



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105452266 B

(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201480045154.0

(22)申请日 2014.06.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105452266 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(30)优先权数据
13172114.4 2013.06.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/061333 2014.06.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/198573 EN 2014.12.18

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 K·卢迪 R·H·克雷默
B·胡普卡 A·考尼格
C·福莱肯斯坦 C·考尼格
H·赫布斯特

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

(51)Int.Cl.

C07F 9/655(2006.01)

C07F 9/40(2006.01)

C09K 21/00(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

(56)对比文件

US 3525711 A,1970.08.25,

GB 1183518 A,1970.03.11,

GB 1110600 A,1968.04.18,

EP 1544227 A1,2005.06.22,

US 3760038 A,1973.09.18,

US 3485897 A,1969.12.23,

US 2008119630 A1,2008.05.22,

Boulos Youssef et al..New

Phosphonated Methacrylates: Synthesis,
Photocuring and Study of their Thermal
and Flame-Retardant Properties.

《Macromolecular Chemistry and Physics》
.2003,

D. K. Kakati et al..New polyurethane
ionomers containing phosphonate groups.
《POLYMER》.1994,

审查员 王建芳

权利要求书2页 说明书15页

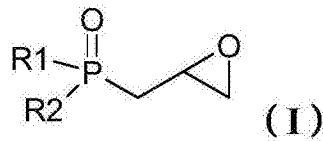
(54)发明名称

反应性阻燃剂

(57)摘要

本发明涉及一种含磷醇,其通过一种包括将至少一种醇与本文定义的通式(I)的含磷化合物反应的方法可获得或获得,以及涉及制备含磷醇的方法,其包括将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应。此外,本发明还涉及本文公开的含磷醇作为阻燃剂的用途,涉及一种制备聚氨酯的方法以及所述聚氨酯。

1. 包含至少一种含磷基团的含磷醇,其通过一种包括将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应的方法可获得或获得:

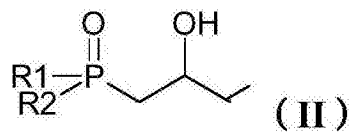


其中

R1、R2为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、OR³、SR³;

R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基,并且

其中所述至少一种含磷基团为通式(II)的基团:



其中

R1、R2为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、OR³、SR³;

R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基,

其中所述至少一种醇为多元醇且其中所述含磷醇的磷含量为3至30重量%,基于含磷醇的总重量计,

其中所述多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物。

2. 权利要求1的含磷醇,其中R1、R2和/或R³为苄基。

3. 权利要求1的含磷醇,其中所述磷以磷酸酯、膦酸酯或亚膦酸酯基团或其金属盐的形式存在。

4. 权利要求1至3中任一项的含磷醇,其中所述含磷醇的OH官能度为1至8。

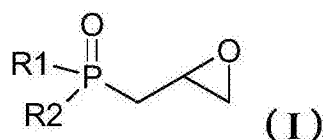
5. 权利要求1至3中任一项的含磷醇,其中所述含磷醇的分子量为100至6000g/mol。

6. 权利要求1至3中任一项的含磷醇,其中所述含磷醇的OH值为2至800。

7. 权利要求1至3中任一项的含磷醇,其中所述至少一种醇与通式(I)的含磷化合物的反应在催化剂的存在下进行。

8. 权利要求1至3中任一项的含磷醇,其中在所述方法中,使用环氧乙烷或环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物作为其他反应物。

9. 一种用于制备包含至少一种含磷基团的含磷醇的方法,其包含将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应:

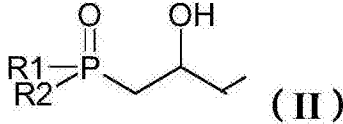


其中

R1、R2为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、OR³、SR³；

R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基，并且

其中所述至少一种含磷基团为选自通式(II)的基团：



其中

R1、R2为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、OR³、SR³；

R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基，

其中所述至少一种醇为多元醇，并且

其中所述含磷醇的磷含量为3至30重量%，基于含磷醇的总重量计，

其中所述多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物。

10. 权利要求9的方法，其中R1、R2和/或R³为苄基。

11. 权利要求1至8中任一项的含磷醇或根据权利要求9或10的方法可获得或获得的含磷醇作为阻燃剂的用途。

12. 权利要求1至8中任一项的含磷醇或根据权利要求9或10的方法可获得或获得含磷醇用于制备具有改进的可燃性特性的聚氨酯的用途。

13. 一种用于制备聚氨酯的方法，其包括将至少一种异氰酸酯(a)、至少一种多元醇(b)与至少一种权利要求1至8中任一项的含磷醇或根据权利要求9或10的方法可获得或获得的含磷醇反应。

14. 权利要求13的方法，其中所述至少一种含磷醇的用量为所用全部多元醇和醇总量的1至30%。

15. 聚氨酯，其根据权利要求13或14的方法可获得或获得。

16. 权利要求15的聚氨酯，其中所述聚氨酯为聚氨酯泡沫、热塑性聚氨酯、涂料、粘合剂、密封剂或弹性体。

反应性阻燃剂

[0001] 本发明涉及一种含磷醇,其通过一种包括将至少一种醇与本文定义的通式(I)的含磷化合物反应的方法可获得或获得,以及涉及制备含磷醇的方法,其包括将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应。此外,本发明还涉及本文公开的含磷醇作为阻燃剂的用途,涉及一种制备聚氨酯的方法以及所述聚氨酯。

[0002] 存在许多不同的向聚合物(尤其为聚氨酯,且非常尤其为聚氨酯泡沫)提供阻燃性的方法。第一种方法是形成焦壳(char)以防止热量和火焰到达可燃材料。热水解产物将氧从聚合物基质中除去,并导致在聚合物的表面上形成碳层。该碳层会防止火焰引起位于该层下面的塑料的热分解或氧化分解。含磷化合物以及其中的有机磷化合物被广泛用于在发生火灾时形成碳化焦壳。有机磷阻燃剂大多基于磷酸酯、麟酸酯、亚麟酸酯或亚磷酸酯和盐。

