



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I598357 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：099115614 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 17 日

(51) Int. Cl. : C07F9/6571 (2006.01) C08K5/5313 (2006.01)
C08L101/00 (2006.01) C09K21/14 (2006.01)

(30) 優先權：2009/05/19 美國 61/179,519

(71) 申請人：亞比馬利股份有限公司 (美國) ALBEMARLE CORPORATION (US)
美國

(72) 發明人：安吉爾玉里 ANGELL, YU LI (CN)；懷特 金伯利 M WHITE, KIMBERLY M.
(US)；安吉爾 史考特 E ANGELL, SCOTT E. (US)；馬克 亞瑟 G MACK,
ARTHUR G. (US)

(74) 代理人：何金塗；王彥評

(56) 參考文獻：

JP	H11-106619	JP	2001-270993
US	2005/0038279A1	US	2007/0060673A1

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 42 頁

(54) 名稱

D O P O 衍生物阻燃劑

DOPO DERIVATIVE FLAME RETARDANTS

(57) 摘要

本發明涉及由 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO)衍生的新穎的、無鹵素阻燃劑。本發明還涉及無鹵素的 DOPO 衍生的阻燃劑在聚合物中的用途。

The present invention relates to novel, halogen-free flame retardant derived from 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenantrene-10-oxide (DOPO). This invention also relates to the use of the halogen free DOPO derived flame retardant in polymers.

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99115 614

※申請日： 99.5.17

※IPC 分類：

C07F 9/00 (2006.01)

C08K 7/13 (2006.01)

C08L 10/00 (2006.01)

C09K 2/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

DOPO 衍生物阻燃劑

DOPO DERIVATIVE FLAME RETARDANTS

二、中文發明摘要：

本發明涉及由 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物 (DOPO) 衍生的新穎的、無鹵素阻燃劑。本發明還涉及無鹵素的 DOPO 衍生的阻燃劑在聚合物中的用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to novel, halogen-free flame retardant derived from 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenantrene-10-oxide (DOPO). This invention also relates to the use of the halogen free DOPO derived flame retardant in polymers.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及由 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物 (DOPO) (9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-oxide) 衍生的新穎的無鹵素的阻燃劑。本發明還涉及無鹵素的 DOPO 衍生的阻燃劑在聚合物中的用途。

【先前技術】

作為一類材料的聚合物通常是易燃的。熱塑性和熱固性聚合物例如聚醯胺、聚酯、環氧樹脂和聚氨酯，由於它們的可燃性，在許多應用中需要使用阻燃劑。通常，鹵代化合物，更具體地，芳族多溴化化合物，已被用作聚合物中的阻燃添加劑。普遍認為在這些產品被點燃時，這些產品抑制燃燒時的自由基氣相反應的發生。這使得鹵化阻燃劑成為用於不同類型的聚合物材料的極其常用的添加劑。然而，在過去的十五年左右的時間裏，由於對生態的關心，鹵化阻燃劑已受到密切注意。在這個時候，阻燃劑工業受到轉變成被認為是更為環境友好的阻燃劑如有機磷阻燃劑的壓力。

在習知技術中已顯示多種有機磷化合物向聚合物賦予了阻燃性。大多數含磷阻燃劑通過氣相反應和凝聚相反應、聚合物碳化促進和成焦作用的組合提供了阻燃劑活性。然而，經常存在與有機磷阻燃劑材料的應用相關的問題。困難的一種來源涉及聚合物的加工，聚合物的加工經常需要高溫，大概在 210°C 以上以及經常高達 310-350°C 的

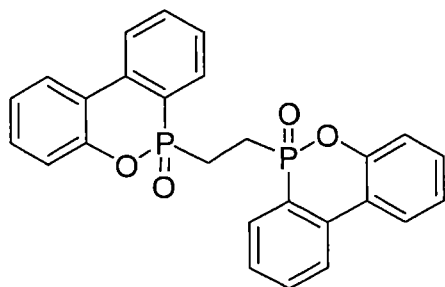
溫度。不幸地，阻燃劑經常參與分解或副反應，這向基礎聚合物或聚合物體系賦予了不期望的性質。其他阻燃劑在加工條件下變得太易揮發且在加工過程中不能有效地保留。

因此，需要開發新穎的阻燃劑，該阻燃劑是熱穩定的和水解穩定的並且能夠承受住高溫聚合物加工。

日本公開專利申請案第 Hei 11[1999]-106619 號、日本公開專利申請案第 P2001-270993A 號和日本公開專利申請案第 P2002-193985A 號揭露了用作阻燃劑的 DOPO 衍生的化合物。然而，這些申請都沒有提出本發明的化合物。

【發明內容】

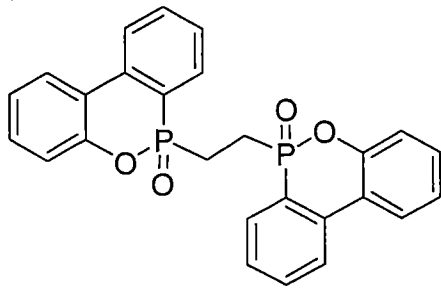
本發明涉及一種用作阻燃劑的化合物，所述化合物具有以下結構：



式 I

【實施方式】

本發明涉及一種用作阻燃添加劑的化合物，所述化合物具有以下結構：



式 I。

應注意，式 I 的化合物可以含有少量的來自於用於製備該化合物的反應的雜質。該雜質可以含有諸如催化劑、溶劑、其他反應產物、未反應的 DOPO 以及其他反應物等這樣的組分。

本發明還涉及一種阻燃聚合物組合物，所述阻燃聚合物組合物包括聚合物和式 I 的阻燃添加劑。

可用於所述阻燃聚合物組合物的聚合物包括但不限於：聚烯烴、聚酯、聚醚、聚酮、聚醯胺、聚氯乙烯、天然橡膠和合成橡膠、聚氨酯、聚苯乙烯、聚（甲基）丙烯酸酯、酚醛樹脂、聚縮醛、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚碳酸酯、纖維素、纖維素衍生物、氰酸酯、聚亞苯基酯、聚丁二烯樹脂、丁二烯-苯乙烯樹脂、丁二烯-二乙炔基苯-苯乙烯樹脂、環氧改性的聚丁二烯樹脂、丙烯酸系黏合劑或乙酸乙烯酯黏合劑、端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物、苯醚（phenylene ether）、馬來酸酐接枝的丁二烯-苯乙烯共聚物、馬來酸酐改性的 4-甲基-1-戊烯樹脂、順酐化 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樹脂、環氧樹

脂或其混合物。較佳地，所述聚合物是聚酯、酚樹脂、苯酚三嗪酚醛清漆 (phenol triazine novolak)、甲酚三嗪酚醛清漆 (cresol triazine novolak)、三嗪苯酚環氧酚醛清漆 (triazine phenol epoxy novolak)、三嗪甲酚環氧酚醛清漆 (triazine cresol epoxy novolak)、聚醯胺、聚氨酯、聚苯乙烯、環氧樹脂或其混合物。

另一個實施方案是阻燃組合物還包括至少一種傳統添加劑，例如，熱穩定劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗靜電劑、防腐劑、黏合促進劑、填料、顏料、染料、潤滑劑、脫模劑、發泡劑、殺真菌劑、增塑劑、加工助劑、酸清除劑、染料、顏料、成核劑、潤濕劑、分散劑、增效劑、礦物填料、諸如玻璃纖維、玻璃薄片、碳纖維或金屬纖維的增強劑；諸如鈦酸鉀、硼酸鋁或矽酸鈣的晶鬚；無機填料及其它阻燃添加劑、防煙劑及其混合物。

可以與式 I 的化合物一起使用的其他阻燃添加劑包括但不限於含氮增效劑，例如多磷酸銨、三聚氰胺、三聚氰胺磷酸鹽、三聚氰胺氰尿酸鹽、三聚氰胺焦磷酸鹽、三聚氰胺聚磷酸鹽、胍和呱嗪的磷酸鹽及氰尿酸鹽衍生物、磷腈化合物、聚磷腈 (polyphosphazene)、氧化銻、二氧化矽、滑石、水滑石、硼酸鹽、諸如氫氧化鋁 (ATH) 的水合氧化鋁、勃姆石、氧化鈹、氧化鋇或這些化合物與鋅、鋁和 / 或鎂的氧化物或鹽的混合物。

