

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290545** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.05.13

(22) Дата подачи заявки
2020.08.12

(51) Int. Cl. **C08K 5/5317** (2006.01)
C08K 5/5357 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)
C08K 5/5353 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)

(54) **ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ФОСФОНАТНЫМ АНТИПИРЕНОМ**

(31) **PCT/EP2019/071616; 10 2020 103 820.8**

(32) **2019.08.12; 2020.02.13**

(33) **EP; DE**

(86) **PCT/EP2020/072665**

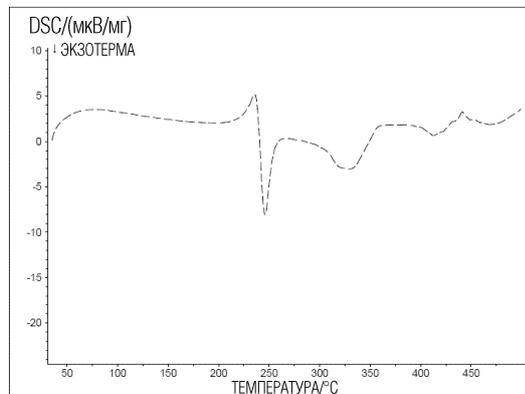
(87) **WO 2021/028496 2021.02.18**

(71) Заявитель:
**ХЕМИШЕ ФАБРИК БУДЕНХАЙМ
КГ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Фассбендер Биргит, Диппель
Кристиан, Литгершайд Кристиан,
Кудла Кристиан, Мосс Тобиас,
Мошель Себастьян, Файднер
Себастьян (DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к композиции, содержащей полимерный материал и содержащее фосфор огнезащитное средство на основе аминотетрафосфоната, к способу получения композиции, к применению огнезащитного средства, а также к выбранным структурам огнезащитного средства.



A1

202290545

202290545

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-572407EA/018

ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ФОСФОНАТНЫМ АНТИПИРЕНОМ ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к композиции, содержащей полимерный материал и фосфорсодержащее огнезащитное средство на основе аминотетрагидропиримидина, к способу получения композиции, к применению огнезащитного средства (антипирена), а также к выбранным структурам антипирена.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Для придания полимерным материалам огнестойкости известны многочисленные вещества, которые могут быть использованы по отдельности или в комбинации с дополнительными веществами, которые проявляют подобные или добавочные огнезащитные свойства. К наиболее известным антипиренам относятся галогенированные органические соединения, гидроксиды металлов, органические или неорганические фосфаты, фосфонаты или фосфинаты, а также производные 1,3,5-триазиновых соединений, и их смеси. Эти антипирены могут быть подразделены на низкомолекулярные и высокомолекулярные материалы. Хотя высокомолекулярные, то есть, полимерные антипирены, такие как галогенированный полиол Exolit OP 550 от фирмы Clariant, предпочтительно проявляет лишь незначительное пластифицирующее действие и небольшую миграционную способность в полимерный материал, правда, они, в отличие от высокомолекулярных огнезащитных добавок, при технической переработке часто хуже смешиваются с защищаемым полимерным материалом, в частности, при низкой плавкости. Кроме того, добавление высокомолекулярного антипирена может оказывать негативное влияние на отверждение полимерного материала.

Поэтому в отношении большей части используемых антипиренов речь идет о низкомолекулярных соединениях. В этой области, среди прочего, известны фосфорсодержащие соединения как особенно эффективные. В случае пожара они могут раздуваться в полимерных материалах с образованием защитных слоев, что также называют вспучиванием. В результате этого образуется препятствующий доступу кислорода изолирующий слой, который предотвращает дальнейшее горение полимерного материала. Кроме того, огнезащитное действие в твердой фазе основывается на повышении скорости обугливания полимерного материала или образовании неорганических стекол. Затрудняющей горение активности также содействует газофазный механизм, при котором процесс горения полимерного материала сильно замедляется рекомбинацией радикалов с РО-радикалами, которые образуются при сгорании фосфорного соединения. Важнейшие фосфорсодержащие соединения представляют собой галогенированные фосфаты трис(2-хлорэтил)фосфат (ТСЕР) и трис(2-хлоризопропил)фосфат (ТСРР). Однако их применение все в большей мере ограничивают вследствие потенциальной токсичности и экологических проблем, которые сопутствуют их использованию, в особенности потому, что подобные фосфаты обуславливают

биоаккумуляцию, однако коммунальные очистные установки лишь с трудом могут удалять их из сточных вод. Кроме того, они являются галогенсодержащими, что в случае пожара приводит к образованию и выделению НХ-газов и дополнительных токсичных соединений. В частности, особенно высокую опасность подобные коррозионно-активные газообразные продукты горения представляют в области электронных устройств.

Альтернативу фосфорсодержащим антипиренам составляют галогенированные и не содержащие галогены фосфонаты. По сравнению с фосфатами, они проявляют особенно выраженную активность не поддерживающей горение газовой фазы. Патентный документ DE 2 128 060 описывает применение сложных эфиров аминотанфосфоновой кислоты с содержанием фосфора до 23,2 вес.% в качестве антипирена в полиуретанах. Сложные эфиры аминотанфосфоновой кислоты получают из гексаметилентетрамина и диалкил- или диарилфосфонатов. Для использования этих фосфонатов их вместе с дополнительными требуемыми при необходимости добавками растворяют в полиольных компонентах образующей полиуретан смеси, к ней добавляют полиизоцианат. NH-группы полученных сложных эфиров в результате добавления взаимодействуют с изоцианатными группами в полимерном материале.

Патентный документ EP 0 001 996 относится к получению диметилowych сложных эфиров N, N-бис-(2-гидроксиалкил)аминотанфосфоновой кислоты, которые главным образом применяют в качестве не поддерживающей горение добавки в полимерных материалах, в частности, в полиуретанах. Для их синтеза к смеси диметилфосфита и оксазолидина добавляют N-кислотное соединение в качестве катализатора. Продукты имеют концевую вторичную гидроксильную группу, и при добавлении к полиольному компоненту образующей полиуретан смеси внедряются в полимерный материал. Однако добавленные N-кислотные соединения тогда остаются в полимерном материале, что может приводить к ухудшению его свойств. В альтернативном варианте, перед добавлением к полиольному компоненту они должны быть преобразованы в их соответствующие соли со щелочными металлами, чтобы их можно было отделить от сложных эфиров фосфоновой кислоты.

Патентный документ CA 2 027 078 относится к сложным эфирам аминотанфосфоновой кислоты, которые могут быть применены в качестве антипиренов в пеноматериалах, термопластах и duroпластах. Соответствующие соединения получают реакцией амина с триалкил- или триарилфосфитами и параформальдегидом. Продукты либо могут быть добавлены в процессе экструзии обрабатываемого полимерного материала, либо могут служить в качестве добавки соконденсационного компонента в реакции поликонденсации.

Из работы авторов *Liu и др., Ind. Eng. Chem. Res. (2017), том 56, стр. 8789-8696*, известны производные DOPO с огнезащитным действием, которые получают из DOPO (9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида), параформальдегида и пиперазина. Они не содержат галогены и проявляют огнезащитное действие при применении в поликарбонатах. Правда, эти соединения, как и материалы из предыдущих документов,

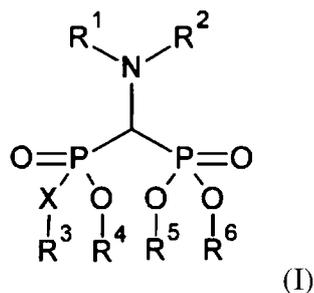
имеют лишь низкую термическую стабильность, которая обусловлена слабой Р-С-связью Р-СН₂-N-группы. Хотя Р-С-связь в принципе химически и термически стабильна, однако α-аминогруппа стабилизирует образующийся в результате гомолиза углеродный радикал, так что расщепление Р-С-связи в этих антипиренах происходит уже при относительно низких температурах. Поскольку третичный амин, который образуется при гомолизе, имеет низкую молекулярную массу, он улетучивается в виде летучего компонента и обуславливает соответствующую потерю массы. Если антипирен вводят в полимерный материал, при высвобождении амина могут возникать усиленные дымовые газы. Вследствие низкой температуры разложения антипирены частично разлагаются уже в процессе формирования полимерного материала, в который их внедряют. Дополнительный недостаток этих антипиренов состоит в том, что вследствие низкого содержания фосфора их нужно добавлять к полимерному материалу при высоких концентрациях, ввиду чего значительно ухудшаются обрабатываемость, гибкость и другие свойства образованного полимерного материала.

ЗАДАЧА ИЗОБРЕТЕНИЯ

На этом основании задача настоящего изобретения тем самым состоит в создании композиции с полимерным материалом, которая имеет антипирен с подобными или даже лучшими огнезащитными свойствами, нежели известные из прототипа, который может быть применен при меньших концентрациях в композиции при одновременно лучшим огнезащитным действием, который разлагается лишь при более высоких температурах, чем известные антипирены, предпочтительно гораздо более высоких, чем температуры обработки и/или формирования, и немного более низкой, чем температура разложения полимерного материала, или равная ей, и при его разложении в полимерном материале образуются дымовые газы с незначительной плотностью и/или дымовые газы с меньшей токсичностью.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

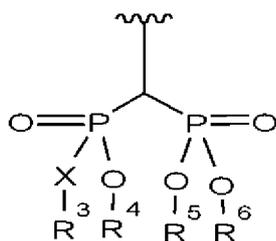
Эта задача решена соответственно изобретению посредством композиции, включающей полимерный материал, в частности, термореактивный полимерный материал, и содержащийся в нем и/или связанный с ним антипирен в количестве от 1 до 40 вес.%, в расчете на общее количество композиции, **отличающийся тем, что** антипирен представляет собой соединение Формулы (I), соответствующую ему аммониевую соль, соответствующую ему фосфонатную соль, или смесь вышеуказанных компонентов:



причем

(N-i) R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, моноядерных и многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, или

(N-ii) R^1 и R^2 , будучи совместно объединенными N-атомом, образуют насыщенный, или однократно ненасыщенный или многократно ненасыщенный гетероцикл с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле атомы азота, эти атомы азота предпочтительно замещены атомом водорода (H), алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II):



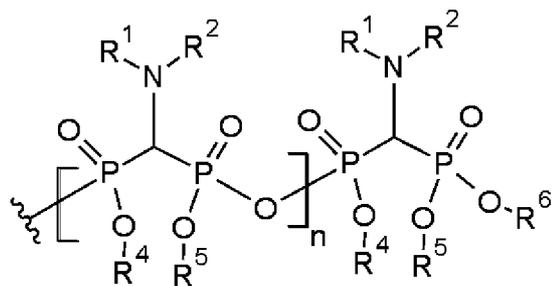
(II)

и причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле углерод, фосфор или кремний, эти атомы предпочтительно могут иметь заместители, которые выбраны из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $=\text{O}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, F , $-\text{N}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{OCN}$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, простой эфирной, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-\text{SiR}_x\text{Hy}$ с R =алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$,

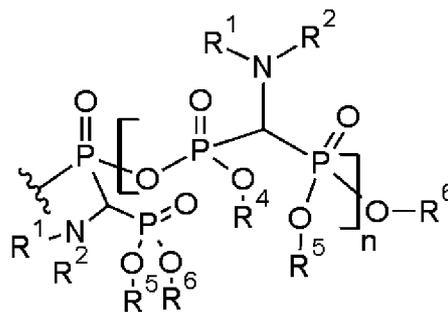
и причем $-\text{X}$ представляет атом кислорода, $-\text{O}$ -, или $-\text{X}$ представляет простую связь, и

причем

(P-i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, с нижеследующими структурами (III) и (IV) с $n=0-100$,



(III)



(IV)

а также катионы, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина,

и/или

(P-ii) когда -X- представляет атом кислорода, -O-, совместно -OR³ и -OR⁴, и/или совместно -OR⁵ и -OR⁶, и/или совместно -OR³ и -OR⁵, и/или совместно -OR⁴ и -OR⁶, объединены Р-атомом фосфонатной группы, образуя циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

и/или

(P-iii) когда -X- представляет простую связь, -R³ и -OR⁴ и/или -R³ и -OR⁵, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и/или -OR⁵ и -OR⁶, и/или -OR⁴ и -OR⁶, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

причем

А.) один из заместителей от R¹ до R⁶, или

В.) один из циклов, которые образованы, когда

1) заместители R³-R⁶ образуют циклический сложный эфир фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно (P-ii) или (P-iii), или

2) заместители R³-R⁶ образуют циклический ангидрид фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно (P-ii) или (P-iii), или

3) заместители R¹ и R² образуют гетероцикл согласно (N-ii),

имеет первую незаряженную или отрицательно заряженную функциональную группу, которая имеет

а) гетероатом, выбранный из группы, состоящей из P, O, N, S, I, Cl, Br, F, и/или

б) алкеновую или алкиновую группу,

причем функциональная группа не представляет собой -ОН, и для случая, что один из циклов согласно пунктам 1)-3) имеет функциональную группу, атомы цикла замещены функциональной группой или заместителем, который имеет функциональную группу.