[0003] 用于提供阻燃性的第二种方法为气相机理。来自阻燃剂的低反应性自由基清除了源自于聚合物降解产物的各种高反应性自由基,因此通过自由基抑制了火势蔓延。此处,卤素阻燃剂如含溴阻燃剂是特别有效的。另一种特别有效的阻燃剂是磷酸三氯异丙酯(TCPP),其不仅包含磷酸酯,而且还包含卤素氯,因此通过上述两种机理作用。气相作用也可通过依赖于其结构且尤其是其氧化态的含磷阻燃剂来实现。

[0004] 然而,卤代阻燃剂——尤其是含溴阻燃剂——因毒理学、环境和监管的原因是不可取的。含卤阻燃剂还增加了发生火灾时的烟密度。因此,正在进行尝试来实现普遍避免使用含卤阻燃剂。

[0005] 已知的无卤阻燃剂的实例为固体阻燃剂,例如三聚氰胺或多聚磷酸铵。这些固体颗粒对聚合物具有不良影响,尤其是对聚氨酯泡沫的性质具有不良影响。特别地,固体阻燃剂还在聚氨酯的制备中产生问题。例如,聚氨酯的制备优选使用液体原料,包括溶液形式的原料。使用固体颗粒导致在通常用于聚氨酯制备的混合物中产生分离现象,并因此限制了批次的寿命。此外,固体阻燃剂颗粒会磨损计量装置,例如在泡沫设备中。所述阻燃剂还对发泡过程中的化学过程具有不良影响,并对泡沫的特性具有不良影响。

[0006] 许多液体阻燃剂,例如磷酸三乙酯(TEP)或乙基麟酸二乙酯(DEEP),会促进例如来自塑料中的散发物,从而使这些塑料产生难闻的气味。此外,液体阻燃剂还对聚氨酯泡沫制备中的发泡反应具有不良影响,并对泡沫的特性如机械特性具有不良影响。已知的液体阻燃剂也常用作增塑剂。

[0007] 为了应对散发物的问题,已为聚氨酯开发了可掺入的阻燃剂(incorporatable flame retardants)。适用的阻燃剂(例如购自Clariant的**Exolit**[®]OP560)相对于异氰酸酯通常具有小于或等于2的官能度,并且通常降低了聚氨酯泡沫中的交联密度,因此损害了泡沫的特性,尤其是在硬质聚氨酯泡沫中。

[0008] WO 2003/104374 A1、WO 2004/076509 A2和WO 2005/052031 A1记载了与麟酸反应的超支化聚丙烯腈聚丙烯酰胺、聚酰胺和聚胺作为防锈剂、润滑剂、纺织添加剂和阻燃剂的用途。所述化合物不适合用于聚氨酯且尤其是聚氨酯泡沫,因为含氮结构严重影响了泡沫形成过程的催化作用。

[0009] WO 2010/080425 A1公开了一种制备羟甲基膦酸酯的方法,其包括:将溶液中的多聚甲醛加热至所需反应温度,其中所述溶剂以至少使多聚甲醛溶剂化或悬浮所需的量存在;向经加热的多聚甲醛中加入至少一种亚磷酸烷基酯以产生羟甲基膦酸酯,以避免或抑制产生显著的放热并产生高/显著水平的酸性副产物的速率将所述亚磷酸烷基酯加入到经加热的多聚甲醛中,在该反应介质中存在至少一种受阻胺催化剂,其中所述胺中的氮直接连接至有机基团的仲碳和/或叔碳;以及任选地,在加入完成后,将反应混合物加热至高温。还公开了所获得的产物用于制备聚氨酯的用途。所获得的聚氨酯显示出散发甲醛的问题。

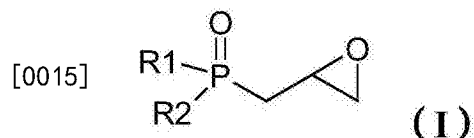
[0010] 在EP 474076 B1中,Bayer AG记载了高度支化的多聚磷酸酯作为聚碳酸酯的阻燃剂。由芳族二羟基化合物和磷酸酯或多磷化合物制备的这些材料的结构使其在用于聚氨酯制备的多元醇中具有很差的溶解度,并且这使得难以在聚氨酯中处理这类化合物。

[0011] WO 2007/066383记载了与磷化合物(例如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)反应的超支化聚酯,及其作为树脂阻燃剂的用途。该酯基团的低热稳定性和低水解稳定性是不利的。

[0012] 因此,本发明的一个目的是提供也可用于聚氨酯制备中的无卤阻燃剂。

[0013] 本发明的另一目的是提供阻燃剂,其使用不会在聚合物,尤其是在聚氨酯中,且具体为在聚氨酯泡沫中导致散发物,且其在聚合物,尤其是在聚氨酯中,且具体为在聚氨酯泡沫中的使用不会导致特性受到损害,尤其是机械特性受到损害。

[0014] 本发明的这些目的通过一种含磷醇实现,所述含磷醇由一种包括将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应的方法可获得或获得:

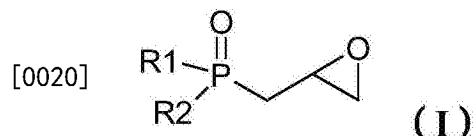


[0016] 其中

[0017] R₁、R₂为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基、OR³、SR³,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8-元环体系;

[0018] R³为直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基。

[0019] 本发明的含磷醇可通过一种制备含磷醇的方法制备,所述方法包括将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应,其也是本发明的主题:



[0021] 其中

[0022] R₁、R₂为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基、OR³、SR³,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8-元环体系;

[0023] R³为直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-

炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基。

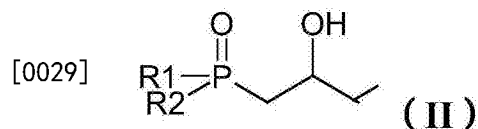
[0024] 作为一种解决方案,发现了本发明的含磷醇。其合成为一种简单的基于廉价原料的一步反应。由于可用作原料的多元醇的多样性,可容易地获得范围广泛的含磷醇,从而根据需要调节性能和加工过程。

[0025] 用于制备本发明的含磷醇的醇可为任何合适的醇,包括一元醇和多元醇。在本发明的上下文中,将多元醇定义为具有至少两个OH基团,例如两个、三个、四个、五个、六个或更多个OH基团。因此,根据本发明所得的含磷醇也可为含磷醇。

