



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102822255 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201180016434. 5

代理人 林柏楠 刘金辉

(22) 申请日 2011. 01. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08K 3/00 (2006. 01)

10152289. 4 2010. 02. 01 EP

C08K 5/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 09. 27

US 3957720 A, 1976. 05. 18, 第1栏第5—35行, 第2栏第3—6行.

(86) PCT国际申请的申请数据

DE 10317487 A1, 2004. 01. 22, 权利要求1—22, 实施例1—8.

PCT/EP2011/051110 2011. 01. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

EP 1624015 A1, 2006. 02. 08, 权利要求1—52, 实施例1—28.

W02011/092232 EN 2011. 08. 04

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

DE 102004050479 A1, 2006. 04. 27, 权利要求1—14, 实施例1, 2.

地址 德国路德维希港

WO 2009/086035 A1, 2009. 07. 09, 权利要求1—12, 实施例1—4.

(72) 发明人 M·巴尔博布洛克 J·费尔比茨

O·S·亨策 C·福莱肯斯坦

K·马松内

DE 102006048698 A1, 2008. 04. 17, 权利要求1—16, 实施例1—26.

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

审查员 裴少平

11247

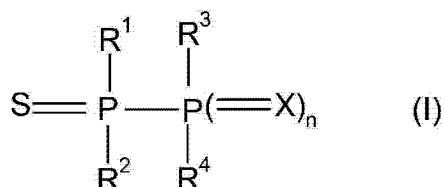
权利要求书2页 说明书18页

## (54) 发明名称

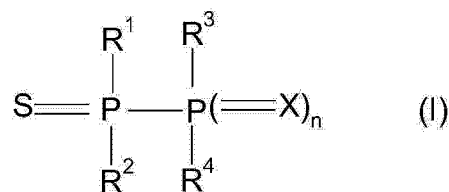
作为阻燃剂用于聚氨酯的二磷衍生物

## (57) 摘要

本发明涉及作为阻燃剂用于聚氨酯的二磷衍生物, 总之本发明提供了至少一种式(I)的二磷作为阻燃剂在聚氨酯材料中的用途, 其中X是S或O; n是0或1; R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>羟基烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>羟基烷氧基, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>环烷基, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>环烷氧基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>羟基芳基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>羟基芳氧基, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>硫代烷基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>硫代芳基, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>硫代烷基-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, COR<sup>2</sup>, COOR<sup>5</sup>或 CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>; R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>是H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。



1. 至少一种式 (I) 的二磷作为阻燃剂在聚氨酯材料中的用途：



其中

X 是 S 或 O；

n 是 0 或 1；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 羟基烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 羟基烷氧基，C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基，C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷氧基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳氧基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 羟基芳基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 羟基芳氧基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 硫代烷基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 硫代芳基，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 硫代烷基-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>，COR<sup>5</sup>，COOR<sup>5</sup> 或 CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>；

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 是 H，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

2. 权利要求 1 的用途，其中在式 (I) 中的符号和指数具有以下含义：

X 是 S 或 O；

n 是 1；和

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 羟基烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基，C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 羟基烷氧基；C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基，C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷氧基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳氧基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基。

3. 权利要求 1 或 2 的用途，其中在式 (I) 中的符号和指数具有以下含义：

X 是 S 或 O；

n 是 1；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 相同地是 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳氧基，和 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 相同地是 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳氧基。

4. 权利要求 1 或 2 的用途，其中在式 (I) 中的符号和指数具有以下含义：

X 是 S 或 O；

n 是 1；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 相同地是 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基，和

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 是 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基。

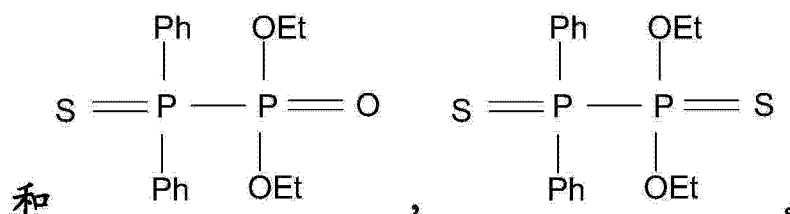
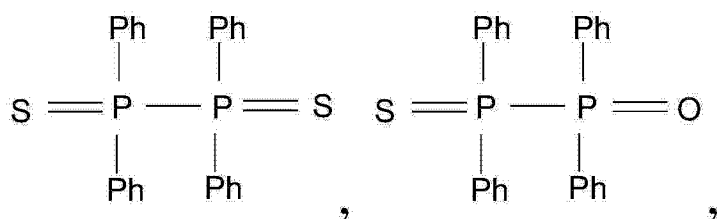
5. 权利要求 1 或 2 的用途，其中在式 (I) 中，R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> 并且 R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup>。

6. 权利要求 1 或 2 的用途，其中在式 (I) 中，R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup>。

7. 权利要求 1 或 2 的用途，其中在式 (I) 中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 是 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基。

8. 权利要求 7 的用途，其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 是苯基。

9. 权利要求 1 或 2 的用途，其中至少一种式 (I) 化合物是选自：



10. 权利要求 1 或 2 的用途,其中至少一种式 (I) 化合物是在 20 - 25℃ 的室温下为液体。

11. 权利要求 1 或 2 的用途,其中至少一种式 (I) 化合物是能溶于聚氨酯的多元醇组分或异氰酸酯组分中。

12. 权利要求 1 或 2 的用途,其中使用至少两种式 (I) 化合物。

13. 权利要求 1 或 2 的用途,其中至少一种式 (I) 化合物与一种或多种具有与式 (I) 化合物不同结构的其它阻燃剂和 / 或一种或多种协同剂组合使用。

14. 一种改进聚氨酯材料的阻燃性的方法,包括将根据权利要求 1 或 2 的至少一种式 (I) 二膦化合物引入聚氨酯材料的步骤。

15. 一种聚氨酯材料,其含有:

- a) 聚氨酯组分 ;和
- b) 根据权利要求 1 或 2 的至少一种式 (I) 的二膦化合物 ;
- c) 任选地其它聚合物 ;和
- d) 任选地其它添加剂。

16. 权利要求 15 的聚氨酯材料,其中至少一种式 (I) 化合物的量是 1-35 重量份,基于 100 重量份的聚氨酯组分 a) 计。

17. 权利要求 15 的聚氨酯材料,其是泡沫材料。

18. 权利要求 17 的聚氨酯材料,其是软质泡沫材料。

19. 权利要求 17 的聚氨酯材料,其是硬质泡沫材料。

20. 权利要求 15 的聚氨酯材料,其是热塑性弹性体。

21. 权利要求 15 的聚氨酯材料,其是涂料。

22. 根据权利要求 15 的聚氨酯材料,其中至少一种式 (I) 化合物具有两个或更多个羟基,并且被引入聚合物中。

23. 根据权利要求 15 的聚氨酯材料的以下用途:用作垫子、家具部件、车辆 / 火车 / 飞机的座椅;用作建筑物和交通工具中的隔音材料,用作具有或不具有硬质表面的结构元件、管道、现场喷涂泡沫、工业和家用冷冻中的隔热材料;用作能量吸收泡沫或空隙填充泡沫;用作挤出制品或注塑制品;用作涂料、粘合剂、密封剂。

## 作为阻燃剂用于聚氨酯的二磷衍生物

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及特定的二磷作为阻燃剂用于聚氨酯(PU)的用途,以及一种通过向聚合物引入这些特定的二磷来降低聚氨酯的可燃性的方法。此外,本发明涉及含有至少一种本发明二磷的聚氨酯材料。

[0003] 阻燃性是一种用于有机材料的重要性能,例如木材、主要是木料,纸,纸板,织物,可燃性功能液体,尤其是聚合物材料。在一些应用中,阻燃性是优先的,因为燃烧对人体和财产造成危害,例如在用于飞机和车辆结构中的结构材料,以及用于公共运输工具的结构中的结构材料。在电子应用中,阻燃性是必要的,因为这些组件会产生局部高温。所以,要保证高水平的耐燃/火焰保护作用。

[0004] 因此,通常向有机材料、尤其向聚合物材料中引入阻燃剂。

[0005] 目前市场上的阻燃剂包括通过化学和/或物理措施干扰燃烧过程的产品。在机理上,已经建议这些阻燃剂在物品在气相、冷凝相或这两相中的燃烧期间起作用。

[0006] 迄今商购的最常见的阻燃剂是含卤素的化合物,例如四溴双酚 A、十溴二苯基氧化物、十溴二苯基乙烷、溴化碳酸酯低聚物、溴化环氧基低聚物、聚(溴化苯乙烯),和尤其是用于 PU 硬质泡沫材料的溴化醚,例如 Ixol B251 或溴化醇例如 PHT-4- 二醇。在软质聚氨酯泡沫材料中,氯化化合物例如三(氯-异丙基)磷酸酯是最广泛使用的。建议有机卤素化合物以产生卤素物质,其能在气相中干扰来自聚合物基体的自由基有机“燃料”。