加入到聚合物作為阻燃劑的式 I 的化合物的量可以在很大範圍內變化。通常使用每 100 重量份聚合物約 0.1 至

約 100 重量份式 I 的化合物。較佳使用每 100 重量份聚合物約 0.5 至約 70 份式 I 的化合物，或使用每 100 重量份聚合物約 2 至約 50 重量份式 I 的化合物。

較佳地，在與聚合物結合之前將式 I 的化合物磨碎或碾碎。磨碎或碾碎之後的 d_{50} 粒度可以小於約 $15\ \mu\text{m}$ 、或小於 $10\ \mu\text{m}$ 、或小於約 $5\ \mu\text{m}$ 、或小於約 $3\ \mu\text{m}$ 或小於約 $2\ \mu\text{m}$ 。 d_{50} 粒度甚至可以小於 $1\ \mu\text{m}$ ，例如約 $100\ \text{nm}$ 至 $800\ \text{nm}$ 。 d_{50} 粒度是中值粒度，其中一半顆粒高於此值而一半顆粒低於此值。可以使用任何合適的碾碎或磨碎技術例如噴射研磨。

式 I 的化合物較佳也具有單峰粒度分佈，較佳地，當 d_{50} 粒度大於約 $2\ \mu\text{m}$ 時，使得該化合物可以與聚合物更均勻地混合。

為確定中值粒度，將庫爾特 (Coulter) LS-230 粒度儀或等同物與其小體積模組一起使用。遵循製造商的操作說明。可選地，可以使用 Horiba 鐳射散射儀（例如，Horiba LA900 型號 7991）或等同物。程序包括將通常在約 0.01 克至約 0.015 克範圍內的量的樣品稱量入使用前已用去離子水洗滌的乾淨的乾燥鋁杯中。使用 0.4 mL 的 1% Triton X-100 表面活性劑和超音波處理，儀器自動進樣器將 0.05 g 樣品分散於水中。此懸浮液通過測量池循環，在測量池中粉末顆粒散射一束鐳射。儀器中的檢測器測量所散射的光的強度。儀器中的電腦計算來自這樣的測量的平均粒度 (mean particle size)、平均粒度 (average particle size)

和粒度分佈。

含有與額外量的基質聚合物混合的本發明式 I 的化合物的聚合物母料甚至可以含有更高濃度的式 I 的化合物，例如，每 100 重量份聚合物約 10 至約 1000、或約 25 至約 500、或約 25 至約 250 重量份式 I 的化合物。

可選地，選擇阻燃聚合物組合物中的式 I 的磷化合物的量以便組合物將含有基於組合物總重量的約 0.1 wt% 至約 10 wt%、或約 1.0 wt% 至約 7 wt%、或約 1.2 wt% 至約 5 wt%、或約 1.5 wt% 至約 4 wt % 的磷含量。

可以與式 I 的化合物結合使用的具體的聚合物是：

A. 聚苯醚和聚苯硫醚，和這些聚合物與聚苯乙烯接枝聚合物或苯乙烯共聚物如耐衝擊性聚苯乙烯的共聚物、EPDM 共聚物與橡膠的摻合物、以及聚苯醚與聚醯胺和聚酯的摻合物。

B. 一方面衍生自具有末端羥基的聚醚、聚酯或聚丁二烯及另一方面衍生自脂族或芳族聚異氰酸酯（包括聚異氰尿酸酯）以及其前驅物的聚氨酯。

C. 衍生自二元胺和二羧酸和/或衍生自胺基羧酸或相應的內醯胺的聚醯胺（包括共聚醯胺），例如聚醯胺 4、聚醯胺 6、聚醯胺 6/6、聚醯胺 6/10、聚醯胺 11、聚醯胺 12、聚 -2,4,4- 三甲基六亞甲基對苯二甲醯胺（poly-2,4,4-trimethylhexamethylene terephthalamide）或聚間苯二甲醯間苯二胺（poly-m-phenylene iso-phthalamide），以及聚醯胺與聚醚的共聚物，例如與聚乙二醇、聚丙二醇

或聚丁二醇的共聚物。

D. 衍生自二羧酸和二元醇和/或衍生自羥基羧酸或相應的內酯的聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚對苯二甲酸 1,4-二羥甲基環己烷酯 (poly-1,4-dimethylol-cyclohexane terephthalate) 和聚羥基苯甲酸酯，以及衍生自具有羥基端基的聚醚的嵌段共聚醚酯。

E. 聚苯乙烯和苯乙烯的接枝共聚物，例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烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、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、以及其與苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與二烯或丙烯酸衍生物的無規共聚物例如被稱為 ABS、MBS、ASA 或 AES 三元聚合物的苯乙烯三元聚合物的混合物。

F. 環氧樹脂是通過環氧樹脂組分與交聯（硬化劑）組分的加成聚合反應來製備的化合物。所使用的環氧樹脂組分是芳族聚縮水甘油醚如雙酚 A 二縮水甘油醚、雙酚 F 二縮水甘油醚、苯酚-甲醛樹脂的聚縮水甘油醚和甲酚-甲醛樹脂的聚縮水甘油醚；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸和對苯二甲酸的聚縮水甘油醚；還有苯三甲酸的聚縮水甘油醚、芳族胺的 N-縮水甘油基化合物和雜環氮鹼的 N-縮水甘油基化合物、還有多元脂肪醇的二縮水甘油基化合物和多元脂

肪醇的聚縮水甘油基化合物。所使用的硬化劑是諸如雙氰胺(DICY)的多胺、線性酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆(cresol novolac)、三亞乙基四胺、氮乙基呱嗪和異佛爾酮二胺、聚醯氨基胺(polyamidoamine)、多元酸或其酸酐，例如鄰苯二鉀酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐或苯酚。使用合適的催化劑或促進劑，例如 2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、苄基二甲胺(BDMA)等，交聯還可以受聚合反應的影響。

G. 聚碳酸酯

聚酯、酚樹脂、聚醯胺、聚氨酯、聚苯乙烯和環氧樹脂是特別合適的。

式 I 的阻燃添加劑可以通過諸如溶液摻合和熔體摻合(melt blending)的各種混合技術結合到聚合物中。熔體摻合設備的實例包括雙螺桿擠出機、單螺桿擠出機、班伯里密煉機、輥式混合機(roll mixer)、捏合機等。熔體摻合溫度取決於被使用的樹脂且在從約 100°C 至約 400°C 的範圍內。當使用擠出機來熔體摻合時，在某些情況下，擠出物通過小模孔擠出，且熔融組合物細條通過穿過水浴被冷卻。在某些情況下，擠出溫度不夠熱而不能熔化阻燃添加劑。冷卻的細條可以被製成小球。可以使用小球來製備模製品。在某些情況下，有必要在模製前乾燥所述組合物。進一步的技術是向成品聚合物顆粒或粉末中添加阻燃劑並且直接加工混合物以提供塑膠製品。

用於由本發明的阻燃性樹脂組合物生產塑膠製品的方

法沒有特別的限制，且可以利用常用的任何方法。示例性的這些方法包括模製例如注射成型、吹塑、片狀模製 (sheet molding)、擠壓、片材成型、擠拉、長絲纏繞、熱成型、旋轉成型、樹脂傳遞成型、手工噴佈 (hand spray-up) 和手工扭絞以及層壓。

前述的阻燃劑尤其可用於與環氧化合物一起形成半固化片和/或層板。形成用於印製線路板的半固化片和層板的典型程序包括如下這些操作：

A) 用上述溶劑和固化劑或聚合劑以及任選的其他常規添加劑來配製含環氧製劑，如包含前述阻燃劑和環氧化合物的含環氧製劑。通過輥壓、浸漬、噴塗、其他已知的技術和/或其組合將該製劑應用於或浸漬到基材。基材是以纖維、羊毛、織物或紡織材料的形式的無機或有機增強劑，例如，通常是包含如玻璃纖維或紙的編織的或非編織的纖維墊。

B) 經浸漬基材通過在足以除去環氧製劑中的溶劑和任選地部分固化環氧製劑的溫度下加熱而被“B-階段化”，使得冷卻至室溫的經浸漬基材指觸乾燥並易於處理。“B-階段化”步驟通常在 90°C 到 240°C 的溫度下進行，且時間為 1 分鐘到 15 分鐘。由 B-階段化產生的經浸漬基材被稱為“半固化片”。對於複合材料，溫度最通常為 100°C，而對於電子層板，溫度最通常為 130°C 到 200°C。