[0026] 本发明的含磷醇用作阻燃剂并且同时可改进机械特性(或防止使用非反应性阻燃剂所观察到的特性的劣化)。阻燃性不仅受磷含量的影响,而且也受OH-官能度以及醇的类型的影响。

[0027] 通过改变部分官能化的程度,可将所得产物的羟值调节至通常用于软质或硬质泡沫的OH值。因此,含磷醇可容易地与常规多元醇共混并显示出对泡沫最小的干扰。因此,提供了用于软质和硬质聚氨酯泡沫的特制阻燃剂。

[0028] 本发明的含磷醇包含至少一种含磷基团。所述至少一种含磷基团优选为通式(II)的基团:



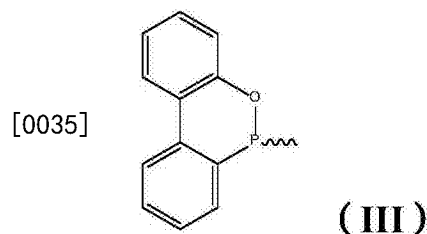
[0030] 其中

[0031] R₁、R₂为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基、OR³、SR³,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8-元环体系;

[0032] R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基。

[0033] R₁和R₂相同或不同地优选为C₁-C₁₆-烷基、C₁-C₁₆-烷氧基、C₃-C₁₀-环烷基、C₃-C₁₀-环烷氧基、芳基或芳氧基。

[0034] 尤其优选R₁和R₂各自相同地为苯基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、烯丙氧基,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8-元环体系。R¹和R²与P原子结合可例如为式(III)的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(3,4,5,6-二苯并-1,2-氧杂磷)的部分:



[0036] 根据所用的醇以及官能化的程度,本发明的含磷醇可包含一个以上的通式(II)的含磷基团或——在通式(II)的情况下为酸性基团——其金属盐。合适的金属盐为例如铝盐、锌盐、钙盐、镁盐或钛盐。

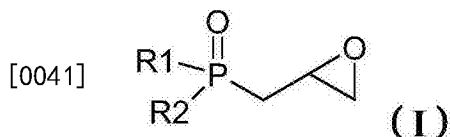
[0037] 含磷醇也可包含两种以上不同的含磷基团,优选两种以上不同的通式(II)的基

团。在本发明的含磷醇包含两种以上不同的含磷基团的情况下,通常使用两种以上不同的通式(I)的化合物来制备。

[0038] 所述磷优选以磷酸酯、膦酸酯或亚膦酸酯基团或其金属盐的形式存在。

[0039] 根据本发明的另一实施方案,本发明因此涉及如上所公开的含磷醇,其中所述磷以磷酸酯、膦酸酯或亚膦酸酯基团或其金属盐的形式存在。

[0040] 为制备包含至少一种含磷基团的含磷醇,根据本发明,优选将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应:



[0042] 其中

[0043] R₁、R₂为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基、OR³、SR³,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8-元环体系;

[0044] R³为直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基。

[0045] 式(I)的化合物是已知的并可根据Griffin, C.E. et al., J. Org. Chem. 1969, 34, 1532由市售可得的化合物制备。NL 6610686公开了关于乙氧基膦酸酯(epoxyphosponate)的更多详细内容。

[0046] 所述至少一种醇和通式(I)的含磷化合物的反应可在催化剂的存在下进行。

[0047] 合适的催化剂的实例为配位催化剂,例如DMC(双金属氧化物催化剂)或碱性催化剂,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯,金属氢化物,例如氢化钠,或非亲核性胺碱,例如三乙胺或Hunig's碱,双环胺,例如DBU,咪唑,N-甲基咪唑,或N-甲基吗啉,N-甲基哌啶,吡啶或取代的吡啶,例如二甲基吡啶。尤其优选氢氧化钾、咪唑和DMC。

[0048] 用于制备本发明的含磷醇的醇通常可为任何合适的具有至少一个反应性氢原子的醇,实例为官能度为1至8,优选1、2、3、4、5或6,且分子量为100至6000的醇。因此,例如可使用醇,尤其为优选选自聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物的多元醇。

[0049] 因此,本发明的含磷醇优选的OH官能度为1至8。根据另一实施方案,本发明因此涉及如上所公开的含磷醇,其中所述含磷醇的OH官能度为1至8。

[0050] 此外,本发明的含磷醇优选的分子量为100至700g/mol。根据另一实施方案,本发明因此涉及如上所公开的含磷醇,其中所述含磷醇的分子量为100至6000g/mol。

[0051] 例如,聚醚醇由环氧化物(例如环氧丙烷和/或环氧乙烷)或由四氢呋喃通过使用含有活性氢的起始化合物(例如脂族醇、酚类、胺类、羧酸类、水)或基于天然材料的化合物(例如蔗糖、山梨糖醇或甘露糖醇)并使用催化剂来制备。优选地,将由环氧丙烷和/或环氧乙烷制备的聚醚醇用作多元醇。

[0052] 所述多元醇优选的OH值为2至800mg KOH/g。

[0053] 根据另一实施方案,使用环氧乙烷或环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物作为其他反应物实施该方法。根据此实施方案,可在所述至少一种醇与通式(I)的含磷化合物的反应的同时或之前或之后进行烷氧基化。合适的反应条件通常是已知的。合适的反应条

件例如公开于Chemistry and Technology of Polyols for polyurethanes, M. Ionescu, 2005 Rapra Technology Limited, 第321-336页中。

[0054] 随机的部分磷酸化可通过使用少于化学计量量的磷组分来实现。

[0055] 本发明的包含至少一种含磷基团的含磷醇的磷含量优选为至少3重量%，尤其优选4至30重量%，更优选6至9重量%。根据另一实施方案，本发明因此涉及如上所公开的含磷醇，其中所述含磷醇的磷含量为3至30重量%，基于含磷醇的总重量计。

[0056] 对于本文中所述的磷含量——以及式(I)化合物的量——的另一前提条件是在含磷醇中存在足够的OH基团。这些量可通过在制备含磷醇的过程中适当地进行反应来调节。这里可将多元醇的全部OH基团或部分OH基团与磷组分反应。