[0007] 一般而言,认为含卤素的阻燃剂例如上述那些是安全和有效的。但是,越来越关注使用不含卤素的阻燃物质。希望具有这些化合物的材料能满足阻燃性的要求并且显示相同或更好的性能,例如机械性能、韧性、耐溶剂和耐水性等,其是由目前使用的卤化物质赋予的。

[0008] 已经研究许多不同的方法以在不使用卤素的情况使得有机聚合物阻燃(关于近期的综述,参见:Journal of Fire Sciences 24, 345-364, 2006;Journal of Fire Sciences 22, 251-264, 2004;Polymer International 54, 11-35, 2005;Polymer International 54, 981-998, 2005)。

[0009] 公知适用于 PU 的不含卤素的磷基阻燃剂是例如磷酸三乙基酯(TEP)、磷酸二乙基乙基酯(DEEP)、磷酸三苯基酯(TPP)等。它们作为阻燃剂与卤化磷酸酯相比的有效性更低,或由于它们的塑化或开孔作用而导致材料性能变差。另一种提高阻燃性的方法是加入无机阻燃剂。它们也在聚氨酯中不太有效,并且必须大量使用和/或它们导致对机械性能和/或加工的负面影响。有时使用的填料包括蜜胺、蜜胺氰尿酸酯、多磷酸铵、可发泡性石墨、碳酸钙、碳酸镁、硼酸锌、硅酸盐、有机硅、玻璃纤维、玻璃珠、石棉、高岭土、云母、硫酸钡、硫酸钙、金属氧化物,水合物和氢氧化物,例如氧化锌、氢氧化镁、三水合铝、硅石、硅酸钙和硅酸镁。

[0010] JP-A 2004-075729 公开了使用二磷单氧化物和二磷二氧化物作为阻燃剂用于聚合物。热固性聚氨酯是在一系列合适的聚合物中提到的,但是没有给出实例。

[0011] US 3,957,720 公开了具有环状配体的二磷二硫化物作为阻燃剂用于聚酰胺、聚酯

和聚烯烃。此文献没有给出关于这些化合物作为阻燃剂用于其它特定聚合物的适宜性的结论。

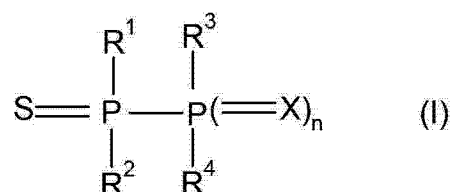
[0012] US 5, 436, 280 公开了二磷的氧化物和硫化物,其在乙烯基聚合物的聚合中用作链转移剂。提到了阻燃性能,但是最终的聚合物不含任何二磷。

[0013] 本发明的目的是提供不含卤素的阻燃剂,其可以应用于 PU 中,是有效且经济可行的,并且不会显示已知体系的缺点。

[0014] 发现特定的二磷衍生物能向含有它们的 PU 赋予优良的阻燃性能。

[0015] 在本发明的一个方面中,提供至少一种式(I)的二磷作为阻燃剂在聚氨酯材料中的用途:

[0016]



[0017] 其中

[0018] X 是 S 或 O;

[0019] n 是 0 或 1;

[0020]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  羟基烷基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  羟基烷氧基,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  环烷基,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  环烷氧基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳氧基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷氧基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  羟基芳基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  羟基芳氧基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  硫代烷基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  硫代芳基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  硫代烷基- $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基,  $\text{NR}^5\text{R}^6$ ,  $\text{COR}^2$ ,  $\text{COOR}^5$  或  $\text{CONR}^5\text{R}^6$ ;

[0021]  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  是 H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  环烷基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基。

[0022] 在本发明的另一个方面中,提供一种改进聚氨酯材料的阻燃性的方法,包括将上述至少一种式(I)的二磷化合物引入聚氨酯材料的步骤。

[0023] 在本发明的另一个方面中,提供一种聚氨酯材料,其含有:

[0024] a) 聚氨酯组分,和

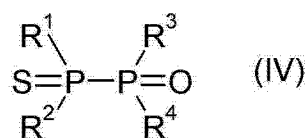
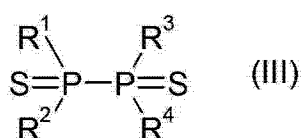
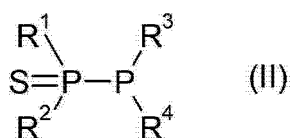
[0025] b) 至少一种式(I)的二磷化合物。

[0026] 本发明的聚氨酯材料在即使不使用卤化物质的情况下也显示出优异的阻燃性,这得到实施例的实验的证明。本发明的二磷添加剂对聚氨酯材料的机械和物理性能没有不利影响。它们具有高的沸腾温度或分解温度,并因此显示来自聚氨酯材料的低释放,并在聚合物的分解温度下实施阻燃性能。另外,本发明的二磷不会干扰聚合反应和发泡过程,所以可以有利地在此阶段加入以实现在最终产品中的均匀分布。

[0027] 在这里使用的术语“阻燃剂”表示能降低包含它们的基质的阻燃性的物质。这些物质在燃烧开始阶段期间是活性的,这通过提高阻燃材料在热应力作用下的耐分解性和/或通过防止燃烧源扩散到阻燃材料来实现,因此防止、延迟或抑制火焰的扩散。

[0028] 本发明的二磷化合物(I)是具有式(II)至(IV)的二磷或者两种或多种这些化合物的混合物:

[0029]



[0030] 其中各符号具有上述含义。

[0031] 在一个优选实施方案中，二磷选自组(III)和(IV)的化合物，其中特别优选组(IV)的化合物。

[0032] 优选的是，在式(I)中的符号和指数具有以下含义：

[0033] X 优选是 S 或 O。

[0034] n 优选是 1。

[0035]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  优选独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基， $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  羟基烷基； $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基， $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  羟基烷氧基； $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  环烷基， $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  环烷氧基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳氧基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷氧基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  羟基芳基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  羟基芳氧基， $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  硫代烷基， $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  硫代芳基或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  硫代烷基- $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基。

[0036] 优选的是式(I)的二磷，其中所有符号和指数具有优选的含义。

[0037] 更优选的是，式(I)中的符号和指数具有以下含义：

[0038] X 更优选是 S 或 O。

[0039] n 更优选是 1。

[0040]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  更优选相同地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳氧基。

[0041]  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  更优选相同地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳氧基。

[0042] 更优选的是式(I)的化合物，其中所有符号和指数具有所述更优选的含义。

[0043] 特别优选的是，在式(I)中的符号和指数具有以下含义：

[0044] X 特别优选是 S 或 O。

[0045] n 特别优选是 1。

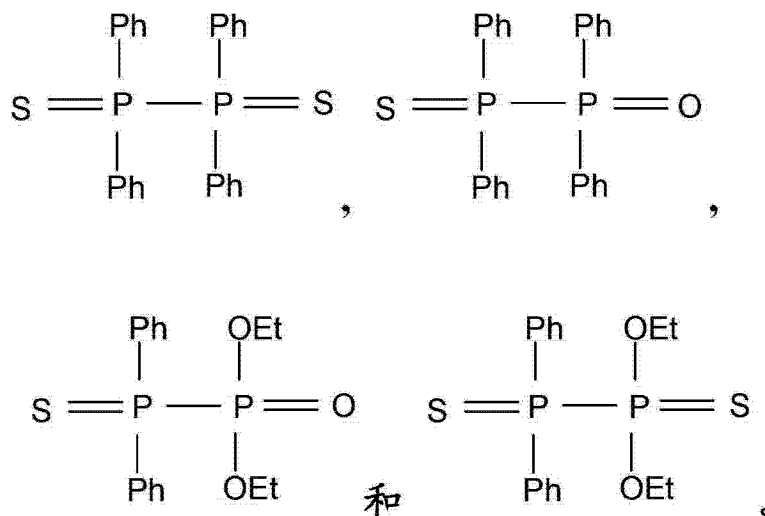
[0046]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  特别优选相同地是  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基。

[0047]  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  特别优选是  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基。

[0048] 特别优选的是式(I)的化合物，其中所有符号和指数具有所述特别优选的含义。

[0049] 另外特别优选的是以下化合物：

[0050]



[0051] 进一步优选的式 (I) 化合物是其中  $R^1=R^2$  并且  $R^3=R^4$  的那些。

[0052] 进一步优选的式 (I) 化合物是其中  $R^1=R^2=R^3=R^4$  的那些。

[0053] 进一步优选的式 (I) 化合物是这样的, 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  是  $C_6-C_{10}$  芳基, 优选苯基和被烷基取代的苯基, 例如对-甲基苯基。

