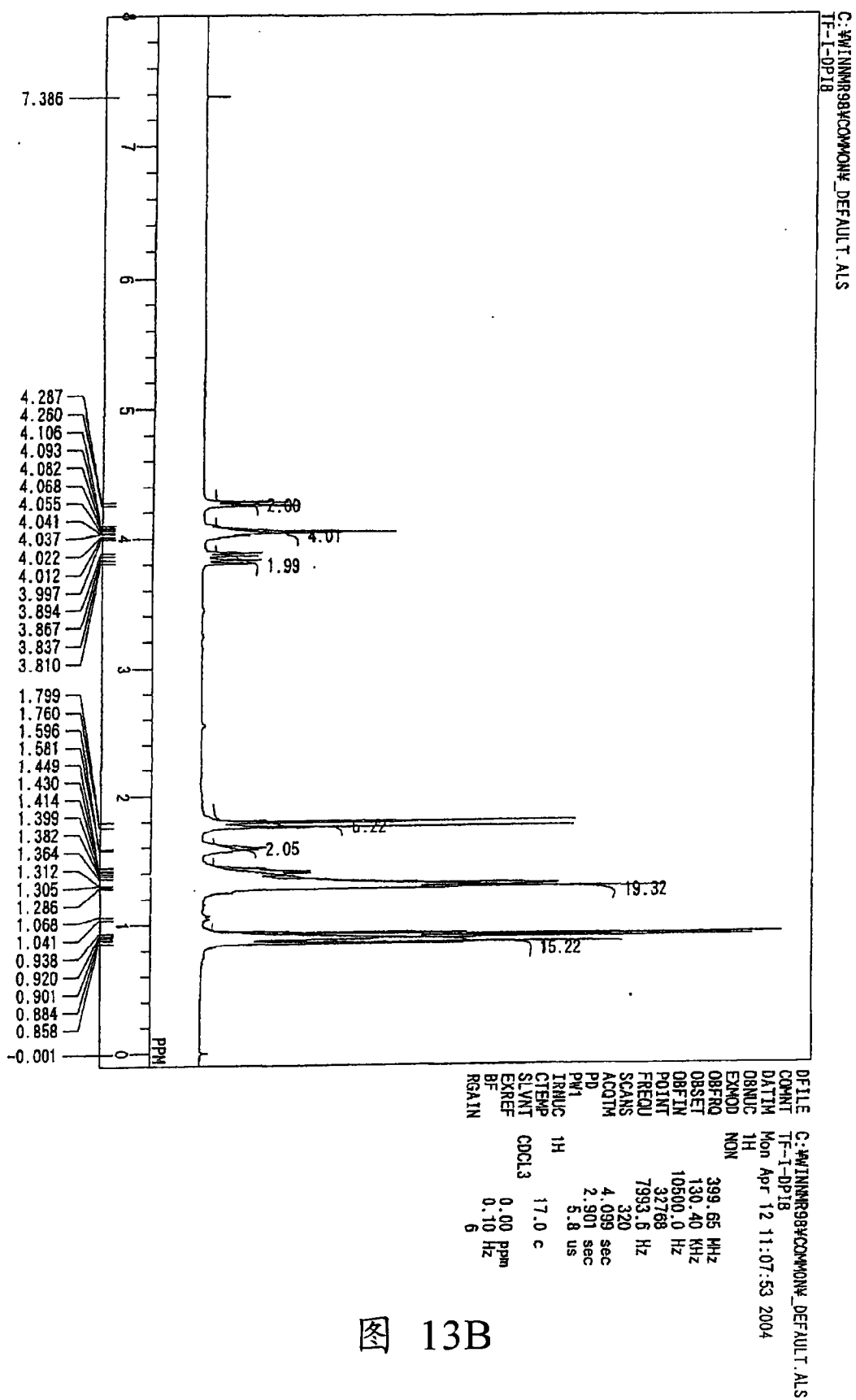


图 13B

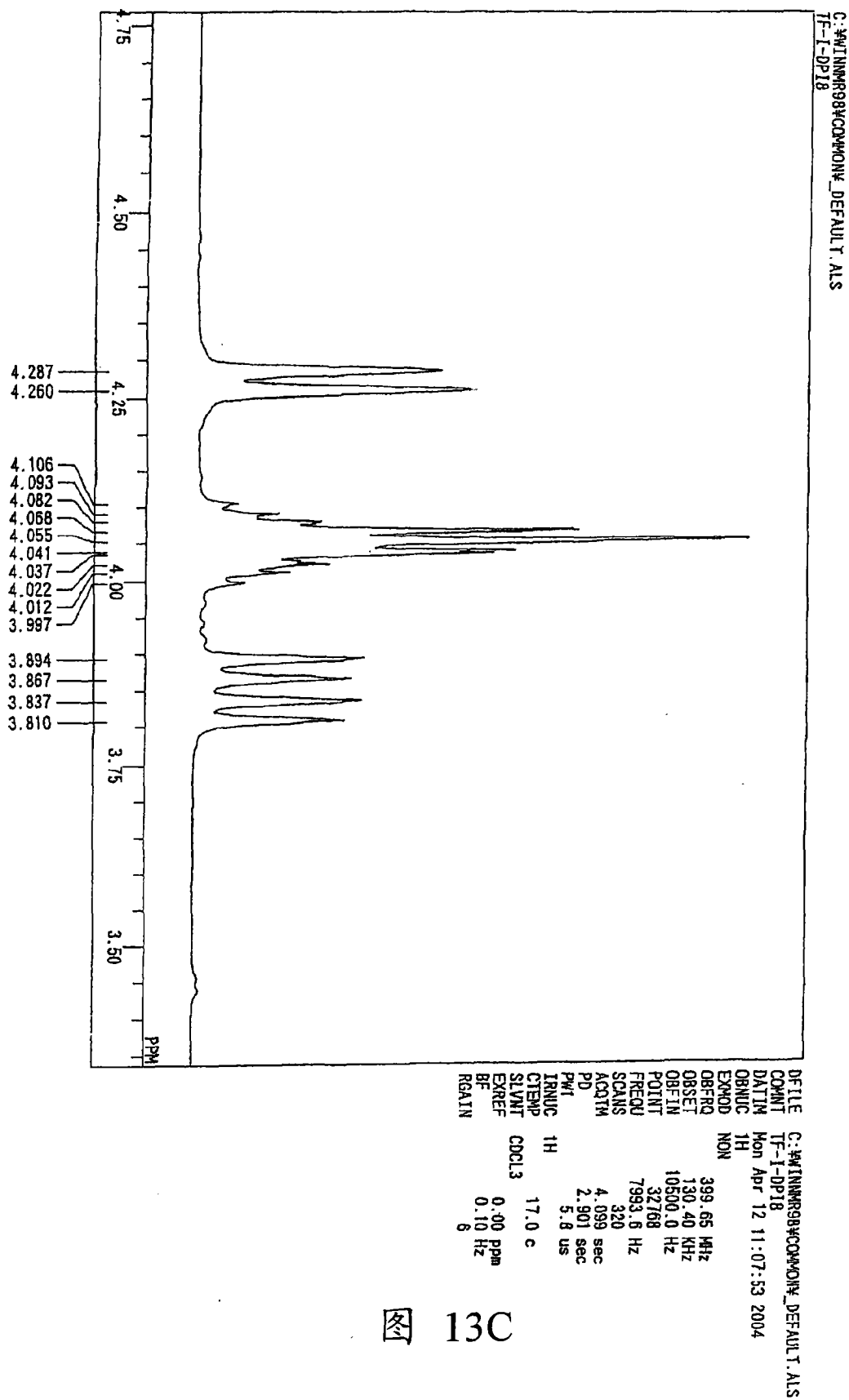


图 13C

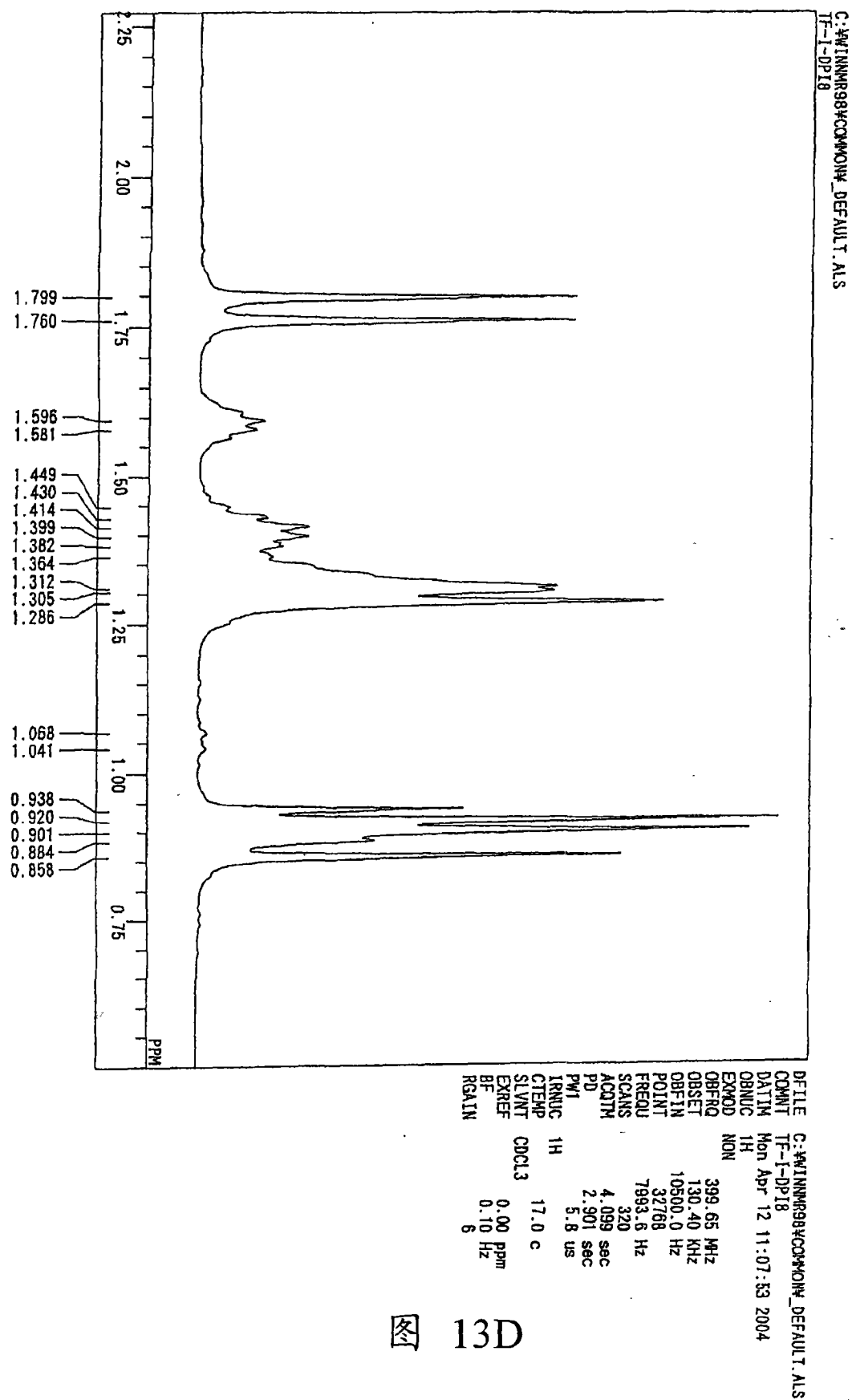


图 13D

Thu Apr 08 12:50:56 2004
 PEAK 32
 MXINT 192.5510712
 RESOL 0.8292816 HZ
 RESOL 0.0082494 PPM
 EXREF 77.0000000 PPM
 OBS -25951.57 HZ
 ABOBS 100537.1015625 KHZ
 NGAIN 1
 COMNT TF-I-DPI8