[0057] 通常，反应可不使用溶剂进行。或者，用于制备本发明的包含至少一种含磷基团的含磷醇的反应可在溶剂的存在下进行。用于磷酸化反应的合适的溶剂为惰性有机溶剂，例如DMSO，卤代烃，例如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷或氯苯。还合适的溶剂为醚类，例如乙醚、甲基叔丁基醚、二丁基醚、二氧杂环己烷，或四氢呋喃。还合适的溶剂为烃类，例如己烷、苯或甲苯。还合适的溶剂为腈类，例如乙腈或丙腈。还合适的溶剂为酮类，例如丙酮、丁酮或叔丁基甲基酮。也可使用溶剂的混合物，且也可不使用溶剂进行。

[0058] 所述反应通常在0℃至最高达反应混合物的沸点的温度下进行，优选在0℃至150℃，特别优选在室温至120℃的温度下进行。

[0059] 优选地，所述反应混合物可不经进一步后处理而使用。

[0060] 将本发明的包含至少一种含磷基团的含磷醇用作阻燃剂。本发明的含磷醇可用于交联聚合物中，例如用于聚氨酯中，如聚氨酯泡沫或热塑性聚氨酯。

[0061] 本发明的含磷醇还可用于涂料、粘合剂、密封剂和弹性体中。

[0062] 如果本发明的包含至少一种含磷基团的含磷醇可用于热塑性塑料中，则包括可用于热塑性聚氨酯。

[0063] 对于本发明的目的而言，聚氨酯包括所有已知的多异氰酸酯加聚产物。这些聚氨酯包括异氰酸酯和醇的加成物，并且它们还包括可含有异氰脲酸酯结构、脲基甲酸酯结构、脲结构、碳二亚胺结构、脲酮亚胺结构和缩二脲结构的改性聚氨酯，并且可包括其他异氰酸酯加成物。本发明的这些聚氨酯尤其包括固体多异氰酸酯加聚产物，例如热固性塑料和基于多异氰酸酯加聚产物的泡沫（例如软质泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫或自结皮泡沫（integral foam）），以及聚氨酯涂料和粘合剂。对于本发明的目的而言，术语聚氨酯还包括含有聚氨酯和其他聚合物的聚合物共混物，以及由所述聚合物共混物制成的泡沫。优选地，本发明的包含至少一种含磷基团的含磷醇用于制备聚氨酯泡沫。

[0064] 对于本发明的目的而言，聚氨酯泡沫为根据DIN 7726的泡沫。对于本发明的软质聚氨酯泡沫，在10%压缩下的压缩应力值，或这些泡沫根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604的抗压强度为15kPa以下，优选为1至14kPa，且特别为4至14kPa。对于本发明的半硬质聚氨酯泡沫，根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604，在10%压缩下的压缩应力值为大于15至小于80kPa。本发明的半硬质聚氨酯泡沫和本发明的软质聚氨酯泡沫的根据DIN ISO 4590的开孔因子优选为大于85%，尤其优选大于90%。关于本发明的软质聚氨酯泡沫和本发明的半硬质聚氨酯泡沫的其他细节参见“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第5章。

[0065] 对于本发明的硬质聚氨酯泡沫,在10%压缩下的压缩应力值为大于或等于80kPa,优选大于或等于120kPa,尤其优选大于或等于150kPa。此外,硬质聚氨酯泡沫的根据DIN ISO 4590的闭孔因子为大于80%,优选大于90%。关于本发明的硬质聚氨酯泡沫的其他细节参见“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第6章。

[0066] 对于本发明的目的而言,弹性聚氨酯泡沫为根据DIN 7726的聚氨酯泡沫,其中根据DIN 53 577,这些弹性聚氨酯泡沫在短暂变形达到其厚度的50%之后10分钟,显示出没有超过其初始厚度的2%的残余变形。该泡沫可为硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。

[0067] 自结皮聚氨酯泡沫(Integral polyurethane foam)为根据DIN 7726的聚氨酯泡沫,其具有因成形过程而使得其密度高于芯密度的边缘区。此处的芯和边缘区平均的总密度优选为100g/L以上。对于本发明的目的而言,自结皮聚氨酯泡沫可同样为硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。关于本发明的自结皮聚氨酯泡沫的其他细节参见“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第7章。

[0068] 在本文中,聚氨酯通过下列步骤获得:将异氰酸酯(a)与多元醇(b)、与本发明的含磷醇(c)且——如果适合——与发泡剂(d)、与催化剂(e)以及与其他助剂和添加剂(f)混合,从而得到反应混合物并使反应完成。

[0069] 因此,本发明涉及一种用于制备聚氨酯的方法,包括将至少一种异氰酸酯(a)、至少一种多元醇(b)和至少一种如上所公开的含磷醇或根据如上所公开的方法可获得或获得的含磷醇进行反应。

[0070] 用于制备本发明聚氨酯的多异氰酸酯组分(a)包括所有已知的用于制备聚氨酯的多异氰酸酯。这些多异氰酸酯包括现有技术中已知的脂族、脂环族和芳族二官能或多官能的异氰酸酯,以及其任何所需的混合物。实例为二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、单体二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物以及具有较大量环的二苯基甲烷二异氰酸酯同系物(聚合MDI)的混合物、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和其低聚物、甲苯2,4-二异氰酸酯或甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI)及其混合物、四亚甲基二异氰酸酯及其低聚物、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)及其低聚物、亚萘基二异氰酸酯(NDI),以及它们的混合物。

[0071] 优选使用甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)或其混合物、单体二苯基甲烷二异氰酸酯和/或具有较大量环的二苯基甲烷二异氰酸酯同系物(聚合MDI)及其混合物。其他可能的异氰酸酯见于例如“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.2和3.3.2章中。

[0072] 多异氰酸酯组分(a)可以多异氰酸酯预聚物的形式使用。所述多异氰酸酯预聚物可通过使过量的上述多异氰酸酯(成分(a-1))与多元醇(成分(a-2))例如在30至100°C、优选约80°C的温度下反应以生成预聚物而获得。

[0073] 多元醇(a-2)为本领域技术人员已知的,并且记载于例如“Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.1章中。因此,例如,所使用的多元醇也可包括下述(b)下的多元醇。在本文的