Согласно изобретению, под функциональной группой подразумевают группу атомов в соединении, которая главным образом определяет свойства вещества и реакционную способность соединения, например, в той мере, насколько она влияет на полярность молекулы и/или может реагировать с другими соединениями. Однако в соответствующие изобретению функциональные группы не входят группы атомов, в которых указанные в пункте а) гетероатомы или алкенильные или алкинильные группы составляют часть цикла ароматической системы, то есть, ароматические и гетероароматические фрагменты.

Поскольку первая незаряженная или отрицательно заряженная функциональная группа не является группой -ОН, в рамках изобретения, правда, это не значит, что заместители от R^1 до R^6 , или один из циклов, которые образованы, когда заместители R^3 - R^6 образуют циклический сложный эфир фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно пунктам (P-ii) или (P-iii), или заместители R^3 - R^6 образуют циклический ангидрид фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно пунктам (P-ii) или (P-iii), или заместители R^1 и R^2 образуют гетероцикл согласно пункту (N-ii), не могут иметь ОН-группу. Правда, в рамках изобретения они дополнительно имеют первую незаряженную или отрицательно заряженную функциональную группу согласно формулировке из пункта 1 формулы изобретения.

Заместители R^1 - R^6 или один из циклов, которые сформированы, когда заместители R^3 - R^6 образуют циклический сложный эфир фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно пунктам (P-ii) или (P-iii), или заместители R^3 - R^6 образуют циклический ангидрид фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно пунктам (P-ii) или (P-iii), или заместители R^1 и R^2 образуют гетероцикл согласно пункту (N-ii), предпочтительно не имеют ОН-группу. Например, это может быть предпочтительным тогда, когда ОН-группа реагировала бы с дополнительными добавками полимерного материала.

Если заместители R^1 - R^6 образуют цикл согласно пунктам 1)-3), функциональные группы могут быть размещены только на заместителях у атомов цикла, то есть, не составляя ими часть цикла. То есть, функциональная группа размещена не в цикле, а на заместителях у атомов цикла. Например, группы R^1 - R^2 могут образовывать морфолиновый цикл, и тем самым цикл согласно пункту 3), правда, содержащиеся в цикле простые эфирные группы не представляют собой функциональные группы в смысле настоящего изобретения. Однако атомы морфолинового цикла могут быть дополнительно замещены соответствующей изобретению функциональной группой, соответственно, заместителем, который имеет соответствующую изобретению функциональную группу.

В одном предпочтительном варианте исполнения -X- представляет атом кислорода, -O-, и $-OR^3$ и $-OR^4$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы,

образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты, с величиной цикла 4-10 атомов, и $-OR^5$ и $-OR^6$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.

В одном предпочтительном варианте исполнения $-X-$ представляет атом кислорода, $-O-$, и $-OR^3$ и $-OR^5$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты, с величиной цикла 4-10 атомов, и $-OR^4$ и $-OR^6$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения $-X-$ представляет простую связь, и $-R^3$ и $-OR^4$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и $-OR^5$ и $-OR^6$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения $-X-$ представляет простую связь, и $-R^3$ и $-OR^5$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и $-OR^4$ и $-OR^6$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.

Особенно предпочтительно R^1 и R^2 , будучи совместно объединенными N-атомом, образуют морфолиновый или пиперидиновый цикл.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения заместители R^3 - R^6 или образованные ими циклы имеют первую функциональную группу.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения R^1 и R^2 , будучи совместно объединенными N-атомом, образуют гетероцикл согласно пункту (N-ii), причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле углерод, фосфор или кремний, эти атомы имеют заместители, которые предпочтительно выбраны из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-NH_2$, $-NH_R$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, F, $-N_3$, $-SH$, $-SR$, $-OCN$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, простой эфирной, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-SiR_xNu$ с R =алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения первая и/или дополнительная функциональная группа имеет гетероатом из группы, состоящей из P, O,

N, S, Si, или алкеновую или алкиновую группу. Поскольку при галогенсодержащих заместителях в случае пожара происходит усиленное образование дымовых газов в результате разложения антипирена, исключением галогенсодержащих заместителей можно выдерживать незначительным количество дымовых газов.

Особенно предпочтительно композиция имеет содержание галогенов $<1000 \text{ млн}^{-1}$ по весу, предпочтительно $<850 \text{ млн}^{-1}$ по весу. Содержание галогенов может быть определено привычными для специалиста методами анализа, такими как ионная хроматография со сжиганием образца (СІС). Особенно низкое содержание галогенов является преимуществом в сравнении с антипиренами из прототипа, так как в известные антипирены было введено нежелательно много галогена в форме неорганических и органических связанных галогенов. Понятие «не содержащий галогены» в смысле изобретения подразумевает возможность наличия незначительных галогеновых загрязнений в пределах вышеуказанных наибольших количеств. Правда, как правило, содержание галогенов должно быть низким, чтобы избежать вредных воздействий галогенов.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере один из заместителей \mathbf{R}^3 , \mathbf{R}^4 , \mathbf{R}^5 и \mathbf{R}^6 представляет собой органический остаток, причем каждый такой органический остаток имеет более двух, предпочтительно более трех атомов углерода.

Соответствующие изобретению антипирены могут быть получены согласно описанному в патентном документе DE 31 33 308 A1 способу. Согласно этому, алкиламинометан-дифосфоновые кислоты, соответственно, их акриловые производные, могут быть получены с очень хорошими выходами, когда продукты реакций уксусного ангидрида или ацетилхлорида и фосфористой кислоты вводят во взаимодействие с алкилформамидами в стехиометрических соотношениях. Для достижения по возможности высокого выхода температура реакции в первой стадии взаимодействия, то есть, в реакции уксусного ангидрида, соответственно, ацетилхлорида с фосфористой кислотой, должна составлять между $40\text{-}60^\circ\text{C}$. Вместо уксусного ангидрида, соответственно, ацетилхлорида, и фосфористой кислоты как исходных веществ в первой реакционной стадии также может быть использована смесь трихлорида фосфора и уксусной кислоты. В качестве пригодных алкилформамидов, среди прочих, описаны моно- и также диалкилформамиды, например, такие как метил- и диметилформамид, этил- и диэтилформамид, а также формильные производные морфолина, пиперидина, пирролидина, оксазолидина, алканоламинов.

Соответствующие изобретению антипирены имеют более высокую термостойкость, чем известные из прототипа фосфонаты, в которых углерод в α -положении к азоту замещен только одной фосфонатной группой. Это значит, что температура разложения является более высокой, чем у сравнимых известных фосфонатов. В соответствующей изобретению композиции температуру разложения понимают как температуру, при которой потеря массы сухого образца антипирена доходит до 2 вес.%. Например, потеря массы аминотриметиленфосфоновой кислоты

(ATMP, CAS: 6419-19-8) достигает 2 вес.% уже при 176,4°C (смотри Фигуру 5). Соответственная потеря массы для соответствующих изобретению фосфонатов достигает этой величины лишь при явно более высоких температурах (смотри Фигуры 2 и 4).

Потеря массы образца в зависимости от температуры может быть определена методом термогравиметрии. В этом случае «сухой» означает, что содержание воды в антипирене составляет <0,5 вес.%. Содержание воды в антипирене может быть определено известными специалисту методами, например, такими как колориметрическое титрование по Карлу Фишеру или спектроскопия в ближней инфракрасной области (NIR). Соответствующий изобретению антипирен в особенности пригоден для введения в полимерный материал, который должен быть обработан экструзией, так как он не разлагается при обычных для экструзии температурах обработки, но лишь при возникающих при пожаре высоких температурах, и тогда проявляет свое огнезащитное действие.

Кроме того, соответствующий изобретению антипирен предпочтительно также проявляет меньшее образование дымовых газов. Это проявляется в большей остаточной массе после разложения.

Авторы настоящего изобретения исходят из того, что повышенную термостойкость соответствующих изобретению антипиренов можно объяснить их особенной структурой. В принципе при термическом разложении аминометанфосфонатов сначала происходит расщепление слабой Р-С-связи Р-СН₂-N-группы. Хотя Р-С-связь в принципе химически и термически стабильна, однако α-аминогруппа стабилизирует образующийся в результате гомолиза углеродный радикал, так что расщепление Р-С-связи в аминометанфосфонатах происходит уже при низкой температуре. Поскольку в соединениях согласно прототипу α-аминогруппа имеет относительно низкую молекулярную массу, соответствующий амин после гомолиза может улетучиваться в виде газообразного продукта. Улетучивание амина представляет собой термодинамическую движущую силу реакции, так что она протекает преимущественным образом. В антипиренах согласно данному изобретению с углеродным радикалом в α-положении к аминогруппе связана еще одна фосфонатная группа. Вследствие этого амин имеет более высокую молекулярную массу, благодаря чему он улетучивается в принципе только в намного меньшем количестве. Для того, чтобы амин мог улетучиваться при более низких температурах, он должен был бы иметь меньшую массу, что может быть достигнуто только тогда, когда гомолитически расщепляется также Р-С-связь со второй фосфонатной группой. Однако поскольку здесь образовывался бы особенно нестабильный карбанион, эта реакция вообще не протекает или почти не протекает. Соответственно этому, при разложении полимерного материала можно наблюдать явно меньшее выделение амина, и тем самым также меньшее образование дымовых газов. В дополнение, вследствие того, что амин после разрыва связи улетучивается не сразу же, возможна обратная реакция, то есть, рекомбинация обоих радикалов до исходного соединения. Вышеуказанные эффекты содействуют тому, что расщепление Р-С-связи не является столь благоприятным, как в соединениях из

прототипа, так что соответствующие изобретению аминотанфосфонаты имеют явственно более высокую термостойкость.

Более того, по меньшей мере один гетероатом, соответственно, по меньшей мере одна алкеновая или алкиновая группа, которая имеет первую функциональную группу и, по обстоятельствам, дополнительную функциональную группу, содействует повышению огнезащитного действия. Авторы настоящего изобретения исходят из того, что гетероатомы, соответственно, алкеновая или алкиновая группа, с их энергетически высоколежащими свободными электронными парами, соответственно, электронными парами π -связей, могут образовывать радикалы. Рекомбинацией этих радикалов с образующимися в дополнительных процессах сгорания радикалами реакции разложения могут протекать замедленно. Поскольку соответствующие изобретению антипирены могут быть распределены в полимерном материале очень равномерно, это обеспечивает особенно хорошие огнезащитные характеристики.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения заместители R^1 - R^6 или образованные ими циклы имеют по меньшей мере по меньшей мере одну дополнительную функциональную группу, которая представляет собой гетероатом, выбранный из группы, состоящей из P, O, N, S, Si, I, Cl, Br, F, и/или алкеновую или алкиновую группу. В результате этого дополнительно усиливают описанный выше эффект замедления радикального процесса разложения, и тем самым огнезащитное действие.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения заместители R^1 - R^6 или образованные ими циклы имеют по меньшей мере две дополнительных функциональных группы, более предпочтительно по меньшей мере три, еще более предпочтительно по меньшей мере четыре, и наиболее предпочтительно по меньшей мере пять.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения заместители R^1 - R^6 или образованные ими циклы имеют в каждом случае по меньшей мере одну функциональную группу. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения заместители R^3 - R^6 или образованные ими циклы имеют в каждом случае по меньшей мере одну функциональную группу. Особенно предпочтительно число функциональных групп при всех заместителях, соответственно, образованных ими циклах, совпадает. Заместители R^3 - R^6 наиболее предпочтительно являются одинаковыми. Такие соединения общей формулы (I) особенно легкодоступны в синтетическом плане, например, этерификацией соответствующих фосфоновых кислот.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения первую и/или дополнительную функциональную группу применяют, чтобы согласовать полярность антипирена с полярностью полимерного материала. Когда антипирен и полимерный материал имеют сравнимую полярность, антипирен может быть лучше внедрен в полимерный материал, и в результате этого может быть достигнуто лучшее распределение. Кроме того, тогда антипирен также труднее мигрирует из полимерного

материала.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения первую и/или дополнительную функциональную группу выбирают из группы, состоящей из $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $=\text{O}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{OCN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{SiR}_x\text{H}_y$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{N}_3$, и эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой групп, причем $\text{R}=\text{алкил}$, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$.

