



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103534263 B

(45) 授权公告日 2016.06.01

(21) 申请号 201180069503.9
 (22) 申请日 2011.03.23
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2013.09.23
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/CN2011/072072 2011.03.23
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02012/126179 EN 2012.09.27
 (73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州
 (72) 发明人 祁玉冬 邵向阳
 (74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
 务所(特殊普通合伙) 11484
 代理人 张永新

C08K 5/529(2006.01)
C08L 75/08(2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 特开平 7-157652 A, 1995.06.20,
 US 5985965 A, 1999.11.16,
 WO 2008085926 A1, 2008.07.17,
 Gyorgy Marosi et al.. A study on
 the selective phosphorylation and
 phosphinylation of hydroxyphenols.
 《Heteroatom Chemistry》. 2002, 第 13 卷 (第 2
 期), 126-130.
 Glaude Grison et al.. Synthesis
 and antibacterial activity of novel
 enolphosphate derivatives. 《Bioorganic
 Chemistry》. 2010, 第 38 卷 218-223.

审查员 罗囡囡

(51) Int. Cl.
C07F 9/6571(2006.01)
C07F 9/14(2006.01)
C07F 9/142(2006.01)
C08K 5/52(2006.01)
C08L 75/04(2006.01)
C08G 71/04(2006.01)
C08K 5/51(2006.01)
C08K 5/49(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

用于聚氨酯泡沫体的含磷阻燃剂

(57) 摘要

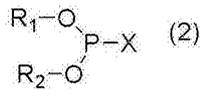
本发明的实施方式包括含磷阻燃剂,它可以是如下所述的反应混合物的反应产物:其中所述反应混合物包括至少一种第一多元醇和具有通式(1)、(2)或它们的组合的至少一种含磷化合物。



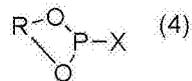
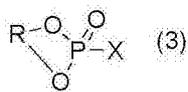
1. 含磷阻燃剂,其包含第一反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含:

至少一种第一多元醇,其选自聚(环氧丙烷)均聚物、环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物、环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)聚合物和环氧乙烷封端的环氧丙烷及环氧乙烷的无规共聚物,对于块状泡沫体应用,该第一多元醇每分子含有5个主要的仲羟基,并且每个羟基对应的当量为400至3000,对于高回弹块状和模塑泡沫体应用,该第一多元醇每分子含有6个主要的伯羟基,并且每个羟基对应的当量为1000至3000;和

至少一种含磷化合物,其具有通式(1)、(2)或它们的组合:



其中X是离去基团,R₁和R₂相互独立地为C₁-C₈-烷基、烷基取代芳基、芳基取代烷基、硝基烷基、羟烷基、烷氧基烷基、羟基烷氧基烷基,或R₁和R₂共同形成六元环中的R,其中所述六元环具有通式(3)、(4)或它们的组合:



其中所述R是含有3至9个碳原子的线性或支化的二价亚烷基。

2. 权利要求1的含磷阻燃剂,其中所述R是至少下列之一:亚丙基、2-甲基亚丙基、亚新戊基、和2-丁基-2-乙基亚丙基。

3. 权利要求1的含磷阻燃剂,其中所述X选自Cl⁻、Br⁻、和I⁻、和磺酸根。

4. 权利要求1的含磷阻燃剂,其中所述含磷化合物是2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷。

5. 权利要求1-4的任一项的含磷阻燃剂,其中所述第一多元醇包含由甘油和蔗糖的共混物引发的聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇,且所述聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇具有1,000至2500的当量和15%至40%的聚环氧乙烷百分数,基于聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇的重量。

6. 权利要求1-4的任一项的含磷阻燃剂,其中所述含磷阻燃剂的封端指数使得所述至少一种第一多元醇平均具有至少一种含磷化合物与多元醇OH位点反应。

7. 权利要求1-4的任一项的含磷阻燃剂,其中所述含磷阻燃剂的封端指数使得所述至少一种第一多元醇平均具有至少半数的其多元醇OH位点由所述至少一种含磷化合物封端。

8. 权利要求1-4的任一项的含磷阻燃剂,其中所述含磷阻燃剂的封端指数使得所述至少一种第一多元醇平均具有基本全部的其多元醇OH位点由所述至少一种含磷化合物封端。

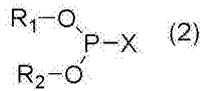
9. 权利要求1的含磷阻燃剂,其中烷氧基烷基为C₁-C₄-烷氧乙基。

10. 权利要求1的含磷阻燃剂,其中烷基取代芳基为C₁-C₄-烷基取代C₆-C₁₀-芳基。

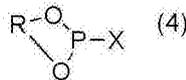
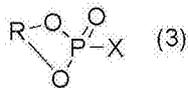
11. 制备含磷阻燃剂的方法,所述方法包含:使至少如下物质反应:

至少一种第一多元醇,其选自聚(环氧丙烷)均聚物、环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物、环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)聚合物和环氧乙烷封端的环氧丙烷及环氧乙烷的无规共聚物,对于块状泡沫体应用,该第一多元醇每分子含有5个主要的仲羟基,并且每个羟基对应的当量为400至3000,对于高回弹块状和模塑泡沫体应用,该第一多元醇每分子含有6个主要的伯羟基,并且每个羟基对应的当量为1000至3000;与

至少一种含磷化合物,其具有通式(1)、(2)或它们的组合:



其中X是离去基团,R₁和R₂相互独立地为C₁-C₈-烷基、烷基取代芳基、芳基取代烷基、硝基烷基、羟烷基、烷氧基烷基、羟基烷氧基烷基,或R₁和R₂共同形成六元环中的R,其中所述六元环具有通式(3)、(4)或它们的组合:



其中所述R是含有3至9个碳原子的线性或支化的二价亚烷基。

12. 权利要求11的方法,其中所述R是至少下列之一:亚丙基、2-甲基亚丙基、亚新戊基、和2-丁基-2-乙基亚丙基。

13. 权利要求11的方法,其中所述X选自Cl⁻、Br⁻、和I⁻、和磺酸根。

14. 权利要求11的方法,其中所述含磷化合物是2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷。

15. 权利要求11-14的任一项的方法,其中所述第一多元醇包含由甘油和蔗糖的共混物引发的聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇,且所述聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇具有1,000至2500的当量和15%至40%的聚环氧乙烷百分数,基于聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇的重量。

16. 权利要求11-14的任一项的方法,其中所述含磷阻燃剂的封端指数使得所述至少一种第一多元醇平均具有至少一种含磷化合物与多元醇OH位点反应。

17. 权利要求11-14的任一项的方法,其中所述含磷阻燃剂的封端指数使得所述至少一种第一多元醇平均具有至少半数的其多元醇OH位点由所述至少一种含磷化合物封端。

18. 权利要求11-14的任一项的方法,其中所述含磷阻燃剂的封端指数使得所述至少一种第一多元醇平均具有基本全部的其多元醇OH位点由所述至少一种含磷化合物封端。

19. 权利要求11的方法,其中烷氧基烷基为C₁-C₄-烷氧乙基。

20. 权利要求11的方法,其中烷基取代芳基为C₁-C₄-烷基取代C₆-C₁₀-芳基。

21. 包含第二反应混合物的反应产物的聚氨酯产品,所述第二反应混合物包含:

至少一种异氰酸酯;和

多元醇共混物,所述多元醇共混物包含:

根据权利要求1-10的任一项的至少一种含磷阻燃剂;和

至少一种第二多元醇。

22. 权利要求21的聚氨酯产品,其通过了Ca1 117测试。

23. 权利要求21或22的聚氨酯产品,其中所述含磷阻燃剂占所述多元醇共混物的0.1wt%至35wt%。

用于聚氨酯泡沫体的含磷阻燃剂

发明领域

[0001] 本发明的实施方式涉及聚氨酯泡沫体,更具体地涉及软质聚氨酯泡沫体。

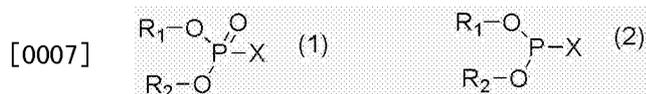
[0002] 发明背景

[0003] 聚氨酯适合于很多种应用。为了改进暴露于火时的聚氨酯性能,通常将阻燃剂加入这些聚氨酯材料。磷化合物,如磷酸盐(酯)、膦酸盐(酯)、和亚磷酸盐(酯),是用于聚氨酯泡沫体的有效阻燃剂。总之,磷化合物通过凝聚相反应、聚合物碳化过程的促进和成炭的组合提供阻燃活性。

[0004] 然而,许多磷化合物在用于制备聚氨酯的多元醇制剂中不溶。因此,需要与聚氨酯制剂更为相容的磷化合物。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明的实施方式包括含磷阻燃剂,所述含磷阻燃剂包括第一反应混合物的反应产物。所述反应混合物包括至少一种第一多元醇和具有通式(1)、(2)或它们的组合的至少一种含磷化合物:

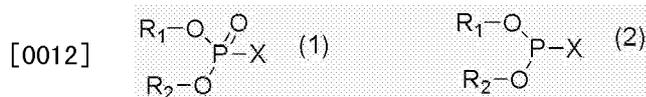


[0008] 其中X是离去基团,R₁和R₂相互独立地为C₁-C₈-烷基、C₁-C₄-烷氧乙基、C₁-C₄-烷基取代的C₆-C₁₀-芳基、烷基取代芳基、芳基取代烷基、硝基烷基、羟烷基、烷氧基烷基、羟基烷氧基烷基,或R₁和R₂共同形成六元环中的R,其中所述六元环具有通式(3)、(4)或它们的组合:



[0010] 其中所述R是含有3至约9个碳原子的线性或支化的二价亚烷基。

[0011] 实施方式还包括制备含磷阻燃剂的方法。所述方法包括使至少一种第一多元醇与具有通式(1)、(2)或它们的组合的至少一种含磷化合物反应:



[0013] 其中X是离去基团,R₁和R₂相互独立地为C₁-C₈-烷基、C₁-C₄-烷氧乙基、C₁-C₄-烷基取代的C₆-C₁₀-芳基、烷基取代芳基、芳基取代烷基、硝基烷基、羟烷基、烷氧基烷基、羟基烷氧基烷基,或R₁和R₂共同形成六元环中的R,其中所述六元环具有通式(3)、(4)或它们的组合:



[0015] 其中所述R是含有3至约9个碳原子的线性或支化的二价亚烷基。

具体实施方式

[0016] 本发明的实施方式包括与聚氨酯制剂相容并且是有效阻燃剂的磷化合物。可以将

阻燃剂引入用于制备聚氨酯产品(如泡沫体)的制剂中。阻燃剂是至少一种多元醇和至少一种含磷化合物的反应产物。

[0017] 多元醇为本领域公知,并且包括本申请所述的那些多元醇和任何其它商业可得多元醇。多元醇通常具有2至10的标称官能度、100至10,000的数均分子量(如200至7,000)、20mgKOH/g至800mg KOH/g的平均羟基数。还可以使用一种或多种多元醇的混合物。