一个具体的实施方案中,多异氰酸酯预聚物也可包括本发明的含有至少一种含磷基团的含磷醇。

[0074] 可使用的多元醇包括所有已知用于聚氨酯制备且具有至少两个反应性氢原子的化合物(b),实例为具有2至8的官能度且分子量为400至15000的多元醇。因此,例如可使用选自聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物的多元醇。

[0075] 例如,聚醚醇由环氧化物(例如环氧丙烷和/或环氧乙烷)或由四氢呋喃通过使用含有活性氢的起始化合物(例如脂族醇、酚类、胺类、羧酸类、水)或基于天然材料的化合物(例如蔗糖、山梨糖醇或甘露糖醇)并使用催化剂来制备。在本文中,可提及的碱性催化剂或双金属氰化物催化剂例如记载于PCT/EP2005/010124、EP 90444或WO 05/090440中。

[0076] 例如,聚酯醇由脂族或芳族二羧酸以及由多官能醇、由聚硫醚多元醇、由聚酯酰胺、由含有羟基基团的聚缩醛和/或由含有羟基基团的脂族含磷醇,优选在酯化催化剂的存在下来制备。其他可能的多元醇见于例如“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.1章中。

[0077] 多元醇(b)还包括扩链剂和交联剂。扩链剂和交联剂的摩尔质量为小于400g/mol,在本文中,用于具有两个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的分子的术语为扩链剂,而用于具有大于两个对异氰酸酯呈反应性的氢的分子的术语为交联剂。在本文中,尽管可省略扩链剂或交联剂,但是加入扩链剂或交联剂或——如果适合——其混合物已证实对改性机械特性如硬度是有利的。

[0078] 如果使用扩链剂和/或交联剂,则可使用已知用于制备聚氨酯的扩链剂和/或交联剂。这些扩链剂和/或交联剂优选为具有对异氰酸酯呈反应性的官能团的低分子量化合物,实例为甘油、三羟甲基丙烷、乙二醇和二胺。其他可能的低分子量扩链剂和/或交联剂见于例如“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.2和3.3.2章中。

[0079] 本发明的含有至少一种含磷基团的含磷醇用作组分(c)。在本文中,对含有至少一种含磷基团的含磷醇(c)——以下也称为含磷醇(c)——的比例不进行限制,并且主要取决于要达到的阻燃性的程度。

[0080] 此外,根据本发明,可将含磷醇调节为用于制备聚氨酯的多元醇(b),例如通过选择合适的分子量。因此,例如可使所制备的聚氨酯获得改进的机械特性。根据本发明,还可使用两种以上不同的含磷醇的混合物。

[0081] 在本文中,含磷醇的比例例如可为0.1至50重量%、优选1至40重量%,且尤其优选2至30重量%,各自均基于组分(a)至(e)的总重量计。在本文中,在成品聚氨酯中的磷含量优选为0.01至10重量%,特别优选0.05至5重量%,且特别为0.1至5重量%,各自均基于聚氨酯的总重量计。

[0082] 可调节所使用的含磷醇的基于所使用的多元醇和醇的总量计的比例。例如,用于制备软质泡沫的含磷醇的基于多元醇和醇的总量计的比例为1至30%,优选5至20%。例如,用于制备硬质泡沫的含磷醇的基于多元醇和醇的总量计的比例为2至50%,优选10至40%。

[0083] 根据另一实施方案,本发明涉及一种制备如上所公开的聚氨酯的方法,其中所述至少一种含磷醇的用量为所使用的全部多元醇和醇的总量的1至30%,或为所使用的全部

多元醇和醇的总量的2至50%。

[0084] 如果聚氨酯意欲采用聚氨酯泡沫的形式,则本发明的反应混合物优选还包含发泡剂(d)。在本文中,可使用任何已知用于制备聚氨酯的发泡剂。这些发泡剂可包括化学和/或物理发泡剂。这些发泡剂例如记载于“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.4.5章中。在本文中,术语化学发泡剂用于通过与异氰酸酯反应而形成气体产物的化合物。这些化学发泡剂的实例为水和羧酸。在本文中,术语物理发泡剂用于已在聚氨酯制备的原料中溶解或乳化并在聚氨酯形成的条件下蒸发的化合物。例如,这些物理发泡剂为烃类、卤代烃类以及其他化合物,例如全氟化烷烃(例如全氟己烷)、氟氯烃和醚类、酯类、酮类、缩醛类,和/或液态二氧化碳。在本文中,发泡剂的用量可为所需用量。发泡剂的用量优选为这样的用量,其使得所得聚氨酯泡沫的密度为10至1000g/L,特别优选为20至800g/L,且特别为25至200g/L。

[0085] 所使用的催化剂(e)可包括常通用于聚氨酯制备的任何催化剂。这些催化剂例如记载于“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.4.1章中。在本文中,所使用的催化剂的实例为有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的亚锡盐(例如乙酸亚锡、辛酸亚锡、乙基己酸亚锡和月桂酸亚锡)和有机羧酸的二烷基锡(IV)盐(例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡),以及羧酸铋(例如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋),或混合物。其他可能的催化剂为碱性胺催化剂。这些碱性胺催化剂的实例为:脒类,例如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶;叔胺类,例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、N-甲基-N-环己基吗啉和N-乙基-N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、双(二甲基氨基丙基)脲、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂-双环[3.3.0]辛烷和优选的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;以及烷醇胺化合物,例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N-乙基-二乙醇胺和二甲基乙醇胺。所述催化剂可单独使用或以混合物的形式使用。如果适合,所使用的催化剂(e)包括金属催化剂和碱性胺催化剂的混合物。

[0086] 特别地,如果使用相对较大过量的多异氰酸酯,则可使用的其他催化剂为:三(二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪,优选三(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪、四烷基氢氧化铵(例如四甲基氢氧化铵)、碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠)和碱金属醇化物(例如甲醇钠和异丙醇钾),以及羧酸的碱金属盐或铵盐(例如甲酸钾或甲酸铵)或相应的乙酸盐或辛酸盐。

[0087] 可使用的催化剂(e)的浓度的实例为0.001至5重量%,尤其为0.05至2重量%,以催化剂或催化剂组合的形式,基于组分(b)的重量计。

[0088] 还可使用助剂和/或添加剂(f)。在本文中,可使用任何已知用于制备聚氨酯的助剂和添加剂。例如,可提及表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂和抑真菌和抑细菌物质。这些物质例如记载于“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第3.4.4和3.4.6至3.4.11章中。