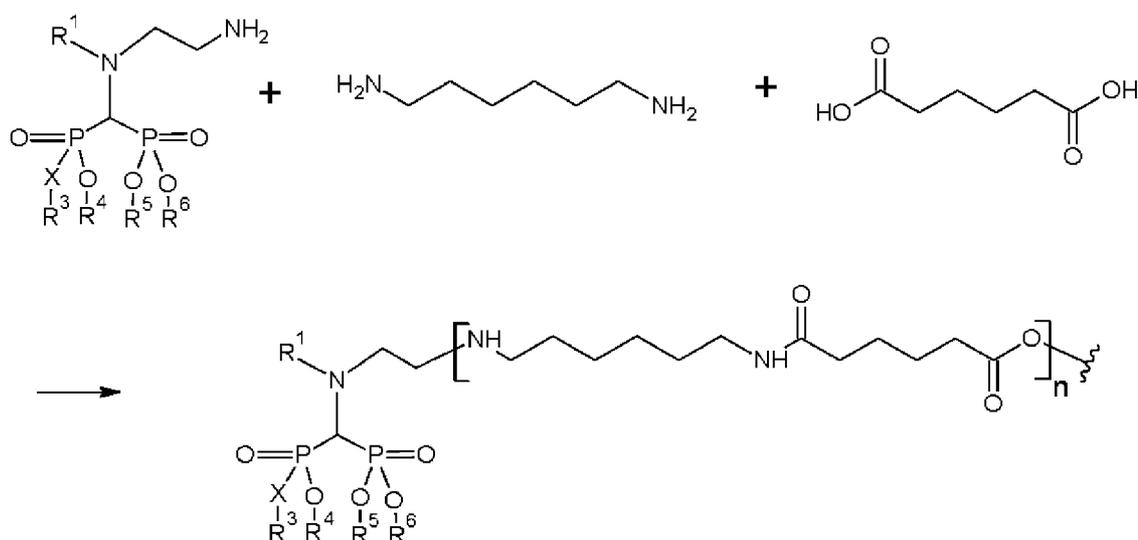
Выбор этих функциональных групп связан с таким преимуществом, что повышают полярность заместителей в сравнении с алкильными и/или арильными заместителями без функциональных групп, и поэтому соответствующие антипирены могут быть лучше встроены в полярные полимерные материалы (например, такие как полиакрилаты, полиуретаны или полиамиды), и труднее мигрируют из полимерного материала.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления изобретения первую и/или дополнительную функциональную группу антипирена выбирают из группы, состоящей из $-\text{SiR}_x\text{H}_y$, алкенилов и алкинилов, причем $\text{R}=\text{алкил}$, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$.

Выбор этих функциональных групп связан с таким преимуществом, что снижают полярность заместителей в сравнении с алкильными и/или арильными заместителями без функциональных групп, и поэтому соответствующие антипирены могут быть лучше введены в неполярные полимерные материалы, такие как полиалкилены (например, полиэтилен, полипропилен), и труднее мигрируют из полимерного материала.

Кроме того, соединения с вышеуказанными функциональными группами могут быть использованы как сомомеры при получении полимерного материала, в результате чего антипирен ковалентно связывается с полимерным материалом. Это связано с таким преимуществом, что антипирен не сможет мигрировать из полимерного материала, или же может мигрировать лишь с большим трудом. Кроме того, обеспечивают более однородное распределение антипирена внутри полимерного материала. Отсюда следует повышенное огнезащитное действие.

В одном предпочтительном варианте исполнения первая и/или дополнительная функциональная группа может представлять собой NH_2 -группу. Тогда антипирен может быть введен в реакцию поликонденсации, и в результате реакции с электрофильной группой одного из мономеров встроен в полимерную цепь. Это далее следует показать на примере образования полиамида 6,6.



В одном особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения соответствующий изобретению антипирен имеет по меньшей мере одну дополнительную функциональную группу, которая выбрана из группы, состоящей из $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $=\text{O}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{OCN}$, $-\text{SiR}_x\text{Hy}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, и эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, простой эфирной, алкениленовой и алкиниленовой группы, причем $\text{R}=\text{алкил}$, алкенил , алкинил или арил , и $x+y=3$.

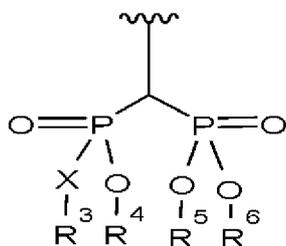
Благодаря этому возрастает вероятность встраивания антипирена в полимерную цепь, и максимизирует связанные с встраиванием преимущества. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения соответствующий изобретению антипирен имеет по меньшей мере две дополнительных функциональных группы, которые согласуются с мономером полимерного материала. Благодаря этому антипирен может быть встроен в полимерную цепь без возникновения обрыва цепи.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения соответствующий изобретению антипирен имеет по меньшей мере две различных функциональных группы. Благодаря этому антипирен может быть введен в различные реакции полимеризации. Например, одна функциональная группа может быть NH_2 -группой, и другая алкеновой группой. Тогда антипирен по алкеновой группе может быть введен в полимерную цепь либо посредством радикальной полимеризации по алкеновой группе, либо в реакцию поликонденсации по NH_2 -группе.

Соответствующие изобретению антипирены имеют то преимущество, что они являются жидкими и/или очень легко растворимыми в полярных растворителях, и поэтому в очень незначительной степени влияют на вязкость растворителя. Поэтому соответствующие изобретению антипирены могут быть легко переработаны и использованы в реакциях полимеризации. В частности, использованием соответствующих изобретению антипиренов могут быть сокращены возникающие при реакциях полимеризации и поликонденсации проблемы с вязкостью. Благодаря этому эффект Троммдорфа-Норриша проявляется лишь позже, так что могут быть достигнуты высокие

средние молекулярные массы полимерного материала.

В одном предпочтительном варианте исполнения группы R^1 и R^2 не образуют цикл, и представляют собой одинаковые или различные заместители, причем по меньшей мере один из заместителей представляет собой меламина, причем атомы азота аминогрупп замещены атомом водорода (H), алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II).



(II)

Особенно предпочтительно на каждом атоме азота аминогрупп один из заместителей представляет собой H, и другой метилбисфосфонатную группу со структурой (II). В другом предпочтительном варианте исполнения на каждом из атомов азота оба заместителя представляют собой метилбисфосфонатную группу со структурой (II).

Вследствие разницы в полярности антипирена и полимерного материала полярные антипирены как соответствующие родовому понятию фосфонатов, обычно очень легко мигрируют из неполярных полимерных материалов, таких как полиэтилен.

Первая и/или дополнительная функциональная группа антипирена особенно предпочтительно представляет собой алкеновую или алкиновую группу. Это связано с тем преимуществом, что антипирен в рамках реакции полимеризации, в частности, радикальной или ионной реакции полимеризации, может быть связан с неполярным полимерным материалом, например, таким, как полиолефин. Тем самым предотвращается миграция из полимерного материала.

В частности, когда защищаемый полимерный материал представляет собой не неполярный полиолефин, а полярный полимер, такой как полиамид, полиуретан, полимочевина или сложный полиэфир, может быть благоприятным, что соответствующий изобретению антипирен применяют в виде кислоты. Специально при использовании в качестве компонентов соконденсации/соприсоединения антипирен предпочтительно представляет собой кислоту. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения поэтому по меньшей мере одна, предпочтительно по меньшей мере две, особенно предпочтительно по меньшей мере три, и наиболее предпочтительно четыре группы R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют собой H. Например, соответствующий изобретению антипирен предпочтительно может быть введен в процесс вспенивания полиуретана в форме кислоты как компонент соприсоединения. Без намерения вдаваться в теорию, авторы настоящего изобретения исходят из того, что реакцией изоцианата и группой

фосфоновой кислоты антипирен встраивается в полимер с образованием особенно стабильной группы P-O-C(=O)-N, что оказывает положительное влияние на характеристики разложения полиуретана. Подобное справедливо и для других полимеров, которые получены полиприсоединением, например, полиэтиленоксида, полипропиленоксида, полиэтиленгликоля и полимочевины. Здесь также группа фосфоновой кислоты реагирует с одним из компонентов, и тем самым встраивается в полимер. Поэтому особенно предпочтительно применение соответствующего изобретению антипирена в форме кислоты как компонента соприсоединения при получении этих полимеров.

По аналогии, в одном предпочтительном варианте исполнения соответствующий изобретению антипирен применяют в форме кислоты как компонент соконденсации в реакции поликонденсации. Авторы настоящего изобретения исходят из того, что группы фосфоновой кислоты реагируют с гидроксильными или аминогруппами как компонентами реакции конденсации, и в результате этого встраиваются в полимер. Соответствующие изобретению антипирены поэтому применяют в форме кислоты как компоненты соконденсации при получении сложных полиэфиров, поликарбонатов и полиамидов.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения заместители R^3 , и/или R^4 , и/или R^5 , и/или R^6 представляют собой органические остатки с более чем двумя атомами углерода. Из прототипа известны сложные эфиры фосфоновой кислоты с короткоцепочечными углеродными остатками, в частности, с метильной группой. Поскольку они в условиях разложения проявляют алкилирующее действие, они тем самым являются высокотоксичными. Например, может быть стойко повреждена человеческая ДНК. Однако с увеличением длины цепей алкилирующее действие сильно сокращается.

Температура разложения полимера предпочтительно является более высокой, чем температура обработки пластиковой матрицы в способе термической обработки, которым полимер должен быть переработан в пластиковую матрицу. Тем самым обеспечивают то, что ни в коем случае еще не происходят процессы разложения полимера, когда достигается температура обработки пластиковой матрицы. Температура разложения полимера предпочтительно составляет величину на 10°C выше, чем температура обработки пластиковой матрицы, особенно предпочтительно на 20°C выше температуры обработки пластиковой матрицы, наиболее предпочтительно на 50°C выше температуры обработки пластиковой матрицы.

Когда температура разложения полимера явно превышает температуру пластиковой матрицы, в которую перерабатывают полимер, в случае пожара пластиковая матрица разлагается до того, как полимер вследствие его частичного разложения может проявлять огнезащитное действие. В противном случае, то есть, когда температура разложения полимера составляет величину явно ниже температуры разложения пластиковой матрицы, разложившийся полимер может уже вступать в последующие

реакции, так что его огнезащитное действие значительно сокращается. Поэтому предпочтительно, чтобы разница между температурами разложения полимера и пластиковой матрицы была меньше 100°C, особенно предпочтительно менее 50°C, и наиболее предпочтительно менее 20°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения температура разложения, то есть, потеря массы сухого антипирена, достигает 2 вес.% лишь начиная с температуры 200°C, особенно предпочтительно 220°C, наиболее предпочтительно начиная с температуры 245°C.

Температуру разложения полимера определяют с помощью описанного в разделе «Методы измерения» термогравиметрического метода анализа. Температура разложения представляет собой температуру, при которой потеря массы сухого образца при скорости нагревания 10 К/мин достигает 2%.