[0054] 进一步优选的式 (I) 化合物是在室温 ( $20-25^\circ\text{C}$ ) 下为液体。

[0055] 进一步优选的式 (I) 化合物是能溶于聚氨酯的多元醇组分或异氰酸酯组分中, 更优选能溶于多元醇组分中。

[0056] 进一步优选的是这样的式 (I) 化合物, 其中  $R^1$  和  $R^2$ 、或者  $R^3$  和  $R^4$ 、或者  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  是  $C_1-C_{10}$  羟基烷基或  $C_1-C_{10}$  羟基烷氧基, 优选  $C_2-C_4$  羟基烷氧基。特别优选的是其中  $R^1$  和  $R^2$ 、或者  $R^3$  和  $R^4$  是  $C_1-C_{10}$  羟基烷氧基、优选  $C_2-C_4$  羟基烷氧基的化合物。

[0057] 在本发明中,  $C_1-C_4$  烷基表示支化或直链的具有 1-4 个碳原子的饱和烃基。其例子是甲基, 乙基, 丙基, 1-甲基乙基 (异丙基), 丁基, 1-甲基丙基 (仲丁基), 2-甲基丙基 (异丁基) 和 1, 1-二甲基乙基 (叔丁基)。

[0058]  $C_1-C_6$  烷基表示支化或直链的具有 1-6 个碳原子的饱和烃基。其例子是上文对于  $C_1-C_4$  烷基所述的那些, 以及戊基, 1-甲基丁基, 2-甲基丁基, 3-甲基丁基, 2, 2-二甲基丙基, 1-乙基丙基, 己基, 1, 1-二甲基丙基, 1, 2-二甲基丙基, 1-甲基戊基, 2-甲基戊基, 3-甲基戊基, 4-甲基戊基, 1, 1-二甲基丁基, 1, 2-二甲基丁基, 1, 3-二甲基丁基, 2, 2-二甲基丁基, 2, 3-二甲基丁基, 3, 3-二甲基丁基, 1-乙基丁基, 2-乙基丁基, 1, 1, 2-三甲基丙基, 1, 2, 2-三甲基丙基, 1-乙基-1-甲基丙基和 1-乙基-2-甲基丙基。

[0059]  $C_1-C_8$  烷基表示支化或直链的具有 1-8 个碳原子的饱和烃基。其例子是上文对于  $C_1-C_6$  烷基所述的那些, 和另外包括庚基、辛基、2-乙基己基和它们的位置异构体。

[0060]  $C_1-C_{10}$  烷基表示支化或直链的具有 1-10 个碳原子的饱和烃基。所以, 例子是上述对于  $C_1-C_8$  烷基所述的那些, 和另外包括壬基、癸基和它们的位置异构体。

[0061] 烷氧基表示直链或支化的具有  $n-m$  个碳原子、例如 1-10 个、尤其 1-8 个或 1-6 个或 1-4 个碳原子的烷基, 其经由氧键在烷基中的任何碳原子处连接。 $C_1-C_4$  烷氧基是直链或支化的经由氧原子连接的  $C_1-C_4$  烷基, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基。 $C_1-C_6$  烷氧基是直链或支化的经由氧原子连接的  $C_1-C_6$  烷基。例子是上文对于  $C_1-C_4$  烷基所述的那些以及另外是戊氧基、己氧基和它们的位置异构体。 $C_1-C_8$  烷氧基是直链或支化的经由氧原子连接的  $C_1-C_8$  烷基。例子是上文对于  $C_1-C_6$  烷基所述的那些和另外是庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基和它们的位置异构体。 $C_1-C_{10}$  烷氧基是直链或支化的经由氧原子连接的  $C_1-C_{10}$  烷基。例子是上文对于  $C_1-C_8$  烷基所述的那些和另外是壬氧基、癸氧基和它们的位置异构体。

[0062]  $C_1-C_4$  烷硫基是经由硫原子连接的直链或支化的  $C_1-C_4$  烷基, 例如甲硫基, 乙硫基, 丙硫基, 1-甲基乙硫基 (异丙硫基), 丁硫基, 1-甲基丙硫基 (仲丁硫基), 2-甲基丙硫基 (异丁硫基) 和 1, 1-二甲基乙硫基 (叔丁硫基)。

[0063]  $C_5-C_6$  环烷基表示单环的 5 或 6 元饱和脂环族基团, 例如环戊基和环己基。 $C_3-C_6$  环烷基表示单环的 3-6 元饱和脂环族基团, 例如环丙基、环丁基、环戊基和环己基。 $C_3-C_8$  环烷基表示单环的 3-8 元的饱和脂环族基团。例子是上文对于  $C_3-C_6$  环烷基所述的那些以及另

外包括环庚基和环辛基。 $C_3-C_{10}$  环烷基表示单环的 3-10 元的饱和脂环族基团。例子是上文对于  $C_3-C_8$  环烷基所述的那些以及另外包括环壬基和环癸基。

[0064] 环烷氧基表示经由氧原子连接的上述定义的单环饱和脂环族基团。例子包括环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、环壬氧基和环癸氧基。

[0065]  $C_6-C_{10}$  芳基表示苯基或萘基。芳基是未取代的或带有 1-3 个取代基。合适的取代基包括羟基、 $NO_2$ 、 $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  烷氧基、苯基、萘基、 $NR^aR^b$ 、 $COR^a$ 、 $COOR^a$  和  $CONR^aR^b$ ，其中每个  $R^a$  和  $R^b$  独立地选自 H 和  $C_1-C_4$  烷基。优选，芳基是未取代的苯基或甲基苯基。

[0066]  $C_6-C_{10}$  芳氧基是经由氧原子连接的上述定义的  $C_6-C_{10}$  芳基。一个例子是苯氧基。

[0067]  $C_6-C_{10}$  芳硫基是经由硫原子连接的上述定义的  $C_6-C_{10}$  芳基。一个例子是苯硫基。

[0068]  $C_6-C_{10}$  芳基- $C_1-C_4$  烷基是经由  $C_1-C_4$  亚烷基键连接的上述定义的  $C_6-C_{10}$  芳基。例子是苄基和 2-苯基乙基。

[0069]  $C_6-C_{10}$  芳基- $C_1-C_4$  烷氧基是经由  $C_1-C_4$  烷氧基连接的上述定义的  $C_6-C_{10}$  芳基。一个例子是苄氧基。

[0070]  $C_1-C_{10}$  羟基烷基是上述定义的  $C_1-C_{10}$  烷基，其中一个氢原子、优选位于  $\omega$ -碳原子上的氢原子被羟基代替。一个例子是羟基甲基。

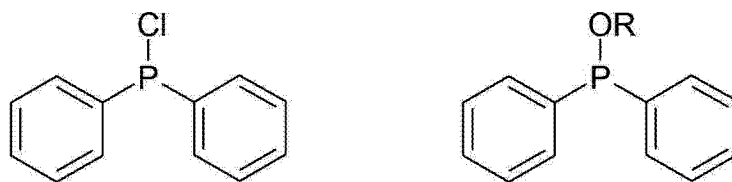
[0071]  $C_1-C_{10}$  羟基烷氧基是上述定义的  $C_1-C_{10}$  烷氧基，其中一个氢原子、优选位于  $\omega$ -碳原子上的氢原子被羟基代替。一个例子是 2-羟基乙氧基。

[0072] 关于本发明式 (I) 至 (IV) 化合物的用途，优选上述实施方案，其中在每种情况下单独或彼此组合使用。

[0073] 在优选实施方案中，每个 R 独立地是  $C_1-C_{10}$  烷基、 $C_3-C_{10}$  环烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基。更优选，每个 R 独立地是  $C_1-C_6$  烷基、 $C_5-C_6$  环烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基。甚至更优选，每个 R 独立地是  $C_1-C_4$  烷基或苯基。优选， $C_6-C_{10}$  芳基是未取代的，即其是未取代的苯基或未取代的萘基。

[0074] 式 (I) 化合物可以根据公知用于制备四苯基二膦单氧化物的方法制备，例如参见 J. Chem. Soc. 1965, 3500; Zh. Obshch. Khim. 1979, 49, 2418; 将其全部内容引入本文供参考。合适的方法是例如使下式的二芳基卤代膦与二芳基烷氧基膦反应：

[0075]