C) 如果需要電子層板，將半固化片中的一片或多片與導電材料如銅箔的一片或多片以交替層的方式堆疊或放

置。

D) 在高溫和高壓下對放置的片進行壓製足以固化樹脂並形成層板的時間。此層壓步驟的溫度通常在 100°C 和 240°C 之間，且最常見在 165°C 和 200°C 之間。層壓步驟還可在兩個或更多個階段進行，如第一階段在 100°C 和 150°C 之間，且第二階段在 165°C 和 200°C 之間。壓力通常在 50 N/cm² 和 500 N/cm² 之間。該層壓步驟通常進行 1 分鐘到 200 分鐘且最常見 45 分鐘到 120 分鐘的時間。該層壓步驟可任選地在較高溫度下進行較短時間（如在連續層壓製程中）或在較低溫度下進行較長時間（如在低能壓製製程中）。

E) 任選地，所得到的層板如包銅層板，可通過在高溫 and 環境壓力下加熱一段時間來後處理。後處理的溫度通常在 120°C 和 250°C 之間。後處理通常在 30 分鐘和 12 小時之間。

F) 通常，將導電印刷電路應用於包銅層板。

通常，上述步驟 A 中的環氧樹脂的溶劑為酮，如 2-丁酮或甲基乙基酮（MEK）。然而，可以使用形成這些製劑的任何其他合適類型的常用溶劑。此類其他溶劑的例子包括，但不限於，丙酮、甲基異丁基甲酮（MIBK）、2-甲氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚乙酸酯、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺、甲苯、二甲苯及其混合物。

可以用於製備層板的固化劑或聚合起始劑並不限於特定的固化劑或聚合起始劑，只要該試劑有助於阻燃環氧組

合物中的環氧樹脂的聚合。

聚合起始劑的實例是陽離子聚合起始劑，例如甲磺酸、氯化鋁、氯化錫 (stannum chloride)、三氟化硼乙胺複合物、三氟化硼乙醚複合物及類似物；自由基聚合起始劑，例如過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、偶氮二異丁腈及類似物；以及陰離子聚合起始劑，例如甲醇鉀 (methoxy potassium)、三乙胺、2-二甲基胺基苯酚及類似物及其混合物。

前述的環氧固化劑包括本領域中具有通常知識者已知的任何試劑。實例包括但不限於：乙二胺、三亞甲基二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、間苯二胺、對苯二胺、對二甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二環己烷 (4,4'-diamino dicyclohexane)、雙(4-胺基苯基)苯基甲烷、1,5-二胺基萘、間苯二甲胺、對苯二甲胺、1,1-雙(4-胺基苯基)環己烷、雙氰胺、苯酚/甲醛酚醛清漆、甲酚/甲醛酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、聯苯改性的、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、胺基三嗪酚醛清漆、甲酚/甲醛/胺基三嗪酚醛清漆、苯酚/甲醛/胺基三嗪酚醛清漆或其混合物。

可以使用的固化劑的量是基於固化劑中的固化官能團的莫耳當量對含磷環氧樹脂中未反應的環氧基團的莫耳當量。因此，固化劑的量可以是基於含磷環氧樹脂中未反應的環氧基團的當量的約 0.1 當量至約 10 當量或約 0.3 當量

至約 5 當量，或約 0.7 當量至約 2 當量。

可以基於固化的環氧樹脂的總重量，以在約 0.01 wt% 至約 10 wt%、或約 0.05% 至約 5%、或約 0.1 wt% 至約 2 wt% 的範圍內的濃度加入聚合起始劑。

固化溫度通常可以在約 25°C 至約 250°C 之間、或在約 70°C 至約 240°C 之間或在約 150°C 至約 220°C 之間進行。

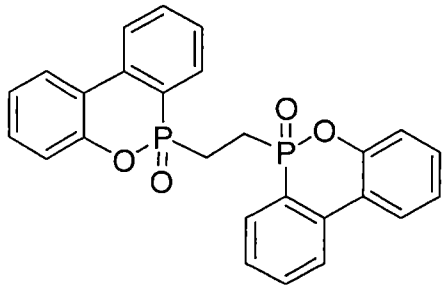
此外，還可以使用環氧固化劑促進劑來促進環氧組合物的固化。這些環氧固化劑促進劑通常是基於咪唑的。這樣的環氧固化劑促進劑的實例包括但不限於：1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,2,4,5-四甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(4,6-二胺基-s-三嗪基-2-乙基)-2-苯基咪唑或其混合物。

當苯酚酚醛清漆 (phenol novolac) 被用作固化劑時，可以基於所使用的固化劑的重量，以在約 0.0001 wt% 至約 5 wt%、或約 0.01% 至約 3%、或約 0.1 wt% 至約 2 wt%、或約 0.15 wt% 至約 1 wt% 的範圍內的濃度加入環氧固化劑促進劑。對於例如 DICY、雙氰胺的不同的固化劑，可以使用更高濃度的促進劑，其中促進劑濃度更通常在基於固化劑的重量的 5-25 wt% 範圍內。

固化溫度通常可以在約 25°C 至約 250°C 之間、或在約 70°C 至約 240°C 之間或在約 150°C 至約 220°C 之間進行。

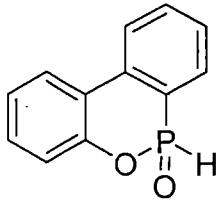
反應程序

本發明還涉及一種製備具有以下結構的化合物的製程：



式 I

所述製程包括在鹼的存在下使式 A 的化合物與諸如二氯乙烷或二溴乙烷的二鹵乙烷 (dihaloethane) 反應。



式 A

可使用的一種鹼是鹼金屬鹼，如鹼金屬醇鹽、鹼金屬醯胺和鹼金屬烷基醯胺。該鹼的鹼金屬包括鋰、鈉和鉀。可使用的鹼的例子包括，但不限於，甲醇鉀、甲醇鈉、甲醇鋰、乙醇鉀、乙醇鈉、乙醇鋰、叔丁醇鉀、叔丁醇鈉、二異丙基醯胺鋰及其混合物。較佳為叔丁醇鉀和甲醇鈉。

任何適量的鹼可用於本發明製程中。這種適量包括基於式 A 化合物的量的約 0.1 當量到約 10 當量或約 0.5 當量到約 5 當量。

該製程還可包含任選的溶劑。這些溶劑的例子可包括，但不限於，庚烷、己烷、石油醚、甲基環己烷、甲苯、二甲苯、乙苯、四氫呋喃、二甲亞砜 (DMSO)、1,4-二氧六環、二甲基甲醯胺 (DMF)、二甲基乙醯胺 (DMAc)、乙腈、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚或其混合物。

該製程可在約 -10°C 到約 100°C 範圍內的溫度下進行。

用於生產上述式 I 化合物的另一種製程可在 2010 年 3 月 31 日提出的、標題為 Process for the Preparation of DOPO-Derived Compounds (DOPO 衍生的化合物的製備製程) 的美國第 61/319580 號臨時申請案中找到，該臨時申請案通過引用整體併入本文。在此製程中，DOPO 與乙二醇在催化劑的存在下在約 100°C 到約 250°C 範圍內的溫度下反應。可使用的催化劑是用於脫水和/或阿爾布佐夫反應的任何合適的催化劑。一般合適的催化劑是烷基鹵化物、鹼金屬鹵化物、鹼土金屬鹵化物、過渡金屬及其鹵化物或酸催化劑如甲基對甲苯磺酸鹽、乙基對甲苯磺酸鹽。阿爾布佐夫反應催化劑是特別合適的。該製程可任選地使用溶劑(較佳為高沸點溶劑)和任選的添加劑。

較佳地，尤其是當用於阻燃劑應用時，式 I 化合物的純度應該大於約 95% 或約 98% 或約 99%。純度水準可通過使用 NMR 光譜學來測量。NMR 光譜學領域中具有通常知識者可研究出用於測量式 I 化合物的純度的程序。

以下討論了可用於測量式 I 化合物的純度的一種 NMR 光譜學程序。該程序適用於通過重量百分比歸一化對觀察到的雜質來確定純度。此程序適用於可完全溶解於氫仿中的式 I 樣品。可選擇地，如果存在不溶性物質，那麼樣品的純度可通過 $^1\text{H-NMR}$ 光譜學或 $^{31}\text{P-NMR}$ 光譜學對內標準如三甲基磷酸鹽來分析。如果使用內標準，確保足夠的前脈衝延遲被使用以在進一步射頻脈衝前讓所有感興趣的核