[0018] 典型的多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、多羟基-封端的缩醛树脂、基于聚碳酸亚烷基二醇酯的多元醇、和羟基-封端的胺及多胺。这些和其它合适的异氰酸酯-反应性物质的实例更为完全地描述于例如美国专利No. 4,394,491中。

[0019] 实施方式包含通过将环氧烷(如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的组合)加入具有2至8个活性氢原子的引发剂来制备得到的聚醚多元醇。用于该聚合的催化可以是阴离子型的或阳离子型的,所使用的催化剂如KOH、CsOH、三氟化硼、或双氰化物络合物(DMC)催化剂(如六氰合钴酸锌)。

[0020] 用于多元醇制备的引发剂可以具有2至8个与环氧烷反应的官能团。合适的引发剂分子的实例是水、有机二羧酸(如丁二酸、己二酸、邻苯二酸和对苯二酸)、和多元醇,尤其是二元至五元醇或二烷撑二醇,例如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖或它们的混合物。其它催化剂包括含有叔胺的线性化合物和环化物,如乙醇二胺、三乙醇二胺、和甲苯二胺的各种异构体。

[0021] 实施方式可以包含胺引发的多元醇,该多元醇可采用下式所给出的烷基胺引发或含有烷基胺作为多元醇链的部分。

[0022] $H_mA-(CH_2)_n-N(R)-(CH_2)_p-AH_m$

[0023] 其中n和p独立地为2至6的整数,每个出现的A独立地为氧或氢,当A为氧时m等于1和当A为氮时m为2。

[0024] 在一种实施方式中,所述至少一种多元醇包括至少一种具有约50-2500当量的聚环氧烷烃多元醇。这些多元醇可以具有约2-10的组的标称官能度。聚环氧烷烃可以包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、或二者的组合。在一些实施方式中,多元醇可以由甘油、蔗糖、山梨醇、清漆酚醛树脂或至少它们中的两种的组合进行引发。在一些实施方式中,多元醇可以是聚环氧乙烷封端的,并具有约5%-70%的聚环氧乙烷百分数。实例包括SPECFLEX NC630、SPECFLEX NC632、VORALUX HF505、VORANOL280、VORANOL CP260、VORANOL CP450、VORANOL CP6001、VORANOL IP585、VORANOL RA800、VORANOL RA640、VORANOL RH360、VORANOL RN411、VORANOL RN482、和VORANOL RN490,以上全部得自The Dow Chemical Company。实施方式包括使用不同实施方式的这些多元醇的混合物。

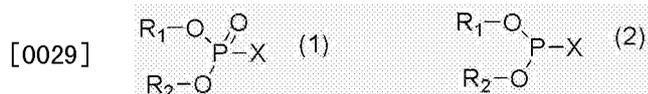
[0025] 实施方式包含当量为约100至约200的山梨醇引发的聚环氧丙烷多元醇,如得自The Dow Chemical Company的VORANOL RN482。

[0026] 实施方式包含由甘油和蔗糖的共混物引发并具有约1000至约2500的当量和约15%至约40%的聚环氧乙烷百分数的聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇,如得自The Dow Chemical Company的VORANOL280。

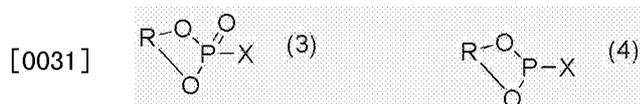
[0027] 典型的聚酯多元醇包括得自多元羧酸和多元醇的那些聚酯多元醇。合适的多元羧酸的实例包括乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马

来酸、富马酸、戊烯二酸、 α -氢己二烯二酸、 β -氢己二烯二酸、 α -丁基- α -乙基-戊二酸、 α , β -二乙基丁二酸、间苯二酸、对苯二酸、苯连三酸、和1,4-环己基-二羧酸。可以使用包括脂肪族多元醇和芳族多元醇二者的任何合适的多元醇,如乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、1,1,1-三羟甲基乙烷、己烷-1,2,6-三醇、 α -甲基葡萄糖苷、季戊四醇、山梨醇、和蔗糖或它们的共混物。还包括得自酚的化合物,如2,2-(4,4'-羟苯基)丙烷(一般称作双酚A)、双(4,4'-羟苯基)硫醚和双-(4,4'-羟苯基)砒。

[0028] 合适的含磷化合物包括以下通式的一个或多个:



[0030] 其中X是离去基团,例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、和磺酸酯,如对-甲苯磺酸根(“甲苯磺酸根”, TsO^-); R_1 和 R_2 相互独立地为 C_1 - C_8 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧乙基、 C_1 - C_4 -烷基取代的 C_6 - C_{10} -芳基、烷基取代芳基、芳基取代烷基、硝基烷基、羟烷基、烷氧基烷基、羟基烷氧基烷基,或 R_1 和 R_2 共同形成任意的 C_1 - C_4 -烷基取代的六元环中的R,如下式中的R:



[0032] 其中所述R是含有3至约9个碳原子的线性或支化的二价亚烷基,如亚丙基、2-甲基亚丙基、亚新戊基或2-丁基-2-乙基亚丙基。在一种实施方式中,含磷化合物是2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷(dioxaphosphinane)(其中R是亚新戊基和X是 Cl^-)。

[0033] 所述至少一种多元醇和所述至少一种含磷化合物的反应可以在胺催化剂的存在下进行。胺催化剂可以具有通式 $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$,其中各 R^1 、 R^2 、和 R^3 独立地为相同或不同的含有1至约8个碳原子的线性烷基、含有3至约8个碳原子的支化烷基、含有至多约8个碳原子的线性或支化烯基、含有5至约8个碳原子的环烷基、或含有6至约10个碳原子的芳基。在本申请的一种非限定性实施方式中,胺催化剂的上述通式的各 R^1 、 R^2 、和 R^3 基团独立地为相同的或不同的,且它们选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、异己基、异庚基、环己基和苯基。

