



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105713043 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(21)申请号 201610073422.0

*C08L 63/00*(2006.01)

(22)申请日 2010.05.19

*C08L 61/06*(2006.01)

(30)优先权数据

*C08K 5/5313*(2006.01)

61/179519 2009.05.19 US

*C08K 7/14*(2006.01)

(62)分案原申请数据

201080022027.0 2010.05.19

(71)申请人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

(72)发明人 宇.李.安杰尔 金伯利.M.怀特

斯科特.E.安杰尔 亚瑟.G.马克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孙秀武 万雪松

(51)Int. Cl.

*C07F 9/6574*(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

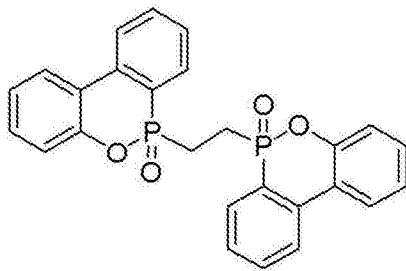
(54)发明名称

DOP0衍生物阻燃剂

(57)摘要

本发明涉及由9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOP0)衍生的新型无卤素阻燃剂。本发明还涉及由无卤素的DOP0衍生的阻燃剂在聚合物中的用途。

1. 一种具有以下结构的化合物：



2. 一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其基本上不含有机碱。

3. 一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其 $d_{50}$ 粒度小于15微米。

4. 一种阻燃聚合物组合物,所述阻燃聚合物组合物包含聚合物和如权利要求1所述的化合物。

5. 如权利要求4所述的组合物,其中所述聚合物是聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酮、聚酰胺、聚氯乙烯、天然及合成橡胶、聚氨酯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、酚醛树脂、聚苯并噁嗪、聚缩醛、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚碳酸酯、纤维素、纤维素衍生物、氰酸酯、聚亚苯基酯、丁二烯-苯乙烯树脂、丁二烯-二乙烯基苯-苯乙烯树脂、丙烯酸系粘合剂或乙酸乙烯酯粘合剂、端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物、苯醚、马来酸酐接枝的丁二烯-苯乙烯共聚物、马来酸酐改性的4-甲基-1-戊烯树脂、马来酸酐化1-丁烯-乙烯共聚物、由乙烯基苄基醚化合物衍生的树脂或它们的混合物。

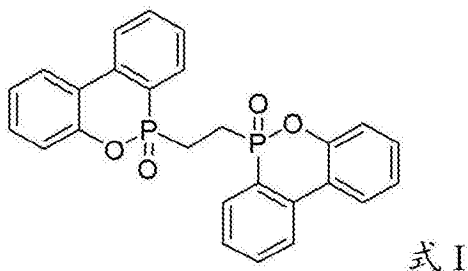
6. 如权利要求4所述的组合物,其中所述聚合物是聚酯或聚酰胺。

7. 如权利要求4所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量而言,所述组合物的有机磷含量为1.2重量%至5重量%。

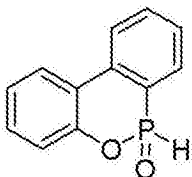
8. 如权利要求4所述的组合物,所述组合物还包含聚磷酸三聚氰胺。

9. 如权利要求4所述的组合物,所述组合物还包含二氧化硅。

10. 一种制备式I的化合物的方法：



所述方法包括使式A的化合物



式 A

在碱的存在下与二卤代乙烷反应,其中所述碱不是有机碱,而是甲醇钾、甲醇钠、甲醇锂、乙醇钾、乙醇钠、乙醇锂、叔丁醇钾、叔丁醇钠、二异丙基酰胺锂或它们的混合物。

11.一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其具有低于50,000ppm的未反应的DOPO浓度。

12.一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其具有低于1,000ppm的溶剂浓度。

13.一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其具有高于95重量%的如权利要求1所述的化合物。

14.一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其在高于245°C的温度下具有5%的TGA失重。

15.一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其在高于245°C温度具有峰值熔点。

16.一种如权利要求1所述的化合物和少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质的组合,其具有低于1000ppm的总氯或溴浓度。

17.一种如权利要求1所述的化合物、少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质和含氮增效剂的组合。

## DOPO衍生物阻燃剂

[0001] 本申请是申请号为CN201080022027.0(国际申请日为2010年5月19日)、发明名称为“DOPO衍生物阻燃剂”的进入国家阶段的PCT申请的分案申请。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及由9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)(9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-oxide)衍生的新型无卤素阻燃剂。本发明还涉及由无卤素的DOPO衍生的阻燃剂在聚合物中的用途。

### 发明背景

[0004] 作为材料类的聚合物通常是易燃的。由于具有可燃性的原因,热塑性和热固性聚合物(例如聚酰胺、聚酯、环氧树脂和聚氨酯)在许多应用中需要使用阻燃剂。通常,卤代化合物(更具体地,芳族多溴代化合物)已被用作聚合物中的阻燃添加剂。普遍认为当这些产品被点燃时,这些产品可抑制在火焰中发生自由基气相反应。这使卤化阻燃剂成为可用于不同类型聚合物材料的非常常用的添加剂。然而,在过去十五年左右的时间里,由于对生态环境的担心,卤化阻燃剂已受到密切注意。此时,阻燃剂行业面临着要求转向被认为更环保的阻燃剂(如有机磷阻燃剂)的压力。

[0005] 现有技术中显示有许多种有机磷化合物可对聚合物赋予阻燃性。大多数含磷阻燃剂通过气相反应和凝聚相反应、聚合物碳化促进和成焦作用的组合提供阻燃活性。然而,经常出现与使用有机磷阻燃材料相关的问题。困难的来源之一涉及聚合物的加工,聚合物的加工往往需要高温,可能要达到210℃以上,并且经常高达310-350℃的温度。遗憾的是,阻燃剂经常参与分解反应或副反应,这对基体聚合物或聚合物体系赋予了不良性质。其它阻燃剂在加工条件下变得太易挥发,并且在加工过程中不能得到有效的保留。

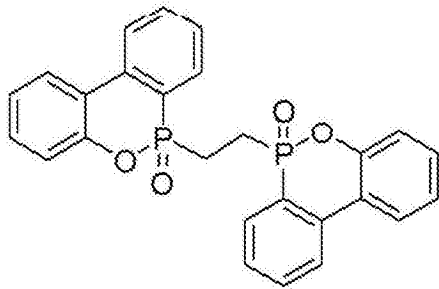
[0006] 因此,可取的是开发这样的新型阻燃剂,其具有热稳定性和水解稳定性,并且能够承受高温聚合物加工。

[0007] 日本专利申请特开平11[1999]-106619、日本专利申请特开P2001-270993A和日本专利申请特开P2002-193985A公开了适用作阻燃剂的DOPO衍生的化合物。然而,这些申请都没有提出本发明的化合物。

### 发明内容

[0008] 本发明涉及适用作阻燃剂的化合物,所述化合物具有以下结构:

[0009]

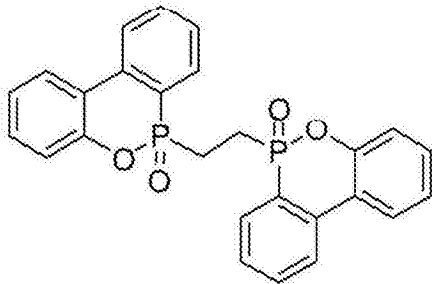


式 I

[0010] 发明详述

[0011] 本发明涉及适用作阻燃添加剂的化合物,所述化合物具有以下结构:

[0012]



式 I

[0013] 应指出,式I的化合物可以含有少量来自于用于制备该化合物的反应的杂质。该杂质可以含有诸如催化剂、溶剂、其它反应产物、未反应的DOPPO以及其它反应物等之类的组分。