Поскольку атом углерода в α -положении к аминогруппе дважды замещен фосфонатной группой, соответствующий изобретению антипирен имеет более высокое содержание фосфора, чем известные из прототипа фосфонаты. Было установлено, что огнезащитное действие фосфорсодержащего антипирена возрастает с увеличением содержания фосфора. Поэтому является особенно высокой эффективностью, то есть, огнезащитное действие, в расчете на единицу массы введенного антипирена, соответствующего изобретению антипирена. Хорошее огнезащитное действие тем самым может быть достигнуто даже при незначительных концентрациях антипирена в полимерном материале. Одновременно едва ли имеет место влияние на свойства полимерного материала, в частности, на обрабатываемость и относительное удлинение при разрыве. В одном предпочтительном варианте исполнения содержание фосфора в антипирене составляет по меньшей мере 10 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 12 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 14 вес.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 15 вес.%. Ввиду высокого содержания фосфора в соответствующем изобретению антипирене заместители R^1 - R^6 предпочтительно имеют по возможности малую массу.

В частности, при использовании в качестве добавки одного или многих компонентов предпочтительно в катализируемой реакции полимеризации может быть благоприятным применение соответствующего изобретению антипирена в виде соли или сложного эфира, особенно предпочтительно в виде соли. В результате этого может быть предотвращено возможное взаимодействие свободных кислотных групп антипирена с компонентами, например, с катализатором реакции. Также в случае чувствительных к величине pH полимерных материалов, то есть, полимерных материалов, которые при воздействии кислот изменяют свою структуру и/или разлагаются, соответствующий изобретению антипирен предпочтительно вводят в виде соли или сложного эфира. Кроме того, в подобных вариантах применения солевую форму растворяют в воде, и таким образом однородно смешивают с полиолом. В окрашивающие и покровные системы на водной основе растворенная в воде солевая форма также может быть введена очень

просто и однородно. Когда антипирен применяют в виде сложного эфира, он может в результате гидрофобизации дополнительно содействовать лучшему связыванию с матрицей, что опять же приводит к улучшению механических свойств и незначительной миграции из полимера.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения тем самым по меньшей мере одна, предпочтительно по меньшей мере две, особенно предпочтительно три, наиболее предпочтительно четыре из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют собой катион, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсаций, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина. Особенно предпочтительны Na^+ и Ca^{2+} . Наиболее предпочтительно применение Na^+ в качестве катиона, так как он имеет малую молекулярную массу, и тем самым весовую долю фосфора в антипирене можно поддерживать по возможности высокой.

В одном предпочтительном варианте исполнения полимерный материал содержит антипирен в количестве по меньшей мере 1,5 вес.%, или по меньшей мере 5 вес.%, или по меньшей мере 10 вес.%, или по меньшей мере 15 вес.%, и/или в количестве не выше 35 вес.%, или не выше 30 вес.%, или самое большее 25 вес.%, в расчете на общее количество полимерной композиции.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения вся композиция содержит полимерный материал в количестве по меньшей мере 50 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 70 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 вес.%

При этих количественных соотношениях, с одной стороны, обеспечивают хорошее огнезащитное действие полимерной композиции, и, с другой стороны, происходит лишь незначительное влияние на характеристики обработки и свойства полимерного материала.

Соответствующий изобретению антипирен может быть благоприятным образом использован в комбинации с другими огнезащитными средствами, например, с такими, которые создают защиту от огня согласно другому механизму. В результате взаимодействия соответствующего изобретению антипирена с другими огнезащитными средствами может быть достигнут синергический эффект, то есть, эффект, при котором само по себе огнезащитное действие превышает суммарное действие отдельных компонентов.

Полимерный материал соответствующей изобретению композиции может быть эластомерным, термореактивным или термопластичным полимерным материалом. Полимерный материал предпочтительно представляет собой термореактивный или термопластичный полимерный материал, особенно предпочтительно термореактивный полимерный материал.

В одном предпочтительном варианте исполнения полимерный материал содержит по меньшей мере один дополнительный огнезащитный компонент, который

предпочтительно выбран среди азотистых оснований, производных меламина, фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов, органических и неорганических фосфинатов, органических и неорганических фосфонатов, и производных вышеуказанных соединений, предпочтительно выбранных из полифосфата аммония, покрытых меламином, меламиновой смолой, производными меламина, силанами, силоксанами, полисилоксанами или полистиролами, и/или покрытыми и сшитыми частицами полифосфата аммония, а также производных 1,3,5-триазина, в том числе меламина, мелама, мелема, мелона, аммелина, аммелида, 2-уреидомеламина, ацетогуанамина, бензогуанамина, диаминофенилтриазина, солей и аддуктов меламина, меламинцианурата, бората меламина, ортофосфата меламина, пирофосфата меламина, диметиламинопирофосфата, диэтилфосфината алюминия, полифосфата меламина, олигомерных и полимерных производных 1,3,5-триазина, и полифосфатов производных 1,3,5-триазина, гуанина, фосфата пиперазина, полифосфата пиперазина, фосфата этилендиамина, пентаэритрита, дипентаэритрита, фосфата бора, 1,3,5-тригидроксиэтилизоцианурата, 1,3,5-триглицидилизоцианурата, триаллилизацианурата, и производных вышеуказанных соединений. В одном предпочтительном варианте исполнения полимерный материал для лучшей диспергируемости дополнительных огнезащитных компонентов содержит воски, силиконы, силоксаны, жиры и минеральные масла.

Полимерный материал, кроме соответствующего изобретению антипирена, предпочтительно содержит фосфат в качестве дополнительного огнезащитного компонента, в частности, полифосфат аммония. Полифосфат аммония особенно предпочтительно представляет собой полифосфат аммония в кристаллических формах I, II или V, или их смесь, особенно предпочтительно покрытых.

Особенно предпочтителен полифосфат аммония в кристаллической форме II, которая, по сравнению с другими кристаллическими формами, почти не растворима в воде. При этом речь идет о порошкообразном веществе, которое уже без покрытия проявляет хорошее огнезащитное действие при одновременно незначительной растворимости в воде. Преимущество применения покрытого полифосфата аммония в кристаллической форме II состоит в том, что он имеет высокую термическую стабильность и высокую совместимость с полимерами, так что благодаря улучшенной диспергируемости антипирена в полимере достигается улучшенный профиль обрабатываемости полимера и более эффективная защита от огня.

Поскольку активность фосфатов в твердой фазе, как правило, превосходит фосфонаты, но, напротив, фосфонаты имеют более высокую активность в газовой фазе, их сочетание обеспечивает особенно выраженное огнезащитное действие.

В одном предпочтительном варианте исполнения отношение соответствующего изобретению антипирена к по меньшей мере одному дополнительному огнезащитному компоненту в полимерном материале составляет от 1:18 до 1:1, предпочтительно от 1:9 до 1:4, и особенно предпочтительно от 1:6 до 1:4. Эти соотношения также относятся к применению полифосфата аммония как дополнительного огнезащитного компонента.

Кроме того, полимерный материал, кроме соответствующего изобретению антипирена, предпочтительно содержит дополнительные наполнители, которые выбраны из карбоната кальция, силикатов, таких как тальк, глина или слюда, каолина или волластонита, кремнезема, сульфата кальция и бария, гидроксида алюминия, стеклянных волокон и стеклянных шариков, а также древесной муки, целлюлозного порошка, и сажи и графита. Эти наполнители могут придавать полимерному материалу дополнительные желательные свойства, в частности, тем самым может быть снижена стоимость полимерного материала, полимерный материал может быть окрашен, или могут быть улучшены его механические свойства, например, в результате армирования стеклянными волокнами.

Если антипирен вводят в процессе формования защищаемого полимерного материала, то при внедрении антипирена предпочтительно применяют диспергирующий агент. В дополнительном варианте осуществления изобретения тем самым в соответствующем изобретению полимерном материале диспергирующий агент содержится в количестве от 0,01 до 10 вес.%, предпочтительно в количестве от 0,1 до 5,0 вес.%, в расчете на вес соответствующего изобретению антипирена, причем диспергирующий агент предпочтительно выбирают из амидов жирных кислот, в том числе моноамидов жирных кислот, бисамидов жирных кислот, и алканоламидов жирных кислот, таких как олеамиды и эрукамиды, из сложных эфиров жирных кислот, в том числе сложных эфиров глицерина и восковых сложных эфиров, из C₁₆-C₁₈-жирных кислот, из спиртовых производных жирных кислот, в том числе цетиловых и стеариловых спиртовых производных жирных кислот, из натуральных и синтетических восков, полиэтиленовых восков и окисленных полиэтиленовых восков, и из стеаратов металлов, предпочтительно Ca-, Zn-, Mg-, Ba-, Al-, Cd- и Pb-стеаратов. Добавление вышеуказанных диспергаторов улучшает дозируемость антипирена, пригодность полимерного материала к экструзии, и однородность диспергирования антипирена внутри полимерного материала.

В дополнительном варианте осуществления изобретения соответствующий изобретению антипирен имеет содержание свободной воды (влагосодержание) <0,6 вес.%, предпочтительно <0,4 вес.%. Низкое влагосодержание также улучшает дозируемость антипирена, пригодность полимерного материала к экструзии, и однородность диспергирования антипирена внутри композиции, и предотвращает обусловленное гидролизом разложение.

Антипирен может быть введен в полимерный материал различными способами. Прежде всего антипирен может быть внедрен в полимерный материал уже во время процесса формования. Если, например, полимерный материал обрабатывают экструзией, то антипирен может быть внесен в процессе экструзии, например, с использованием маточной смеси. Маточная смесь в смысле настоящего изобретения представляет собой полимерный материал в форме гранулята или порошка, который содержит антипирен и при необходимости дополнительные добавки в концентрациях, которые являются более высокими, чем при конечном применении. Маточная смесь или различные маточные

смеси для получения соответствующего изобретению полимерного материала объединяют с дополнительным полимерным материалом без содержащегося в маточной смеси антипирена в таких количествах, соответственно, соотношениях, которые соответствуют желательным концентрациям антипирена в конечном продукте. Маточные смеси, по сравнению с добавлением различных материалов в форме паст, порошков или жидкостей, имеют то преимущество, что они обеспечивают высокую технологическую надежность и могут быть очень хорошо обработаны и дозированы. В условиях экструзии антипирен равномерно распределяется в полимерном материале.

Полимерные материалы, в которые может быть введен антипирен, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из поливинилбутираля (PVB), полипропилена (PP), полиэтилена (PE), полиамида (PA), сложного полиэфира, такого как полибутилентерефталат (PBT), полиэтилентерефталат (PET), полиуретана (PU), термопластичных полиуретанов (TPU), полимочевины, полифениленоксида, полиацетала, полиакрилата, полиметакрилата, полиоксиметилена, поливинилацетала, полистирола, акрил-бутадиен-стирольного пластика (ABS), сополимера акрилонитрила стирола и акрилового сложного эфира (ASA), поликарбоната, простого полиэфирсульфона, полисульфоната, политетрафторэтилена, полимочевины, формальдегидных смол, меламиновых смол, простого полиэфиркетона, поливинилхлорида, полилактида, полисилоксана, фенольных смол, эпоксидных смол, полиимида, бисмалеимидтриазина, термопластичного полиуретана, сополимера этилена и винилацетата (EVA), полилактида (PLA), полигидромасляной кислоты (PHB), сополимеров и/или смесей вышеуказанных полимеров. Особенно предпочтительно применение соответствующего изобретению антипирена в пеноматериалах из вышеуказанных полимерных материалов, в особенности предпочтительно в пенополиуретанах. При этом антипирен предпочтительно вводят как добавку или компонент соконденсации/соприсоединения полиольного компонента. Когда антипирен вносят в качестве добавки, то он предпочтительно представляет собой соль или сложный эфир. Когда антипирен добавляют как компонент соконденсации/соприсоединения, то он предпочтительно представляет собой кислоту.

Было обнаружено, что эти фосфонаты проявляют не только огнезащитное действие, но что они также могут катализировать формирование пенополиуретана.

Изобретение также включает антипирен, который представляет собой соединение Формулы I, его соответствующую аммониевую соль, его соответствующую фосфонатную соль, или смесь вышеуказанных веществ, причем предпочтительно заместители R^3 - R^6 или образованные ими циклы имеют первую функциональную группу и/или не более трех заместителей R^3 - R^6 в виде атомов H.