[0034] 所述至少一种多元醇和所述至少一种含磷化合物的反应可以在至少一种溶剂的存在下进行。例如,所述至少一种多元醇和所述至少一种含磷化合物之一或二者可以在溶剂中溶解。溶剂可以是有效溶剂化或悬浮(在搅拌下)含磷化合物组分的任何溶剂。有效的溶剂化或悬浮可以根据本申请所述方法中使用的溶剂和含磷化合物的量进行显著的变化。优选地,有效的溶剂化/悬浮可以包含足够的溶剂以实现50wt%的含磷化合物(基于含磷化合物的总重量)的溶剂化/悬浮,至以下溶剂量:该用量的溶剂比完全溶剂化/悬浮所使用的总含磷化合物所必需的溶剂多出至多约100%的溶剂,所述后者的百分数是基于完全溶剂化/悬浮所使用的总量的含磷化合物所必需的溶剂的总量。

[0035] 合适的溶剂可以包括甲苯、二甲苯、环己烷、正庚烷、己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、氯代甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、羟烷基磷酸酯、二甲苯、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、石油醚、乙腈、甲基叔丁基醚、丙酮、甲乙酮、乙酸丁酯、和它们的组合。

[0036] 在一些实施方式中,所述至少一种多元醇和所述至少一种含磷化合物的反应可以

在降低的温度进行,如约-20°C至约40°C。在一些实施方式中,反应温度保持在约-10°C至约30°C。

[0037] 实施方式包含将溶解的含磷化合物加入到还可以任选地溶解在溶剂中的所述至少一种多元醇中。在加入含磷化合物之前,至少胺催化剂可以采用所述至少一种多元醇溶解。任选地,所述至少一种胺催化剂可以加入到所述至少一种多元醇和所述至少一种含磷化合物的溶解的混合物中。

[0038] 所述至少一种多元醇与所述至少一种含磷化合物的反应可以在约10分钟至约10小时的时间范围进行。在一些实施方式中,反应时间为约2小时。

[0039] 所述至少一种多元醇和所述至少一种含磷化合物可以以如下所述的摩尔比反应:该摩尔比使得该反应具有0.1至1的封端指数。封端指数是每分子多元醇含有的与含磷化合物反应或由含磷化合物封端的OH官能团的比例,其概括于下列公式中:

$$[0040] \quad CI = M_d / n \times M_p$$

[0041] 其中CI是封端指数, M_d 是所述至少一种含磷化合物的摩尔量, M_p 是所述至少一种多元醇的摩尔量,和 n 为所述至少一种多元醇的标称OH官能度。

[0042] 封端指数为0等于没有封端的OH,并且封端指数为1等于所有的OH被封端。具有小于1的封端指数时,含磷阻燃剂(FR)还具有如下所述的反应性OH:其可以与异氰酸酯反应以形成氨基甲酸酯键,使得含磷化合物通过化学键连接在聚氨酯网络的侧链上。封端指数可以为0.05至1的任何数字。本申请包括和披露了0.05至1的所有单独的数值和子区间;例如,封端指数可以从0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.6、0.67、0.7、0.75、0.8、0.85、或0.9的下限至0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.6、0.67、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95或1的上限。

[0043] 使用式2和4的含磷化合物制备的阻燃化合物的磷可以任选地使用合适的氧化剂,如锰酸盐、高锰酸盐和过氧化物(如过氧化氢),进行氧化。

[0044] 含磷阻燃剂可以包括在与异氰酸酯反应的至少一种多元醇共混物中。所述至少一种多元醇共混物包括具有至少一个含有能够与异氰酸酯进行反应的活泼氢原子的基团的材料。合适的多元醇为本领域公知,且包括上述的那些和任何其它的商业可得多元醇。一种或多种多元醇和/或一种或多种聚合物多元醇的混合物也可以根据本发明的实施方式用于制备聚氨酯产品。

[0045] 多元醇可以是例如聚(环氧丙烷)均聚物、环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物(其中聚(环氧乙烷)的含量是例如约1wt%至约30wt%)、环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)聚合物和环氧乙烷封端的环氧丙烷及环氧乙烷的无规共聚物。对于块状泡沫体应用,这类聚醚优选每分子含有2-5,尤其是2-4,和优选2-3个主要的仲羟基,并且每个羟基对应的当量为约400至约3000,尤其是约800至约1750。对于高回弹块状和模塑泡沫体应用,这类聚醚优选每分子含有2-6,尤其是2-4个主要的伯羟基,并且每个羟基对应的当量为约1000至约3000,尤其是约1200至约2000。当使用多元醇的共混物时,标称平均官能度(每分子含羟基的数目)将优选上述指定的范围。对于粘弹性泡沫体,还使用具有大于150的羟基数的较短链多元醇。对于半硬质泡沫体的制备,优选使用具有30至80的羟基数的三官能多元醇。

[0046] 聚醚多元醇可以含有低的端基不饱和度(例如,小于0.02meq/g或小于0.01meq/g),如使用DMC催化剂制备的那些。聚酯多元醇一般每分子含有约2个羟基,且每个羟基对应

的当量为约400-1500。

[0047] 多元醇可以是聚合物多元醇。在聚合物多元醇中,聚合物颗粒分散于常规的基于石油的多元醇中。这种颗粒广泛地为本领域所知道,且包括苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈(ACN)、聚苯乙烯(PS)、甲基丙烯腈(MAN)、聚脲(PHD)、或甲基丙烯酸甲酯(MMA)颗粒。在一种实施方式中,聚合物颗粒是SAN颗粒。