[0014] 本发明还涉及阻燃聚合物组合物,所述阻燃聚合物组合物包含聚合物和式I的阻燃添加剂。

[0015] 可用于所述阻燃聚合物组合物的聚合物包括但不限于:聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酮、聚酰胺、聚氯乙烯、天然及合成橡胶、聚氨酯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、酚醛树脂、聚苯并噁嗪、聚缩醛、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚碳酸酯、纤维素、纤维素衍生物、氰酸酯、聚亚苯基酯、聚丁二烯树脂、丁二烯-苯乙烯树脂、丁二烯-二乙烯基苯-苯乙烯树脂、环氧改性的聚丁二烯树脂、内烯酸系粘合剂或乙酸乙烯酯粘合剂、端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物、苯醚、马来酸酐接枝的丁二烯-苯乙烯共聚物、马来酸酐改性的4-甲基-1-戊烯树脂、顺酐化1-丁烯-乙烯共聚物(maleated 1-butene-ethylene copolymer)、由乙烯基苄基醚化合物衍生的树脂、环氧树脂或它们的混合物。优选的是,所述聚合物是聚酯、酚醛树脂、酚三嗪酚醛清漆(phenol triazine novolak)、甲酚三嗪酚醛清漆(cresol triazine novolak)、三嗪酚环氧酚醛清漆(triazine phenol epoxy novolak)、三嗪甲酚环氧酚醛清漆(triazine cresol epoxy novolak)、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、环氧树脂或它们的混合物。

[0016] 另一实施方案是阻燃组合物还包含至少一种常规的添加剂,如热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗静电剂、防腐剂、粘合促进剂、填料、颜料、染料、润滑剂、脱模剂、发泡剂、杀真菌剂、增塑剂、加工助剂、酸清除剂、染料、颜料、成核剂、润湿剂、分散剂、

增效剂、矿物填料、增强剂(如玻璃纤维、玻璃薄片、碳纤维或金属纤维)、晶须(如钛酸钾、硼酸铝或硅酸钙)、无机填料及其它阻燃添加剂、抑烟剂以及它们的混合物。

[0017] 可以与式I的化合物一起使用的其它阻燃添加剂包括但不限于含氮的增效剂(如聚磷酸铵、三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺)、胍和哌嗪的磷酸盐及氰尿酸盐衍生物、磷腈化合物、聚磷腈(polyphosphazene)、氧化锶、二氧化硅、滑石、水滑石、硼酸盐、诸如氢氧化铝(ATH)之类的水合氧化铝、勃姆石、氧化铋、氧化钼或这些化合物与锌、铝和/或镁的氧化物或盐的混合物。

[0018] 作为阻燃剂加入到聚合物中的式I化合物的量可以在很大范围内变化。通常每100重量份聚合物使用约0.1至约100重量份的式I化合物。优选每100重量份聚合物使用约0.5至约70份的式I化合物,或每100重量份聚合物使用约2至约50重量份的式I化合物。

[0019] 优选的是,在式I化合物与聚合物合并之前对其进行碾磨或研磨。经碾磨或研磨后的 $d_{60}$ 粒度可小于约 $15\mu\text{m}$ 或小于 $10\mu\text{m}$ 或小于约 $5\mu\text{m}$ 或小于约 $3\mu\text{m}$ 或小于约 $2\mu\text{m}$ 。 $d_{50}$ 粒度甚至可小于 $1\mu\text{m}$ ,例如约 $100\text{nm}$ 至 $800\text{nm}$ 。 $d_{50}$ 粒度是中值粒度,其中一半颗粒高于该值,而一半颗粒低于该值。可以采用任意合适的研磨或碾磨技术,如喷射研磨。

[0020] 还优选的是,式I化合物具有单峰粒度分布,优选其时 $d_{50}$ 粒度大于约 $2\mu\text{m}$ 时,以使可以将化合物与聚合物更均匀地共混。

[0021] 为了确定中值粒度,使用Coulter LS-230粒度仪(counter)或等同装置与其小体积模块。披制造商的操作说明进行探作。作为另外的选择,可以使用Horiba激光散射仪(例如,Horiba LA900型号7991)或等同装置。步骤涉及将通常量的范围在约0.01克至约0.015克的样品称量到使用前已用去离子水洗涤干净的干燥铝杯中。使用0.4mL的1%Triton X-100表面活性剂和利用超声处理,仪器的自动取样器将0.05g样品分散在水中。将此悬浮液循环通过测量池,粉末颗粒在该处散射激光束。仪器中的检测器测量散射光的强度。仪器中的计算机由这种测量来计算均值粒度(mean particle size)、平均粒度(average particle size)和粒度分布。

[0022] 与额外量基质聚合物共混的含本发明式I化合物的聚合物母料可以含有甚至更高浓度的式I化合物,例如,每100重量份聚合物含有约10至约1000或约25至约500或约25至约250重量份的式I化合物。

[0023] 作为另外的选择,选择阻燃聚合物组合物中的式I的磷化合物的量,以使得基于组合物的总重量而言,组合物含有约0.1重量%至约10重量%或约1.0重量%至约7重量%或约1.2重量%至约5重量%或约1.5重量%至约4重量%的磷含量。

[0024] 可以与式I化合物组合使用的具体聚合物有:

[0025] A. 聚苯醚和聚苯硫醚,和这些聚合物与聚苯乙烯接枝聚合物或苯乙烯共聚物(如高抗冲聚苯乙烯)、EPDM共聚物与橡胶的共混物以及聚苯醚与聚酰胺和聚酯的共混物。

[0026] B. 一方面衍生自带有末端羟基的聚醚、聚酯或聚丁二烯以及另一方面衍生自脂族或芳族聚异氰酸酯(包括聚异氰尿酸酯)及其前体的聚氨酯。

[0027] C. 衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺的聚酰胺(包括共聚酰胺),如聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺6/6、聚酰胺6/10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺(poly-2,4,4-trimethylhexamethylene terephthalamide)或聚间苯二甲酰间苯二胺(poly-m-phenylene iso-phthalamide)以及其与聚醚的共聚物,如

与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的共聚物。

[0028] D. 衍生自二羧酸和二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸1,4-二羟甲基环己烷酯(poly-1,4-dimethylol-cyclohexane terephthalate)和聚羟基苯甲酸酯,以及衍生自具有羟基端基的聚醚的嵌段共聚醚酯。

[0029] E. 聚苯乙烯和苯乙烯的接枝共聚物,如聚丁二烯上接枝苯乙烯、聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯腈、聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、乙烯/丙烯/二烯三元聚合物上接枝苯乙烯和丙烯腈、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯上接枝苯乙烯和丙烯腈、丙烯酸酯/丁二烯共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈以及其与苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯同二烯或丙烯酸衍生物的无规共聚物(例如被称为ABS、MBS、ASA或AES三元聚合物的苯乙烯的三元聚合物)的混合物。

[0030] F. 环氧树脂是通过环氧树脂组分与交联(硬化剂)组分的加成聚合反应制备的化合物。所用的环氧树脂组分是芳族聚缩水甘油醚,如双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、苯酚-甲醛树脂的聚缩水甘油醚和甲酚-甲醛树脂的聚缩水甘油醚;邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸的聚缩水甘油醚,以及偏苯三酸的聚缩水甘油醚;芳族胺的N-缩水甘油基化合物和杂环氮碱的N-缩水甘油基化合物;以及多元脂肪醇的二缩水甘油基化合物和多缩水甘油基化合物。所用的硬化剂是诸如双氰胺(DICY)之类的多胺、酚醛树脂清漆(phenolic novolacs)、甲酚酚醛清漆(cresol novolac)、三亚乙基四胺、氨基哌嗪和异佛尔酮二胺、聚酰胺胺(polyamidoamine)、多元酸或其酸酐(例如邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐)或酚。使用合适的催化剂或促进剂,如2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、苄基二甲胺(BDMA)等,通过聚合也可影响交联。