[0089] 当制备本发明的聚氨酯时,多异氰酸酯(a)、多元醇(b)、含磷醇(c)和——如果合适——发泡剂(d)的反应量通常为这样的量,其使得多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、

(c) 和——如果合适——(d) 中的反应性氢原子的总数的当量比为0.75至1.5:1, 优选0.80至1.25:1。如果泡沫塑料包含至少一些异氰脲酸酯基团, 则所使用的多异氰酸酯(a) 的NCO基团与组分(b)、(c) 和——如果合适——(d) 和(f) 中的反应性氢原子的总数的比值通常为1.5至20:1, 优选1.5至8:1。在本文中, 比值1:1相当于异氰酸酯指数为100。

[0090] 当本发明的待制备的聚氨酯为热塑性聚氨酯、软质泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫或自结皮泡沫时, 本发明的用于制备聚氨酯的具体原料(a) 至(f) 之间分别存在非常小的定量和定性的差异。因此, 例如, 固体聚氨酯的制备不使用发泡剂, 并且对于热塑性聚氨酯, 所使用的原料主要为严格地双官能的。例如, 还可使用具有至少两个反应性氢原子的相对较高分子量的化合物的官能度和链长, 从而改变本发明聚氨酯的弹性和硬度。此类型的改性为本领域技术人员已知的。

[0091] 例如, 用于制备固体聚氨酯的原料记载于EP 0989146或EP 1460094中, 用于制备软质泡沫的原料记载于PCT/EP2005/010124和EP 1529792中, 用于制备半硬质泡沫的原料记载于“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane” [Plastics handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版, 1993, 第5.4章中, 用于制备硬质泡沫的原料记载于PCT/EP2005/010955中, 且用于制备自结皮泡沫的原料记载于EP 364854、美国专利第5,506,275号或EP897402中。在每种情况下, 然后还将含磷醇(c) 加入至所述文献记载的原料中。

[0092] 在本发明的另一个实施方案中, 含磷醇(c) 具有羟基基团。在本文中, 含磷醇(c) 优选相对于官能度和OH值调适方式是, 使得对所得聚合物的机械特性仅有轻微损害, 或优选地其中确实存在改进。同时, 使对加工特性的改变最小化。此类型的调适例如可这样实现, 使得化合物(c) 的OH值和官能度在用于聚氨酯制备的多元醇的OH值和官能度的范围内。

[0093] 如果含磷醇(c) 具有OH基团, 则软质聚氨酯泡沫的制备优选使用这样的化合物作为含磷醇(c): 其OH值为2至100mg KOH/g, 特别优选10至80mg KOH/g, 且特别为20至50mg KOH/g, OH官能度优选为2至4, 特别优选2.1至3.8, 且特别为2.5至3.5。

[0094] 如果含磷醇(c) 具有OH基团, 则硬质聚氨酯泡沫的制备优选使用这样的化合物作为含磷醇(c): 其OH值优选为2至800mg KOH/g, 特别优选50至600mg KOH/g, 且特别为100至400mg KOH/g, OH官能度优选为2至8, 特别优选2至6。

[0095] 如果含磷醇(c) 具有OH基团, 则热塑性聚氨酯(TPU) 的制备优选使用这样的化合物作为含磷醇(c): 其OH值为2至800mg KOH/g, 特别优选10至600mgKOH/g, 且特别为20至400mg KOH/g, OH官能度优选为1.8至2.2, 特别优选2.9至2.1, 且特别为2.0。

[0096] 如果制备多异氰脲酸酯泡沫, 当使用多异氰酸酯(a) 的NCO基团与组分(b)、(c) 和——如果合适——(d) 和(f) 中反应性氢原子的总数的比值为1.5至20:1时, 则组分(c) 的OH官能度优选为2至3, OH优选为20至800mg KOH/g, 特别优选50至600mg KOH/g, 且特别为100至400mg KOH/g。

[0097] 然而, 在所有情况下也可使用任何含磷醇(c)。

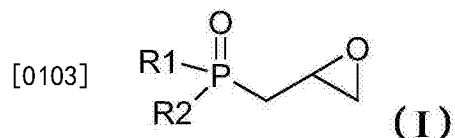
[0098] 在本文中优选含有至少一种含磷基团的含磷醇(c) 可溶于多元醇(b) 中。在本文中“可溶”意指在50℃下静置24h后, 在相应于随后用于制备聚氨酯的量的多元醇组分(b) 和组分(c) 的比值的混合物中, 没有形成肉眼可见的第二相。在本文中, 溶解度例如可通过使组分(c) 或本发明的含磷醇分别地官能化而改进, 例如通过使用环氧烷烃。

[0099] 本发明还涉及如上所公开的含磷醇或根据如上所公开的方法可获得或获得的含磷醇作为阻燃剂的用途。此外,本发明涉及如上所公开的含磷醇或根据如上所公开的方法可获得或获得的含磷醇用于制备具有改进的阻燃特性的聚氨酯的用途。

[0100] 本发明还涉及通过如上所公开的制备聚氨酯的方法可获得或获得的聚氨酯。根据另一实施方案,本发明涉及如上所公开的聚氨酯,其中所述聚氨酯为聚氨酯泡沫。

[0101] 本发明包括以下实施方案,其中这些实施方案包括如其中所限定的各自相互从属关系所示的实施方案的特定组合。

[0102] 1. 含磷醇,其通过一种包括将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应的方法可获得或获得:



[0104] 其中

[0105] R1、R2为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基、OR³、SR³,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8元环体系;

[0106] R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基。

[0107] 2. 根据实施方案1所述的含磷醇,其中所述磷以磷酸酯、膦酸酯或亚膦酸酯基团或其金属盐的形式存在。

[0108] 3. 根据实施方案1或2所述的含磷醇,其中所述含磷醇的OH官能度为1至8。

[0109] 4. 根据实施方案1至3中任一项所述的含磷醇,其中所述含磷醇的磷含量为3至30重量%,基于含磷醇的总重量计。

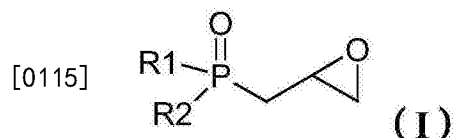
[0110] 5. 根据实施方案1至4中任一项所述的含磷醇,其中所述含磷醇的分子量为100至6000g/mol。