[0048] 除上述多元醇之外,多元醇共混物还可以包括其它成分,如催化剂、硅氧烷表面活性剂、防腐剂 and 抗氧化剂。

[0049] 多元醇共混物可以用于聚氨酯产品的制备,如聚氨酯泡沫体、弹性体、微孔泡沫体、胶粘剂、涂料等。例如,多元醇共混物可以用于软质或硬质聚氨酯泡沫体的制备的制剂中。对于聚氨酯泡沫体的制备,多元醇共混物可以与另外的成分(如催化剂、交联剂、乳化剂、硅氧烷表面活性剂、防腐剂、阻燃剂、着色剂、抗氧化剂、增强剂、填料,其包括回收的粉末形式的聚氨酯泡沫体)结合。

[0050] 可以使用任何合适的氨基甲酸酯催化剂,其包括叔胺化合物、具有异氰酸酯反应性基团的胺和有机金属化合物。示例的叔胺化合物包括三乙撑二胺、N-甲基吗啉、N,N-二甲基环己基胺、五甲基二乙撑三胺、四甲基-乙撑二胺、双(二甲基氨基乙基)醚、1-甲基-4-二甲基氨基乙基-哌嗪、3-甲氧基-N-二甲基丙胺、N-乙基吗啉、二甲基乙醇胺、N-椰纤维烷基吗啉衍生物(N-cocomorpholine)、N,N-二甲基-N',N'-二甲基异丙基丙二胺、N,N-二乙基-3-二乙基氨基-丙胺和二甲基苄胺。示例的有机金属催化剂包括有机汞催化剂、有机铅催化剂、有机铁催化剂和有机锡催化剂,并在这些催化剂中优选有机锡催化剂。合适的锡催化剂包括二氯化锡、羧酸的锡盐(如二月桂酸二丁锡)。用于异氰酸酯的三聚从而得到异氰酸脲酸酯的催化剂,如碱金属醇盐,也可以任选地在本申请中使用。胺催化剂的量可以在制剂中的0至约5%进行变化或可以使用制剂中约0.001%至约1%的有机金属催化剂。

[0051] 除上述多元醇之外,可以提供一种或多种交联剂。尤其是在制备高回弹块状或模塑泡沫体时更是如此。如果使用,交联剂合适的用量是每100重量份多元醇用约0.1重量份至约10重量份,如约0.5重量份至约3重量份。

[0052] 交联剂每分子可以具有3个或更多个异氰酸酯-反应性基团,且每个异氰酸酯-反应性基团对应的当量小于400。交联剂优选地可以每分子包括3-8,尤其是3-4个羟基、伯胺或仲胺基团和具有30至约200、尤其是50-125的当量。合适的交联剂的实例包括二乙醇胺、单乙醇胺、三乙醇胺、单(异丙醇)胺、二(异丙醇)胺或三(异丙醇)胺、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、和山梨醇。

[0053] 在泡沫体制剂中还可能使用一种或多种扩链剂。扩链剂可以每分子具有两个异氰酸酯-反应性基团,且每个异氰酸酯-反应性基团对应的当量小于400、尤其是31-125。异氰酸酯反应性基团优选羟基、脂肪族伯胺或芳族伯胺或脂肪族仲胺或芳族仲胺基团。典型的扩链剂包括胺、乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、乙二胺、苯二胺、双(3-氯-4-氨基苯基)甲烷和2,4-二氨基-3,5-二乙基甲苯。如果使用,扩链剂的存在量一般是每100重量份高当量多元醇用约1重量份至约50重量份、尤其是约3重量份至约25重量份。

[0054] 聚醚多元醇还可以包括在制剂中,即作为至少一种常规的基于石油的多元醇的部分,以促进开孔或软化的聚氨酯泡沫体的形成。这种开孔剂通常具有2至12、优选3至8的官

能度,和至少5,000至多约100,000的分子量。这种聚醚多元醇含有至少50wt%的环氧乙烷单元,和足够的环氧丙烷单元以使其与组分相容。当使用开孔剂时,开孔剂的存在量通常是总多元醇的0.2重量份至5重量份、优选总多元醇的0.2重量份至3重量份。商业可得的开孔剂的实例为VORANOL多元醇CP1421和VORANO多元醇4053;VORANOL是The Dow Chemical Company的商标。

[0055] 随后该制剂可以与至少一种异氰酸酯反应以形成聚氨酯产品。在本发明中可以使用的异氰酸酯包括脂肪族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯、芳基脂肪族异氰酸酯和芳族异氰酸酯。

[0056] 合适的芳族异氰酸酯的实例包括二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的4,4'-,2,4'-和2,2'-异构体、它们的共混物、和聚合的MDI及单体的MDI的共混物、甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI),间-和对-苯二异氰酸酯、氯苯-2,4-二异氰酸酯、二苯-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯-3,3'-二甲基联苯、3-甲基二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯和二苯醚二异氰酸酯和2,4,6-三异氰酸根合甲苯(2,4,6-triisocyanatotoluene)和2,4,4'-三异氰根合二苯醚(2,4,4'-triisocyanatodiphenylether)。

[0057] 可以使用异氰酸酯的混合物,如商业可得的甲苯二异氰酸酯的2,4-和2,6-异构体的混合物。粗制的多异氰酸酯也可以用于本发明的实施中,如通过甲苯二胺的混合物的光气化得到的粗制的甲苯二异氰酸酯或通过粗制的亚甲基二苯胺的光气化得到的粗制的二苯基甲烷二异氰酸酯。还可以使用TDI/MDI的共混物。