[0031] G. 聚碳酸酯

[0032] 聚酯、酚醛树脂、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯和环氧树脂是特别合适的。

[0033] 可以通过诸如溶液共混和熔融共混之类的多种混合技术将式I的阻燃添加剂掺入到聚合物中。熔融共混设备的例子包括双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、班伯里密炼机、辊式混合机(roll mixer)、捏合机等。熔融共混的温度取决于所使用的树脂,且在约100°C至约400°C的范围内。当使用挤出机进行熔融共混时,在一些情况下,挤出物通过小模孔挤出,并且通过使熔融组合物线条通过水浴而将其冷却。在一些情况下,挤出温度的热度不足以融化阻燃添加剂。可以将冷却的线条制成丸粒。所述丸粒可用于制备模制品。在一些情况下,有必要在模制前对组合物进行干燥。进一步的技术是向成品聚合物颗粒或粉末中添加阻燃剂并直接处理混合物以得到塑料制品。

[0034] 对用于由本发明的阻燃树脂组合物生产塑料制品的方法没有特别的限制,可以采用任何常用的方法。示例性的这种方法包括模制(如注射模制、吹塑模制、片料模制)、挤出、成片、拉挤、绕丝、热模塑、旋转模塑、树脂传递模塑、手工喷附(hand spray-up)和手工铺叠以及层合。

[0035] 前述的阻燃剂尤其可用于与环氧化合物一起形成半固化片和/或层合板。形成用于印刷线路板的半固化片和层合板的典型程序涉及如下之类的操作:

[0036] A)用如上所述的溶剂和固化剂或聚合剂以及任选的其它常规添加剂来配制含环氧的制剂,如含有前述阻燃剂与环氧化合物的含环氧制剂。通过辊压、浸渍、喷涂、其它已知

的技术和/或其组合将该制剂施加于基材或浸渍到基材里。基材是纤维、羊毛状物、织物或纺织材料形式的无机或有机增强剂,例如,通常含有例如玻璃纤维或纸的织造或非织造纤维垫。

[0037] B)通过在足以脱除环氧制剂中的溶剂并任选部分地固化环氧制剂的温度下进行加热而将经浸渍的基材“B-阶段化”,使得触摸冷却到室温的经浸渍的基材是干燥的,并且可容易地进行处理。“B阶段化”步骤通常在90°C到240°C的温度下进行,时间为1分钟到15分钟。由B-阶段化得到的经浸渍的基材被称为“半固化片”。对于复合材料,温度最通常为100°C,而对于电气层合板,温度最通常为130°C到200°C。

[0038] C)如果所需为电气层合板,则将一片或多片半固化片与一片或多片导电材料(如铜箔)以交替层的方式堆置或铺叠起来。

[0039] D)在高温和高压下对铺叠片进行压制,压制时间足以固化树脂并形成层合板。此层合步骤的温度通常在100°C与240°C之间,最通常在165°C与200°C之间。也可以分两个或两个以上的阶段进行层合步骤,如第一阶段在100°C与150°C之间,第二阶段在165°C与200°C之间。压力通常在50N/cm<sup>2</sup>与500N/cm<sup>2</sup>之间。层合步骤进行的时间通常为1分钟到200分钟,最通常为45分钟到120分钟。层合步骤可任选在较高温度下进行较短的时间(如在连续层合过程中)或在较低温度下进行较长的时间(如在低能量压制过程中)。

[0040] E)任选地,可通过在高温和环境压力下加热一段时间来对所得到的层合板(如包铜层合板)进行后处理。后处理的温度通常在120°C与250°C之间。后处理通常在30分钟与12小时之间。

[0041] F)通常将导电印刷电路施加于包铜层合板。

[0042] 通常情况下,用于上述步骤A中的环氧树脂的溶剂为酮,如2-丁酮或甲基乙基酮(MEK)。然而,可以使用未形成这些制剂的任何其它合适类型的常规使用的溶剂。这种其它溶剂的例子包括但不限于丙酮、甲基异丁基酮(MIBK)、2-甲氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲苯以及它们的混合物。

[0043] 可用于制备层合板的固化剂或聚合引发剂并不限于特定的固化剂或聚合引发剂,只要该试剂有助于阻燃环氧组合物中的环氧树脂的聚合即可。

[0044] 聚合引发剂的例子有阳离子聚合引发剂,如甲磺酸、氯化铝、氯化亚锡(stannum chloride)、三氟化硼乙胺复合物、三氟化硼乙醚复合物等;自由基聚合引发剂,如过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、偶氮二异丁腈等;以及阴离子聚合引发剂,如甲醇钾(methoxy potassium)、三乙胺、2-二甲基氨基苯酚等以及它们的混合物。

[0045] 前述的环氧固化剂包括本领域技术人员已知的任何试剂。例子包括但不限于:乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、间苯二胺、对苯二胺、对二甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基砷、4,4'-二氨基二环己烷、双(4-氨基苯基)苯基甲烷、1,5-二氨基萘、间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,1-双(4-氨基苯基)环己烷、双氰胺、苯酚/甲醛酚醛清漆、甲酚/甲醛酚醛清漆、双酚A酚醛清漆、联苯改性的、甲苯改性的、二甲苯改性的或均三甲苯改性的苯酚/甲醛酚醛清漆、氨基三嗪酚醛清漆、甲酚/甲醛/氨基三嗪酚醛清漆、苯酚/甲醛/氨基三嗪酚醛清漆或它们的混合物。

[0046] 可以使用的固化剂量是基于固化剂中的固化官能团的摩尔当量对含磷环氧树脂



中未反应的环氧基团的摩尔当量。因此,基于含磷环氧树脂中未反应的环氧基团的当量而言,固化剂的量可以为约0.1当量至约10当量或约0.3当量至约5当量或约0.7当量至约2当量。

[0047] 基于固化的环氧树脂的总重量而言,聚合引发剂的添加浓度范围可以是约0.01重量%至约10重量%或约0.05%至约5%或约0.1重量%至约2重量%。

[0048] 进行固化的温度通常可以在约25°C至约250°C之间或约70°C至约240°C之间或约150°C至约220°C之间。

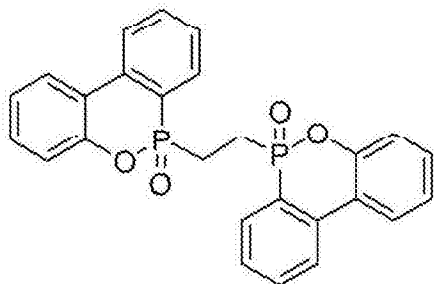
[0049] 此外,还可以使用环氧固化剂促进剂来促进环氧组合物的固化。这些环氧固化剂促进剂往往是基于咪唑的。这种环氧固化剂促进剂的例子包括但不限于:1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,2,4,5-四甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-(4,6-二氨基-均-三嗪基-2-乙基)-2-苯基咪唑或它们的混合物。

[0050] 当使用酚醛树脂清漆(phenol novolac)作为固化剂时,基于所使用的固化剂的重量而言,环氧固化剂促进剂的添加浓度范围可以是约0.0001重量%至约5重量%或约0.01%至约3%或约0.1重量%至约2重量%或约0.15重量%至约1重量%。对于如DICY、双氰胺之类的不同的固化剂,可以使用更高浓度的促进剂,其中基于固化剂的重量而言,促进剂浓度更通常在5-25重量%范围内。