NO.	PPM	INT(%)	FREQU(HZ)	POSITION	BAR GRAPH
1	81.35565	6.59461	8178.730	18644	+
2	81.27316	6.58503	8170.437	18654	+
3	79.57379	6.41876	7999.599	18860	+
4	79.49130	6.14781	7991.306	18870	+
5	77.68470	34.33687	7809.687	19089	++++++
6	77.61870	37.46143	7803.052	19097	++++++
7	77.31347	16.28221	7772.368	19134	+++
8	77.00000	16.70792	7740.854	19172	+++
9	76.67828	17.36732	7708.511	19211	+++
10	68.72591	19.31449	6909.055	20175	+++
11	68.70117	29.15245	6906.567	20178	+++++
12	68.65167	23.28378	6901.591	20184	++++
13	68.62692	28.89265	6899.103	20187	+++++
14	40.13371	23.43668	4034.664	23641	++++
15	40.10896	35.67627	4032.176	23644	++++++
16	40.06771	25.36395	4028.030	23649	+++++
17	40.05121	33.98823	4026.371	23651	++++++
18	31.87612	16.95840	3204.524	24642	+++
19	31.81837	16.24236	3198.719	24649	+++
20	29.75604	48.65124	2991.392	24899	++++++
21	29.73129	71.72946	2988.904	24902	+++++
22	28.68363	39.21879	2883.581	25029	+++++
23	28.62588	56.12524	2877.776	25036	+++++
24	23.33805	55.08837	2346.188	25677	+++++
25	23.15657	52.36468	2327.943	25699	+++++
26	23.10707	52.08830	2322.967	25705	+++++
27	22.76885	100.00000	2288.965	25746	+++++
28	21.69644	39.07910	2181.155	25876	+++++
29	20.02182	29.74919	2012.805	26079	+++++
30	13.84307	72.41095	1391.651	26828	+++++
31	10.74956	41.32890	1080.660	27203	+++++
32	10.71657	64.65044	1077.343	27207	+++++