[0076] 其中 R 是烷基。此反应一般在合适的溶剂中或在不存在溶剂的情况下进行。合适的溶剂是无环的醚，例如二乙基醚，二丙基醚，二异丙基醚，二丁基醚，二异丁基醚，甲基-叔丁基醚，乙基-叔丁基醚等；环醚，例如四氢呋喃和 1,4-二噁烷；以及非质子芳族溶剂，例如苯、甲苯或二甲苯。优选的是在过量的液体二芳基烷氧基膦的存在下制备产物。二芳基卤代膦和二芳基烷氧基膦的摩尔比优选是 0.5:1 至 1:5，更优选 0.8:1 至 1:3，甚至更优选 0.9:1 至 1:2.6。反应温度优选是 0-150° C 或 20-130° C。在完成反应后，一般从反应混合物脱除所用的溶剂和未反应的原料，例如通过过滤和蒸发溶剂。所得产物可以原样使用或者进一步提纯。提纯可以通过公知的方法进行，例如通过洗涤或用非溶剂消化残余

物或通过重结晶,优选重结晶。重结晶是在合适的溶剂中进行,一般在升高的温度下进行,例如在混合物的沸点进行。合适的溶剂在不存在空气的情况下是非质子或质子的。例子是芳族溶剂,例如苯、甲苯或二甲苯;脂环族溶剂,例如环戊烷、环己烷或甲基环己烷;以及碳酸衍生物,例如乙酸乙酯、丙酸乙酯或乙酸丙酯;甲醇、乙醇、异丙醇、水或它们的混合物。优选使用芳族溶剂,尤其是甲苯。

[0077] 在本发明的一个优选实施方案中,使用一种式(I)化合物作为阻燃剂。

[0078] 在另一个优选实施方案中,使用两种或更多种、优选两种式(I)化合物作为阻燃剂。

[0079] 式(I)的二磷化合物可以另外与一种或多种其它常规阻燃剂组合使用。

[0080] 在另一个优选实施方案中,使用至少一种二磷(I)和一种或多种、优选一种或两种在结构上不同的阻燃剂的混合物作为阻燃剂,例如有机磷酸酯。

[0081] 一般而言,使用1-35重量份、优选1-25重量份、更优选2-15重量份、尤其5-15重量份(每100重量份的聚氨酯组分)。

[0082] 在优选的混合物中,二磷与结构上不同的阻燃剂之间的重量比是优选10:1至1:10,更优选5:1至1:5。

[0083] 优选的常规阻燃剂是族2、4、12、13、14和15(半)金属的氢氧化物、氧化物和氧化物水合物,氮基阻燃剂以及磷基阻燃剂。

[0084] 族2、4、12、13、14和15(半)金属的氢氧化物、氧化物和氧化物水合物的例子是氧化镁或氢氧化镁,氧化铝,三水合铝,二氧化硅,氧化锡,氧化锑(III和V)以及氧化锑水合物,氧化钛,氧化锌,或氧化锌水合物。

[0085] 氮基阻燃剂的例子是蜜胺和脲,基于蜜胺和脲的树脂,以及蜜胺氰尿酸酯,和蜜胺硼酸酯。

[0086] 磷基阻燃剂的例子是红磷,多磷酸铵,磷酸酯,尤其是磷酸三芳基酯,例如磷酸三苯基酯、磷酸三苄基酯、磷酸三甲酚基酯、磷酸三(二甲基苯基)酯、苄基二甲基磷酸酯、二(二甲基苯基)苯基磷酸酯、二苯基甲酚基磷酸酯(DPK)、间苯二酚-二(二苯基磷酸酯)(RDP)、间苯二酚-二[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯](PX-200)、二乙基次膦酸铝(**Exolit<sup>®</sup>** OP 1230),以及脂族磷酸酯,例如三(2-氯异丙基)磷酸酯(**Lupragen<sup>®</sup>** TCPP)、磷酸三乙基酯(TEP),芳族多磷酸酯,例如衍生自双酚的多磷酸酯,例如US 2004/0249022)中所述的化合物,以及膦酸酯,例如二甲基-甲基膦酸酯、二乙基-乙基膦酸酯(DEEP)和膦酸(2-((羟基甲基)氨基甲酰基)乙基)二甲基酯,多环的含磷化合物,例如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和亚磷酸酯和次磷酸酯。

[0087] 在一个优选实施方案中,式(I)的二磷化合物不与选自基于卤素的阻燃剂的其它阻燃剂一起使用。在一个实施方案中,式(I)的二磷化合物不与其它阻燃剂一起使用。

[0088] 在另一个优选实施方案中,本发明的二磷与一种或多种其它阻燃剂和/或一种或多种协同剂一起使用。协同剂是能改进适宜阻燃剂的效果的化合物,通常以额外添加剂(协同)的方式。可以有利地与本发明二磷组合使用的协同剂是:选自族2、4、12、13、14和15(半)金属的氢氧化物、氧化物和氧化物水合物,例如氧化镁或氢氧化镁,氧化铝,三水合铝,二氧化硅,氧化锡,氧化锑(III和V)以及氧化锑水合物,氧化钛,氧化锌或氧化锌水合物;选自其它锌化合物,例如硼酸锌、锡酸锌或硫化锌;选自氮基阻燃剂,例如蜜胺和脲,基

于蜜胺和脲的树脂,蜜胺氰尿酸酯,蜜胺硼酸酯,蜜胺磷酸酯,蜜胺多磷酸酯或蜜胺焦磷酸酯;选自磷基阻燃剂,例如次膦酸金属盐,例如二乙基次膦酸铝(**Exolit**<sup>®</sup> OP 1230),磷酸酯例如间苯二酚-二(二苯基磷酸酯)、间苯二酚-二[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯](PX-200)或三(2-氯异丙基)磷酸酯(**Lupragen**<sup>®</sup> TCPP),膦酸酯例如二甲基-甲基膦酸酯,多环的含磷化合物例如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOP0),或它们的衍生物。其它协同剂可以是基于酚醛树脂类的材料,例如从苯酚-甲醛缩合反应获得的那些。含硫的物质也可以用作其它阻燃剂和/或协同剂,例如元素硫、硫醚、硫代磷酸酯、有机二硫化物,例如二苯基二硫化物。优选的协同剂是无机或有机的磷酸酯。

[0089] 上述氢氧化物、氧化物和氧化物水合物一般也具有防滴流性能,这与热塑性 PU 有关。用于防滴流剂的其它例子是聚四氟乙烯。

[0090] 这里使用的术语聚氨酯材料表示一种材料,其含有聚氨酯组分(a);阻燃剂(b),其包含一种或多种式(I)的二膦化合物和任选地一种或多种其它阻燃化合物和/或一种或多种协同剂;任选地其它一种或多种非聚氨酯的聚合物(c),和其它一种或多种不属于阻燃剂的添加剂(d)。

[0091] 这里使用的术语“聚氨酯组分”表示一种或多种聚氨酯。这里使用的术语“聚氨酯”包括聚氨酯以及聚异氰脲酸酯。

[0092] 合适的多异氰酸酯加聚产物(聚氨酯)是例如多孔的聚氨酯。这些聚合物是公知常识,它们的制备方法已经有广泛描述。它们通常通过双官能和更高级的多官能异氰酸酯或相应的异氰酸酯类似物与对异氰酸酯有活性的化合物反应制备。制备是通过典型的方法进行,例如通过一步法或通过预聚物方法,在开放或关闭的模具中在例如反应挤出机或在带式装置上进行。一个具体的制备方法是反应注塑(RIM)工艺,其优选用于制备具有发泡或压实的芯以及主要压实的无孔表面的聚氨酯。二膦化合物(I)适用于所有这些方法。

[0093] 聚氨酯一般从至少一种多异氰酸酯和至少一种每分子具有至少两个对异氰酸酯基团有反应性的基团的化合物合成。合适的多异氰酸酯具有优选2-5个NCO基团。对异氰酸酯基团有反应性的基团优选选自羟基、巯基、伯氨基和仲氨基。其中优选包括二元醇或更高级的多元醇。

[0094] 合适的多异氰酸酯是脂族、脂环族、芳脂族和芳族的异氰酸酯。合适的芳族二异氰酸酯是例如二苯基甲烷2,2'-、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI),亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI),甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI),3,3'-二甲基二苯基二异氰酸酯,1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和/或亚苯基二异氰酸酯。脂族和脂环族的二异氰酸酯包括例如三-、四-、五-、六-、七-和/或八-亚甲基二异氰酸酯,2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯,2-乙基亚丁基1,4-二异氰酸酯,1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI),1,4-和/或1,3-二(异氰酸酯基甲基)环己烷(HXDI),环己烷1,4-二异氰酸酯,1-甲基-2,4-和/或2,6-环己烷二异氰酸酯和/或二环己基甲烷4,4'-、2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯。具有更高多官能度的异氰酸酯的例子是聚合的MDI,以及单体MDI和聚合MDI的混合物(称为粗MDI,或可商购的混合物,例如Lupranat M50),三异氰酸酯例如三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯,以及上述二异氰酸酯的异氰脲酸酯、碳二酰亚胺、脲基甲酸酯和/或脲二酮,以及通过二异氰酸酯与水的部分反应获得的低聚物,例如上述二异氰酸酯的缩二脲,以及可以通过半封端的二异氰酸酯与具