[0051] 进行固化的温度通常可以在约25°C至约250°C之间或约70°C至约240°C之间或约150°C至约220°C之间。

[0052] 反应程序

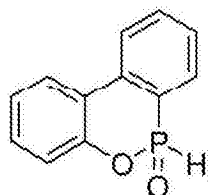
[0053] 本发明还涉及制备具有以下结构的化合物的方法:



[0054]

式 I

[0055] 所述方法包括使式A的化合物



[0056]

式 A

[0057] 在碱的存在下与诸如二氯乙烷或二溴乙烷之类的二卤代乙烷反应。

[0058] 可使用的一种碱是碱金属碱,如碱金属醇盐、碱金属酰胺和碱金属烷基酰胺。用于碱的碱金属包括锂、钠和钾。可使用的碱的例子包括但不限于甲醇钾、甲醇钠、甲醇锂、乙醇

钾、乙醇钠、乙醇锂、叔丁醇钾、叔丁醇钠、二异丙基酰胺锂以及它们的混合物。优选的是叔丁醇钾和甲醇钠。

[0059] 在本发明的方法中可使用任意合适量的碱。这种合适的量包括基于式A化合物的量为约0.1当量到约10当量或约0.5当量到约5当量。

[0060] 所述方法中还可以含有任选的溶剂。这种溶剂的例子可包括但不限于庚烷、己烷、石油醚、甲基环己烷、甲苯、二甲苯、乙苯、四氢呋喃、二甲亚砜(DMSO)、1,4-二噁烷、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、乙腈、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚或它们的混合物。

[0061] 所述方法可在约-10°C到约100°C范围内的温度下进行。

[0062] 用于生产上述式I化合物的另一种方法可见于2010年3月31日提交的标题为“Process for the Preparation of DOP0-Derived Compounds”的美国临时申请No.61/319580中,该临时申请的内容以引用的方式全文并入本文。在该方法中,DOP0与乙二醇在催化剂的存在下在约100°C到约250°C范围内的温度下反应。可使用的催化剂是用于脱水和/或阿尔布佐夫(Arbuzov)反应的任意合适的催化剂。一般合适的催化剂是烷基卤化物、碱金属卤化物、碱土金属卤化物、过渡金属及其卤化物或酸催化剂,如对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯。阿尔布佐夫反应催化剂是特别合适的。该方法可任选地使用溶剂(优选为高沸点溶剂)和任选的夹带剂。

[0063] 优选的是,式I化合物的纯度应大于约95%或约98%或约99%,特别是用于阻燃剂应用时。可通过采用NMR光谱法来测量纯度水平。NMR光谱领域的技术人员可开发用于测量式I化合物的纯度的程序。

[0064] 以下讨论可用于测量式I化合物纯度的一种NMR光谱程序。此程序适用于通过对观察到的杂质的重量百分比归一化来确定纯度。此程序适用于可完全溶解于氯仿中的式I样品。作为另外的选择,如果存在不溶性物质,则可通过<sup>1</sup>H-NMR光谱或<sup>31</sup>P-NMR光谱对比内标物(如三甲基磷酸盐)来分析样品的纯度。如果使用内标物,则要确保使用足够的预脉冲延迟,以在进一步的RF脉冲之前使所有所关注的核返回到平衡。

[0065] 样品制备:

[0066] 可以在实验台面上通过将约500mg样品转移到干净的玻璃小瓶中来制备样品。没有必要记录样品的重量。加含有四甲基硅烷(TMS)的~1-2mL CDCl<sub>3</sub>(>98%D)至小瓶中。盖上盖并在涡旋振荡器上摇动样品,直到样品完全溶解。将约1mL的上述溶液转移到干净干燥的5mm NMR管中。采用反转门控<sup>13</sup>C去偶实验获得<sup>1</sup>H NMR谱。以下参数适用于检测以约100ppm水平及更高水平存在的杂质:

[0067] 采集参数:

[0068] 核:<sup>1</sup>H;脉冲程序:zgig30;采集的数据点(TD):64k;谱宽(SWH):~7000Hz;预脉冲延迟(D1):最少60秒(使用足够的预脉冲延迟以确保所有观察到的核具有足够的弛豫时间);采集(NS):最少4次扫描(足够的扫描以提供良好的信噪比);锁溶剂:CDCl<sub>3</sub>。

[0069] 使用efp命令作为快捷方式进行处理以执行以下各项:em(指数乘法窗口函数)、ft(傅立叶变换)和pk(相位校正)。如果有必要,手动相位校正波谱。校准TMS峰的化学位移为0.0ppm。以下处理参数是合适的:SI:64k;线加宽(LB):0.2Hz

[0070] 对<sup>1</sup>H-NMR谱中的以下峰进行积分,密切注意每个积分的斜率和偏移:

[0071] 式I化合物[多重峰,~8.2到~7.6ppm,8H,H-Ar],FW=458.4g/mol

[0072] DOPO[单峰, ~8.6ppm, 0.5H, H-P], FW=216.2g/mol

[0073] 对二甲苯溶剂[单峰, ~7.1ppm, 4H, H-Ar], FW=106.2g/mol

[0074] 乙二醇[单峰, ~3.6ppm, 4H, H<sub>2</sub>CO], FW=62.1g/mol

[0075] 异丙醇(IPA)[双峰, ~1.2ppm, 6H, H<sub>3</sub>C-C], FW=60.1g/mol

[0076] 光谱解析与计算:

[0077] 式I化合物的<sup>1</sup>H-NMR谱由以下峰组成:代表16个芳族质子的~8.0ppm到~7.2ppm的系列多重峰,和代表亚乙基桥的四个质子的以~2.4ppm为中心的多重峰。采用下式对每一组分的归一化重量%:

[0078] 组分的重量% =  $(A1/B1 * C1) * 100 / \Sigma [(A1/B1 * C1) + (A2/B2 * C2) + \dots]$

[0079] A=组分峰的面积

[0080] B=组分峰所代表的#核

[0081] C=组分的MW

[0082] 优选的是,式I化合物基本上或完全不含有有机碱,这是因为有机碱可能会不利地影响其作为阻燃剂的用途,特别是在环氧树脂类中使用。基本上不含有有机碱表示水平低于约10,000ppm或低于约1000ppm或低于约100ppm或低于约10ppm。使式I化合物基本上或完全不含有有机碱的一种方法是在制备所述化合物的反应中不使用任何有机碱。一种测定有机碱(如果存在的话)的量的方法是NMR光谱法。

[0083] 有机碱是充当碱的有机化合物。有机碱通常是(但并非总是)质子受体。它们通常含可容易被质子化的氮原子。胺及含氮杂环化合物是典型的有机碱。例子包括但不限于吡啶、甲胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、N-乙基吗啉、咪唑、苯并咪唑、组氨酸、磷腈碱和一些有机阳离子的碳酸盐或氢氧化物。

[0084] 优选的是,式I化合物基本上不含未反应的DOPO,这是因为DOPO可不利地影响其作为阻燃剂的用途。基本上不含DOPO表示水平低于约50,000ppm或低于约20,000ppm或低于约10,000ppm或低于约1000ppm或低于约100ppm。减少DOPO的优选方法是在过滤之前和/或之后用水或水混溶性溶剂来洗涤产物,如用醇(例如异丙醇)、醛或酮(例如丙酮)洗涤。可通过采用NMR光谱法测定DOPO水平。

[0085] 优选的是,在纯化后保留在式I化合物中的溶剂的量应低于约1000ppm或低于约100ppm或低于约50ppm。可通过采用NMR光谱法测定溶剂的量。

[0086] 减少式I化合物中的溶剂的量的方法是在约100°C到170°C的温度下真空干燥或用氮吹扫约2小时到约24小时。如果碾磨或研磨化合物,则优选在高于室温的温度下进行,如通过热空气喷射研磨以进一步减少挥发物。