Изобретение также включает способ получения антипирена, который включает следующие стадии:

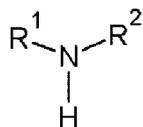
- получения смеси

а) по меньшей мере одной фосфоновой, соответственно, фосфиновой кислот, выбранных из группы, состоящей из соединений Формул (V) и (VI), в реакционном сосуде

объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

б) $\text{HC}(\text{OR}^7)_3$ с R^7 =алкил, арил или алкенил, предпочтительно триэтоксиметана,

с) аминсоединения Формулы (VII)

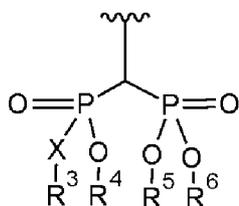


(VII)

причем

(N-i) R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, моноядерных и многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных или многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, или

(N-ii) R^1 и R^2 , будучи совместно связанными N-атомом, образуют насыщенные или мононенасыщенные или полиненасыщенные гетероциклы с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, причем гетероцикл, когда он имеет азот в качестве атомов цикла, эти атомы предпочтительно замещены атомом Н, алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой следующей структуры (II),



(II)

и причем гетероцикл, когда он имеет в качестве атомов цикла углерод, фосфор или кремний, эти атомы предпочтительно могут иметь заместители, выбранные из группы, состоящей из Н, алкила, арила, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $=\text{O}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, F , $-\text{N}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{OCN}$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-\text{SiR}_x\text{H}_y$ с R =алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$,

причем предпочтительно

А.) один из заместителей от R^1 до R^6 , или

В.) один из циклов, которые образованы, когда

1) заместители R^3 - R^6 образуют циклический сложный эфир фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно пунктам **(P-ii)** или **(P-iii)**, или

2) заместители R^3-R^6 образуют циклический ангидрид фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно пунктам (P-ii) или (P-iii), или

3) заместители R^1 и R^2 образуют гетероцикл согласно пункту (N-ii), имеет первую незаряженную или отрицательно заряженную функциональную группу, которая имеет

a) гетероатом, выбранный из группы, состоящей из P, O, N, S, I, Cl, Br, F, и/или

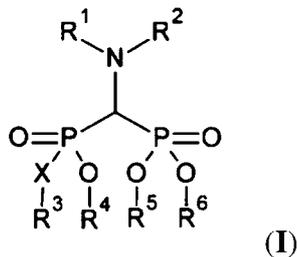
b) алкеновую или алкиновую группу,

причем функциональная группа не представляет собой -ОН, и для случая, что один из циклов согласно пунктам 1)-3) имеет функциональную группу, атомы цикла замещены функциональной группой или заместителем, который имеет функциональную группу,

- нагревания смеси при температуре в диапазоне 40-150°C.

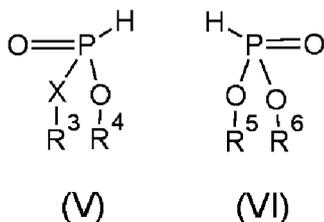
По завершении нагревания смеси может следовать стадия очистки. Она предпочтительно включает очистку смеси дистилляцией или хроматографированием.

В рамках взаимодействия фосфоная, соответственно, фосфиновая кислоты, соответственно, аминосоединение Формулы (VII), вступают в нуклеофильную реакцию по свободной электронной паре РН- или NH-групп на атоме углерода сложного ортоэфира $HC(OR^7)_3$ так, что с выделением трех эквивалентов спирта HOR^7 образуется соединение Формулы (I).



Для достижения высокой степени превращения в одном предпочтительном варианте осуществления изобретения HOR^7 может быть отделен во время взаимодействия, предпочтительно отгонкой, особенно предпочтительно дистилляцией при пониженном давлении.

Изобретение также включает способ получения соединений общих Формул (V) и (VI).

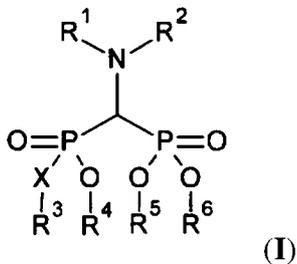


Они могут быть получены этерификацией фосфиновой и, соответственно, фосфоновой кислот соединением Формулы $HC(OR^{3/4/5/6})_3$. В одном предпочтительно варианте исполнения этого способа $HC(OR^{3/4/5/6})_3$ представляет собой триэтоксиметан. Для соответствующего изобретению способа фосфиновую и, соответственно, фосфоновую

кислоты смешивают с соединением Формулы $\text{HC}(\text{OR}^{3/4/5/6})_3$ и нагревают при температуре в диапазоне 40-140°C, предпочтительно 80-120°C, более предпочтительно 90-120°C, и наиболее предпочтительно 100-120°C. Смесь особенно предпочтительно нагревают до кипения. Смесь перемешивают при этой температуре в течение периода времени от 10 минут до 10 часов, предпочтительно на протяжении от 1 часа до 5 часов, еще более предпочтительно от 1 часа до 3 часов, и наиболее предпочтительно от 1 часа до 2 часов. После этого периода времени реакции фракционированной дистилляцией реакционного раствора получают фракцию с основным компонентом $\text{HOR}^{3/4/5/6}$ и еще одну с соединением Формулы (V), соответственно, (VI).

Вышеуказанный способ особенно предпочтительно применяют для получения диэтилфосфита.

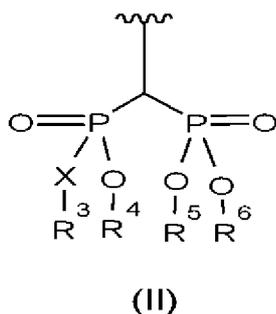
Изобретение также включает применение соединения Формулы (I), его соответствующей аммониевой соли, его соответствующей фосфонатной соли, или смеси для поверхностной обработки, предпочтительно в форме покрытия.



причем

(N-i) R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, моноядерных и многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, или

(N-ii) R^1 и R^2 , будучи совместно объединенными N-атомом, образуют насыщенный, или однократно ненасыщенный или многократно ненасыщенный гетероцикл с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле атомы азота, эти атомы азота предпочтительно замещены атомом водорода (H), алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II):

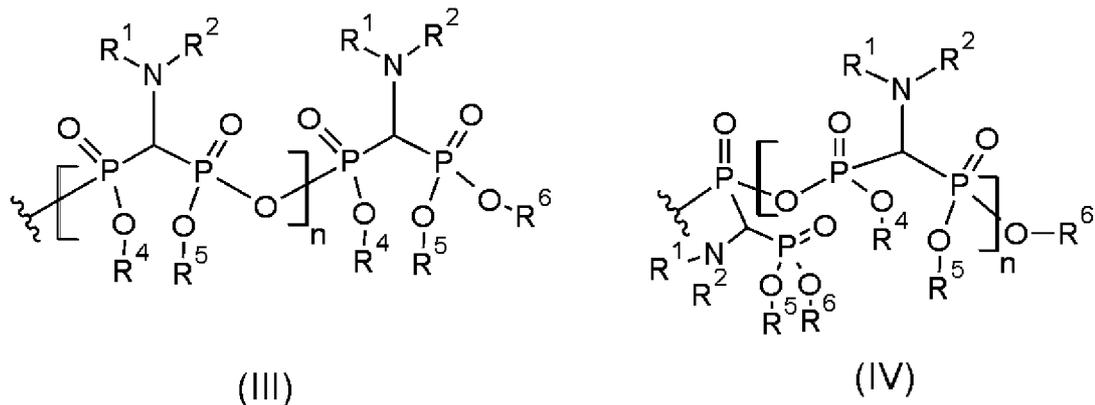


и причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле углерод, фосфор или кремний, эти атомы предпочтительно могут иметь заместители, которые выбраны из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $=\text{O}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, F , $-\text{N}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{OCN}$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-\text{SiR}_x\text{H}_y$ с R =алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$,

и причем $-\text{X}$ - представляет атом кислорода, $-\text{O}-$, или $-\text{X}$ - представляет простую связь, и

причем

(P-i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, с нижеследующими структурами (III) и (IV) с $n=0-100$,



а также катионы, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина,

и/или

(P-ii) когда $-\text{X}$ - представляет атом кислорода, $-\text{O}-$, совместно $-\text{OR}^3$ и $-\text{OR}^4$, и/или совместно $-\text{OR}^5$ и $-\text{OR}^6$, и/или совместно $-\text{OR}^3$ и $-\text{OR}^5$, и/или совместно $-\text{OR}^4$ и $-\text{OR}^6$, объединены Р-атомом фосфонатной группы, образуя циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

и/или

(P-iii) когда $-\text{X}$ - представляет простую связь, $-\text{R}^3$ и $-\text{OR}^4$ и/или $-\text{R}^3$ и $-\text{OR}^5$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с

величиной цикла 4-10 атомов, и/или $-OR^5$ и $-OR^6$, и/или $-OR^4$ и $-OR^6$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

причем предпочтительно

A.) один из заместителей от R^1 до R^6 , или

B.) один из циклов, которые образованы, когда

1) заместители R^3 - R^6 образуют циклический сложный эфир фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно **(P-ii)** или **(P-iii)**, или

2) заместители R^3 - R^6 образуют циклический ангидрид фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно **(P-ii)** или **(P-iii)**, или

3) заместители R^1 и R^2 образуют гетероцикл согласно **(N-ii)**,

имеет первую незаряженную или отрицательно заряженную функциональную группу, которая имеет

a) гетероатом, выбранный из группы, состоящей из P, O, N, S, I, Cl, Br, F, и/или

b) алкеновую или алкиновую группу,

причем функциональная группа не представляет собой -OH, и для случая, что

один из циклов согласно пунктам **1)-3)** имеет функциональную группу, атомы цикла замещены функциональной группой или заместителем, который имеет функциональную группу.

В одном предпочтительном варианте исполнения покрытие служит для обеспечения защиты от огня предмета, особенно предпочтительно для обеспечения защиты от огня полимерного материала.

Особенно предпочтительно применение для поверхностной обработки металлов или полимерных материалов, в частности, термореактивных полимеров. Например, особенно предпочтительно применение в композитах. При этом вышеуказанные фосфонаты наносят в жидкостной форме, например, в виде раствора или жидкого чистого вещества на полимерную матрицу и/или армирующий материал (например, стеклянные волокна). При этом предпочтительно, чтобы соответствующие изобретению антипирены были жидкими, или в растворе обуславливали лишь незначительное изменение вязкости. Благодаря этому антипирен может быть равномерно распределен в композите. Напротив, известные из прототипа антипирены, как правило, представляют собой твердые вещества или требуют больших количеств растворителей, чтобы получить раствор с низкой вязкостью, так что они лишь с трудом могут быть введены в композитный материал. В дополнение, композитный материал в виде ткани действует так, что происходит фильтрация антипирена, и тем самым защита может быть обеспечена только с одной стороны. Вышеуказанные недостатки могут быть преодолены посредством соответствующих изобретению антипиренов.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения соединение Формулы (I) используют для формирования покрытия, например, гелевого

покрытия. При этом предпочтительно, чтобы соответствующие изобретению соединения имели хорошую растворимость в многочисленных полярных растворителях. В результате этого может быть достигнуто равномерное распределение в растворителе, и тем самым в конечном итоге на обрабатываемой поверхности. Благодаря хорошей растворимости влияние на вязкость раствора вообще не проявляется или имеет место только в незначительной мере.

Соединение Формулы (I) предпочтительно применяют в количестве от 1 до 40 вес.%, предпочтительно от 2 до 30 вес.%, еще более предпочтительно от 3 до 20 вес.%, наиболее предпочтительно от 4 до 10 вес.%, в расчете на общее количество композиции покрытия.

Растворы соединений Формулы (I) могут быть использованы, например, для нанесения покрытий на текстильные изделия, бумагу, керамические материалы или композиты, соответственно, на промежуточных этапах, например, при получении препрегов.

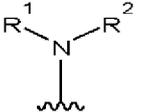
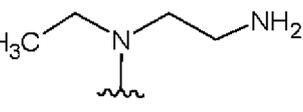
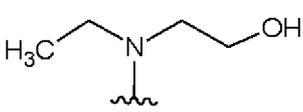
Благодаря незначительной абсорбции и однородной смешиваемости с дополнительными компонентами покровных систем, в частности, со связующим материалом, соединения Формулы (I) пригодны предпочтительно для так называемых «бесцветных покрытий», то есть, прозрачных покрытий. Такие бесцветные покрытия, в частности, предпочтительны тогда, когда находящаяся под покрытием структура не должна быть замаскирована, например, при нанесении бесцветных покрытий на древесный материал.