有平均多于 2 个和优选 3 或更多个羟基的多元醇的目标反应获得的低聚物。合适的多异氰酸酯也包括所谓的预聚物,其是通过二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与双官能和 / 或多官能的 NCO- 反应性化合物例如多元醇反应获得,其中存在过量的 NCO 基团,并且获得的产物含有低聚物,其中在低聚物主链中含有氨基甲酸酯结构部分,并且在低聚物主链末端含有 NCO 基团。

[0095] 在这里使用的多元醇组分,对于硬质聚氨酯泡沫材料(其任选地可以具有异氰脲酸酯结构),是具有高官能度的多元醇,尤其是基于高官能度醇、甘油和三羟甲基丙烷醇、季戊四醇、糖醇和 / 或糖类作为起始剂分子的聚醚多元醇。也可以使用低官能度的多元醇作为额外的多元醇。在许多情况下,也使用聚酯多元醇。对于软质多异氰酸酯加聚产物、例如软质聚氨酯泡沫材料或 RIM 材料,优选的多元醇是 2-3 官能的基于甘油和 / 或三羟甲基丙烷和 / 或二醇作为起始剂分子的聚醚多元醇,以及 2-3 官能的聚醚多元醇,其基于甘油和 / 或三羟甲基丙烷和 / 或二醇作为用于酯化的醇。另外更高官能度的多元醇和具有 1.5-2 之间的官能度的多元醇也可以用作额外的多元醇。热塑性聚氨酯通常是基于主要双官能的聚酯多元醇和 / 或聚醚多元醇,其优选具有 1.8-2.5 的平均官能度,更优选 1.9-2.1。

[0096] 在这里,聚醚多元醇的制备是按照公知的技术进行的。合适的用于制备多元醇的环氧烷的例子包括 1,3- 环氧丙烷、1,2- 和 / 或 2,3- 环氧丁烷、氧化苯乙烯,以及优选环氧乙烷和 1,2- 环氧丙烷。环氧烷可以单独使用、交替接连使用或作为混合物使用。特定的多元醇可以用环氧乙烷在烷氧基化工艺结束时烷氧基化,从而具有伯羟基。多元醇也可以从胺或氨基醇的烷氧基化获得,尤其是从氨基醇例如乙醇胺或三乙醇胺、芳族胺例如甲苯二胺或脂族胺例如乙二胺等的烷氧基化获得的多元醇。其它合适的聚醚多元醇是聚四氢呋喃和聚甲醛。聚醚多元醇优选具有 2-8 的官能度,尤其是 2-5,并且分子量为 100-15000,优选 200-8000。

[0097] 合适的聚酯多元醇可以例如从具有 2-12 个碳原子的有机二羧酸和具有 2-12 个、优选 2-6 个碳原子的多元醇制备,其中有机二羧酸优选是具有 4-8 个碳原子的有机二羧酸,例如芳族二酸,例如邻苯二甲酸或对苯二甲酸,或者脂族二酸,例如己二酸、丁二酸或癸二酸;多元醇优选是二醇。聚酯多元醇优选具有 2-5 的官能度,尤其是 1.8-3,并且分子量为 250-8000,优选 300-4000,尤其是 300-3000。

[0098] 多元醇组分可以还含有二醇或高级多元醇。合适的二醇是具有优选 2-25 个碳原子的二醇。这些包括 1,2- 乙二醇,1,2- 丙二醇,1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,1,5- 戊二醇,1,6- 己二醇,1,10- 癸二醇,二甘醇,2,2,4- 三甲基戊-1,5- 二醇,2,2- 二甲基丙-1,3- 二醇,1,4- 二羟甲基环己烷,1,6- 二羟甲基环己烷,2,2- 二(4- 羟基苯基)丙烷(双酚 A),2,2- 二(4- 羟基苯基)丁烷(双酚 B)或 1,1- 二(4- 羟基苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷(双酚 C)。合适的高级多元醇是例如三元醇(三醇),四元醇(四醇)和 / 或五元醇(五醇)。它们一般具有 3-25 个、优选 3-18 个碳原子。它们包括甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、赤藓醇、季戊四醇、山梨醇和它们的烷氧基化物。

[0099] 作为多元醇,也可以使用聚合物改性的多元醇,优选接枝多元醇,例如基于苯乙烯和 / 或丙烯腈的那些。这些接枝多元醇是通过苯乙烯、丙烯腈或优选这两者的混合物在任何载体多元醇中的原地聚合反应制备,例如参见德国专利 DE 1111394、1222669、1152536 和 1152537。

[0100] 为了改进机械性能,例如硬度,可以有利地加入扩链剂、交联剂、终止剂或如果合适的话它们的混合物。扩链剂和 / 或交联剂一般具有 40-300 的分子量。合适的例子包括脂族、脂环族和 / 或芳脂族的具有 2-14 个、优选 2-10 个碳原子的二醇,例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,10-癸二醇,1,2-、1,3-、1,4-二羟基环己烷,二甘醇,双丙甘醇,优选乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己烷二醇和二(2-羟基乙基)氢醌;三醇,例如 1,2,4-、1,3,5-三羟基环己烷,甘油,三羟甲基丙烷,三乙醇胺,以及低分子量物质,含羟基的聚环氧烷,其基于环氧乙烷和 / 或 1,2-环氧丙烷和上述二醇和 / 或三醇作为起始剂分子。合适的终止剂包括例如单官能的醇或仲胺。

[0101] 为了快速的反应性,胺封端的结构也可以单独使用或与多元醇组合使用,这包括芳族多胺例如亚甲基二苯基二胺(MDA)和四乙基甲苯二胺(TETDA),以及脂族多胺,例如多亚甲基二胺和聚醚聚胺。

[0102] 在一个优选实施方案中,聚氨酯组分是硬质泡沫材料,尤其是 PU 硬质泡沫或 PIR(聚异氰脲酸酯)硬质泡沫。PIR 硬质泡沫是这样的材料,其一般还含有特定量的氨基甲酸酯基团。这也包括具有比异氰脲酸酯基团更高含量的氨基甲酸酯基团的材料。

[0103] 阻燃的硬质泡沫材料优选用于具有硬质(例如金属片)或软质(例如铝箔)表面的夹芯板中,用于隔热板中,和用作现场喷涂泡沫材料。

[0104] 在另一个优选实施方案中,聚氨酯组分是软质泡沫材料。软质泡沫材料可以是模塑的泡沫材料或优选块状泡沫材料。块状泡沫材料可以是常规的或高回弹性的块状泡沫材料。阻燃的软质泡沫材料优选用于家具、床具(例如垫子、枕头)和座椅应用(例如汽车座椅)中。

[0105] 在另一个优选实施方案中,聚氨酯组分是热塑性弹性体(TPU)。TPU 可以是挤出或注塑的产品。阻燃的 TPU 优选用于电缆夹套和护套材料、软管、箔、鞋底、涂料、粘合剂和密封剂中。

[0106] 聚氨酯组分可以任选地含有各种常规添加剂。

[0107] 合适的常规添加剂例如包括催化剂,抗氧化剂,抗焦剂,UV 吸收剂 / 光稳定剂,金属钝化剂,抗静电剂,增强剂,填料,防雾剂,杀微生物剂,润滑剂,乳化剂,表面活性剂,泡沫稳定剂,开孔剂,消泡剂,着色剂,颜料,流变添加剂,脱模剂,增粘剂,流动控制剂,荧光增白剂,发泡剂,抑烟剂,成核剂,以及增塑剂。

[0108] 如果需要获得发泡的聚氨酯材料,则在热固性聚氨酯的聚氨酯反应期间存在发泡剂。发泡剂可以是化学发泡剂或物理发泡剂。它们预先与聚氨酯原料混合,或作为单独的进料加入多元醇 + 异氰酸酯混合区域。对于发泡的热塑性聚氨酯,发泡剂可以在聚氨酯反应之前、期间或之后加入。

[0109] 合适的发泡剂是化学发泡剂,例如水或有机羧酸,尤其是甲酸,任何低沸点的化合物可以用作物理发泡剂。典型的物理发泡剂是二氧化碳,低沸点烃,低分子量单官能醇例如叔丁醇,缩醛例如二甲基乙缩醛,酯例如甲酸甲酯,以及全部或部分卤化的烃。优选的烃是低沸点的环状或无环的具有最多 12 个碳原子的饱和烃,尤其是戊烷例如环戊烷或正戊烷。优选的卤化烃是部分氯化 and 氟化的烃,例如二氯氟乙烷(141b),部分氟化的烃例如四氟乙烷(134a)、五氟丙烷(245fa)、五氟丁烷(365mfc)和六氟丁烷(356mmf)、七氟丙烷(227ea)等。不饱和的卤代烃也可以用作发泡剂,例如四氟丙烯。