[0111] 6. 根据实施方案1至5中任一项所述的含磷醇,其中所述含磷醇的OH值为2至800。

[0112] 7. 根据实施方案1至6中任一项所述的含磷醇,其中所述至少一种醇与通式(I)的含磷化合物的反应在催化剂的存在下进行。

[0113] 8. 根据实施方案1至7中任一项所述的含磷醇,其中在所述方法中,使用环氧乙烷或环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物作为其他反应物。

[0114] 9. 一种用于制备含磷醇的方法,其包含将至少一种醇与通式(I)的含磷化合物反应:



[0116] 其中

[0117] R1、R2为相同或不同的直链或支链的C₁-C₁₈-烷基、直链或支链的C₂-C₁₈-烯基、直链或支链的C₂-C₁₈-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基、C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基、

OR³、SR³,或R¹和R²与它们所连接的P原子结合形成4元至8元环体系;

[0118] R³为氢、直链或支链的C₁-C₁₆-烷基、直链或支链的C₂-C₁₆-烯基、直链或支链的C₂-C₁₆-炔基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基、杂芳基或C₆-C₁₀-芳基-C₁-C₁₀-烷基、苄基。

[0119] 10.根据实施方案9所述的方法,其中所述至少一种醇与通式(I)的含磷化合物的反应在催化剂的存在下进行。

[0120] 11.根据实施方案9或10所述的方法,其中在所述方法中,使用氧乙烷或环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物作为其他反应物。

[0121] 12.根据实施方案1至8中任一项所述的含磷醇或根据实施方案9至11中任一项所述的方法可获得或获得的含磷醇作为阻燃剂的用途。

[0122] 13.根据实施方案1至8中任一项所述的含磷醇或根据实施方案9至11中任一项所述的方法可获得或获得的含磷醇用于制备具有改进的可燃性特性的聚氨酯的用途。

[0123] 14.一种用于制备聚氨酯的方法,其包括将至少一种异氰酸酯(a)、至少一种多元醇(b)与至少一种根据实施方案1至8中任一项所述的含磷醇或根据实施方案9至11中任一项所述方法可获得或获得的含磷醇反应。

[0124] 15.根据实施方案14所述的方法,其中所述至少一种含磷醇的用量为所用全部多元醇和醇总量的1至30%。

[0125] 16.根据实施方案14或15所述的方法可获得或获得的聚氨酯。

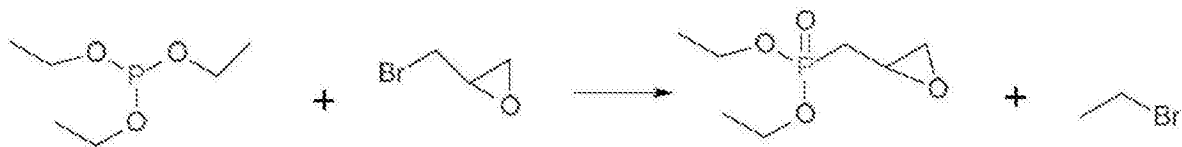
[0126] 17.根据实施方案16的聚氨酯,其中所述聚氨酯为聚氨酯泡沫、热塑性聚氨酯、涂料、粘合剂、密封剂或弹性体。

[0127] 使用以下实施例来阐述本发明。

实施例

[0128] 1.环氧膦酸酯的合成

[0129]



[0130] 在92℃下,将415.4g (2.5mol) 亚磷酸三乙酯加入至带有滴液漏斗和蒸馏装置的2L玻璃仪器中。在11小时内滴加环氧溴丙烷 (342.5g, 2.5mol)。在滴加开始10小时后获得蒸馏物(乙基溴, 37-38℃)。将混合物在95℃下继续搅拌20小时直至不再蒸馏出乙基溴。然后将混合物冷却至75℃并在真空下除去杂质。所得产物为471g (理论值的98%) 无色、低粘度的油。通过³¹P-NMR (CDCl₃) 测定出在26.2ppm处的化学位移。产物不用任何进一步纯化而用于下一步的合成。

[0131] 2.环氧膦酸酯-多元醇的合成

[0132] 2.1改性多元醇1的合成

[0133] 在25℃下,将0.1g咪唑加入150.5g聚醚醇中,所述聚醚醇通过甘油、环氧丙烷和OH值为420mg KOH/g多元醇的阴离子催化剂来合成。在氮气气氛下,将反应混合物在玻璃仪器中加热至最高达60℃。然后,在相同的温度下,滴加96.5g 2-二乙氧基磷酰基环氧乙烷 (2-Diethoxyphosphoryloxirane)。然后,将温度升高至120℃并搅拌2小时,随后冷却至室温。

得到215.4g产物。

[0134] 产物的表征：

[0135] OH值:442.5mg KOH/g

[0136] 2.2改性多元醇2的合成

[0137] 在25℃下,将0.2g咪唑加入197.0g聚醚醇中,所述聚醚醇通过甘油、环氧丙烷和OH值为420mg KOH/g多元醇的阴离子催化剂来合成。在氮气气氛下,将反应混合物在玻璃仪器中加热至最高达60℃。然后,在相同温度下,滴加252.8g 2-二乙氧基磷酰基环氧乙烷。然后,将温度升高至120℃并搅拌2小时,随后冷却至室温之前。得到428.2g产物。

[0138] 产物的表征：

[0139] OH值:202.5mg KOH/g

[0140] 粘度,DIN 53018 (25℃):49mPas

[0141] 3.阻燃PU软质泡沫的配制

[0142] 表1

[0143]