返回到平衡。

樣品製備：

樣品可通過將約 500 mg 樣品轉移到乾淨的玻璃小瓶而在實驗工作臺面上製備。記錄樣品的重量是不必要的。將含四甲基矽烷 (TMS) 的 ~ 1-2 mL CDCl_3 (> 98% D) 加入小瓶中。蓋上蓋，並在渦旋震盪器上搖動樣品直到樣品完全溶解。將約 1 mL 的上述溶液轉移到乾淨的、乾燥的 5 mm NMR 管中。使用逆轉閘門控 ^{13}C 去耦實驗獲得 ^1H NMR 光譜。以下參數適用於檢測以約 100 ppm 水準和更高水準存在的雜質：

採集參數：

核： ^1H ；脈衝程序：zgig30；採集的資料點 (TD)：64K；譜寬 (SWH)：~ 7000 赫茲；前脈衝延遲 (D1)：最少 60 秒 (使用足夠的前脈衝延遲，以確保所有觀察的核具有足夠的鬆弛時間)；採集 (NS)：最少 4 次掃描 (足夠的掃描以提供良好的訊號雜訊比)；鎖溶劑 (Lock Solvent)： CDCl_3 。

過程中，使用 *efp* 命令作為快捷方式來執行下面各項：*em* (指數乘法窗函數)、*ft* (傅立葉轉換) 和 *pk* (相位校正)。如有需要，手動相位校正光譜。將 TMS 峰的化學位移校準為 0.0 ppm。以下製程參數是合適的：SI：64K；譜線增寬 (LB)：0.2 赫茲。

對 ^1H -NMR 光譜的以下峰進行積分，密切注意每次積分的斜率和偏移：

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

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

對二甲苯溶劑 [單峰，~7.1 ppm，4H，H-Ar]，FW = 106.2
g/mol

乙二醇 [單峰，~3.6 ppm，4H，H₂CO]，FW = 62.1 g/mol

異丙醇 (IPA) [雙峰，~1.2 ppm，6H，H₃C-C]，FW = 60.1
g/mol

光譜解析與計算：

式 I 化合物的 ¹H-NMR 光譜由以下峰組成：表示 16 個芳族質子的 ~8.0 ppm 到 ~7.2 ppm 的一系列多重峰，和表示乙烯橋的 4 個質子的集中在 @~2.4 ppm 的多重峰。每個組分的歸一化 wt% 使用如下公式：

$$\text{組分 wt\%} = (A1/B1 * C1) * 100 / \Sigma [(A1/B1 * C1) + (A2/B2 * C2) + \dots]$$

A = 組分的峰面積

B = 由組分的峰表示的 #核

C = 組分的分子量

較佳地，式 I 化合物基本上或完全不含有機鹼，這是因為有機鹼可不利地影響其作為阻燃劑的用途，特別是在環氧樹脂類中使用時。基本上不含有機鹼意味著水準小於約 10,000 ppm，或小於約 1000 ppm，或小於約 100 ppm 或小於約 10 ppm。一種使式 I 化合物基本上或完全不含有機鹼的方法是在產生化合物的反應中不使用任何有機鹼。一種測定有機鹼（如果存在的話）的量的方法是 NMR 光譜學。

有機鹼是作為鹼的有機化合物。有機鹼通常是，但並非總是，質子受體。它們通常含可容易被質子化的氮原子。胺及含氮雜環化合物通常是有機鹼。例子包括，但不限於吡啶、甲胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、N-乙基咪啉、咪唑、苯并咪唑、組氨酸、磷腈鹼和一些有機陽離子的碳酸鹽或氫氧化物。

較佳地，式 I 化合物基本上不含未反應的 DOPO，這是因為 DOPO 可不利地影響其作為阻燃劑的用途。基本上不含 DOPO 意味著水準小於約 50,000 ppm，或小於約 20,000 ppm，或小於約 10,000 ppm 或小於約 1000 ppm 或小於約 100ppm。減少 DOPO 的較佳方法是在過濾之前和/或之後用水或水溶性溶劑如醇類（如異丙醇）、醛類、或酮類（如丙酮）來洗滌產物。DOPO 水準可通過使用 NMR 光譜學來測定。

較佳地，在純化後保留在式 I 化合物中的溶劑的量應小於約 1000 ppm，或小於約 100 ppm，或小於約 50 ppm。溶劑的量可通過使用 NMR 光譜學來測定。

一種減少式 I 化合物中的溶劑的量的方法是在約 100 °C 到 170°C 的溫度下真空乾燥或用氮氣吹掃約 2 小時到約 24 小時。如果該化合物被碾磨或研磨，較佳在高於室溫的溫度下進行，如通過熱空氣噴射研磨以進一步減少揮發物。

式 I 的化合物較佳具有小於約 5000 ppm 或小於約 2000 ppm 或小於約 1000 ppm 的併入的揮發物。揮發物可以使用乾燥失重方法來測量。此方法可以使用來自 Mettler Toledo

的 HR 73 鹵素水分分析儀。該方法需要將在 1 g 至 10 g 之間的樣品加入到被置於水分分析儀的水分天平中的乾淨的、配衡的鋁盤中。取出鋁盤並輕輕搖動以使樣品散開。將鋁盤放回原處，按下“開始”鍵以開始乾燥程序。樣品很快從環境溫度被加熱至 200°C 並保持等溫直至樣品被乾燥。“乾燥”的狀態要求沒有 >每 140 秒 1 mg 的重量變化發生。乾燥失重是由系統按照 $100 \times (\text{初始重量} - \text{最後重量}) / \text{初始重量}$ 來自動計算的。當此程序完成後，將顯示重量損失百分比結果。

式 I 的化合物的峰熔點 (peak melting point) 較佳大於約 245°C 或約 250°C。為了測定峰熔點，可以使用差式掃描量熱計 (DSC) 例如帶有其標準 DSC 單元的“TA 儀器 Q200”分析儀。將 DSC 連接到 PC，PC 提供用戶介面和作業系統控制。溫標是在 10°C/min 的條件下使用鎳、鈮、鉛和鋅參考標準的熔點來校準的。熱流標度是使用鈮的熔解熱來校準的。基線響應是在 20°C/min 的條件下用合成藍寶石熱容標準來校準的。所有這些校準應根據儀器製造商推薦程序來進行。

在鍍金不銹鋼坩堝中以 10°C/min 從 0°C 至 400°C 試驗樣品。在測量過程中包含樣品熱流和溫度資料的原始資料檔案被保存至 PC 硬碟驅動器。DSC 測量結束後分析原始資料檔案用於研究熔融行爲。對熔融吸熱進行積分以獲得外推起始溫度、峰溫度和熔解熱。

通過選擇高於和低於峰的溫度點，使用 TA 儀器軟體來

確定峰熔點。如果樣品顯示多峰，那麼將報告多個峰熔點。峰熔點是特定熔化轉變的最大吸熱處。峰頂測定是用於測定在所選擇的範圍內相對於基線的最遠點的分析法。

對於大多數阻燃劑應用，式 I 的化合物較佳亦具有在高於約 245°C 或約 250°C 的溫度下的熱重分析法 (TGA) 的 5% 失重。熱重分析法 (TGA) 可以在“TA 儀器 Q500”分析儀上進行。將 TGA 連接到 PC，PC 提供用戶介面和作業系統控制。溫標是使用阿盧梅爾合金 (alumel) 和鎳參考標準的檢定的居禮 (Curie) 溫度來校準的。微量天平是使用檢定的參考重量來校準的。這兩種校準都應根據儀器製造商推薦程序來進行。將 10 mg 至 12 mg 樣品在鉑樣品盤中在氮氣下以 10°C/min 從室溫加熱至 500°C。在測量過程中包含樣品重量和溫度資料的原始資料檔案被保存至 PC 硬碟驅動器。TGA 測量結束後分析原始資料檔案用於研究 1%、2%、5%、10% 和 50% 失重溫度。

式 I 的化合物較佳亦具有小於約 1,000 ppm、或小於約 500 ppm 或小於約 100 ppm 的總氯或總溴水準。一種減少總氯或總溴水準的方法是使用不含基於氯或基於溴的催化劑或溶劑的上述的乙二醇反應程序。