[0110] 另一类发泡剂是在(热)分解时能释放气态产物的物质,例如偶氮二异丁腈(AIBN)。

[0111] 发泡剂可以单独使用,或作为至少两种和所需任何多种的任何组合使用。

[0112] 作为催化剂,可以使用能加速异氰酸酯与对异氰酸酯有活性的化合物之间的反应以及异氰酸酯本身之间的反应的任何化学化合物。优选用作催化剂的是能加速氨基甲酸酯、脲和异氰脲酸酯反应的那些化合物。

[0113] 优选的是胺,尤其是叔胺,锡和铋化合物,金属羧酸盐,季铵盐,s-六氢三嗪和三-(二烷基氨基甲基)-苯酚。

[0114] 典型的催化剂是有机金属化合物,优选锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二月桂酸二丁基锡(IV)。用作催化剂的有机胺是脒,例如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶或1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯,叔胺例如三烷基胺,N-烷基吗啉,N,N,N',N'-四甲基多亚甲基二胺,五甲基-二(多亚甲基)三胺,四甲基-二氨基烷基醚,N,N'-二烷基哌嗪,N-烷基咪唑,双环胺和二胺例如1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷(DABCO或三亚乙基二胺),链烷醇胺例如N,N-二甲基乙醇胺。

[0115] 作为其它催化剂,可以使用三(二烷基氨基烷基)s-六氢三嗪,四烷基铵或碱金属氢氧化物,醇盐,羧酸盐例如脂肪酸的碱金属盐。

[0116] 聚氨酯材料可以在聚氨酯的制备之前、期间或之后含有式(I)化合物(并且含有任选的其它阻燃剂、协同剂和/或添加剂)。

[0117] 热固性聚氨酯是通过多元醇组分与异氰酸酯组分反应制备的。一般而言,一种或多种式(I)化合物和任选的其它组分可以预先加入多元醇组分或异氰酸酯组分中,优选加入多元醇组分中。在另一个实施方案中,一种或多种式(I)化合物可以作为单独的进料直接计量加入多元醇+异氰酸酯混合区域中。

[0118] 在热塑性聚氨酯的情况下,一种或多种式(I)化合物可以在聚氨酯反应之前加入多元醇组分或异氰酸酯组分中,在聚氨酯反应期间加入挤出机中,或在聚氨酯反应之后加入根据本发明使用的混合装置中。颗粒、粉末、粒料或研磨料形式的聚氨酯组分然后在例如150-260℃的温度下熔融。聚氨酯组分、一种或多种式(I)化合物和任何其它的任选添加剂也可以在冷的状态下混合,然后将混合物熔融并均化。合适的温度通常在150-260℃的范围内。

[0119] 也可以将式(I)化合物喷到聚氨酯材料上。对于喷涂应用,可以使用这些化合物本身或这些化合物在合适溶剂中的溶液。

[0120] 也可以将式(I)化合物和任选其它添加剂加入母料(浓缩物)形式的热塑性聚氨酯中,所述母料含有浓度例如基于浓缩物总重量计的约1-40重量%、例如约2-20重量%的被引入聚氨酯中的组分。母料不是必须具有与加入添加剂的聚氨酯相同的结构。在这些操作中,母料可以以粉末、颗粒、溶液、悬浮液或胶乳的形式使用。

[0121] 可以将式(I)化合物以涂覆的胶囊的形式加入聚合物组分中,其中式(I)化合物形成被合适涂料包围的胶囊芯。合适的涂料是能保护本发明二膦化合物不受可能由于氧气和水分引起的有害作用影响的那些,并且形成合适的涂层。合适的涂料是在引言部分中作为防滴流剂描述的填料,作为适用于本发明二膦的协同剂描述的材料,以及树脂例如蜜胺

树脂、脲树脂、丙烯酸酯树脂和 / 或 PU 树脂。优选,选择涂料以同时提供阻燃效果,和尤其用作本发明二膦的协同剂,即改进它们作为阻燃剂的效果。优选的涂料是(半)金属氢氧化物、(半)金属氧化物和(半)金属氧化物水合物,例如三水合铝 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、氧化镁、氢氧化镁、氢氧化锌、氧化锌、二氧化硅、氧化锡、氧化锡水合物、氧化铈(III和V)和二氧化钛;尤其是三水合铝,其任选地与其它氢氧化物或氧化物组合使用,例如氢氧化镁、氢氧化锌、氧化锌或氢氧化铝。涂料可以按照与 US 4,210,630 所述类似的涂覆方法进行,例如通过用一种或多种上述(半)金属的水溶性盐在碱例如碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐的存在下处理式(I)化合物的水悬浮液。所得的(半)金属氢氧化物沉淀在式(I)化合物的分散颗粒上。优选,涂覆的胶囊具有约 1-100  $\mu\text{m}$  的平均(中值)直径。

[0122] 对于此实施方案而言尤其合适的是在室温下为液体的二膦化合物(I)和/或能溶于多元醇组分或异氰酸酯组分、优选能溶于多元醇组分的二膦化合物(I)。

[0123] 另外,优选的是具有被引入聚合物中的羟基官能、优选 2 或 4 个羟基官能、尤其 2 个羟基官能的化合物(I)。

[0124] 优选,式(I)化合物按照 1-35 重量份的量引入聚氨酯组分中,更优选 1-25 重量份,甚至更优选 2-15 重量份,例如 3-13 重量份或 3-12 重量份,和尤其是 5-15 重量份,例如 6-13 重量份或 7-12 重量份,基于 100 重量份的聚氨酯组分计。

[0125] 在另一个方面,本发明提供一种阻燃或降低聚氨酯材料的可燃性的方法,包括向所述材料中引入上述定义的至少一种式(I)化合物。关于式(I)化合物、合适和优选的聚氨酯组分和任选添加剂以及关于将式(I)至(V)化合物和其它任选添加剂引入聚氨酯组分泡沫材料的方法的优选实施方案也适用。

[0126] 在另一个方面,本发明提供一种聚氨酯材料,其含有:

[0127] (a) 聚氨酯组分;

[0128] (b) 上述定义的至少一种式(I)化合物和任选地其它阻燃性化合物和/或协同剂;

[0129] (c) 任选地一种或多种与聚氨酯不同的其它聚合物;

[0130] (d) 任选地其它添加剂,

[0131] 其中组分(b)的含量优选是 1-15 重量份,基于 100 重量份的聚氨酯组分(a)计。

[0132] 关于式(I)化合物、合适和优选的聚氨酯组分和任选添加剂以及关于将本发明二膦衍生物和其它任选添加剂引入聚氨酯组分泡沫材料的方法的优选实施方案也适用。

[0133] 优选,如果聚氨酯材料是泡沫材料,则其含有式(I)至(IV)化合物的含量是 3-15 重量%,更优选 6-15 重量%,例如 6-13 重量%或 6-12 重量%,尤其是 8-15 重量%,例如 8-13 重量%或 8-12 重量%,基于聚氨酯组分的重量计。

[0134] 如果 PU 泡沫材料含有多于一种的式(I)化合物,则两种或更多种组分的含量是优选 2-15 重量%,更优选 3-15 重量%,甚至更优选 6-15 重量%,例如 6-13 重量%或 6-12 重量%,尤其是 8-15 重量%,例如 8-13 重量%或 8-12 重量%,基于 PU 材料的重量计。

[0135] 在另一个方面,本发明提供一种组合物,其含有:

[0136] (a) 聚氨酯单体组分,和

[0137] (b) 上述定义的至少一种式(I)化合物。

[0138] 上文关于式(I)化合物和任选添加剂的优选实施方案也在这里适用。

[0139] 可聚合的单体可以是在上文关于聚氨酯组分中提到的任何单体,前提是其与至少一种本发明的二膈相容。相容表示在二膈和单体之间没有任何不利的相互作用以致不利地影响从组合物的单体制备的聚合物材料的阻燃性能。