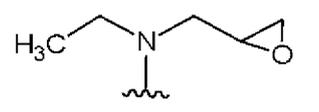
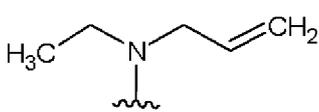
ПРИМЕРЫ

Изобретение теперь будет дополнительно разъяснено посредством конкретных вариантов исполнения соответствующих изобретению антипиренов, примеров получения соответствующих изобретению композиций, а также с помощью примеров защиты от огня и приведенных сопроводительных Фигур.

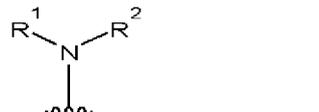
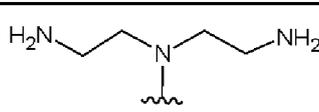
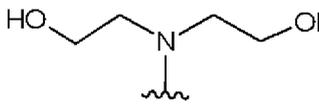
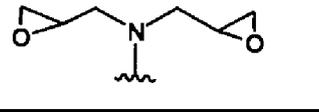
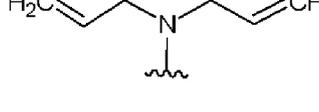
Конкретные варианты исполнения соответствующих изобретению антипиренов

Варианты исполнения с первой функциональной группой на аминогруппе

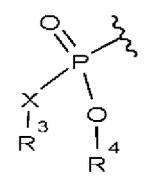
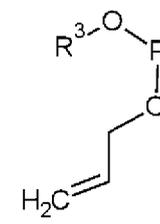
№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1		-O-	H	H	H	H
2		-O-	ЭТИЛ	ЭТИЛ	ЭТИЛ	ЭТИЛ

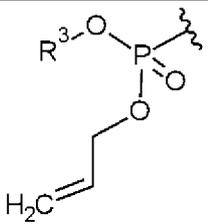
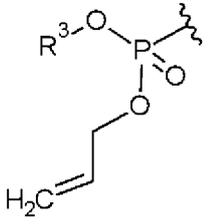
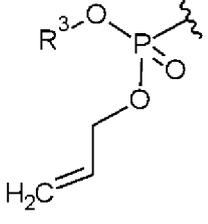
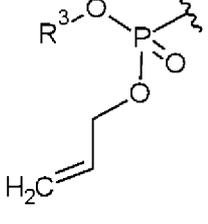
3		-O-	бутил	бутил	бутил	бутил
4		-O-	Н	Na	Na	Na

Варианты исполнения с первой и второй функциональной группой на аминогруппе

№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5		-O-	Н	Н	Н	Н
6		-O-	ЭТИЛ	ЭТИЛ	ЭТИЛ	ЭТИЛ
7		-O-	бутил	бутил	бутил	бутил
8		-O-	Н	Na	Na	Na

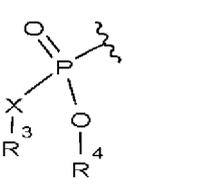
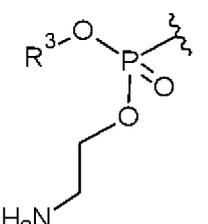
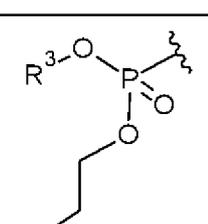
Варианты исполнения с первой функциональной группой на одной из групп фосфоновой кислоты

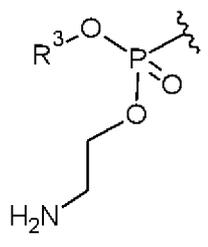
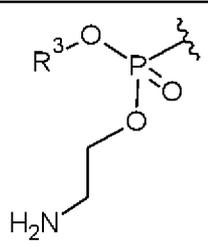
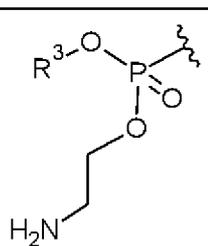
№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
9	ЭТИЛ	ЭТИЛ	простая связь		Н	Н

10	этил	этил	простая связь		Na	Na
11	этил	этил	простая связь		метил	метил
12	этил	этил	простая связь		этил	этил
13	этил	этил	простая связь		бутил	бутил

Варианты исполнения с первой функциональной группой на одной из групп

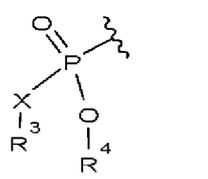
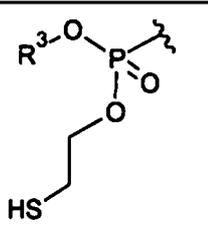
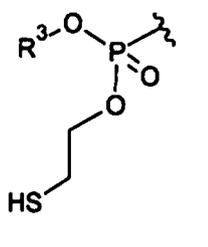
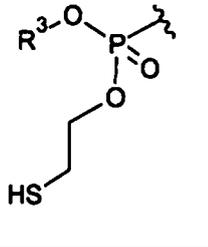
фосфоновой кислоты

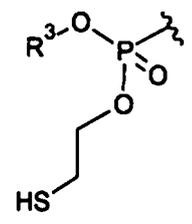
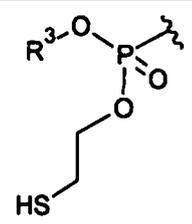
№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
14	этил	этил	простая связь		H	H
15	этил	этил	простая связь		Na	Na

16	этил	этил	простая связь		метил	метил
17	этил	этил	простая связь		этил	этил
18	этил	этил	простая связь		бутил	бутил

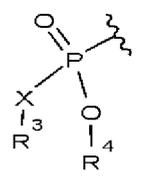
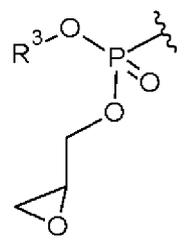
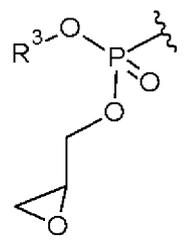
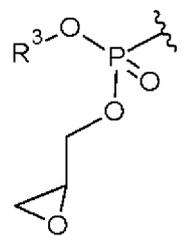
Варианты исполнения с первой функциональной группой на одной из групп

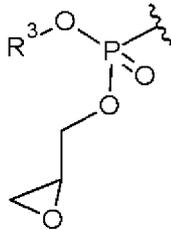
фосфоновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
18	этил	этил	простая связь		H	H
19	этил	этил	простая связь		Na	Na
20	этил	этил	простая связь		этил	этил

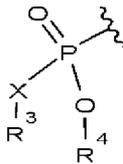
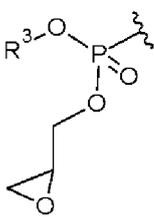
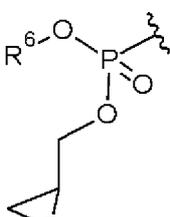
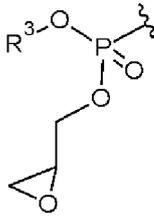
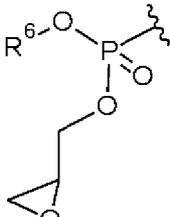
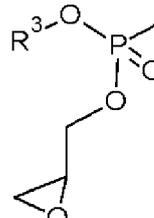
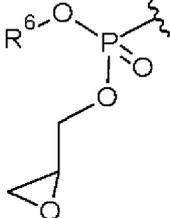
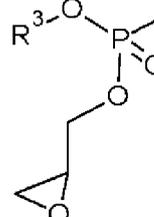
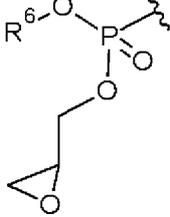
21	этил	этил	простая связь		этил	этил
22	этил	этил	простая связь		бутил	бутил

**Варианты исполнения с первой функциональной группой на одной из групп
фосфоновой кислоты**

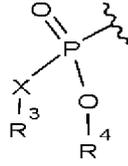
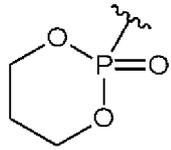
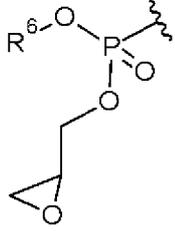
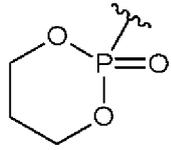
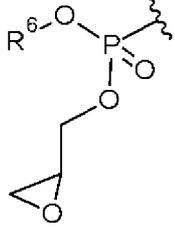
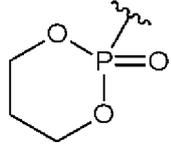
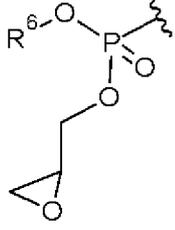
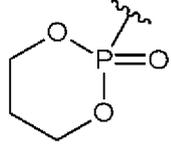
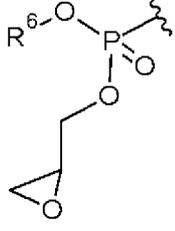
№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
23	этил	этил	простая связь		H	H
24	этил	этил	простая связь		Na	Na
25	этил	этил	простая связь		этил	этил

26	этил	этил	простая связь		бутил	бутил
----	------	------	---------------	--	-------	-------

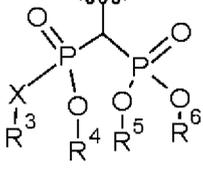
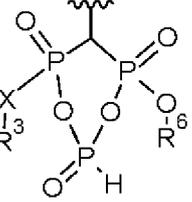
Варианты исполнения с первой и второй функциональной группой на группах фосфоновой кислоты

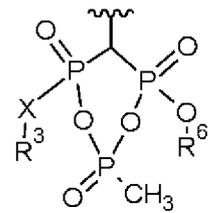
№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
27	этил	этил	простая связь			H
28	этил	этил	простая связь			Na
29	этил	этил	простая связь			этил
30	этил	этил	простая связь			бутил

Варианты исполнения с первой функциональной группой на одной из групп фосфоновой кислоты

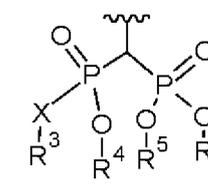
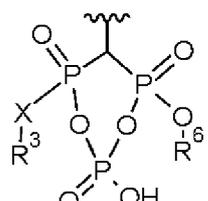
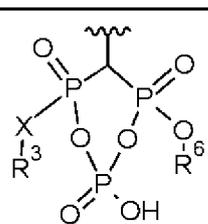
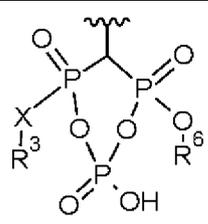
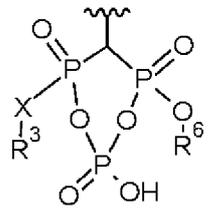
№	R ¹	R ²	X		R ⁵
31	этил	этил	простая связь		
32	этил	этил	простая связь		
33	этил	этил	простая связь		
34	этил	этил	простая связь		

Варианты исполнения с первой циклической функциональной группой

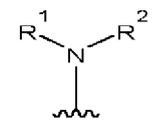
№	R ¹	R ²	X		R ³
35	этил	этил	простая связь		H

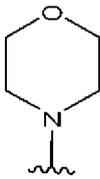
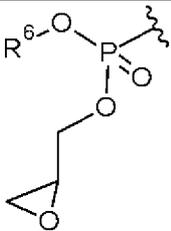
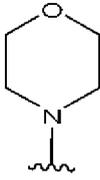
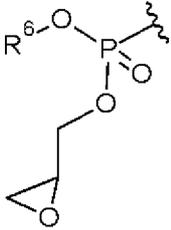
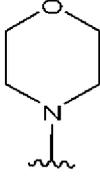
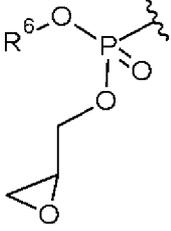
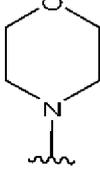
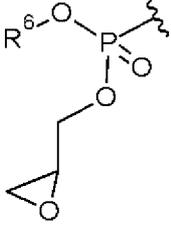
42	этил	этил	простая связь		бутил
----	------	------	---------------	--	-------