		样品	参照	无阻燃剂的参照
A-组分				
聚环氧丙烷-聚环氧乙烷-多元醇; OH 值: 35; 官能度: 2.7	w/w	66.70	66.70	66.70
基于苯乙烯-丙烯腈的接枝多元醇; 固含量: 45 %; 聚环氧丙烷-环氧乙烷-多元醇; OH 值: 20; 官能度: 2.7	w/w	33.30	33.30	33.30
80 %的二乙醇胺水溶液	w/w	1.49	1.49	1.49
Ortegol 204, Evonik	w/w	1.50	1.50	1.50
Tegostab B 8681, Evonik	w/w	0.50	0.50	0.5
辛酸锡和胺催化剂	w/w	0.35	0.50	0.40
水	w/w	2.20	2.00	1.95
Lupragen TCPP, BASF SE	w/w		9.40	
改性多元醇 1	w/w	13.33		
B-组分:				
Lupranat T80	w/w	100	100	100
指数		107	107	107
MV (100 : X) (A : B)		38.8	33.7	36.2
力学				
密度	kg/m ³	31.7	35.1	
40 %的抗压强度	kPa	4.1	3.4	
球回弹测试	%	45	55	
透气性	dm ³ /s	0.911	0.758	
California TB 117 A				
平均燃烧长度	mm	65	48	233
最大燃烧长度	mm	68	60	250
结果		通过	通过	未通过

[0144] 根据以上表1,将除金属催化剂和异氰酸酯之外的所有组分混合。然后,加入金属

催化剂和异氰酸酯并再次搅拌。当反应开始时停止搅拌并倾入至发泡箱中。总质量为1800g。在固化后,将泡沫切割成各自的样品。

[0145] 4.PU和PIR硬质泡沫的配制

[0146] A-组分

[0147]

	OHZ	NCO	H2O	PIR 硬质泡沫				PU 硬质泡沫			
				1	2	3	4	5	6	7	8
Lupraphen VP 9328, BASF SE	210		0.08	66.666	50.000	50.000	50.000				
Lupraphen VP 9330, BASF SE	220		0.08	20.000	15.000	15.000	15.000				
Pluriol E 600, BASF SE	188		0.30	10.666	8.000	8.000	8.000	7.500	6.000	6.000	6.000
Tegostab B8467, Evonik	110		0.20	2.666	2.000	2.000	2.000				
Lupragen TCPP, BASF SE			0.07	0.000	25.000	12.500		0.000	20.000	10.000	
改性多元醇 2						12.500	25.000			10.000	20.000
Lupraphen VP 9389, BASF SE	245		0.10					58.125	46.500	46.500	46.500
Lupranol 3422, BASF SE	490		0.10					31.250	25.000	25.000	25.000
Niax Silicone L-6635, Momentive	20		0.06					3.125	2.500	2.500	2.500
总计:				100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0148] 助剂

[0149]

	OHZ	NCO	H2O	1	2	3	4	5	6	7	8
催化剂 KX 340, BASF SE	1.153			1.800	1.800	1.800	1.800				
Lupragen® N205, BASF SE (双(2-二甲氨基乙基)醚)	251		0.25	1.500	1.500	1.200	1.000	0.350	0.250	0.200	0.150
Amasil 85 %, BASF SE	2.074		15.00	2.200	2.200	2.100	2.100				
Pentan S 80/20, Sigma-Aldrich				9.000	9.000	9.000	9.000	7.000	7.000	7.000	7.000
催化剂 KX 324, BASF SE	970		3.00					1.500	1.500	1.500	1.500
四甲基己二胺			0.30					0.500	0.250	0.200	0.150
Additiv99, BASF SE	425		60.00					3.400	2.500	2.450	2.400
总计:				14.50	14.50	14.10	13.90	12.75	11.50	11.35	11.20

[0150] B-组分

[0151]

	OHZ	NCO	H2O	1	2	3	4	5	6	7	8
--	-----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	---	---

[0152]

Lupranat M 50. BASF SE		31.50		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
总计:				100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0153]

测试			1	2	3	4	5	6	7	8
烧杯测试	凝胶时间	S	44	44	44	44	44	44	45	44
	粗密度 (Raw Density)	g/L	45.3	44.8	44.1	44.1	45.4	44.7	44.9	44.1
	针高度 (Needle Height)	Cm	3.6	3.1	3.4	3.7	3.7	3.5	4.4	5.1
力学										
	KRD	g/L	43.0	43.2	43.0	40.4	43.2	41.7	41.9	42.9
	垂直抗压强度	N/mm ²	0.37	0.34	0.34	0.30	0.44	0.38	0.38	0.34
	水平抗压强度	N/mm ²	0.17	0.18	0.16	0.13	0.14	0.12	0.12	0.13
B2-测试	完全燃烧		是	否	否	否	是	否	否	>18cm
	火焰高度	Cm		8	9	12		13	15	18
	火焰高度	Cm		7	9	12		9	15	18
	火焰高度	Cm		10	8	12		12	15	18
		总计:		0	25	26	36	0	34	45
	平均值:		0	8.3	8.7	12	0	11.3	15	18

[0154] 实验说明

[0155] 称重的样品 (weighted sample): 开孔泡沫立方体: 750g (1-4) 和 700g (5-8)

[0156] 相对湿度: 39%

[0157] 5. 测试方法

[0158] 5.1 California TB 117A

[0159] California TB 117 A为用于软质PU泡沫的垂直小规模燃烧器测试。样品的几何尺寸为30.5x7.5x1.3cm。该泡沫由3.8cm的火焰点燃12s。

[0160] 如果出现以下情况, 则通过测试:

[0161] (a) 所有样品的最大平均燃烧长度小于15cm

[0162] (b) 各个样品的最大燃烧长度小于20cm

[0163] (c) 平均后燃烧时间不大于5s。

[0164] (d) 各个样品的单个后燃烧时间不大于10s。

[0165] (e) 平均后灼热时间不大于15s。

[0166] (f) 在104°C下调理 (condition) 24小时之前和之后进行测试。

[0167] 如果所有样品满足均所述具体事项, 或如果1个样品没有通过而其他5个样品通过, 则通过该测试。

[0168] 5.2 用于PU硬质泡沫的DIN 4102 B2, B 2-测试

[0169] 按照DIN 4102-1“Norm zur Bestimmung der Brennbarkeit von

Baustoffen.Aufbau und Bedingungen”进行燃烧器测试。在垂直固定的样品的下边缘用丙烷燃烧器(在样品的45度角)火焰处理15s。

[0170] 如果火焰高度小于15s且燃烧时间不大于20s,则该测试通过B2。

[0171] 5.3 其他方法

[0172] 按照ISO 844 EN,使用德国Zwick的Universalprüfmaschine进行10%应变下的抗压强度的测试。