图 14A

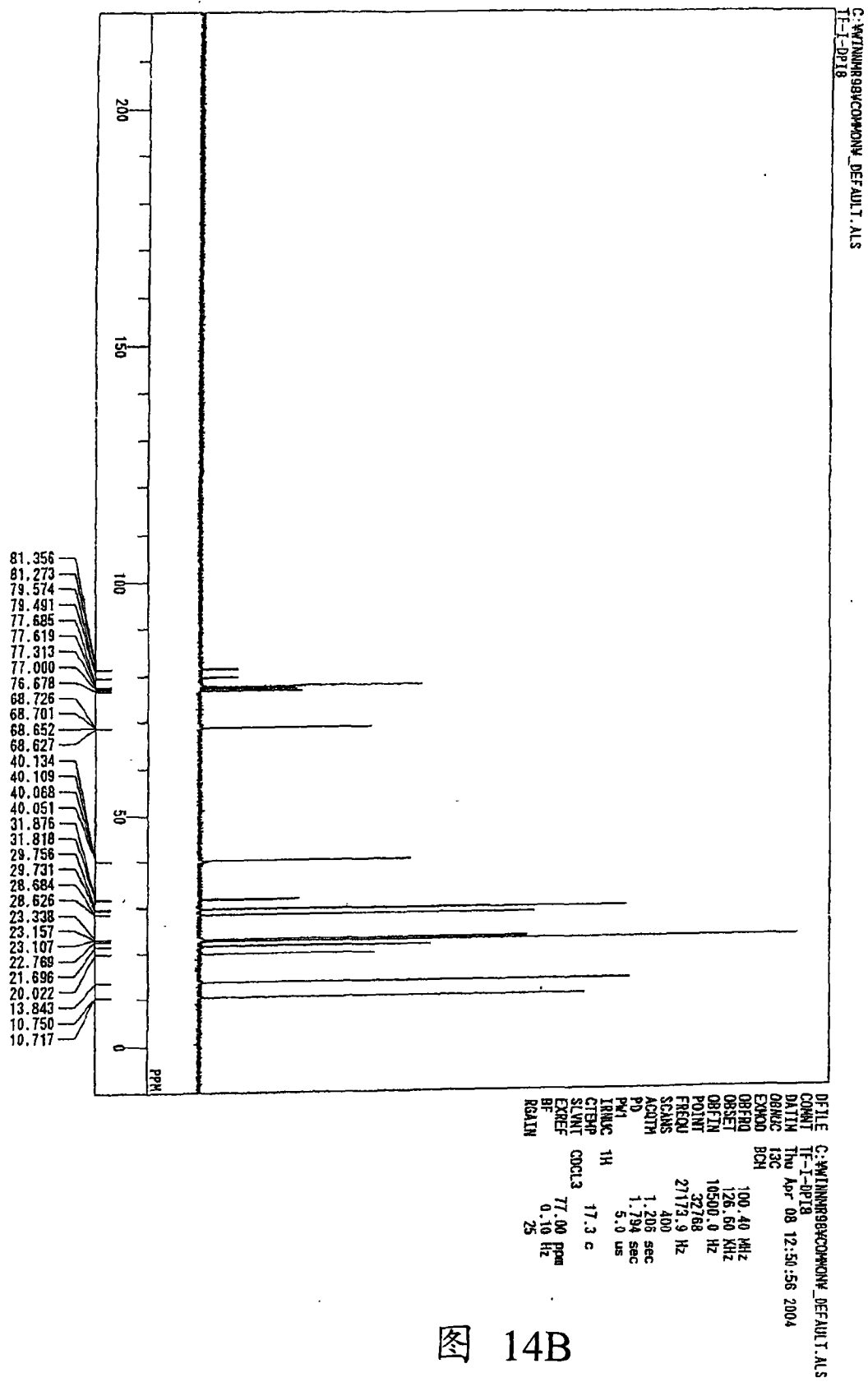


图 14B

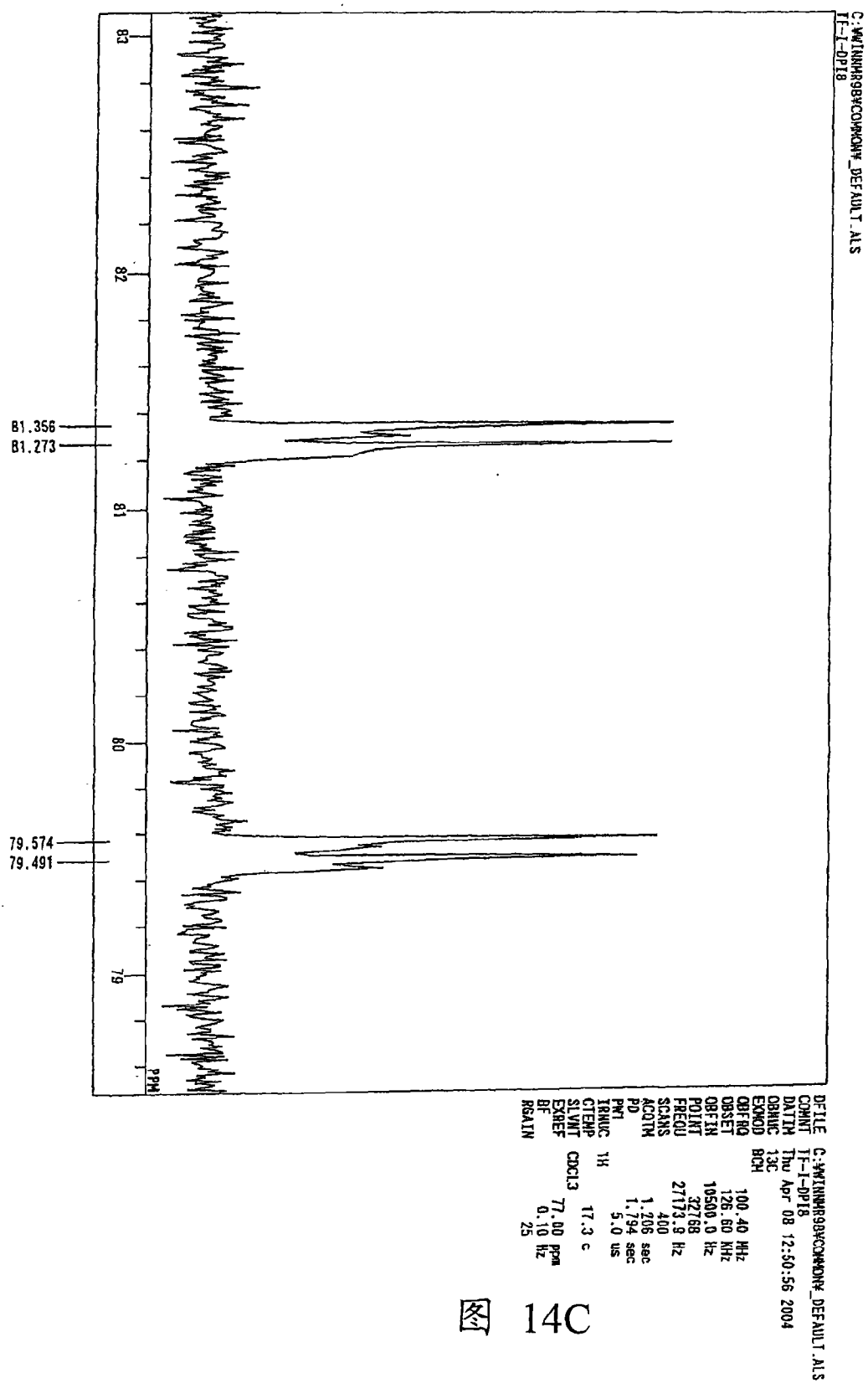