[0058] 脂肪族多异氰酸酯的实例包括乙撑二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、上述芳族异氰酸酯的饱和的类似物、和它们的混合物。

[0059] 将所述至少一种异氰酸酯加入共混物中,得到异氰酸酯指数为约30至约150、优选约50至约120、更优选约60至约110。异氰酸酯指数是存在于制剂中的异氰酸酯-基团与异氰酸酯反应性氢原子的比例,其以百分数给出。因此,异氰酸酯指数表明了相对于与制剂中使用的异氰酸酯-反应性氢的量进行反应理论上所需的异氰酸酯的量而言,实际用于制剂中的异氰酸酯的百分数。

[0060] 对于软质泡沫体的制备,多异氰酸酯常常可以是甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯或MDI或TDI/MDI的组合或由它们制备的预聚物。

[0061] 异氰酸酯端基的预聚物也可以用于聚氨酯制剂中。通过过量的多元醇的反应得到这种预聚物。

[0062] 制备聚氨酯产品的方法为本领域公知。总之,可以将形成聚氨酯的反应混合物的组分以任何便利的方式混合在一起,例如通过使用现有技术中用于该目的的所述的任何混合设备,如G.Oertel在Hanser出版社出版的“聚氨酯手册”中所述。

[0063] 总之,通过在发泡剂、催化剂和所需的其它任选成分的存在下将多异氰酸酯和多元醇组合物于如下所述的条件下混合来制备得到聚氨酯泡沫体:该条件使得当发泡剂生成使反应混合物发泡的气体时,多异氰酸酯和多元醇的共混物反应以形成聚氨酯和/或聚脲类聚合物。通过所谓的预聚物方法可以形成泡沫体,在该方法中化学计量过量的多异氰酸酯首先与高当量的多元醇反应以形成预聚物,该预聚物在第二步中与扩链剂和/或水反应

以形成所需的泡沫体。起沫的方法也是合适的。可以优选所谓的一步法。在该一步法中,同时将多异氰酸酯和所有的多异氰酸酯反应性化合物引入在一起并使其反应。适合于本发明中的三种广泛使用的一步法包括块状泡沫体工艺、高回弹块状泡沫体工艺和模塑泡沫体方法。

[0064] 通过将泡沫成分混合和将它们分配入槽中或反应混合物反应的其它区域、对抗大气地(有时在膜下或其它柔性覆盖物下)自由上升和固化,来方便地制备块状泡沫体。在一般的商业规模的块状泡沫体制备中,将泡沫成分(或它们的各种混合物)独立地用泵抽入混合头,在混合头中将它们混合和分配到衬有纸或塑料的运输机上。发泡和固化在运输机上发生以形成泡沫胶块。所得的泡沫体的密度一般为约 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 、尤其为约 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $90\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选约 $17\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $80\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0065] 在一种实施方式中,块状泡沫制剂可以含有在大气压时每100重量份高当量的多元醇约1重量份至约6重量份、优选约1.5重量份至约5重量份水。在减压时降低这些水平。

[0066] 在硬质聚氨酯泡沫体的制备中,发泡剂包括水、和水与烃的混合物、或者完全或部分卤代的脂肪烃。水的量可以是约2重量份至约15重量份、优选约2重量份至约10重量份,基于100重量份的多元醇。与水结合的烃、氯氟烃、或氟烃的量根据泡沫体的所需密度适当地进行选择,且可以是小于约40重量份、优选小于约30重量份,基于100重量份的多元醇。当水作为另外的发泡剂存在时,其存在量可以是约0.5重量份至10重量份、优选约0.8重量份至约6重量份、优选约1重量份至约4重量份、和优选约1重量份至约3重量份,基于总多元醇组合物的总重量。

[0067] 可以根据本发明通过将反应物(包括共聚酯的多元醇组合物、多异氰酸酯、发泡剂、和表面活性剂)转移到闭合的模具(在其中发生发泡反应以制备成形的泡沫体)中来制备模塑泡沫体。可以使用所谓的“冷模”(“cold molding”)方法,在该方法中不在高于环境温度显著地预热模具,或者使用“热模”(“hot molding”)方法,在该方法中加热模具以驱动固化。优选冷模方法以制备高回弹的模塑泡沫体。模塑泡沫体的密度通常是 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $80\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0068] 含磷阻燃剂可以以总多元醇共混物的约0.1wt%至35wt%的浓度包括在总多元醇共混物中。本申请包括和披露了0.1wt%至35wt%的所有单独的数值和子区间;例如,含磷阻燃剂可以从总多元醇共混物的0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、22wt%、25wt%、26wt%、28wt%、或30wt%的下限至总多元醇共混物的1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、22wt%、25wt%、26wt%、28wt%、30wt%、或35wt%的上限。

[0069] 当如本发明所述使用时,使用含磷阻燃剂的实施方式制备的产品可以显示出优于使用对比阻燃剂(如磷酸三氯丙酯)制备的产品的阻燃性能,而同时保持了多种物理性能的优良数值,如拉伸强度、拉伸伸长率、和撕裂强度。例如,本申请所述的产品以较低的浓度提供了优于使用含卤素的磷酸三氯丙酯制备的产品的FR性能。

[0070] 例如,实施的产品可以通过由State Of California, Department of Consumer Affairs, Bureau of Home Furnishings and Thermal Insulation, 2000年3月的Technical Bulletin 117(Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing

the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture), 章节A部分1(Cal117)所开发的燃烧测试。