Варианты исполнения с первой циклической функциональной группой

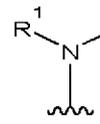
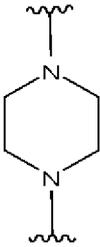
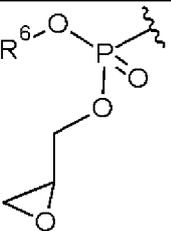
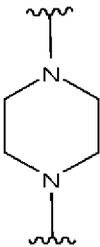
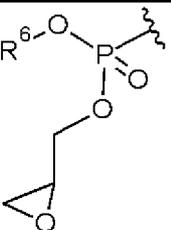
№	R ¹	R ²	X		R ³
43	этил	этил	простая связь		H
44	этил	этил	простая связь		Na
45	этил	этил	простая связь		этил
46	этил	этил	простая связь		бутил

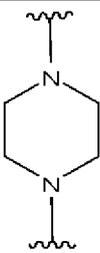
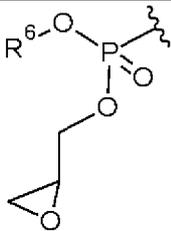
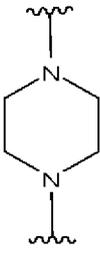
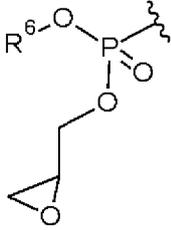
Варианты исполнения с морфолином, МОРФ

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
---	---	---	----------------	----------------	----------------	----------------

47		-O-	H	H		H
48		-O-	ЭТИЛ	ЭТИЛ		ЭТИЛ
49		-O-	бутил	бутил		бутил
50		-O-	H	Na		Na

Варианты исполнения с пиперазином, PIMP

№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
51		-O-	H	H		H
52		-O-	ЭТИЛ	ЭТИЛ		ЭТИЛ

53		-O-	бутил	бутил		бутил
54		-O-	H	Na		Na

Примеры получения соответствующих изобретению композиций

Исходные вещества:

Наименование	Изготовитель	Чистота/ M_n	CAS
4-формилморфолин	Alfa Aesar	99%	4394-85-8
N, N-Диметилформаид	Merck KGaA	$\geq 99\%$	68-12-2
Фосфоновая кислота	Alfa Aesar	99+%	4394-85-8
Уксусный ангидрид	Merck KGaA	$\geq 98\%$	108-24-7
Метилendifенил-изоцианат (MDI)	Sigma Aldrich	$M_n \sim 340$	9016-87-9
Полиол	Sigma Aldrich	$M_n \sim 4000$	9082-00-2
Пентан	Sigma Aldrich	безводный, ≥ 99	109-66-0
Этиленгликоль	Sigma Aldrich	безводный, 99,8	107-21-1
Триэтоксиметан	Alfa Aesar	98%	122-51-0
Морфолин	Merck	$\geq 99,0\%$	110-91-8
Этиленкеталь 4-пиперидона	Sigma Aldrich	98%	177-11-7
Винилбромид в THF (1 M)	Sigma Aldrich		593-60-2
4-Гидроксипиперидин	Merck	98%	5382-16-1
4-Метиленипиперидин, гидрохлорид	Advanced Chemblocks Inc	95%	144230-50-2
Триэтиламин	Sigma Aldrich	99%	121-44-8
Морфолин	Merck	$\geq 99,0\%$	110-91-8
Диэтилфосфит	Acros Organics	98%	762-04-9
Винилбромид	Sigma Aldrich	98%	593-60-2

Дополнительные антипирены:

Budit 240: фосфорсодержащий, частично сшитый полиакрилат, получен согласно Примеру 1 патентного документа WO 2014/124933

Budit 315: меламинцианурат производства фирмы Chemischen Fabrik Budenheim KG

Budit 342: полифосфат меламина производства фирмы Chemischen Fabrik Budenheim KG

Budit 667: вспучивающаяся огнезащитная система от фирмы Chemischen Fabrik Budenheim KG на основе полифосфата аммония

TCPP: трис(2-хлоризопропил)фосфат TCPP от фирмы Sigma Aldrich (CAS: 13674-84-5)

OP 550: фосфорсодержащий полиол Exolit OP 550 от фирмы Clariant AG (CAS: 184538-58-7)

Методы измерения:

Измерения методом динамической дифференциальной калориметрии (DSC) были проведены на приборе для синхронной термогравиметрии-динамической дифференциальной калориметрии (STA/TG-DSC), модель STA409 PC/3/H Luxx, фирмы Netzsch Gerätebau GmbH, в диапазоне от 25 до 500°C в атмосфере азота со скоростью нагревания 10 К/мин. Навеска образцов составляла около 15 мг. Для оценки использовали пакет программ NETZSCH Proteus.

Термогравиметрические (TGA) анализы были проведены на приборе для синхронной термогравиметрии-динамической дифференциальной калориметрии (STA/TG-DSC), модель STA409 PC/3/H Luxx, фирмы Netzsch Gerätebau GmbH, в диапазоне от 25 до 800°C в атмосфере азота со скоростью нагревания 10 К/мин. Навеска образцов составляла 12-15 мг. Для оценки TGA-кривых использовали пакет программ NETZSCH Proteus.

Примеры получения соответствующих изобретению композиций**Пример 1: синтез морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (MOMP-H₄)**

0,1 моля 4-формилморфолина поместили в круглодонную колбу емкостью 500 мл и смешали с 0,2 моля фосфоновой кислоты и 30 мл уксусного ангидрида. Реакционный раствор перемешивали при 65°C в течение 90 минут. Затем в роторном испарителе удалили при пониженном давлении ~30 мбар (3 кПа) образовавшуюся уксусную кислоту, а также избыточную воду, и из остатка в сушильном шкафу при 85°C в течение 4 часов удалили оставшийся растворитель.

Пример 2: синтез пиперазин-ди(метиламинодифосфоновой кислоты) (PIMP-H₄)

В круглодонной колбе емкостью 250 мл растворили при перемешивании 0,28 моля фосфоновой кислоты в 31 мл полностью обессоленной воды. К раствору на протяжении 15 минут прикапывали раствор 0,07 моля диформилпиперазина в 30 мл полностью деминерализованной воды. Во время добавления было отмечено повышение температуры

на несколько градусов. По окончании добавления реакционную смесь еще в течение 3 часов перемешивали при кипячении с обратным холодильником. После охлаждения раствора удалили в роторном испарителе избыточную воду. К жидкому остатку после дистилляции прикапывали насыщенный раствор пиперазина. С выделением тепла образовался белый аморфный осадок.

Пример 3: синтез диметил-метиламинодифосфоновой кислоты (ДАМП-Н₄)

0,9 моля диметилформамида поместили в круглодонную колбу емкостью 500 мл и смешали с 1,8 моля фосфоновой кислоты и 225 мл уксусного ангидрида. Реакционный раствор перемешивали при 90°C в течение 90 минут. Затем в роторном испарителе удалили при пониженном давлении ~300 мбар (30 кПа) образовавшуюся уксусную кислоту, а также избыточную воду, и из остатка в сушильном шкафу при 85°C в течение 4 часов удалили оставшийся растворитель.

Пример 4: синтез водного раствора тринатриевой соли морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (МОМР-Н-Na₃)

0,289 ммоль морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (МОМР-Н₄) растворили в 50 мл полностью деминерализованной воды, и добавили 0,867 ммоль NaOH. Получили раствор с величиной pH ~9.

Пример 5: синтез тетраэтилового сложного эфира морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (МОМР-Et₄)

Для получения МОМР-Et₄ 0,1 моля морфолина поместили в реактор и перемешивали. К нему прикапывали 0,1 моля триэтоксиметана. Затем добавили 0,2 моля диэтилфосфита. Смесь нагрели до 120°C, и в течение 4 часов перемешивали при этой температуре. По завершении реакции продукт очистили дистилляцией в вакууме при 50 мбар (5 кПа) и температуре 150°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения все заместители **R³**, **R⁴**, **R⁵** и **R⁶** представляют собой катионы или органические остатки, особенно предпочтительно этил, так как соответственно замещенные соединения могут действовать как катализатор в синтезе пенополиуретана. Применение таких соединений особенно предпочтительно, поскольку они не только ускоряют синтез полиуретана, но также улучшают огнезащитные свойства готового полимера. Соединения с Р-ОН-группой, например, такие как МОМР-Н₄, не проявляют соответствующее каталитическое действие, вероятно потому, что они находятся в форме цвиттер-иона (PO⁻/NH⁺), четвертичная аминогруппа которого не имеет каталитических свойств.

Так называемое стартовое время до образования пены значительно сокращается при использовании соответствующих замещенных соединений, сравнительно с соединениями с Р-ОН-группой, например, такими как МОМР-Н₄, как было показано следующими опытами.

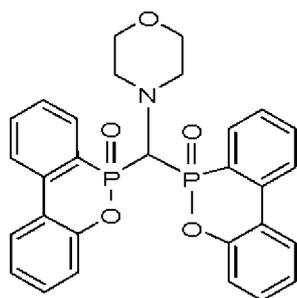
Общая методика: полиол (22,5 г) смешивают с катализатором (этиленгликоль, 1,05 г), пентаном (4,5 г), и данным антипиреном, и перемешивают со скоростью 1000 об/мин. Добавляют изоцианат (MDI, 60,0 г) при выключенном диспергирующем устройстве, и

смесь перемешивают в течение 10 секунд при скорости 1500 об/мин, и затем без задержки переливают.

Антипирен	Загрузка [phr]*	Время [сек] до вспенивания
Без добавления	0	15
МOMP-H ₄	7,5	15
МOMP-H ₄	5,0	10
МOMP-H ₄	2,5	5
МOMP-Et ₄	10	0-1
Exolit OP 550	7,5	15
Exolit OP 550	2,5	15
ТСРР	7,5	10
ТСРР	2,5	10

*phr - частей на сто частей полиола, число частей в расчете на 100 частей полиола

Пример 6: синтез морфолин-метиламиноди-DOPO (MOM-DOPO₂)



Наименование	Температура плавления (Smp.)	Температура кипения (Sdp.)	Молекулярная масса (M)
DOPO (Metadynea DOP11 S25)	~120°C	~400°C	216,18 г/моль
4-FM (AlfaAesar, >98%)	20°C	240°C	115,13 г/моль
Ac ₂ O (Merck, >98%)	-73°C	139°C	102,09 г/моль
MOM-DOPO ₂	не имеет отношения	не имеет отношения	529,47 г/моль
Вода	0°C	100°C	18,02 г/моль
Уксусная кислота	17°C	118°C	60,05 г/моль

В отношении реакции речь идет о реакции конденсации, в которой из формильной функциональной группы 4-формилморфолина (4-FM) и Р-Н-групп DOPO-молекул с отщеплением H₂O образуется продукт MOM-DOPO₂. Для этого в колбе емкостью 250 мл при перемешивании растворяют 40 г DOPO в 100 мл уксусного ангидрида (Ac₂O), и смесь

нагревают до 120°C. Когда температура достигает этого значения, добавляют 10 г 4-ФМ. Через 5 часов смесь нейтрализуют 80 мл воды и устанавливают внешнее термостатирование. После охлаждения выпадает белое твердое вещество, которое отфильтровывают и дополнительно промывают водой. В качестве дополнительного побочного продукта образуется уксусная кислота.

Пример 7: синтез Zn-соли морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (МOMP-H₂Zn)

Для получения Zn-соли (1:1) 50,0 г (0,191 моля) МOMP диспергируют в 500 г H₂O и вводят во взаимодействие с 14,6 г ZnO (0,191 моля). Реакционную смесь нагревают до 95°C и в течение 4 часов перемешивают при этой температуре. Затем композицию охлаждают до температуры ниже 50°C, и отделяют твердое вещество от маточного раствора. Осадок на фильтре высушивают при 120°C на воздухе.