[0140] 优选,本发明的组合物在环境温度(25°C)下是液态或固态。因此,优选根据聚氨酯材料的类别或目标应用来选择单体以使其在环境温度下处于液态或固态。

[0141] 合适的多元醇和多官能异氰酸酯是上文描述的那些。

[0142] 本发明的组合物通常通过将至少一种式(I)的二膈与单体或单体混合物混合来制备。

[0143] 组合物可以还含有至少一种上述用于聚氨酯材料的添加剂。组合物可以还含有阻聚剂以稳定易于经受过早聚合/不需要的聚合反应的单体。

[0144] 式(I)至(IV)组分的阻燃性能是根据用于评价阻燃性的标准方法检测的。这些包括,用于在设备和装置中部件的塑料材料的阻燃性的UL 94实验,第5版,1996年10月29日;极限氧指数(LOI),(ASTM D-2863);和锥形量热法,(ASTM E-1354),BKZ V,B2,框(crib)5,加利福尼亚TB 117A。

[0145] 以下实施例用于进一步说明本发明,但不限制本发明。

## 实施例

[0146] 多元醇的官能度定义为按平均多元醇结构计的羟基平均数。羟值是按多元醇计的羟基的平均质量浓度,定义为羟值=56100\*多元醇官能度/多元醇分子量。

[0147] 指数定义为NCO基团摩尔数/NCO活性基团摩尔数\*100。

[0148] A) 低密度高回弹性(HR)聚氨酯泡沫材料

[0149] 一般工序:

[0150] 将除了异氰酸酯和金属催化剂之外的所有组分放在一起并搅拌,随后在搅拌下加入金属催化剂。然后,在搅拌下加入检测量的异氰酸酯组分。将混合物搅拌直到反应开始,然后倒入被塑性箔涂覆的金属箱子中。在每种情况下的批料尺寸是1800g。泡沫材料的形成反应是过夜完成的,然后将所得的泡沫材料切成所需的试样。通过此工序获得参考实施例1、2和实施例1-4。

[0151] 原料:

[0152] 多元醇1:聚氧丙烯-聚氧乙烯-多元醇;羟值为35mg KOH/g;官能度为2.7

[0153] 多元醇2:基于苯乙烯-丙烯腈的接枝多元醇;固含量为45重量%;聚氧丙烯-聚氧乙烯-多元醇;羟值为20mg KOH/g;官能度为2.7

[0154] 催化剂体系1:标准催化剂体系,其含有金属催化剂和胺催化剂

[0155] 催化剂体系2:部分地被有机酸封闭的胺催化剂的组合

[0156] 本发明HR泡沫材料的性能和阻燃特性显示在表1中。

[0157] 表1:HR软质泡沫材料(指数=107)(所有量的单位是重量份)

[0158]

| 组分/性质                                 | 参考<br>例 1 | 参考<br>例 2 | 参考<br>例 3 | 实施<br>例 1 | 实施<br>例 2 | 实施<br>例 3 |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 多元醇 1                                 | 66.70     | 66.70     | 66.70     | 66.70     | 66.70     | 66.70     |
| 多元醇 2                                 | 33.30     | 33.30     | 33.30     | 33.30     | 33.30     | 33.30     |
| Tegostab B8681 <sup>4)</sup>          | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      |
| 催化剂体系 1                               | 0.42      | 0.45      | 0.45      | 0.40      |           |           |
| 二乙醇胺 (80%)                            | 1.49      | 1.49      | 1.49      | 1.49      | 1.49      | 1.49      |
| Ortegeol 204 <sup>5)</sup>            | 1.50      | 1.50      | 0.75      | 0.75      | 1.50      | 1.50      |
| 催化剂体系 2                               |           |           |           |           | 0.65      | 0.65      |
| 甘油                                    |           |           |           |           | 1.00      | 1.00      |
| 水                                     | 1.65      | 2.45      | 2.50      | 2.30      | 2.50      | 2.57      |
|                                       |           |           |           |           |           |           |
| 三(2-氯异丙基)磷酸酯                          |           | 8.00      |           |           |           |           |
| 四苯基二磷一氧化物                             |           |           | 8.00      |           |           |           |
| 四苯基二磷氧化物硫化物                           |           |           |           | 8.00      |           |           |
| 四苯基二磷二硫化物                             |           |           |           |           | 8.00      |           |
| 1,1-二乙氧基-2,2-二苯基-二磷-1-氧化物-2-硫化物       |           |           |           |           |           | 8.00      |
| 异氰酸酯 1                                | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |
|                                       |           |           |           |           |           |           |
| 密度 <sup>1)</sup> [kg/m <sup>3</sup> ] | 37.2      | 31.4      | 31.4      | 31.8      | 30.7      | 32.5      |
| CLD 40% <sup>2)</sup> [kPa]           | 3.5       | 3.8       | 3.3       | 2.8       | 3.6       | 3.9       |
| 加利福尼亚 TB 117 A <sup>3)</sup>          |           |           |           |           |           |           |
| 平均木炭长度[mm]                            | 262       | 139       | 124       | 110       | 128       | 134       |
| 最大木炭长度[mm]                            | 306       | 150       | 146       | 125       | 140       | 147       |
| 平均后燃烧时间[s]                            | 29        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| 最大后燃烧时间[s]                            | 42        | 0         | 0         | 0         | 0         | 2         |
| 平均余辉时间[s]                             | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| 结果                                    | 失败        | 通过        | 通过        | 通过        | 通过        | 通过        |

[0159] <sup>1)</sup> 根据 DIN EN ISO 845 检测

[0160] <sup>2)</sup> 根据 DIN EN ISO 3386 检测的压缩负荷挠曲

[0161] <sup>3)</sup> 加利福尼亚 TB 117A 实验 (垂直燃烧实验。实验的详细描述可以参见加利福尼亚州技术公报 117—消费者事务局的家用装饰和隔热部门 (Technical Bulletin 117 of the State Of California - Department of Consumer Affairs Bureau of Home Furnishing

and Thermal Insulation.))

[0162] <sup>4)</sup>Tegostab B8681 是基于有机硅的泡沫稳定剂,来自 Evonik Goldschmidt GmbH

[0163] <sup>5)</sup>Ortegel 204 是交联 / 固化剂,来自 Evonik Goldschmidt GmbH。

[0164] 结果显示本发明的含二膦化合物且不含卤素的聚氨酯软质泡沫材料具有与含卤素的对比泡沫材料相比相似或更好的优异阻燃作用。

[0165] B 聚氨酯硬质泡沫材料

[0166] 一般工序:

[0167] 将多元醇、稳定剂、阻燃剂、催化剂和发泡剂混合并搅拌。随后在搅拌下加入异氰酸酯,并将整个混合物发泡成聚氨酯硬质泡沫。通过调节催化剂的量,固化时间是在每种情况下为 45 秒。通过发泡剂的量将密度调节到恒定的 45g/l。

[0168] 原料:

[0169] 多元醇 1: 对苯二甲酸二甲酯和二甘醇的酯化产物,羟值 =240gKOH/g

[0170] 多元醇 2: 邻苯二甲酸酐和二甘醇的酯化产物,羟值 =220mg KOH/g

[0171] 多元醇 3: 聚乙二醇,羟值 =200mg KOH/g

[0172] 多元醇 4: 丙氧基化山梨醇,羟值 =490mg KOH/g

[0173] 稳定剂 1:Tegostab B 8462(Evonik Goldschmidt GmbH)

[0174] 稳定剂 2:Tegostab B 8467(Evonik Goldschmidt GmbH)

[0175] 稳定剂 3:Niax Silicone L 6635(GE Silicones)

[0176] 阻燃剂 1: 四苯基二膦一氧化物

[0177] 阻燃剂 2: 三 (2- 氯异丙基) 磷酸酯 (TCPP)

[0178] 阻燃剂 3: 四苯基二膦二硫化物

[0179] 阻燃剂 4:1, 1- 二乙氧基 -2, 2- 二苯基 - 二膦 -1- 氧化物 -2- 硫化物

[0180] 发泡剂 1: 正戊烷

[0181] 发泡剂 2: 甲酸 (85 重量 %)

[0182] 发泡剂 3: 水 : 双丙甘醇 =3:2

[0183] 催化剂 1: 甲酸钾 (36 重量 % 在乙二醇中)

[0184] 催化剂 2: 二 (2- 二甲基氨基乙基) 醚 (70 重量 % 在双丙甘醇中)

[0185] 异氰酸酯 1:Lupranat M50 (BASF SE)

[0186] 本发明的聚氨酯硬质泡沫材料的性能和阻燃特性列在表 2 中。

[0187] 表 2: 聚氨酯硬质泡沫 (所有量的单位是重量份)