總氯或總溴水準可以通過 Shoeniger 方法來測定。此方法包括在富氧環境中燃燒已知重量的樣品。釋放出的氯或溴在鹼性介質中用亞砷酸鈉還原至氯化物或溴化物。

氯化物或溴化物含量是通過用硝酸銀滴定至電位終點、使用銀 titrode 電極來報告終點來測定的。自動電位滴

定儀 (potentiometric nitrator) 可以是能夠動態或恆定毫伏特滴定的 Metrohm 716 或 Metrohm 736 滴定儀、或等效物。銀 titrode 電極是 Metrohm 6.0430.100 電極 (產品目錄號 2094850-7) 或等效物。使用帶有標準錐形連接的瓶塞和鉑載體的 Schoeniger 燃燒瓶和 Thomas-Ogg 氧瓶紅外點火器 (Arthur H. Thomas, 產品號 6516-G10)。如果需要, 可以使用型號 DFN/DFC 150W-125V 的鹵素聚光燈來代替 Thomas-Ogg 氧瓶紅外點火器。在此程序中使用的化學品是去離子水或蒸餾水、異丙醇、由等體積的濃硫酸和去離子水或蒸餾水形成的 1:1 的硫酸溶液、通過在攪拌下將 60 g NaOH 和 60 g As_2O_3 以及 1 升水混合在一起來形成的苛性鹼-亞砷酸鹽溶液 (caustic-arsenite solution)、0.1N 硝酸銀標準溶液、粉末蔗糖、乾燥的壓縮氧氣、以及蒸餾水中的 0.1 % 甲基橙指示劑溶液。

在使用固體樣品進行 Schoeniger 程序的過程中, 放在皺的黑色濾紙上的稱量至 0.00001 g 的精度的 0.04 g 至 0.08 g 的量的樣品在濾紙內折疊並置於 Thomas-Ogg 燃燒瓶的鉑樣品架中。如果樣品是液體, 將近似等體積的粉末蔗糖加入到在塗焦油的 3 號膠囊中稱量至相同精度的 0.04 g 至 0.08 g 樣品中, 膠囊被置於 Thomas-Ogg 燃燒瓶的鉑樣品架中, 並且在膠囊和鉑樣品架之間插入黑色條紋紙。然後, 採取以下步驟: (a) 向燃燒瓶加入 15 mL 苛性鹼亞砷酸鹽溶液和 3 滴氫氧化銨, (b) 用氧氣徹底洗滌燃燒瓶至少兩分鐘。向瓶塞/樣品架大量應用矽脂, 將樣品架置於燃燒瓶

頂部中並洗滌至少再多一分鐘。用瓶塞塞住燃燒瓶，鉑載體與稱量的樣品被連接到瓶塞上，並保證使得燃燒瓶在倒轉時是氣密的。矽脂應在整個結合面周圍形成連續密封。如果存在任何間隙，添加更多的潤滑脂，(c) 將倒轉的燃燒瓶置於 Thomas-Ogg 氧瓶紅外點火器中，使點火器與紙對齊，通過開啓紅外燈照亮樣品以點燃紙，(d) 一旦樣品被點燃，將瓶的內含物旋轉幾次以覆蓋內壁，(e) 在最初的五或六分鐘的過程中頻繁地振動瓶並在後二十分鐘偶爾振動瓶的時候，使瓶豎放 30 分鐘，(f) 用去離子水或蒸餾水徹底漂洗鉑樣品載體和瓶內壁。添加 1 粒 KOH、2 滴甲基橙指示劑和 5-6 顆沸石。使其沸騰並蒸發過量的水直至體積為約 40-50 mL，(g) 將瓶的內含物定量轉移至 200 mL 高型燒杯中。樣品和漂洗物的總體積應大約為 100-120 mL。接著使用 IPA 進行二至三次 10 mL 的漂洗，(h) 放入磁力攪拌棒並將燒杯置於磁力攪拌器上。用 10 mL 1:1 的 H_2SO_4 酸化至粉紅色終點。如果溶液仍是黃色的，根據需要加入另外的 5 mL 份的 1:1 的 H_2SO_4 以達到粉紅色終點。當酸被加入時溶解的 CO_2 將被釋出，(i) 將銀 titrode 引入樣品中，並根據製造商的說明書在自動滴定儀上用 0.1 或 0.01 N $AgNO_3$ 滴定，(j) 運行貫穿所有上面步驟的空白對照，只省略了樣品，以及 (k) 計算氯化物或溴化物的重量 %。

$$\% \text{ Cl (或 Br) } = \frac{(S-B)(N) (7.9904)}{\text{以克表示的樣品重量}}$$

其中 S 是滴定樣品所需的硝酸銀的毫升數，B 是滴定空白對照所需的硝酸銀的毫升數，而 N 是硝酸銀溶液的當量濃度。

如果總氯或總溴為 ~2,000 ppm 或更高，上述方法進行得很好。如果總氯或總溴含量小於 ~2,000 ppm，可以使用 Schoeniger 燃燒法，但不用硝酸鹽滴定，氯化物或溴化物的分析通過離子層析法測定。所需儀器包括配備有電導檢測器的 Dionex DX-500 離子層析儀或等效物；Dionex PeakNet 層析資料獲取與處理系統以及配備有 Dionex IonPac® AG11-HC 保護管柱的 Dionex IonPac® AS11-HC 管柱。

離子層析操作條件包括 (a) 作為洗滌液：EG40 KOH 梯度，(b) 流速：1.5 mL/min，(c) 注射體積：25 μ L，(d) 檢測範圍：200 μ S，(e) 抑制器：ASRS-Ultra 4 mm，(f) 抑制器電流：100 mA，以及 (g) 再生劑：自動抑制循環模式 (Autosuppression recycle mode)。EG40 操作條件如下表所列出的。

時間	條件	濃度
-7.100	濃度 =	30.00
-7.00	濃度 =	5.00
-1.200	自動進樣器關閉	
0.000	ECD. 自動調零 濃度 =注射位置	5.00
	ECD_1.AcqOn濃度 =	5.00
28.000	濃度 =	30.00
28.00	ECD_1.AcqOff 濃度 =	30.00
	等待	就緒

所需化學品為(a)具有比電阻為 17.8 兆歐-cm 或更高的去離子水。

對於標準化品質控制，如下製備標準溶液“B”：通過將 0.329 g 氯化鈉或溴化鈉稱量入 100 mL 容量瓶中，用去離子水稀釋至刻度並良好混合，來製備濃縮的氯化物或溴化物標準溶液（1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。這是標準溶液“A”。通過將 100 μL 濃縮的氯化物或溴化物標準溶液移液至 100 mL 容量瓶中，然後用去離子水填充容量瓶至刻度並良好混合，來製備氯化物或溴化物校準用標準溶液“B”。這提供了以氯化物或溴化物計的 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液“B”。將後者的氯化物或溴化物校準用標準溶液的兩等份載入到單獨的自動進樣器小瓶中用於重複分析。

使用拋棄式吸管，在所有漂洗後從燃燒容器中取出一等份樣品並通過 GHP Polypro 針筒式濾器過濾。(i) 將 25 μL

過濾的樣品注射到離子層析儀中並使用上面的操作條件進行分析。

使用的計算法如下：

a) 此方法使用由單獨的標準溶液“B”的重複注射計算得到的反應因數。反應因數使用下面等式來計算：

$$RF = \frac{\text{平均峰面積 (2次注射)}}{\text{標準濃度 (}\mu\text{g/mL)}}$$

b) 每次樣品試驗的氯化物或溴化物峰的面積根據下面的運算式用空白對照中氯化物或溴化物峰的面積來校正

$$A_s - A_b = A$$

其中： A_s 是樣品峰的面積； A_b 是空白對照峰的面積；以及 A 是樣品峰的校正面積。

c) 使用下面的運算式，使用每次樣品製備的校正的氯化物或溴化物面積來測定樣品中氯化物或溴化物的總濃度：

$$\text{ppm Cl (或 Br)} = \frac{A \times V}{RF \times W}$$

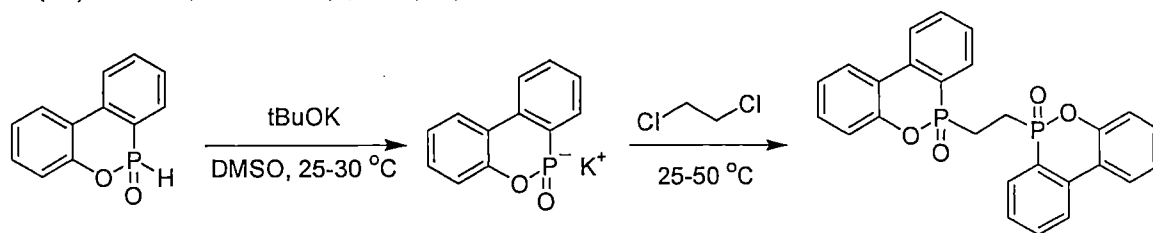
其中 A 是樣品的校正面積， RF 是氯化物或溴化物的反應因數， W 是以克表示的樣品量且 V 是水溶液的總體積)。

以下實施例闡明了本發明。然而，應理解，如本文所詳盡地描述的以及如申請專利範圍中所陳述的，本發明並不期望受限於以下實施例的細節。

實施例 1.