[0087] 优选的是,式I化合物中并入的挥发物低于约5000ppm或低于约2000ppm或低于约1000ppm。可采用干燥失重法来测量挥发物。此方法可以使用来自Mettler Toledo的HR 73 卤素水分分析仪。该方法需要将1g至10g之间的样品加入到置于水分分析仪的水分天平中的干净的、涂柏油的铝盘中。取出铝盘并轻轻摇动以使样品散开。将盘放回原处,按下“开始”键以开始干燥程序。样品很快从环境温度被加热到200°C并保持等温,直到样品干燥。“干燥”的状态要求不发生>每140秒1mg的重量变化。由系统将干燥失重自动计算为100X(初始重量-最后重量)/初始重量)。当完成程序后,显示失重百分比结果。

[0088] 式I化合物的峰值熔点优选高于约245°C或约250°C。为了测定峰值熔点,可以使用

差式扫描量热计(DSC),如“TA Instruments Q200”分析仪与其标准的DSC池。将DSC连接到PC,所述PC提供用户界面和操作系统控制。用镓、铟、铅和锌参考标准物的熔点以10°C/分钟来校准温标。用铟的融解热来校准热流标度。用合成蓝宝石热容标准物以20°C/分钟校准基线响应。应根据仪器制造商推荐程序来进行所有的这些校准。

[0089] 在镀金不锈钢坩埚中以10°C/分钟从0°C至400°C试验样品。在测量过程中将包含样品热流和温度数据的原始数据文件保存到PC硬盘驱动器上。DSC测量完成后分析原始数据文件以研究熔体行为。对熔化吸热线进行积分以获得外推的起始温度、峰值温度和熔解热。

[0090] 使用TA仪器软件,通过选择高于和低于峰值的温度点来确定峰值熔点。如果样品显示多峰,则记录多个峰值熔点。峰值熔点是特定熔化转变的最大吸热点。峰最大值的确定是用于在选定限度内确定相对于基线的最远点的分析。

[0091] 还优选的是,对大多数阻燃剂应用来说,式I化合物在高于约245°C或约250°C的温度下具有5%的热重分析(TGA)失重。热重分析(TGA)可以在“TA Instruments Q500”分析仪上进行。将TGA连接到PC,所述PC提供用户界面和操作系统控制。用镍铝金(alumel)和镍参考标准物的经证实的居里温度来校准温标。用经证实的参考重量来校准微量天平。应根据仪器制造商推荐的程序来进行这两种校准。在铂样品盘中将10mg至12mg样品在氮气下以10°C/分钟从室温加热到500°C。在测量过程中将包含样品重量和温度数据的原始数据文件保存到PC硬盘驱动器上。TGA测量完成后分析原始数据文件以用于研究1%、2%、5%、10%和50%失重温度。

[0092] 还优选的是,式I化合物具有低于约1,000ppm或低于约500ppm或低于约100ppm的总氯或溴水平。减少总氯或溴水平的一种方法是采用没有氯基或溴基催化剂或溶剂的上述乙二醇反应程序。

[0093] 可通过Shoeniger法未测定总氯或溴水平。此方法涉及在富氧环境中燃烧已知重量的样品。在碱性介质中用亚砷酸钠将释放出的氯或溴还原成氯化物或溴化物。

[0094] 通过滴定来测定氯化物或溴化物含量,以硝酸银滴定至电位终点,使用银titrode电极来指示终点。自动电位硝化器可以是能够进行动态或恒定毫伏滴定的Metrohm 716或736滴定仪或等同装置。银titrode电极是Metrohm 6.0430.100电极(目录号2094850-7)或等同装置。使用带有标准锥形连接瓶塞和铂载体的Schoeniger燃烧瓶和Thomas-Ogg氧瓶红外点火器(Arthur H. Thomas,产品号6516-G10)。如果需要的话,可以使用DFN/DFC型号的150W-125V卤素投射灯来代替Thomas-Ogg氧瓶红外点火器。程序中使用的化学品有去离子水或蒸馏水、异丙醇、由等体积的浓硫酸和去离子水或蒸馏水形成的1:1的硫酸溶液、通过在搅拌下将60g NaOH和60g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及1升水混合在一起形成的烧碱-亚砷酸盐溶液、0.1N标准硝酸银溶液、粉末蔗糖、干燥的压缩氧和在蒸馏水中的0.1%甲基橙指示剂溶液。

[0095] 在用固体样品进行Schoeniger程序的过程中,将放在皱黑滤纸上的0.04g至0.08g的样品量(精确称量到0.00001g)折到滤纸内并置于Thomas-Ogg燃烧瓶的铂样品架中。如果样品是液体,则向在涂柏油的3号明胶胶囊中称量至相同精度的0.04g至0.08g样品中加入近似等体积的粉末蔗糖,将胶囊置于Thomas-Ogg燃烧瓶的铂样品架中,并在胶囊与铂样品架之间插入黑纸条。然后采取以下步骤:(a)向燃烧瓶中加入15mL苛性亚砷酸盐溶液和3滴氢氧化铵,(b)用氧彻底冲洗烧瓶至少两分钟。对瓶塞/样品架大量施加硅脂,将样品架置于

烧瓶顶部并再冲洗至少一分钟。用瓶塞塞住烧瓶,在瓶塞上面附接具有称量的样品的铂载体并固定,使得烧瓶在倒转时是气密的。硅脂应该在整个接合面周围形成连续密封。如果存在任何间隙,则添加更多的油脂,(c)将倒转的燃烧瓶置于Thomas-Ogg氧瓶红外点火器中,对齐点火器与纸,通过开启红外灯引燃纸来点燃样品,(d)一旦样品已燃烧,旋转烧瓶内所含的物质若干次以涂敷内壁,(e)将烧瓶放置30分钟,在头五分钟或六分钟期间频繁地摇动烧瓶,在后二十分钟偶尔地摇动烧瓶,(f)用去离子水或蒸馏水彻底漂洗铂样品载体和烧瓶内壁。添加1粒KOH、2滴甲基橙指示剂和5-6颗沸腾的石料。使其沸腾并蒸发过量的水,直到体积为约40-50mL,(g)将烧瓶内所含物质定量转移至200mL高型烧杯中。样品和漂洗物的总体积应为大约100-120mL。接着使用IPA进行二至三次10mL的漂洗,(h)放入磁力搅拌棒并将烧杯置于磁力搅拌器上。用10mL 1:1的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>酸化至粉红色终点。如果溶液仍为黄色,则根据需要再加5mL份1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以达到粉红色终点。当加入酸时释出溶解的CO<sub>2</sub>,(i)向样品当中引入银titrode,并根据制造商的说明书在自动滴定仪上用0.1或0.01N AgNO<sub>3</sub>进行滴定,(j)在贯穿所有上述步骤中进行只是省略了样品的空白试验,以及(k)计算氯化物或溴化物重量%。

$$(S-B)(N) (7.9904)$$

$$[0096] \quad \%Cl(\text{或 } Br) = \frac{\text{---}}{\text{---}}$$

以克表示的样品重量

[0097] 其中S是滴定样品所需的硝酸银的毫升数,B是滴定空白对照所需的硝酸银的毫升数,N是硝酸银溶液的当量浓度。

[0098] 如果总氯或溴为~2,000ppm或更高,则上述方法效果很好。如果总氯或溴含量低于~2,000ppm,则可以采用Schoeniger燃烧法,但不是用硝酸银进行滴定,而是通过离子色谱法进行氯化物或溴化物的分析测定。

[0099] 所需设备包括配有电导检测器的Dionex DX-500离子色谱仪或等同装置;Dionex PeakNet色谱数据收集和处理系统和配有Dionex IonPac® AG11-HC保护柱的Dionex IonPac® AS11-HC柱。