[0071] 实施例

[0072] 提供下列实施例以说明本发明的实施方式,但不意图限制其范围。如无另外说明,所有的份和百分数是基于重量的。

[0073] 使用下列物质:

[0074] VORANOL*RN482 具有117的当量、480mg KOH/g的OH值、和6的标称官能度的山梨醇引发的聚环氧丙烷多元醇。得自The Dow Chemical Company。

[0075] VORANOL*280 由甘油和蔗糖的共混物引发的约1,795当量的聚环氧乙烷聚环氧丙烷多元醇,其具有约6.9的标称官能度、约25.6%的聚环氧乙烷百分数、和280mg KOH/g的OH值。得自The Dow Chemical Company。

[0076] VORANOL*3010 甘油引发的约994当量的聚环氧乙烷聚环氧丙烷封端的聚环氧丙烷多元醇,其具有3的标称官能度、约8%的聚环氧乙烷百分数、和56mg KOH/g的OH值。得自The Dow Chemical Company。

[0077] VORANOL*CP1421 甘油引发的约1,675当量的聚环氧乙烷/聚环氧丙烷封端的聚环氧丙烷多元醇,其具有3的标称官能度、约78%的聚环氧乙烷百分数、和约32mg KOH/g的羟基数。得自The Dow Chemical Company。

[0078] VORALUX*HF505HA 山梨醇引发的约1902当量的聚环氧乙烷封端的聚环氧丙烷多元醇,其具有6的标称官能度、约16%的聚环氧乙烷百分数、和约29.5mg KOH/g的羟基数。得自The Dow Chemical Company。

[0079] 2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷得自Sigma Aldrich。

[0080] 三乙胺 得自Sigma Aldrich。

[0081] TCPP 磷酸三氯丙酯,得自Zhangjiagang Changyu Chemical Co.,Ltd.的阻燃剂。

[0082] H2O 得自Dow Chemical Company的去离子水。

[0083] DEOA N,N-二乙醇胺,OH值1602,得自Changzhou Jushun Chemical Company。

[0084] TEGOSTAB B-8681 硅氧烷表面活性剂,商业地得自Evonik Industries。

[0085] NIAX L620 得自Momentive Performance Materials的硅氧烷表面活性剂。

[0086] DABCO33-LV 得自Air Products&Chemicals Inc.的三乙撑二胺在丙二醇中的33%溶液。

[0087] NIAX A-1 得自Momentive Performance Materials的70%双(2二甲基氨基乙基)醚和30%一缩二丙二醇的催化剂。

[0088] DABCO T-9 得自Air Products&Chemicals Inc.的辛酸亚锡催化剂。

[0089] VORANATE*T-80 得自The Dow Chemical Company的甲苯二异氰酸酯(80wt%2,4-甲苯二异氰酸酯和20wt%2,6-甲苯二异氰酸酯)组合物。

[0090] *VORALUX、VORANATE和VORANOL是The Dow Chemical Company的商标。

[0091] 实施例1

[0092] 将VORANOL RN482(210g,0.3mol)、三乙胺(151.5g,1.5mol)和二氯甲烷(600mL)装入装有机械搅拌器的三颈瓶中。将二氯甲烷(200mL)中的2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷

杂环己烷(202.3g, 1.2mol)逐滴加入温度保持在-10°C至10°C的三颈瓶中。在该温度范围持续反应2小时,之后将三乙胺-HCl盐副产物通过过滤除去。通过旋转蒸发仪除去滤液的溶剂。首先采用水洗洗涤残余物,随后除去水。在二氯甲烷(600mL)中溶解所得的产物,接着水洗。除去水层和进一步地采用无水MgSO₄过夜干燥溶剂层。过滤MgSO₄和除去二氯甲烷溶剂以得到每分子平均具有两个OH基和四个含亚磷酸酯的基团(其由质子和磷NMR证实)的FR多元醇A。

[0093] 通过在塑料杯中的手工混合试验制备聚氨酯泡沫体。对于实施例1,将FR多元醇A与VORALUX HF505HA、VORANOL CP1421和DEOA(表1中给出的用量)共混,接着以3000rpm混合1分钟。然后,加入其它添加剂(TEGOSTAB B-8681、水、DABCO T-9、DABCO33LV和NIAX A1(以3:1的比例)),接着以3000rpm混合1分钟。最后,在高速共混(约3000-4000rpm)下加入VORANATE T-80,历时约6秒。将所得的组合物倒入开放的箱(open box)中用于发泡。对比例1-3以类似的方式进行制备,但采用TCPP(对比例2和3)或无阻燃剂(对比例1)代替FR多元醇A。

[0094] 根据the State Of California, Department of Consumer Affairs, Bureau of Home Furnishings and Thermal Insulation, 2000年3月的Technical Bulletin117 (Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture), 章节A部分1 (Ca1117)测试泡沫体。使用电锯将软质泡沫体切成试样(304.8mm x76.2mm x12.7mm)。对于各个制剂,测试10个试样(5个老化前,5个老化后)。将试样暴露于火焰中12秒,且随后记录余焰时间(AFT)和焦化长度。

[0095] 将泡沫体切成试样用于ASTM D3574-95-E拉伸测试和ASTMD3574-95-F抗撕测试。软质泡沫体的拉伸强度测试和伸长率测试在Instron5565上以500mm/min的向上速度进行。对于各个制剂,测试3至4个试样。

[0096] 如表1中的Ca1117测试所示,FR-多元醇A在PU泡沫体系中的加入显著地增加了FR性能(实施例1)。含有8份FR-多元醇A的实施例1的FR性能优于含有15份TCPP的对比例2和含有18份TCPP的对比例3。所有的对比例1-3没有通过Ca1117测试。结果表明FR-多元醇A以低用量提供了优于含卤素的TCPP的FR性能。此外,FR-多元醇A的加入没有对PU泡沫体的测试的机械性能产生不利的影响。