6H-二苯并[c,e][1,2]氧雜磷雜環己烯(oxaphosphorin),

6,6'-(1,4-乙烷二基)雙-,6,6'-二氧化物



組分	MW (g/mol)	熔點 (°C)	沸點 (°C)	物理狀態	莫耳數	克	ml	當量
DOPO, CAS # 35948-25-5 TCI 美國	216.17	119	-	固體	1.96	423	-	2.1
tBuOK, CAS # 865-47-4, Sigma- Aldrich, St. Louis, MO	112.21	256-258	-	固體	2.05	230	-	2.2
DMSO, CAS # 67-68-5, Sigma- Aldrich, St. Louis, MO	78.13	16-19	189	液體	21.12	1650	1500	12
二氯乙烷 CAS # 75-34-3, Sigma- Aldrich, St. Louis, MO	98.96	-35	83	液體	0.93	92	73	1.0

5L 的四頸半夾套反應器配備有加料漏斗、熱電偶、機械攪拌器和氮氣流。該反應器被裝入有叔丁醇鉀 (tBuOK) (230 g, 2.05 mol) 和作為溶劑的 1.5 L 無水 DMSO。將該混合物在室溫下攪拌，直至其變成均勻的溶液。將該溶液冷卻至 10°C，且將 DOPO (423 g, 1.96 mol) 以九小份加入，保持反應溫度低於 30°C (每部分 50-60 克)。在 1 小時內，

將在 125 mL 加料漏斗中的二氯乙烷 (92 g, 0.93 mol) 緩慢加入到上述溶液中。將該反應物加熱到 50°C, 持續 1h。將該反應物冷卻至 10°C, 並加入水 (3 升)。過濾漿料, 並用水、丙酮和乙酸乙酯洗滌濕濾餅, 以得到 532 g 粗濕物質。將粗物質在 MeCN/乙醇/水 (5320 mL, v:v:v = 1:1:0.5) 中回流, 並緩慢冷卻至 5°C。將白色固體通過粗燒結漏斗過濾, 並在 80°C 下在真空爐中乾燥 8 小時, 以獲得乾燥的白色粉末 (260 g, 收率: 68 wt%, 純度: 99.4 wt%, 熔點: 253-269°C)。³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 36.45, 36.25 ppm 和 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (d, J = 8 Hz, 2H, ArH), 7.88 (d, J = 8 Hz, 2H, ArH), 7.79-7.69 (m, 4H, ArH), 7.48 (dd, J = 7.2 Hz, 14.4 Hz, 2H), 7.37 (dd, J = 7.2 Hz, 7.2 Hz, 2H, ArH), 7.29-7.24 (m, 2H, ArH), 7.16 (d, J = 12 Hz, 2H, ArH), 2.31 (m, 4H) ppm。

實施例 2

6H-二苯并 [c,e][1,2]氧雜磷雜環己烯, 6,6'-(1,4-乙烷二基)雙-, 6,6'-二氧化物在環氧層板 (4%磷含量) 中的用途

一般來說, 將高級樹脂、固化劑和促進劑的儲備溶液全部單獨製備和貯存, 以方便實驗。含 15 wt% 2-丁酮 (MEK) 的 85 wt% 苯酚環氧酚醛清漆樹脂溶液 DEN® 438-EK85 從 The Dow Chemical Company 得到。Durite SD-1702 酚醛清漆固化劑從 Hexion Corporation 得到。酚醛清漆樹脂溶液通過將 50 wt% SD-1702 溶解在 50 wt% MEK 溶劑中來製備。

在與聚合物組合之前，使用咖啡豆研磨機來研磨包含 13.5 wt% P 的實施例 1 的阻燃劑（6H-二苯并[c,e][1,2]氧雜磷雜環己烯，6,6'-(1,4-乙烷二基)雙-, 6,6'-二氧化物），以使該 DOPO 化合物的粒度降至約 6 微米的 d_{50} （雙峰分佈）。包含 4.0 wt% P 的阻燃樹脂混合物通過摻合 6.31 g 85 wt% DEN 438 溶液、6.30 g 50 wt% 的 SD-1702 溶液、3.59 g 阻燃劑、0.006 g 2-苯基咪唑促進劑（約 1.1 mL 的在 50 mL MEK 中含 0.277 g 2-PhI 的溶液）來製備。酚醛清漆與促進劑的比為約 525。阻燃劑不溶於樹脂溶液中，直至與熱凝膠板接觸，在熱凝膠板中其在高溫下完全溶解。將約 0.5-1 mL 的樹脂混合物在約 162-164 °C 下添加到熱固化板（Thermo-electric company）。將壓舌板縱向分裂成兩半，且壓板的一半用於移動熱板上的樹脂直至記錄到剛度（stiffness），且然後用壓板的平坦部分提升樹脂，直至線形成（string formation）中斷。凝膠時間為 4 分 43 秒，這由當樹脂“線”不能再從樹脂混合物中拉伸且環氧變得“無黏性”時的點來確定。

包含 4.0 wt% P 的較大量阻燃樹脂漆通過將 63.14 g 85 wt% DEN 438 溶液、63.00 g 50 wt% SD-1702 溶液、35.92 g 阻燃劑和 0.060 g 2-苯基咪唑促進劑加入 8 盎司廣口玻璃瓶中來製備。將另外的 30 g MEK 加入樹脂溶液中。使用在 6,000 rpm 下攪拌的高剪切混合器來充分混合該樹脂混合物約 15 分鐘。

將 11 英寸乘以 11 英寸的正方形編織玻璃織物（來自

BGF Industries 的具有 643 光潔度 (finish) 的 7628 玻璃) 從一大卷切削到該尺寸，並於織物的頂端和底端釘至木支撐 (12 英寸長，1 英寸寬和 1/16 英寸厚)。木支撐包含在拐角處的用於在一端插入紙夾以便在 B 階段爐中懸掛織物的洞。將 A 階段或樹脂漆塗在織物的前面和背面。將紙夾展開，並插入一個木支撐的兩個洞中。將樹脂飽和的織物懸掛到實驗室通風櫥的鋁支撐上，並允許其在懸掛於預先加熱 (至 170°C) 的強迫通風 Blue M 爐 (Lab Safety Supply Inc., General Signal 下屬單位) 中 3 分 50 秒之前滴乾約一分鐘。B 階段化半固化片的邊緣通過將片尺寸減小至 10 英寸乘以 10 英寸而除去。將該片切割成 4 個 5 英寸乘以 5 英寸的片，並在於兩層 Pacothane 離型膜 (Insulectro Corp.) 和兩個鋼板 (1/8 英寸厚，12 英寸乘以 12 英寸正方形尺寸) 之間堆疊四層半固化片之前稱重。在 5,000 psig 下在熱壓機中 1 小時形成層板。所得到的層板為 0.034 英寸厚，含 45 wt% 的樹脂，並在壓製過程中經受 13 wt% 的樹脂溢流。使用金剛石鋸從層板切去五個 0.5 英寸寬的試樣，且試樣邊緣用砂紙弄平滑。試樣的可燃性使用 Atlas UL-94 燃燒室通過 ASTM D3801-06 來檢查，對於在所有五個試樣上進行的兩次點火來說，結果是具有 32 秒總燃燒時間的 V-0 等級。

實施例 3

6H-二苯并 [c,e][1,2] 氧雜磷雜環己烯，6,6'-(1,4-乙烷二基)雙-，6,6'-二氧化物在環氧層板 (3% 磷含量) 中的用途

一般來說，將高級樹脂、固化劑和促進劑的儲備溶液

全部單獨製備和貯存，以方便實驗。含 15 wt% 2-丁酮 (MEK) 的 85 wt% 苯酚環氧酚醛清漆樹脂溶液 DEN® 438-EK85 從 The Dow Chemical Company 得到。Durite SD-1702 酚醛清漆固化劑從 Hexion Corporation 得到。酚醛清漆樹脂溶液通過將 50 wt% SD-1702 溶解在 50 wt% MEK 溶劑中來製備。