[0100] 离子色谱操作条件涉及(a)作为洗脱剂:EG40KOH梯度液,(b)流速:1.5mL/分钟,(c)注射体积:25μL,(d)检测器范围:200μS,(e)抑制器:ASRS-Ultra 4mm,(f)抑制器电流:100mA,以及(g)再生剂:自动抑制循环模式。EG40操作条件列于下表。

[0101]

时间	条件	浓度
-7.100	浓度=	30.00
-7.00	浓度=	5.00
-1.200	自动进样器关闭	
0.000	ECD, 自动调零浓度= 注射位置 ECD_1.AcqOn 浓度=	5.00 5.00
28.000	浓度=	30.00
28.00	ECD_1.AcqOff 浓度=	30.00
	等待	准备

[0102] 所需化学品为(a)比电阻为17.8兆欧-cm或更高的去离子水。

[0103] 对于标准化质量控制,如下制备标准溶液“B”:称量0.329g氯化钠或溴化钠到100mL容量瓶中,用去离子水稀释至刻度并充分混合,由此制备浓氯化物或溴化物标准溶液(1,000 $\mu$ g/mL)。此为标准溶液“A”。用移液管将100 $\mu$ L浓氯化物或溴化物标准溶液移至100mL容量瓶中,然后用去离子水填充至刻度并充分混合,由此制备氯化物或溴化物校准用标准溶液“B”。这提供了以氯化物或溴化物计的1 $\mu$ g/mL标准溶液“B”。将后来的氯化物或溴化物校准用标准溶液两等份载入到单独的自动进样器小瓶中用于重复分析。

[0104] 使用一次性移液管,在进行所有漂洗后从燃烧容器中取出等份样品并通过GHP Polypro针筒过滤器进行过滤。(i)将25 $\mu$ L过滤样品注入离子色谱仪,并采用上述的操作条件进行分析。

[0105] 采用如下方式进行计算:

[0106] a)此方法使用由重复注射单独的标准溶液“B”计算的响应因子。用如下公式计算响应因子:

$$[0107] \quad RF = \frac{\text{平均峰面积 (2次注射)}}{\text{标准浓度 } (\mu\text{g/mL})}$$

[0108] b)按下面的运算式用空白对照中的氯化物或溴化物峰面积来校正每次样品试验的氯化物或溴化物峰面积:

$$[0109] \quad A_s - A_b = A$$

[0110] 其中: $A_s$ 是样品峰的面积; $A_b$ 是空白对照峰的面积;且A是校正的样品峰面积。

[0111] c)采用下面的运算式,使用每次样品制备的校正氯化物或溴化物面积来测定样品中氯化物或溴化物的总浓度:

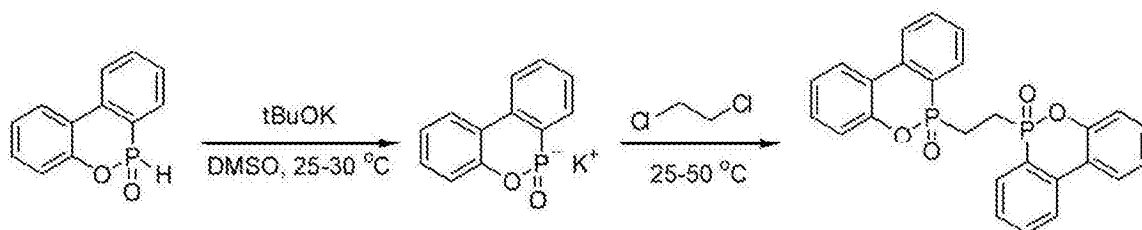
$$[0112] \quad \text{ppm Cl(或, Br)} = \frac{A \times V}{RF \times W}$$

[0113] 其中A是样品的校正面积, RF是氯化物或溴化物的响应因子, W是以克表示的样品量, 且V是水溶液的总体积)。

[0114] 以下实施例用于说明本发明。然而应理解的是, 本文所详述且在权利要求中所陈述的本发明并非旨在受限于以下实施例的细节。

[0115] 实施例1

[0116] 6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环, 6,6'-(1,4-乙烷二基)双-, 6,6'-二氧化物  
[0117]



[0118]

组分	MW (g/ 摩尔)	m.p (°C)	b.p (°C)	物理状态	摩尔数	克数	ml数	当量
DOPO, CAS # 35948-25-5 TCI America	216.17	119	-	固体	1.96	423	-	2.1
tBuOK, CAS # 865-47-4, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	112.21	256-258	-	固体	2.05	230	-	2.2
DMSO, CAS # 67-68-5, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO	78.13	16-19	189	液体	21.12	1650	1500	12
二氯乙烷 CAS #	98.96	-35	83	液体	0.93	92	73	1.0

[0119]

75-34-3, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO								
---	--	--	--	--	--	--	--	--

[0120] 使5L的四颈半夹套反应器配有加料漏斗、热电偶、机械搅拌器和氮流。向反应器中装入叔丁醇钾(tBuOK)(230g, 2.05mol)和作为溶剂的1.5L无水DMSO。在室温下搅拌该混合物,直至其变成均匀的溶液。将溶液冷却到10℃,以九小份加入DOP0(423g, 1.96mol),保持反应温度低于30℃(每部分50-60g)。在1小时当中将125mL加料漏斗中的二氯乙烷(92g, 0.93mol)缓慢加入到上述溶液中。加热到50℃反应1h。冷却到10℃反应并加水(3L)。过滤浆料,并用水、丙酮和乙酸乙酯洗涤湿滤饼,得到532g粗湿物质。将粗物质在MeCN/乙醇/H<sub>2</sub>O(5320mL, v:v:v=1:1:0.5)中回流,并缓慢冷却到5℃。通过粗烧结漏斗过滤白色固体,并在80℃真空烘箱中干燥8小时,得到干燥的白色粉末(260g, 收率:68重量%, 纯度:99.4重量%, m.p.在253-269℃)。<sup>31</sup>P-NMR(162MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ36.45, 36.25ppm, 且<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ7.95(d, J=8Hz, 2H, ArH), 7.88(d, J=8Hz, 2H, ArH), 7.79-7.69(m, 4H, ArH), 7.48(dd, J=7.2Hz, 14.4Hz, 2H), 7.37(dd, J=7.2Hz, 7.2Hz, 2H, ArH), 7.29-7.24(m, 2H, ArH), 7.16(d, J=12Hz, 2H, ArH), 2.31(m, 4H)ppm。

[0121] 实施例2

[0122] 6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环,6,6'-(1,4-乙烷二基)双-,6,6'-二氧化物在环氧层合板(4%磷含量)中的用途

[0123] 一般来说,为方便实验,高级树脂、固化剂和促进剂的储备溶液全都是单独制备和存放的。含15重量%2-丁酮(MEK)的85重量%酚环氧酚醛清漆树脂溶液DEN<sup>®</sup>438-EK85得自Dow Chemical Company。Durite SD-1702酚醛清漆固化剂得自Hexion Corporation。通过在50重量%MEK溶剂中溶解50重量%的SD-1702来制备酚醛清漆树脂溶液。

[0124] 在与聚合物合并之前,使用咖啡豆研磨机来研磨含13.5重量%P的实施例1的阻燃剂(6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环,6,6'-(1,4-乙烷二基)双-,6,6'-二氧化物),以使DOP0化合物的粒度降至d<sub>50</sub>为约6μm(双峰分布)。将6.31g85重量%的DEN 438溶液、6.30g 50重量%的SD-1702溶液、3.59g阻燃剂、0.006g 2-苯基咪唑促进剂(在50mL MEK中含0.277g 2-PhI的大约1.1mL溶液)共混,由此制备含4.0重量%P的阻燃树脂混合物。酚醛清漆与促进剂之比为约525。阻燃剂在与热凝胶板接触前在树脂溶液中是不溶的,而在热凝胶板处其在高温下完全溶解。在约162-164℃下将约0.5-1mL树脂混合物加至热固化板(Thermo-electric company)。将压舌板纵向分裂成两半,压板的一半用于移动热板上的树脂直至记录到刚度(stiffness),然后用压板的平坦部分提升树脂,直到不再形成线。通过不能再从树脂混合物中拉出树脂“线”且环氧树脂变得“无粘性”的点来确定,胶凝时间为4分43秒。