[0188]

|                    | 参 考<br>例 4 | 参 考<br>例 5 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 |
|--------------------|------------|------------|-------|-------|-------|
| 多元醇 1              | 45         | 45         |       |       |       |
| 多元醇 2              | 13         | 13         | 58    | 58    | 58    |
| 多元醇 3              | 10         | 10         | 10    | 10    | 10    |
| 多元醇 4              |            |            |       |       |       |
| 稳定剂 1              | 2          | 2          |       |       |       |
| 稳定剂 2              |            |            | 2     | 2     | 2     |
| 稳定剂 3              |            |            |       |       |       |
| 阻燃剂 1              | 30         |            |       |       |       |
| 阻燃剂 2              |            | 30         |       |       | 30    |
| 阻燃剂 3              |            |            | 30    |       |       |
| 阻燃剂 4              |            |            |       | 30    |       |
| 发泡剂 1              | 7          | 7          | 10    | 10    | 10    |
| 发泡剂 2              | 2.1        | 2.3        | 1.5   | 1.8   | 1.5   |
| 发泡剂 3              |            |            |       |       |       |
| 催化剂 1              | 1.5        | 1.5        | 1.8   | 1.8   | 1.8   |
| 催化剂 2              | 1.5        | 1.5        | 1.5   | 1.4   | 1.5   |
| 异氰酸酯 1             | 190        | 190        | 190   | 190   | 190   |
| 密度 (g/L)           | 45         | 45         | 45    | 45    | 45    |
| 不发粘时间 (s)          | 64         | 77         | 71    | 77    | 77    |
| 螺栓: 在 6 分钟之后的硬度(N) | 93         | 103        | 110   | 112   | 118   |
| 螺栓: 断裂时间(min)      |            |            | 5     | 6     | 5     |
| B2-实验(cm)          | 7          | 7          |       |       | 8     |
| BKZ5-实验(cm)        |            |            | 6     | 7     | 6     |
| TGA 90% (°C)       |            |            | 309   | 298   | 250   |
| TGA 75% (°C)       |            |            | 379   | 383   | 330   |
| TGA 50% (°C)       |            |            | 510   | 505   | 485   |

[0189] 检测方法:

[0190] 密度: 泡沫材料的堆积密度是作为泡沫的质量和其体积之商根据 DIN53420 检测的。

[0191] 不发粘时间: 定义为在搅拌开始和当用棒接触泡沫时几乎检测不到任何粘附效果的时间之间的时间。不发粘时间是聚合效果的指示手段。

[0192] 螺栓: 在各组分混合 6 分钟之后, 将具有 10mm 半径的球形帽盖的钢螺栓用拉伸压缩疲劳实验装置压入已形成的泡沫材料中达到 10mm。达到此目的所必需的最大力(N)用于表示泡沫固化的程度。作为衡量泡沫脆性的手段, 当泡沫表面显示出在螺栓实验中的可见断裂区时检测时间。断裂区出现的时间越早, 泡沫材料的脆性越高。

[0193] B2- 实验: 在根据 DIN 4102 的燃烧实验中, 检测火焰的高度, 单位是 mm。火焰的高度必须不能超过 15cm。

[0194] BKZ5- 实验, 在根据瑞士标准 BKZ/V 的燃烧实验中, 检测火焰的高度, 单位是 cm。

[0195] TGA: 热重分析是在空气中进行的(60ml 空气作为冲洗气体), 并且以加热速率为

5K/min 达到 650° C。在 90%、75% 和 50% 的剩余泡沫质量的情况下记录温度。在较高温度下的泡沫质量损失表示阻燃性泡沫材料的热稳定性和氧化稳定性较高。

[0196] 表 2 中的实施例证明了本发明的不含卤素的聚氨酯硬质泡沫材料显示出与含卤素的对比泡沫材料相似或相同的优异阻燃性能。另外,惊奇的是,在 TGA 检测中的热稳定性和氧化稳定性在全部检测温度范围内显著高于对比泡沫材料。另外,有利的是,与对比泡沫材料相比,本发明泡沫材料通常更早地达到不发粘的状态,固化保持非常优异,并且脆性相等或甚至更低。

[0197] C 热塑性聚氨酯 (TPU)

[0198] 一般工序:

[0199] 将 TPU 颗粒和阻燃剂混合并挤出得到阻燃的热塑性聚氨酯颗粒。实验板是通过注塑工艺获得的。

[0200] 原料:

[0201] TPU:Elastollan 1185A, 一种热塑性聚醚-聚氨酯弹性体,来自 Elastogran GmbH

[0202] 阻燃剂 1: 间苯二酚二(二苯基磷酸酯)

[0203] 阻燃剂 2: 蜜胺氰尿酸酯

[0204] 阻燃剂 3: 四苯基二磷硫化物氧化物

[0205] 本发明的热塑性聚氨酯的性能和阻燃特性列在表 3 中。

[0206] 表 3: 热塑性聚氨酯(所有量的单位是重量份)

[0207]

|                       | 参考例 7 | 实施例 6 |
|-----------------------|-------|-------|
| TPU                   | 67.5  | 67.5  |
| 阻燃剂 1                 | 7.5   |       |
| 阻燃剂 2                 | 25    | 25    |
| 阻燃剂 3                 |       | 10    |
|                       |       |       |
| UL 94V(2mm)           | V0    | V0    |
| LOI(%)                | 23    | 26    |
| 肖氏 A(A)               | 84    | 85    |
| 磨损 (mm <sup>3</sup> ) | 40    | 91    |
| 撕裂传播强度 (N/mm)         | 61    | 43    |
| 拉伸强度 (MPa)            | 32    | 16    |
| 断裂伸长率 (%)             | 570   | 540   |

|               |      |      |
|---------------|------|------|
| 拉伸值 10%(MPa)  | 2.70 | 2.17 |
| 拉伸值 20%(MPa)  | 4.37 | 3.50 |
| 拉伸值 50%(MPa)  | 6.90 | 5.57 |
| 拉伸值 100%(MPa) | 8.2  | 6.4  |
| 拉伸值 300%(MPa) | 10.9 | 7.5  |

[0208] 检测方法：

[0209] UL94V 是燃烧实验,根据“用于在设备和装置中的部件的塑性材料的可燃性的 UL 94 实验(UL 94Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances)”。V0 评级表示余焰时间 <10 秒,没有燃烧液滴且没有燃烧到夹具。

[0210] LOI 是极限氧指数,根据 ISO 4589-2:1996 检测。其是在需要支持 TPU 材料燃烧的限定气氛中的最小氧浓度。

[0211] 肖氏 A 强度是根据 DIN 53505 检测的,其中记录在标准压脚上由给定力造成的在聚氨酯材料中的压痕的深度。

[0212] 在质量损失方面的磨损是根据 DIN ISO 4649-A 检测的。

[0213] 撕裂传播强度是根据 DIN ISO 34-1Bb 检测的。

[0214] 拉伸强度、断裂伸长率和拉伸值是根据 DIN 53504-S2 检测的。

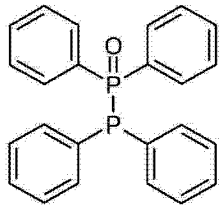
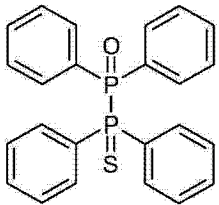
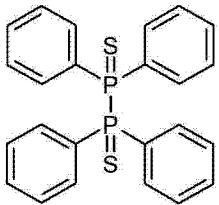
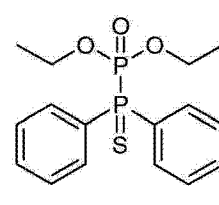
[0215] 表 3 中的实施例证明了本发明的不含卤素的热塑性聚氨酯显示出与含商购阻燃剂的热塑性聚氨酯相比相似或更优异的阻燃性能。另外,惊奇的是,与对比材料相比,LOI 得到进一步改进。

[0216] D 二膦化合物的稳定性

[0217] 二膦化合物的水解稳定性是通过将它们的双官能醇和水的存在下搅拌 (96/4pbw) 检测的。将二膦化合物溶解在溶剂混合物中,然后将溶液于 100℃ 搅拌 5 分钟。在冷却之后,通过光谱手段检测剩余二膦化合物的百分比。表 4 汇总了结果,得到剩余量的二膦化合物。

[0218] 表 4: 二膦化合物的水解稳定性

[0219]

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| 5 % / 不稳定                                                                           | 完全稳定                                                                                | 完全稳定                                                                                 | 完全稳定                                                                                  |

[0220] 结果显示二膦一氧化物在水和醇的存在下是不稳定的。惊奇的是,当通过氧化第二个磷来引入硫时,稳定性显著提高。稳定性对于新二膦化合物作为聚氨酯材料中的阻燃剂的应用而言是足够的,尤其是对于聚氨酯软质和硬质泡沫材料以及热塑性聚氨酯弹性

体。

[0221] 这些结果与来自燃烧实验的结果组合,清楚地显示在本文描述的不含卤素的基于二磷化合物的阻燃剂优于公知的二磷一氧化物化合物,并且在性能方面与商购的卤化阻燃剂相似。