在與聚合物組合之前，使用咖啡豆研磨機來研磨包含 13.5 wt% P 的實施例 1 的阻燃劑 (6H-二苯并 [c,e] [1,2] 氧雜磷雜環己烯，6,6'-(1,4-乙烷二基) 雙-, 6,6'-二氧化物)，以使該 DOPO 化合物的粒度降至約 6 微米的 d_{50} (雙峰分佈)。包含 3.0 wt% P 的阻燃樹脂混合物通過摻合 126.3 g 85 wt% DEN 438 溶液、126.0 g 50 wt% 的 SD-1702 溶液、48.8 g 阻燃劑、0.12 g 2-苯基咪唑促進劑來製備。酚醛清漆與促進劑的比為約 525。阻燃劑不溶於樹脂溶液中，直至與熱凝膠板接觸，在熱凝膠板中其在高溫下完全溶解。將約 0.5-1 mL 的樹脂混合物在約 162-164 °C 下添加到熱固化板 (Thermo-electric company)。將壓舌板縱向分裂成兩半，且壓板的一半用於移動熱板上的樹脂直至記錄到剛度，且然後用壓板的平坦部分提升樹脂，直至線形成中斷。凝膠時間為 4 分 22 秒，這由當樹脂“線”不能再從樹脂混合物中拉伸且環氧變得“無黏性”時的點來確定。將另外的 70 g MEK 加入樹脂溶液中。使用在 6,000 rpm 下攪拌的高剪切混合器來充分混合該樹脂混合物約 15 分鐘。

將 11 英寸乘以 11 英寸的正方形編織玻璃織物 (來自

BGF Industries 的具有 643 光潔度的 7628 玻璃) 從一大卷切削到該尺寸，並於織物的頂端和底端釘至木支撐 (12 英寸長，1 英寸寬和 1/16 英寸厚)。木支撐包含在拐角處的用於在一端插入紙夾以便在 B 階段爐中懸掛織物的洞。將 A 階段或樹脂漆塗在織物的前面和背面。將紙夾展開，並插入一個木支撐的兩個洞中。將樹脂飽和的織物懸掛到實驗室通風櫥的鋁支撐上，並允許其在懸掛於預先加熱 (至 170°C) 的強迫通風 Blue M 爐 (Lab Safety Supply Inc., General Signal 下屬單位) 中 3 分 30 秒之前滴乾約一分鐘。B 階段化半固化片的邊緣通過將片尺寸減小至 10 英寸乘以 10 英寸而除去。將該片切割成 4 個 5 英寸乘以 5 英寸的片，並在於兩層 Pacothane 離形薄膜 (Insulectro Corp.) 和兩個鋼板 (1/8 英寸厚，12 英寸乘以 12 英寸正方形尺寸) 之間堆疊四層半固化片之前稱重。在 5,000 psig 下在熱壓機中 1 小時形成層板。所得到的層板為 0.037 英寸厚，含 49 wt% 的樹脂，並在壓製過程中經受 3 wt% 的樹脂溢流。使用金剛石鋸從層板切去五個 0.5 英寸寬的試樣，且試樣邊緣用砂紙弄平滑。試樣的可燃性使用 Atlas UL-94 燃燒室通過 ASTM D3801-06 來檢查，對於在所有五個試樣上進行的兩次點火來說，結果是具有 56 秒總燃燒時間的 V-1 等級。單次燃燒不超過 10 秒。

比較實施例 4

在沒有阻燃劑的情況下由 DEN 438 酚醛清漆環氧樹脂製備層板

一般來說，將高級樹脂、固化劑和促進劑的儲備溶液全部單獨製備和貯存，以方便實驗。含 15 wt% 2-丁酮 (MEK) 的 85 wt% 苯酚環氧酚醛清漆樹脂溶液 DEN® 438-EK85 從 The Dow Chemical Company 得到。Durite SD-1702 酚醛清漆固化劑從 Hexion Corporation 得到。酚醛清漆樹脂溶液通過將 50 wt% SD-1702 溶解在 50 wt% MEK 溶劑中來製備。

不含阻燃劑的樹脂混合物通過將 113.64 g 85 wt% DEN 438 溶液、113.40 g 50 wt% SD-1702 溶液和 0.0705 g 2-苯基咪唑促進劑摻合在 400 mL 的拋棄式塑膠燒杯中來製備。酚醛清漆與促進劑的比為約 80:4。將約 0.5-1 mL 的樹脂溶液在約 162-164°C 加到熱固化板 (Thermo-electric company) 上。將壓舌板縱向分裂成兩半，且壓板的一半用於移動熱板上的樹脂直至記錄到剛度，且然後用壓板的平坦部分提升樹脂，直至線形成中斷。凝膠時間為 5 分 30 秒，這由當樹脂“線”不能再從樹脂混合物中拉伸且環氧變得“無黏性”時的點來確定。

將 12 英寸乘以 12 英寸的正方形編織玻璃織物 (具有 CS-718 光潔度的 JPS 7628 玻璃纖維布) 從一大卷切削到該尺寸，並於織物的頂端和底端釘至木支撐 (12 英寸長，1 英寸寬和 1/16 英寸厚)。木支撐包含在拐角處的用於在一端插入紙夾以便在 B 階段爐中懸掛織物的洞。將 A 階段或樹脂漆塗在織物的前面和背面。將紙夾展開，並插入一個木支撐的兩個洞中。將樹脂飽和的織物懸掛到實驗室通風

櫥的鋁支撐上，並允許其在懸掛於預先加熱（至 170°C）的強迫通風 Blue M 爐 (Lab Safety Supply Inc., General Signal 下屬單位) 中 4 分 10 秒和 4 分 30 秒之間的時段之前滴乾約一分鐘。B 階段化半固化片的邊緣通過將片尺寸減小至 10 英寸乘以 10 英寸而除去。將該片切割成 4 個 5 英寸乘以 5 英寸的片，並在於兩層 Pacothane 離型膜 (Insulectro Corp.) 和兩個鋼板 (1/8 英寸厚，12 英寸乘以 12 英寸正方形尺寸) 之間堆疊四層半固化片之前稱重。在 5,000 psig 下在熱壓機中 1 小時形成層板。所得到的層板為 0.034 英寸和 0.036 英寸之間厚，含 44 wt% 和 46 wt% 之間的樹脂，並在壓製過程中經受 1 wt% 和 18 wt% 之間的樹脂溢流。使用金剛石鋸從層板切去五個 0.5 英寸寬的試樣，且試樣邊緣用砂紙弄平滑。試樣的可燃性使用 Atlas UL-94 燃燒室通過 ASTM D3801-06 來檢查，對於所有組的五個試樣來說，結果是燃燒等級。

層板的表徵

將具有 4 wt% 磷含量的實施例 2 的層板和具有 3 wt% 磷含量的實施例 3 的層板的阻燃劑和熱性質與比較實施例 4 進行比較，如下面表 1 中所示。使用 Atlas UL-94 燃燒室通過 ASTM D3801-06 檢查層板的可燃性 (UL-94 等級) (V-0 為最高可能等級)。如上面所述進行熱重分析法失重且 TGA 升溫速率為在 N₂ 中 10°C/min。

使用具有以下差異的在 N₂ 中上升的 20°C/分鐘溫度速率，類似於 IPC 方法 IPC-TM-650 (方法 2.4.25c) 中所述的

來進行層板的 Tg 測量。對於基於 DEN-438 樹脂的層板，等溫保持溫度為 200°C，對於基於 NPCN-703 的層板，等溫保持溫度為 220°C，以及對於基於無阻燃劑的 NPCN-703 樹脂的層板，等溫保持溫度為 250°C。使用 TA 儀器軟體分析器來確定玻璃轉化溫度。在一些情況下，進行第三次掃描以便確定第一次掃描、第二次掃描和第三次掃描之間的 ΔT_g 。孔鋸被用於鑽出具有適於安裝在標準鋁 DSC 盤內的尺寸的層板樣品盤。輕輕砂磨該樣品邊緣以安裝入盤內，並將層板的完整表面的大部分安置為面向盤的底部。記錄該樣品的重量（ $\sim 40-50$ mg），並使用柱塞式壓力機蓋上附加的樣品盤蓋以將蓋密封到盤上。將空的密封的盤添加到對照平臺上。