[0125] 通过在8盎司广口玻璃瓶中加入63.14g 85重量%DEN 438溶液、63.00g 50重量%SD-1702溶液、35.92g阻燃剂和0.060g 2-苯基咪唑促进剂来制备含4.0重量%P的较大量阻燃树脂漆。将另外30g MEK加入到树脂溶液中。使用在6,000rpm下搅拌的高剪切混合器将树脂混合物彻底混合约15分钟。



[0126] 将11英寸×11英寸的方形织造玻璃织物(得自BGF Industries的具有643光洁度(finish)的7628玻璃)从大卷切割到应有的尺寸,并在织物的顶端和底端钉至木材支撑物上(12英寸长,1英寸宽,1/16英寸厚)。木材支撑物在拐角处包含孔眼,用于在一端插入纸夹以便在B阶段烘箱中悬挂织物。将A阶段或树脂漆涂在织物的前面和背面上。将纸夹展开,并插入到一个木材支撑物的两个孔眼里。将树脂饱和的织物悬挂到实验室通风橱的铝支撑件上,并使之滴干约一分钟,之后才将其在预加热(至170℃)的强制通风Blue M烘箱(Lab Safety Supply Inc.,General Signal的下属单位)中悬挂3分50秒。通过将片尺寸缩小至10英寸×10英寸而除去B阶段化半固化片的边缘。将所述片切割成四个5英寸×5英寸的片,并在于两层Pacothane离型膜(Insulectro Corp.)和两个钢板(1/8英寸厚,12英寸×12英寸方形尺寸)之间堆叠四层半固化片之前称重。在5,000psig下在热压机中经1小时形成层合板。所得到的层合板为0.034英寸厚,含45重量%的树脂,并在压制过程中经受了13重量%的树脂溢流。用金刚石锯从层合板中切下五个0.5英寸宽的试片,将试片边缘用砂纸弄平滑。使用Atlas UL-94燃烧室,按ASTM D3801-06检查试片的可燃性,对于在所有五个试片上进行的两次点火来说,结果是具有32秒总燃烧时间的V-0等级。

[0127] 实施例3

[0128] 6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环,6,6'-(1,4-乙烷二基)双-,6,6'-二氧化物在环氧层合板(3%磷含量)中的用途

[0129] 一般来说,为方便实验,高级树脂、固化剂和促进剂的储备溶液全都是单独制备和存放的。含15重量%2-丁酮(MEK)的85重量%酚环氧酚醛清漆树脂溶液DEN<sup>®</sup> 438-EK85得自Dow Chemical Company。Durite SD-1702酚醛清漆固化剂得自Hexion Corporation。通过在50重量%MEK溶剂中溶解50重量%的SD-1702来制备酚醛清漆树脂溶液。

[0130] 在与聚合物合并之前,使用咖啡豆研磨机来研磨含13.5重量%P的实施例1的阻燃剂(6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环,6,6'-(1,4-乙烷二基)双-,6,6'-二氧化物),以使DOPO化合物的粒度降至 $d_{50}$ 为约6 $\mu\text{m}$ (双峰分布)。将126.3g85重量%DEN 438溶液、126.0g 50重量%的SD-1702溶液、48.8g阻燃剂、0.12g2-苯基咪唑促进剂共混,由此制备含3.0重量%P的阻燃树脂混合物。酚醛清漆与促进剂之比为约525。阻燃剂在与热凝胶板接触前在树脂溶液中是不溶的,而在热凝胶板处其在高温下完全溶解。在约162-164℃下将约0.5-1mL树脂混合物加至热固化板(Thermo-electric company)。将压舌板纵向分裂成两半,压板的一半用于移动热板上的树脂直至记录到刚度,然后用压板的平坦部分提升树脂,直到不再形成线。通过不能再从树脂混合物中拉出树脂“线”且环氧树脂变得“无粘性”的点来确定,胶凝时间为4分22秒。将另外70g MEK加入到树脂溶液中。使用在6,000rpm下搅拌的高剪切混合器将树脂混合物彻底混合约15分钟。

[0131] 将11英寸×11英寸的方形织造玻璃织物(得自BGF Industries的具有643光洁度的7628玻璃)从大卷切割到应有的尺寸,并在织物的顶端和底端钉至木材支撑物上(12英寸长,1英寸宽,1/16英寸厚)。木材支撑物在拐角处包含孔眼,用于在一端插入纸夹以便在B阶段烘箱中悬挂织物。将A阶段或树脂漆涂在织物的前面和背面上。将纸夹展开,并插入到一个木材支撑物的两个孔眼里。将树脂饱和的织物悬挂到实验室通风橱的铝支撑件上,并使之滴干约一分钟,之后才将其在预加热(至170℃)的强制通风Blue M烘箱(Lab Safety Supply Inc.,General Signal的下属单位)中悬挂3分30秒。通过将片尺寸缩小至10英寸×

10英寸而除去B阶段化半固化片的边缘。将所述片切割成四个5英寸×5英寸的片,并在于两层Pacothane离型膜(Insulectro Corp.)和两个钢板(1/8英寸厚,12英寸×12英寸方形尺寸)之间堆叠四层半固化片之前称重。在5,000psig下在热压机中经1小时形成层合板。所得到的层合板为0.037英寸厚,含49重量%的树脂,并在压制过程中经受了3重量%的树脂溢流。用金刚石锯从层合板中切下五个0.5英寸宽的试片,将试片边缘用砂纸弄平滑。使用Atlas UL-94燃烧室,按ASTM D3801-06检查试片的可燃性,对于在所有五个试片上进行的两次点火来说,结果是具有56秒总燃烧时间的V-1等级。单次燃烧都没有超过10秒。

[0132] 比较例4

[0133] 在没有阻燃剂的情况下由DEN 438酚醛清漆环氧树脂制备层合板

[0134] 一般来说,为方便实验,高级树脂、固化剂和促进剂的储备溶液全都是单独制备和存放的。含15重量%2-丁酮(MEK)的85重量%酚环环氧酚醛清漆树脂溶液DEN® 438-EK85得自Dow Chemical Company。Durite SD-1702酚醛清漆固化剂得自Hexion Corporation。通过在50重量%MEK溶剂中溶解50重量%的SD-1702来制备酚醛清漆树脂溶液。将113.64g 85重量%DEN 438溶液、113.40g 50重量%SD-1702溶液和0.0705g 2-苯基咪唑促进剂共混到400mL一次性塑料烧杯中,由此制备不含阻燃剂的树脂混合物。酚醛清漆与促进剂之比为约804。将约0.5-1mL的树脂溶液加到约162-164℃的热固化板(Thermo-electric company)上。将压舌板纵向分裂成两半,压板的一半用于移动热板上的树脂直至记录到刚度,然后用压板的平坦部分提升树脂,直到不再形成线。通过不能再从树脂混合物中拉出树脂“线”且环氧树脂变得“无粘性”的点来确定,胶凝时间为5分30秒。