图 14C

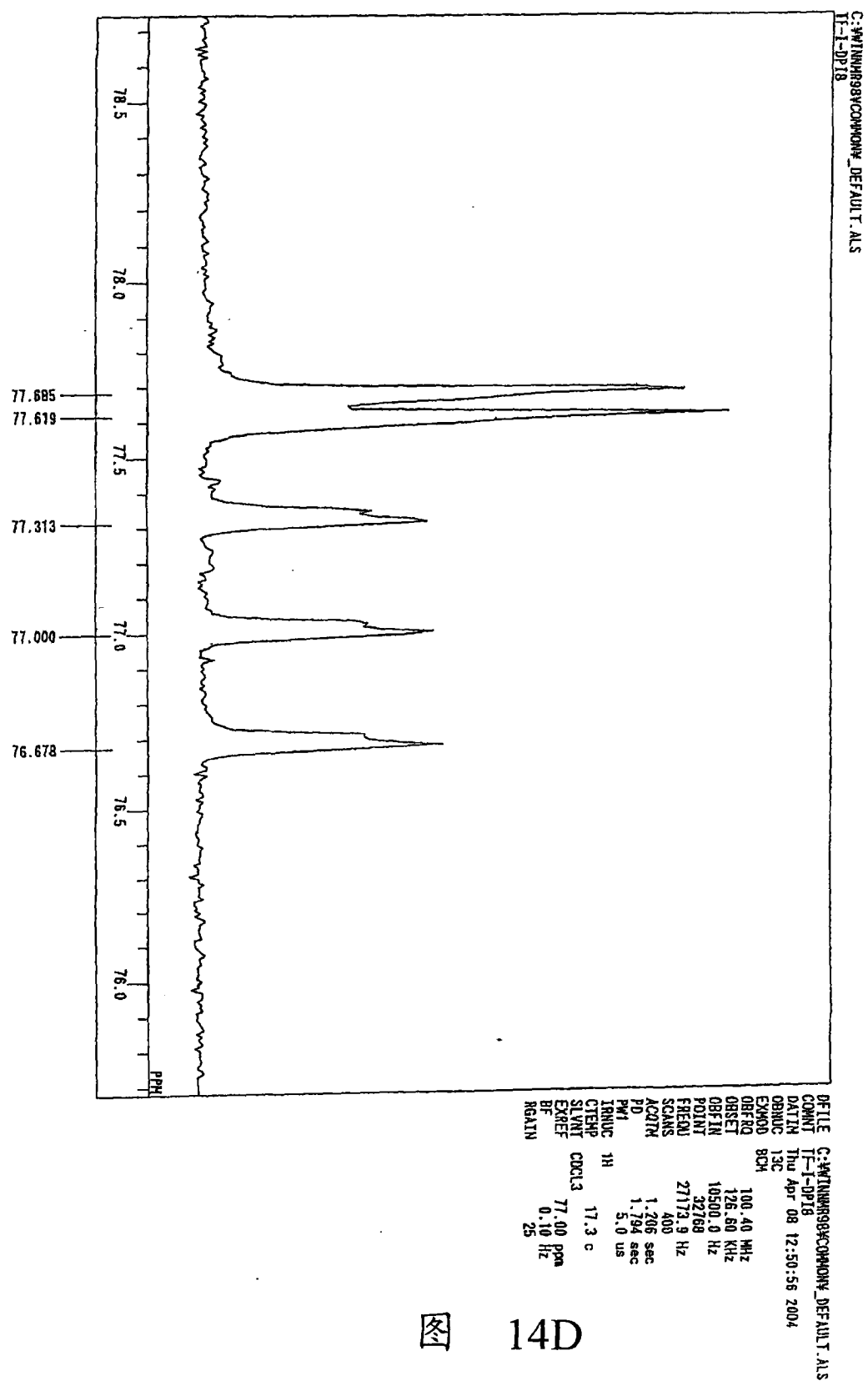


图 14D