表 1. 層板的表徵

	發明實施例 2	發明實施例 3	比較實施例 4 (無阻燃劑)
UL-94	V-0	V-1	燃燒
磷含量	4.0%	3.0%	0%
Tg (玻璃轉化溫度)	126-131°C	136-140°C	163-172°C
TGA 5%-失重	405-411°C	405-411°C	407-421°C

實施例 5

噴射研磨的 6H-二苯并 [c,e][1,2] 氧雜磷雜環己烯，6,6'-(1,4-乙烷二基)雙-，6,6'-二氧化物 (DOPO) 在環氧層板 (3% 磷含量) 中的用途

除了在與聚合物組合前採用噴射研磨將 DOPO 化合物的粒度進一步降至約 1.4 微米的 d_{50} 之外，遵循實施例 3 中

概述的程序。試樣的可燃性使用 Atlas UL-94 燃燒室通過 ASTM D3801-06 進行檢查，對於在所有五個試樣上進行的兩次點火來說，結果是具有 45 秒總燃燒時間的 V-0 等級。單次燃燒不超過 10 秒。TGA 溫度失重對於 1%、2% 和 5% 失重分別為 360°C、381°C 和 404°C。這個實施例說明，通過在與聚合物混合之前進一步降低 DOPO 化合物的粒度，可燃性等級可被改進超過實施例 3。

實施例 6-17

6H-二苯并[c,e][1,2]氧雜磷雜環己烯，6,6'-(1,4-乙烷二基)雙-,6,6'-二氧化物 (DOPO) 在環氧層板中的用途

除了包含 40 wt% 2-丁酮 (MEK) 的 60 wt% 鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 (Nan Ya NPCN-703) 溶液用於代替苯酚環氧酚醛清漆樹脂且在一些例子中，二氧化矽和/或三聚氰胺聚磷酸鹽 (來自 BASF Corporation 的 Melapur 200 (M-200)) 用於樹脂混合物中之外，實施例 5 中使用的程序用於生產實施例 6 到實施例 17 中的層板。結果在下表 2 中示出。

表 2. 實施例 6 至 17 的層板的表徵

實施例	Wt% 實施例 1 (DIDOPO)	總 wt %P	M-200 (wt%)	二氧化矽 (wt%)	UL-94 等級	總燃燒 時間	Tg°C (DSC)	TGA 1% 失重	TGA 2% 失重	TGA 5% 失重
6	-	-	-	-	燃燒	N/A	198	348	361	382
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

*一次燃燒大於 10 秒。

總 wt% P 包括來自 M-200 的磷。

結果表明，三聚氰胺聚磷酸鹽顯著地增加了玻璃轉化溫度 (T_g)，這可以用於高溫或熱穩定性更高的聚合物應用。併入二氧化矽允許保持 V-0 級的 1.8 wt% P 的製劑。

在說明書或其申請專利範圍的任何地方，通過化學名稱或化學式提及的組分，無論是以單數還是以複數提及，都被視為它們在與通過化學名稱或化學類型提及的另一種物質（如，另一種組分、溶劑或其他）接觸之前就存在。這與在所得到的混合物或溶液中發生什麼化學變化、轉化和/或反應（如果存在的話）無關，這是因為這樣的變化、

轉化和/或反應是在按照本揭露內容所要求的條件下將指定的組分放在一起的自然結果。因此，組分被視為與進行所期望的操作有關的或形成所期望的組合物中的將被放在一起的成分。並且，雖然下文的申請專利範圍可以以現在時（“comprises（包括）”、“is（是）”等）提及物質、組分和/或成分，但根據本揭露內容，該提及是指剛好在其與一種或多種其他物質、組分和/或成分首次接觸、摻合或混合之前就存在的物質、組分或成分。如果根據本揭露內容和根據化學工作者的普通知識進行，那麼物質、組分或成分可能在接觸、摻合或混合操作期間通過化學反應或轉化失去其原有特性的事實沒有實際意義。

本文描述和要求保護的本發明在範圍上並不受限於本文所揭露的具體實施例和實施方案，因為這些實施例和實施方案被預期作為本發明的若干方面的實例。任何等同實施方案被預期在本發明的範圍內。實際上，本發明的除了本文示出和描述的那些之外的各種修改從前述描述來看對本領域中具有通常知識者而言將變得明顯。還預期這樣的修改落在所附申請專利範圍的範圍內。

【圖式簡單說明】

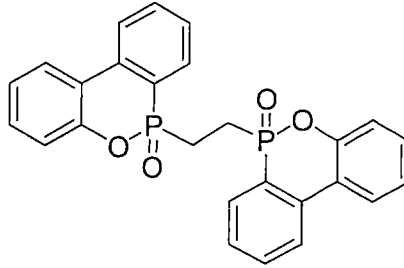
無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

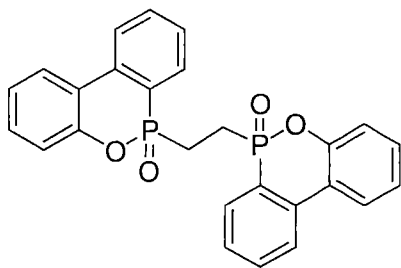
1. 一種具有以下結構的化合物，



2. 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中 d_{50} 粒度小於 15 微米。
3. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其具有小於 1000 ppm 的有機鹼水準。
4. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其具有小於 50,000 ppm 的未反應的 DOPO 的濃度。
5. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其具有小於 1,000 ppm 的溶劑濃度。
6. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其具有大於 95 wt% 的純度水準。
7. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其在大於 245°C 的溫度下具有 5% 的 TGA 失重。
8. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其具有溫度大於 245°C 的峰熔點。
9. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物之組合物，其具有小於 1000 ppm 的總氯或總溴濃度。
10. 一種阻燃聚合物組合物，該阻燃聚合物組合物包括聚合物和申請專利範圍第 1 項所述的化合物。

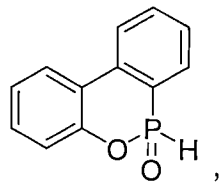
- 11.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，其中該聚合物是聚烯烴、聚酯、聚醚、聚酮、聚醯胺、聚氯乙烯、天然橡膠和合成橡膠、聚氨酯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、酚醛樹脂、聚縮醛、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚碳酸酯、纖維素、纖維素衍生物、氰酸酯、聚亞苯基酯、聚丁二烯樹脂、丁二烯-苯乙烯樹脂、丁二烯-二乙炔基苯-苯乙烯樹脂、環氧改性的聚丁二烯樹脂、丙烯酸系黏合劑或乙酸乙烯酯黏合劑、端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物、苯醚、馬來酸酐接枝丁二烯-苯乙烯共聚物、馬來酸酐改性的 4-甲基-1-戊烯樹脂、順酐化 1-丁烯-乙炔共聚物、由乙炔基苄基醚化合物衍生的樹脂、環氧樹脂或其混合物。
- 12.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，其中該聚合物是聚酯、酚醛樹脂、聚醯胺、聚氨酯、聚苯乙烯、環氧樹脂或其混合物。
- 13.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，其中該聚合物是聚酯或聚醯胺。
- 14.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，其中該聚合物是酚醛樹脂或環氧樹脂，且其中該組合物更包含固化劑或聚合物起始劑。
- 15.一種半固化片或層板，該半固化片或層板包括有機或無機增強材料和申請專利範圍第 14 項所述的組合物。

- 16.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，其中該化合物的量是每 100 重量份聚合物為 0.1 至 100 重量份。
- 17.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，其中該組合物的有機磷含量為基於所述組合物總重量的 0.1 wt% 至 10 wt%。
- 18.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，該組合物更包括紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗靜電劑、防腐劑、黏合促進劑、填料、顏料、染料、潤滑劑、脫模劑、發泡劑、殺真菌劑、增塑劑、加工助劑、酸清除劑、穩定劑、成核劑、潤濕劑、分散劑、增效劑、礦物填料、增強劑、晶鬚、無機填料、其他阻燃添加劑、防煙劑或其混合物。
- 19.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，該組合物更包括三聚氰胺聚磷酸鹽。
- 20.如申請專利範圍第 10 項所述的組合物，該組合物更包括二氧化矽。
- 21.一種製備式 I 的化合物的方法，



式 I

所述方法包括在鹼的存在下使式 A 的化合物與二鹵乙烷反應，



式 A

其中該鹼並非有機鹼，且其中該鹼是甲醇鉀、甲醇鈉、甲醇鋰、乙醇鉀、乙醇鈉、乙醇鋰、叔丁醇鉀、叔丁醇鈉、或其混合物。