[0135] 将12英寸×12英寸的方形织造玻璃织物(具有CS-718光洁度的JPS 7628玻璃纤维布)从大卷切割到应有的尺寸,并在织物的顶端和底端钉至木材支撑物上(12英寸长,1英寸宽,1/16英寸厚)。木材支撑物在拐角处包含孔眼,用于在一端插入纸夹以便在B阶段烘箱中悬挂织物。将A阶段或树脂漆涂在织物的前面和背面上。将纸夹展开,并插入到一个木材支撑物的两个孔眼里。将树脂饱和的织物悬挂到实验室通风橱的铝支撑件上,并使之滴干约一分钟,之后才将其在预加热(至170℃)的强制通风Blue M烘箱(Lab Safety Supply Inc., General Signal的下属单位)中悬挂4分10秒至4分30秒之间的一段时间。通过将片尺寸缩小至10英寸×10英寸而除去B阶段化半固化片的边缘。将所述片切割成四个5英寸×5英寸的片,并在于两层Pacothane离型膜(Insulectro Corp.)和两个钢板(1/8英寸厚,12英寸×12英寸方形尺寸)之间堆叠四层半固化片之前称重。在5,000psig下在热压机中经1小时形成层合板。所得到的层合板厚度在0.034英寸与0.036英寸之间,含44重量%至46重量%的树脂,并在压制过程中经受了1重量%至18重量%的树脂溢流。用金刚石锯从层合板中切下五个0.5英寸宽的试片,将试片边缘用砂纸弄平滑。使用Atlas UL-94燃烧室,按ASTM D3801-06检查试片的可燃性,对于所有组的五个试片来说,结果是燃烧等级。

[0136] 层合板的表征

[0137] 将具有4重量%磷含量的实施例2的层合板和具有3重量%磷含量的实施例3的层合板的阻燃性能和热性能与比较例4进行比较,如下表1中所示。使用Atlas UL-94燃烧室,按ASTM D3801-06检查层合板的可燃性(UL-94等级)(V-0为最高可能的等级)。如上所述进行热重分析失重测量,在N<sub>2</sub>中TGA升温速率为10℃/分钟。

[0138] 按类似于IPC方法IPC-TM-650(方法2.4.25c)中所述进行层合板的T<sub>g</sub>测量,在N<sub>2</sub>中

采取20℃/分钟的升温速率,不同之处如下。对基于DEN-438树脂的层合板,等温保持温度为200℃,对基于NPCN-703的层合板,等温保持温度为220℃,对基于NPCN-703树脂且无阻燃剂的层合板,等温保持温度为250℃。使用TA仪器软件分析器来确定玻璃化转变温度。在一些情况下,进行第三次扫描以确定第一次扫描、第二次扫描和第三次扫描之间的 $\Delta T_g$ 。使用孔锯钻出具有适于安装在标准铝DSC盘内的尺寸的层合板样品盘。轻轻砂磨样品边缘以安装入盘,并面向盘的底部安置层合板的大部分完整表面。记录样品重量(~40-50mg),并使用柱塞式压力机加样品盘盖以将盖密封到盘上面。将空的密封盘加到参考平台上。

[0139] 表1.层合板的表征

[0140]

	发明实施例2	发明实施例3	比较例4(没有阻燃剂)
--	--------	--------	-------------

[0141]

UL-94	V-0	V-1	燃烧
磷含量	4.0%	3.0%	0%
T <sub>g</sub> (玻璃化转变温度)	126-131℃	136-140℃	163-172℃
TGA 5%-重量损失	405-411℃	405-411℃	407-421℃

[0142] 实施例5

[0143] 喷射研磨的6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环,6,6'-(1,4-乙烷二基)双-,6,6'-二氧化物(DOPO)在环氧层合板(3%磷含量)中的用途

[0144] 除了在与聚合物合并之前采用喷射研磨将DOPO化合物的粒度进一步减小到 $d_{50}$ 为约1.4 $\mu\text{m}$ 之外,采取实施例3中概述的程序。使用Atlas UL-94燃烧室,按ASTM D3801-06检查试片的可燃性,对于在所有五个试片上进行的两次点火来说,结果是具有45秒总燃烧时间的V-0等级。单次燃烧都没有超过10秒。TGA温度失重对1%、2%和5%失重分别为360℃、381℃和404℃。此实施例表明,通过在与聚合物混合之前进一步减小DOPO化合物的粒度,可燃性等级相比实施例3得到提高。

[0145] 实施例6-17

[0146] 6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂己环,6,6'-(1,4-乙烷二基)双-,6,6'-二氧化物(DOPO)在环氧层合板中的用途

[0147] 在实施例6到实施例17中,采用实施例5中所用的程序来制备层合板,不同的是使用含40重量%2-丁酮(MEK)的60重量%邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂(Nan Ya NPCN-703)溶液代替酚环氧酚醛清漆树脂,并且在一些实施例中,在树脂混合物中使用二氧化硅和/或聚磷酸三聚氰胺(得自BASF Corporation的Melapur 200(M-200))。结果示于下表2。

[0148] 表2.实施例6-17的层合板的表征

[0149]

实例	重量% 实例 (DIDOPO)	总重量%P	M-200 (重量%)	二氧化硅 (重量%)	UL-94 等级	总燃烧时间	Tg °C (DSC)	TGA 1%失重	TGA 2%失重	TGA 5%失重
6	-	-	-	-	燃烧	N/A	198	348	361	382

[0150]

7	22.2	3	-	-	V-1	54	156	352	368	396
8	15.6	2.1	-	30	V-0	41	159	355	375	408
9	11.3	3	11.3	-	V-0	26	172	332	352	375
10	10	2.68	10	-	V-0	41	175	333	349	373
11	7	1.86	7	30	V-0	38	175	343	362	386
12	9.5	2.54	9.5	-	V-0	44	175	336	354	378
13	6.6	1.76	6.6	30	V-0	19	179	346	363	385
14	9	2.41	9	-	V-0	33	177	337	354	376
15	6.3	1.67	6.3	30	V-1	47*	180	339	356	378
16	8.5	2.26	8.5	-	V-1	46*	180	340	356	378
17	8	2.14	8	-	V-1	100	177	338	355	378

[0151] \*一次燃烧超过10秒。

[0152] 总的重量%P包括来自M-200的磷。

[0153] 结果表明,聚磷酸三聚氰胺显著地提高了玻璃化转变温度(Tg),这可用于高温或较高热稳定性聚合物的应用。二氧化硅的掺入可允许得到保持V-0等级的1.8重量%P的制剂。

[0154] 在说明书或其权利要求书的任何地方,通过化学名称或化学式提及的组分,无论是以单数还是以复数形式提及,都被视为是它们在与通过化学名称或化学类型提及的另一种物质(例如,另一组分、溶剂等)接触之前存在的形式。在所得到的混合物或溶液中发生了什么化学变化、转化和/或反应(如果有的话)并没有关系,因为这种变化、转化和/或反应是在根据本公开内容所要求的条件下将指定的组分放在一起的自然结果。因此,所述组分被视为是与进行所需操作或形成所需组合物有关的要被放在一起的成分。而且,尽管在下文的权利要求书中可能以现在时的形式提到了物质、组分和/或成分(“comprises(包括)”、“is(是)”等),但根据本公开内容,所提到的是临与一种或多种其它物质、组分和/或成分首次接触、共混或混合之前存在的物质、组分或成分。如果根据本公开内容和根据化学工作者的普通技术进行接触、共混或混合操作,在此过程期间通过化学反应或转化可能使物质、组

分或成分失去其原有的特性,那么这种事实是没有实际意义的。

[0155] 本文描述和要求保护的发明在范围上并不受限于本文所公开的具体实施例和实施方案,因为这些实施例和实施方案旨在例示本发明的若干方面。任何等同实施方案均预期在本发明的范围内。实际上,本领域技术人员从前面的描述中可显而易见除了本文示出和描述之外对本发明的各种修改。这种修改也预期落在所附权利要求的范围以内。