[0097] 表1

[0098]

对比例 1 对比例 2 对比例 3 实施例 1

组分

VORALUX HF505HA	100	100	100	100
VORANOL CP 1421	2.5	2.5	2.5	2.5
DEOA	1.67	1.67	1.67	1.67
TEGOSTAB B-8681	1.2	1.2	1.2	1.2
DABCO 33LV, NIAX A1 (3:1)	0.2	0.2	0.2	0.2
水	3.3	3.8	4	3.4
DABCO T-9	0.07	0.07	0.07	0.07
TCPP		15	18	
FR-多元醇 A				8
VORANATE T-80	44.1	49.4	51.5	46.4
指数	108	108	108	108

性能

密度(Kg/m ³)	31.15	30.6	31.55	31
拉伸强度(KPa)	46.0	45.2	49.0	46.7
拉伸伸长率(%)	98.5	101.2	103.5	101
撕裂强度(N/m)	132.9	139.6	153.1	162.3

Cal 117

	> 25	9	0	0
老化前 AFT (s)	> 25	14	5	0
	> 25	0	7.5	0
	> 25	0	0	0
	> 25	0	2.5	0
	> 25	> 20	12	0
老化后 AFT (s)	> 25	> 20	4	0
	> 25	0	1	0
	> 25	4	13	0
	> 25	7	3	0
	老化前	烧完	170	60

	焦化长	烧完	195	155	65
	度(mm)	烧完	54	150	55
		烧完	78	20	60
		烧完	66	50	55
		烧完	烧完	200	35
[0099]	老化后	烧完	烧完	105	40
	焦化长	烧完	72	100	40
	度(mm)	烧完	90	190	50
		烧完	100	90	55
	通过或 失败	失败	失败	失败	通过

[0100] 实施例2

[0101] 将VORANOL280(136.2g,0.1mol)、三乙胺(104.5g,1.035mol)和二氯甲烷(600mL)装入装有机机械搅拌器的三颈瓶中。将二氯甲烷(200mL)中的2-氯-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷(116.3g,0.69mol)逐滴加入温度保持在-10℃至10℃的三颈瓶中。在该温度范围持续反应2小时,之后将三乙胺-HCl盐副产物通过过滤除去。通过旋转蒸发仪除去滤液的溶剂。首先采用水洗涤残余物,随后除去水。在二氯甲烷(600mL)中溶解所得的产物,接着水洗。除去水层和进一步地采用无水MgSO₄过夜干燥溶剂层。过滤MgSO₄和除去二氯甲烷溶剂以得到中间产物,非反应性的亚磷酸酯,FR B的前体。使用逐滴加入的过氧化氢(在水中30%) 在搅拌下进一步地氧化前体超过2小时以得到FR B。质子和磷NMR证实了多元醇OH基的全部转化。

[0102] 通过在塑料杯中的手工混合试验制备聚氨酯泡沫体。对于实施例2,将FR B与VORANOL3010、水、NIAX L620、DABCO T-9、DABCO33LV和NIAX A1(以3:1的比例)(表2中给出的用量)共混,接着以3000rpm混合1分钟。最后,在高速共混(约3000-4000rpm)下加入VORANATE T-80历时约6秒。将所得的组合物倒入开放的箱中用于发泡。对比例4和对比例5以类似的方式进行制备,但采用TCPP(对比例5)或无阻燃剂(对比例4)代替FR B。

[0103] 如表2中的Ca1117测试所示,FR B在聚氨酯泡沫体系中的加入显著地增加了FR性能(实施例2)。含有10份FR B的实施例2具有优于含有30份TCPP的对比例5的FR性能。所有的对比例没有通过Ca1117测试。结果表明FR B以低用量提供了优于含卤素的TCPP的FR性能。此外,FR B的加入没有对PU泡沫体的测试的机械性能产生不利的影响。

[0104]

表 2	对比例 4	对比例 5	实施例 2
Voranol 3010	100	100	100
DABCO 33LV,			
NIAX A1 (3:1)	0.36	0.36	0.27
水	4	4	4
NIAX L 620	1.2	1.2	1.2
DABCO T-9	0.22	0.22	0.22
TCPP		30	
FR B			10
VORANATE T-80	51.1	51.1	51.1
TDI 指数	95	95	95
性能			
密度(Kg/m ³)	27.5	33.2	26.8
起发时间 (sec)	85	105	86
拉伸强度 (KPa)	81.7	85.8	95.4
拉伸伸长率 (%)	130.1	155.5	164.2
撕裂强度(N/m)	377.0	360.4	389.0
Cal 117	>10	0	7
老化前 AFT	>10	0	0
(s)	>10	0	0
	>10	0	2
	>10	0	3
老化后 AFT	>10	>10	3
(s)	>10	>10	1.5

		>10	>10	2
		>10	>10	1
		>10	3	1
		烧完	35	125
	老化前焦化	烧完	25	50
	长度(mm)	烧完	30	65
		烧完	20	95
[0105]		烧完	35	85
		烧完	烧完	90
	老化后焦化	烧完	烧完	90
	长度(mm)	烧完	烧完	85
		烧完	烧完	85
		烧完	70	80
	通过或失败	失败	失败	通过

[0106] 虽然前述指示了本发明的实施方式,但是在不偏离其基本范围的情况下,可以设计其它的和进一步的本发明的实施方式,且其范围由所附权利要求决定。