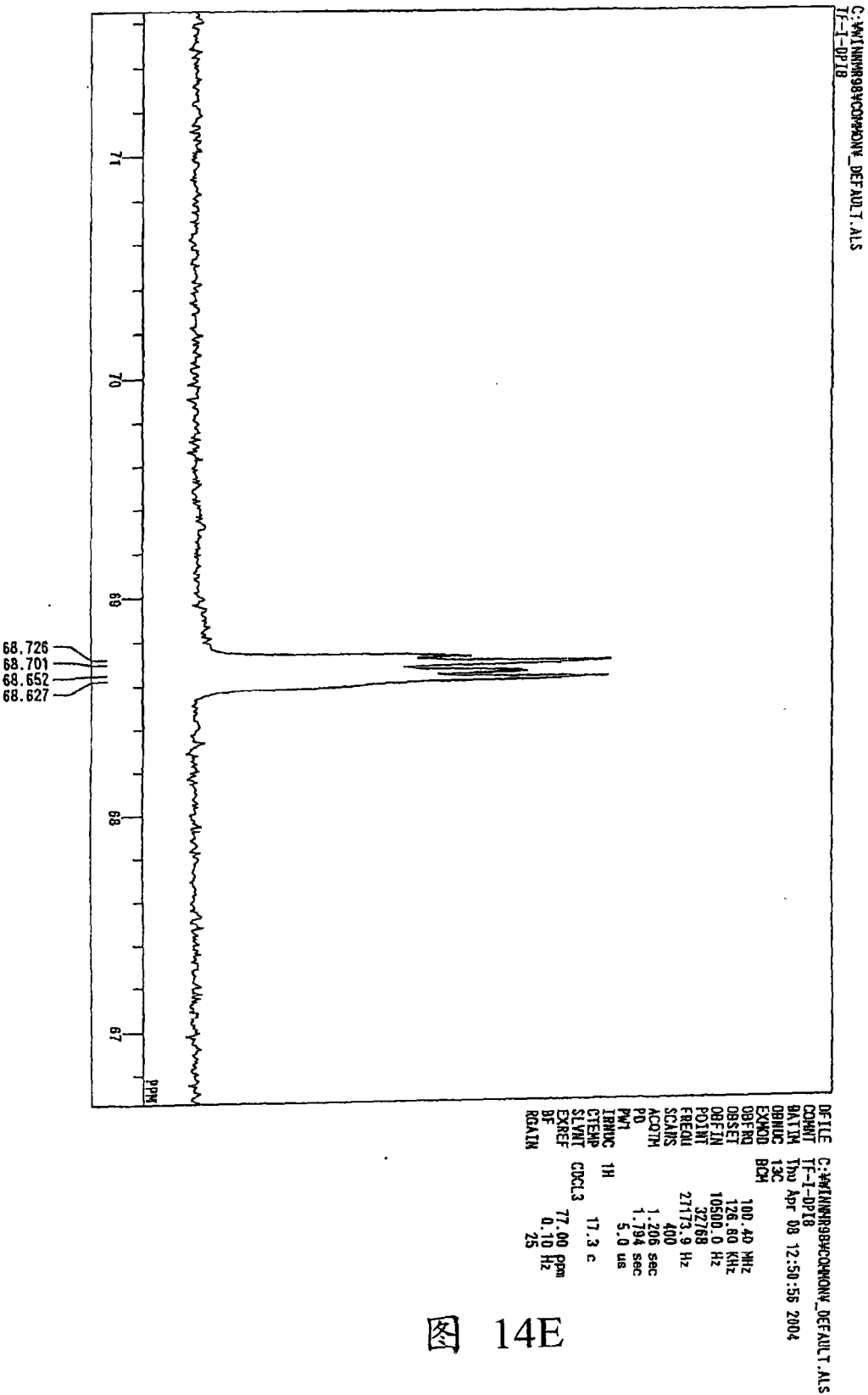


图 14E

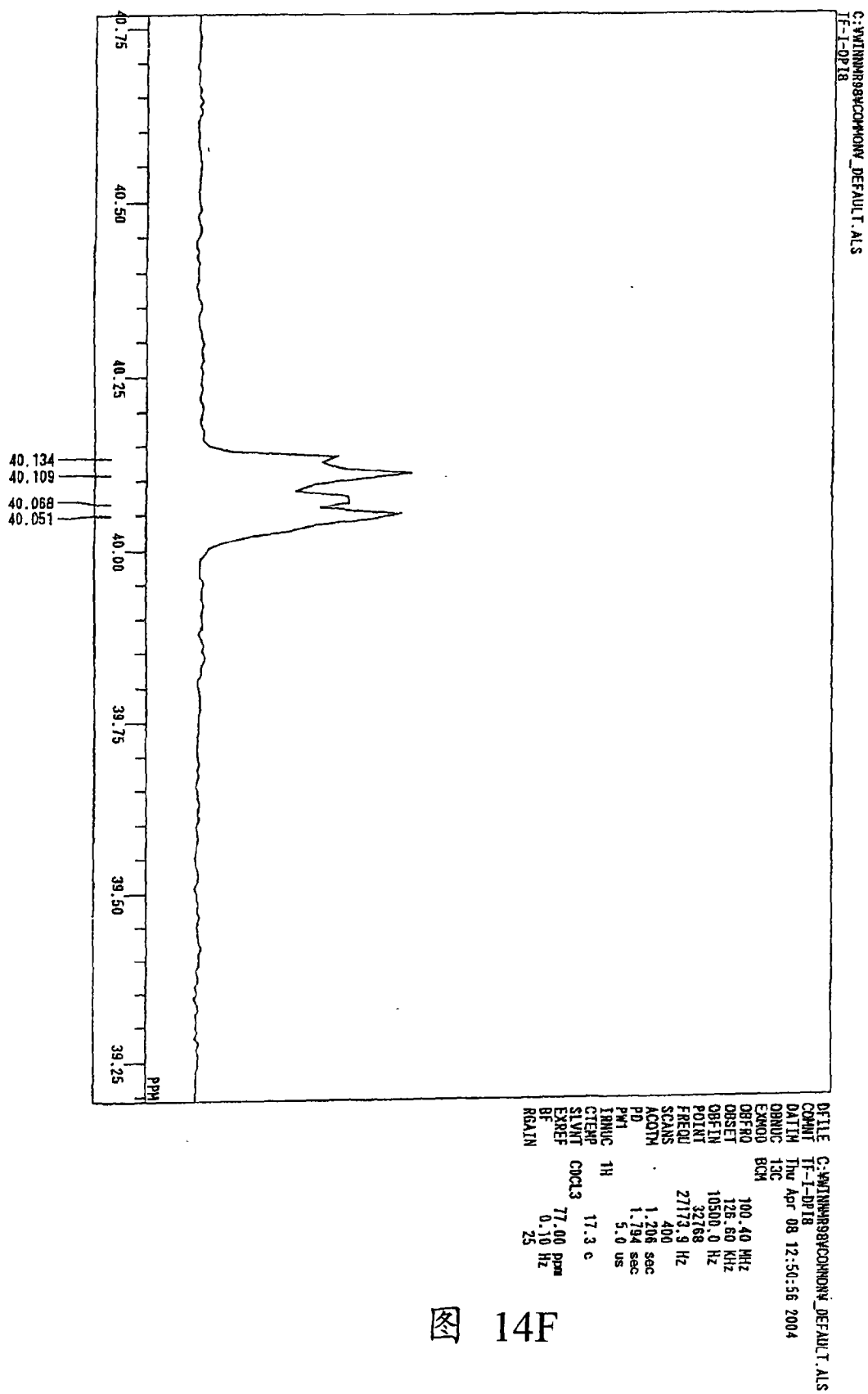


图 14F

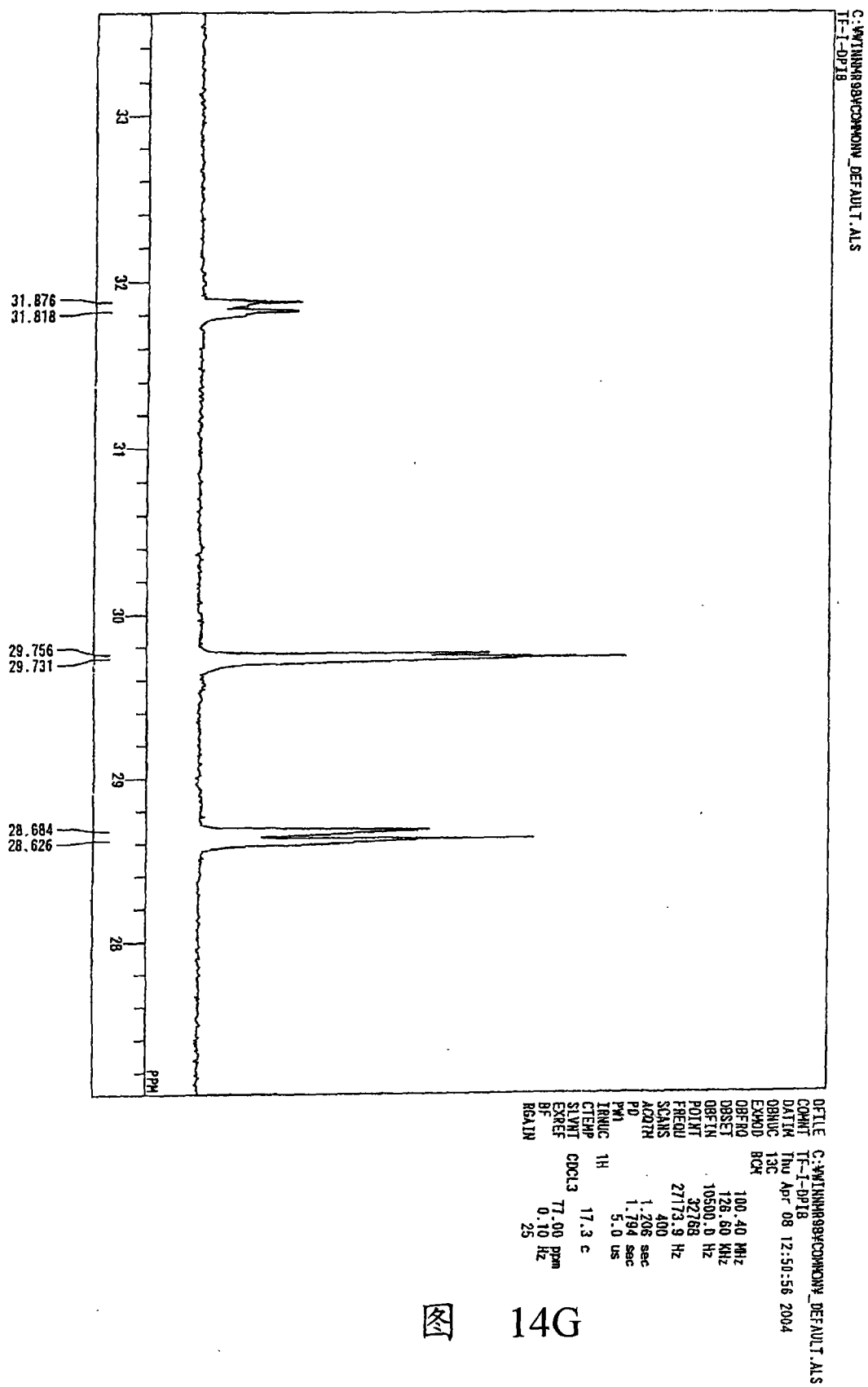


图 14G

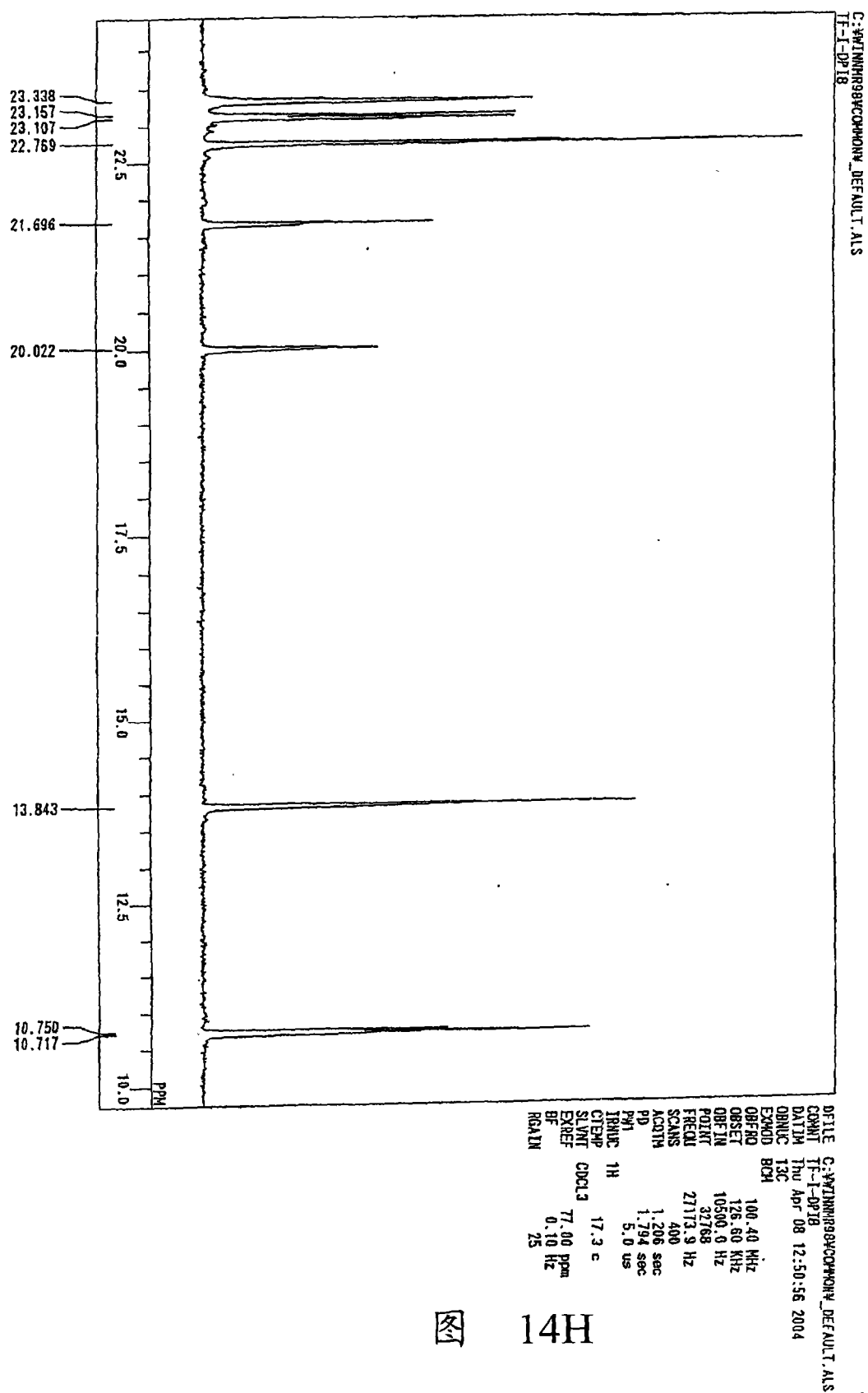


图 14H

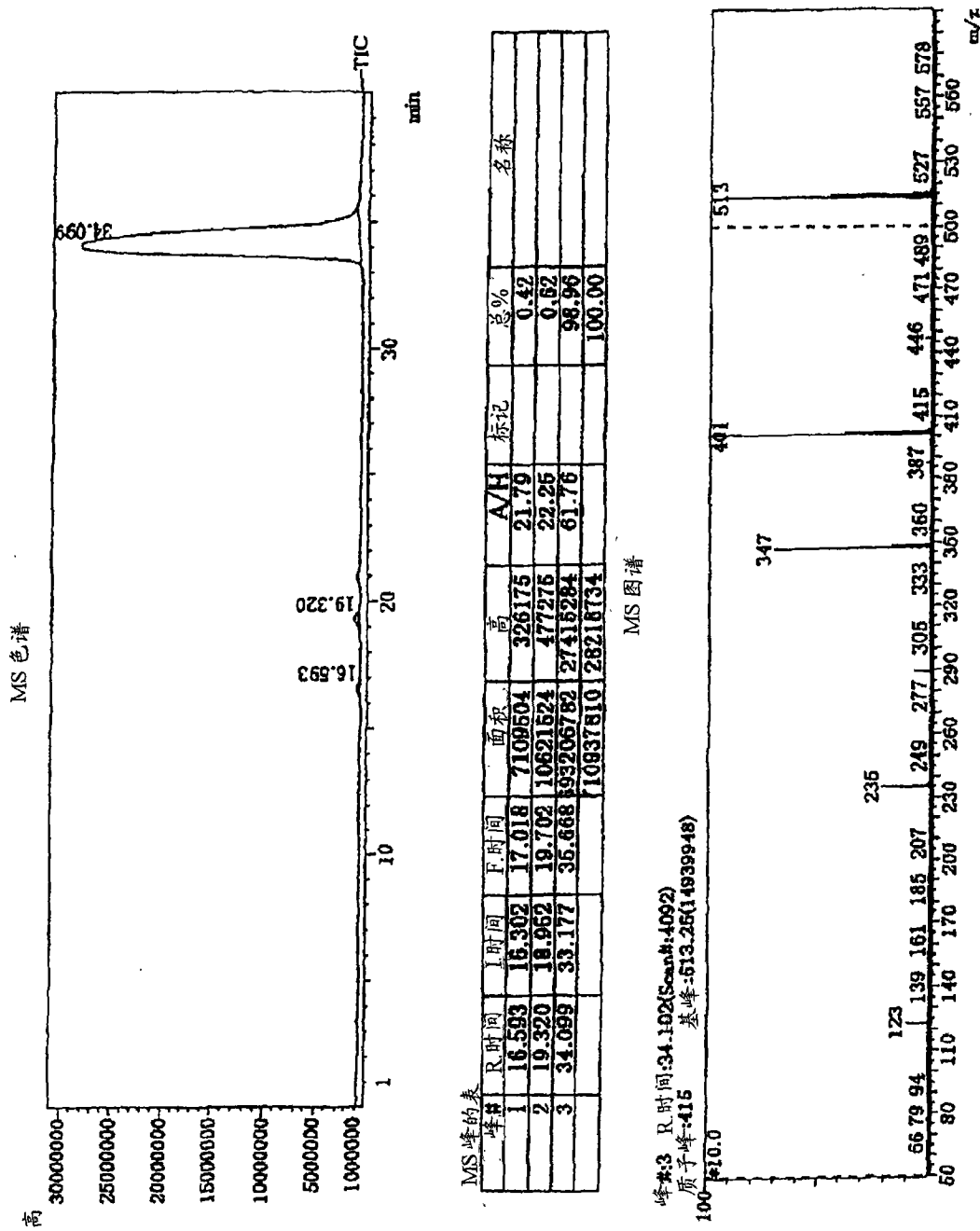


图 15