Наименование	Изготовитель	Чистота/M _n	CAS
МOMP	смотри Пример 1		
ZnO	Alfa Aesar	минимум 99,0%	1314-13-2
H ₂ O, дистиллированная			

Пример 8: синтез пиперазин-диметиламинодифосфоновой кислоты (PIMP-H₄)

Наименование	Изготовитель	Чистота	CAS	Молекулярная масса
1,4-Диформил-пиперазин	Alfa Aesar	98+%	4164-39-0	142,16 г/моль
Уксусный ангидрид	VWR	AnalaR NORMAPU	108-24-7	102,09 г/моль
Фосфористая кислота	Alfa Aesar	97%	13598-3-2	82,0 г/моль
H ₂ O, дистиллированная				
Раствор NaOH, 50%-ный			1310-73-2	39,997 г/моль
Серная кислота	Merck	95-97%	7664-93-9	98,08 г/моль

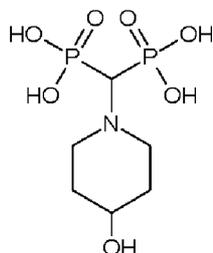
0,1 моля 1,4-диформилпиперазина и 0,1 моля уксусного ангидрида помещают в реактор и перемешивают. Смесь нагревают до 120°C. Отдельно растворяют 0,4 моля фосфористой кислоты в 0,3 моля уксусного ангидрида. Затем этот раствор прикапывают в реактор. В заключение добавляют еще 0,5 моля уксусного ангидрида, и раствор нагревают до 135°C. После 30 минут времени реакции прикапывают 2,1 моля воды. После дополнительных 40 минут времени реакции содержимое охлаждают до комнатной

температуры. Затем добавляют 70 мл раствора гидроксида натрия. Продукт отделяют от маточного раствора и растворяют в воде. Затем раствор опять осаждают серной кислотой, и продукт отфильтровывают, промывают и высушивают.

Пример 9: синтез диэтилфосфита

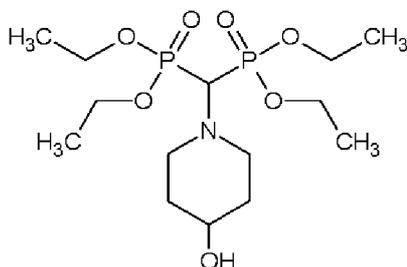
Фосфоновую кислоту (29,7 г, 0,36 моля) и триэтоксиметан (107,3 г, 0,72 моля) смешивают в трехгорлой колбе емкостью 500 мл с насадкой и нисходящим холодильником для отгонки, и при перемешивании нагревают до 90°C. Через 45 минут температуру повышают до 135°C, вследствие чего начинается процесс кипения (температура в газовой фазе 73°C), и получают первую фракцию из этанола и этилформиата. После ослабления процесса кипения создают пониженное давление (30 мбар (3 кПа)), и тем самым получают вторую фракцию. При этом речь идет о продукте диэтилфосфите. Получают 35,0 г бесцветной, слабопахнувшей жидкости.

Пример 10: синтез производного 4-гидроксипиперидина и 1-метиламинодифосфоновой кислоты («ОН-PIDMP-H₄»)



"ОН-PIDMP-H₄"

Для получения «ОН-PIDMP-Et₄» 4-гидроксипиперидин (0,1 моля) помещают в колбу емкостью 250 мл и перемешивают. Прикапывают триэтоксиметан (0,1 моля). Затем добавляют диэтилфосфит (0,2 моля). Смесь нагревают до 120°C, перемешивают в течение 4 часов при этой температуре, и продукт «ОН-PIDMP-Et₄» очищают вакуумной дистилляцией при давлении 50 мбар (5 кПа) и температуре 150°C.

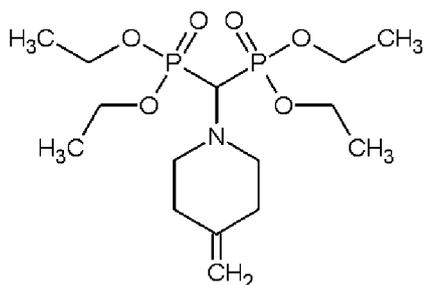


"ОН-PIDMP-Et₄"

Его вводят в реакцию с 5-кратным избытком 1 н. HCl, причем наблюдают легкое разогревание. Образовавшийся этанол отгоняют, и тем самым получают продукт «ОН-PIDMP-H₄» с выходом 89%. Температура плавления составляет 250°C.

Пример 11: синтез производного 4-метиленипиперидина и сложного

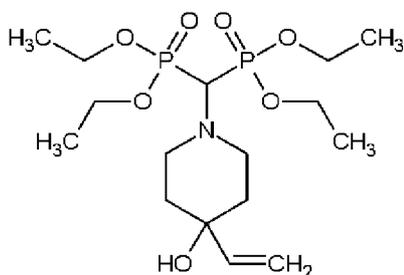
тетраэтилового эфира 1-метиламинодифосфоновой кислоты («4-метилен-PIDMP-Et₄»)



"4-Methylen-PIDMP-Et₄"

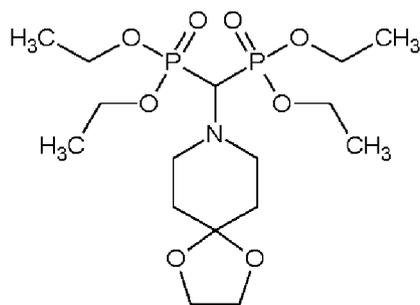
Для получения «4-Methylen-PIDMP-Et₄» гидрохлорид 4-метиленпиперидина (0,05 моля) и триэтиламин (0,1 моля) помещают в колбу емкостью 250 мл и перемешивают. Прикапывают триэтоксиметан (0,12 моля). Затем добавляют диэтилфосфит (0,31 моля). Смесь нагревают до 140°C, и перемешивают в течение 6 часов при этой температуре. После охлаждения до комнатной температуры добавляют диэтиловый простой эфир (125 мл), смесь нейтрализуют раствором гидроксида натрия (0,5 н., 50 мл), фазы разделяют, и органическую фазу промывают 250 мл воды. Проводят дистилляцию органической фазы, причем продукт имеет температуру кипения 180°C при давлении 2 мбар (0,2 кПа). Выход составляет 58%.

Пример 12: синтез производного 4-гидрокси-4-винилпиперидина и сложного тетраэтилового эфира 1-метиламинодифосфоновой кислоты («OH-Vinyl-PIDMP-Et₄»)

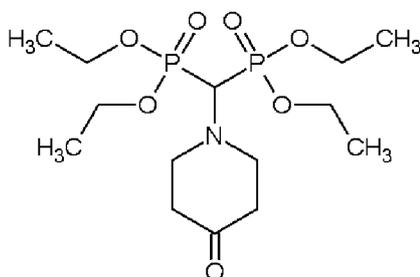


"OH-Vinyl-PIDMP-Et₄"

Для получения «OH-Vinyl-PIDMP-Et₄» этиленкеталь 4-пиперидона (0,1 моля) помещают в колбу емкостью 250 мл и перемешивают. Прикапывают триэтоксиметан (0,1 моля). Затем добавляют диэтилфосфит (0,2 моля). Смесь нагревают до 120°C, перемешивают в течение 4 часов, и продукт «Ketal-PIDMP-Et₄» очищают вакуумной дистилляцией при давлении 50 мбар (5 кПа) и температуре 150°C.

"Ketal-PIDMP-Et₄"

«**Ketal-PIDMP-Et₄**» обрабатывают 5-кратным избытком 80%-ной уксусной кислоты и в течение 2 часов перемешивают при 80°C. Образовавшийся этиленгликоль отгоняют, и промежуточный продукт «**Keton-PIDMP-Et₄**» очищают вакуумной дистилляцией при давлении 50 мбар (5 кПа) и температуре 150°C.

"Keton-PIDMP-Et₄"

Для получения «**ОН-Vinyl-PIDMP-Et₄**» в тщательно высушенный прибор помещают тетрагидрофуран (THF) (абсолютированный) в качестве растворителя, и в нем получают реактив Гриньяра (с=1,5-молярная). Для этого к THF добавляют магниевые стружки, и непрерывно прикапывают винилбромид (1,2 моля). Непрерывно прикапывают «**Keton-PIDMP-Et₄**» (1 ммоль). По окончании реакции (выявляемому по ослаблению процесса кипения, продолжительность реакции в целом ~2 часов) реакционную смесь подвергают гидролизу охлажденной 1н. HCl (водной). Обработку выполняют отделением водной фазы, и удалением растворителя путем отгонки из органической фазы. Температура плавления полученного «**ОН-Vinyl-PIDMP-Et₄**» составляет 239°C. Выход реакции составляет 85%.

Примеры защиты от огня:

Композиции

Для испытания огнезащитных свойств и для классификации соответствующих изобретению антипиреновых композиций в различных полимерах на нормированных в стандарте IEC/DIN EN 60695-11-10-испытательных образцах был проведен UL94-тест.

UL94-V-тест

Для каждого измерения в каждом случае 5 испытательных образцов зажали в вертикальном положении, и свободный конец поместили в пламя бунзеновской горелки.

При этом оценивали время горения и также отпадение горячей части с помощью размещенного под испытательным образцом ватного тампона. Точное выполнение испытания и поджигание пламенем бунзеновской горелки высотой 2 см проводили согласно нормативам компании Underwriter Laboratories, стандарт UL94.

В качестве результатов приведены классификации на классы защиты от огня от V-0 до V-2. При этом V-0 означает, что общая длительность горения 5 испытываемых образцов составляла менее 50 секунд, и ватный тампон не воспламенялся падающими каплями раскаленных или горящих компонентов испытательного образца. Категория V-1 означает, что общая длительность горения 5 испытываемых образцов составляла более 50 секунд, но менее 250 секунд, и в любом случае тампон не воспламенялся. V-2 означает, что общая длительность горения 5 испытываемых образцов хотя и составляла менее 250 секунд, однако ватный тампон воспламенялся падающими компонентами испытательного образца по меньшей мере в одном из 5 испытаний. Сокращение NC означает «неклассифицируемый», и подразумевает, что общая длительность горения была измеренной свыше 250 секунд. Во многих случаях при неклассифицируемом выводе испытательный образец полностью сгорал.

UL94-HB-тест

Для каждого измерения в каждом случае 5 испытательных образцов зажали в горизонтальном положении, и свободный конец ввели в пламя бунзеновской горелки. При этом оценивали скорость выгорания и общее протяжение горения. Точное выполнение испытания и поджигание пламенем бунзеновской горелки высотой 2 см проводили согласно нормативам компании Underwriter Laboratories, стандарт UL94.

В качестве результатов приведена квалификация по классу защиты от огня HB. Квалификация «HB» означает, что скорость выгорания между двумя маркировками, которые, во-первых, находились на расстоянии 25 мм от подожженного конца, и, во-вторых, находились на расстоянии 100 мм от подожженного конца, составляла менее 40 мм/мин. Кроме того, аббревиатура «NC» означает «неклассифицируемый», и подразумевает, что на протяжении 75 мм скорость выгорания составляла >40 мм/мин, или протяжение горения было >100 мм.

L*a*b*-значения

Определение L*a*b*-значений выполняли с помощью спектрофотометра UltraScan VIS-2, оснащенного датчиком UltraScanVIS от фирмы HunterLab. Для этого образцы поместили в стеклянную кювету, и постукиванием по кювете или уплотнением образцов создали однородную поверхность на стороне кюветы для измерительного окошка. Для соответствующего пакета программ Easy Match QC 4.64 для измерения цвета использовали настройки сенсора «USVIS 1145» и «RSIN Mode», и рассчитывали L*a*b*-значения.

Метод исполняли соответственно действительной в настоящее время версии стандарта EN ISO 11664-4.

Пример 13: огнезащитные свойства МОМР-Н₄ в полипропилене

Полимеры

Для получения огнезащитных композиций в приведенных ниже Примерах использовали следующие полимерные материалы:

Полипропилен (PP) HD120 MO фирмы Borealis AG

С помощью двухшнекового экструдера, модель Process 11 фирмы Thermo Fisher Scientific Inc., сформировали при обычных для условий экструзии полипропилена условиях гранулят с размером зерен около $3 \times 1 \times 1$ мм. Процесс экструзии проводили при производительности около 5-7 кг/час и скорости вращения шнеков 450-500 об/мин, и при температуре экструзионной зоны 190-220°C. Последующим горячим прессованием получили соответствующие нормативу UL94 испытательные образцы хорошего качества. Толщина испытательных образцов составляла 1,6, соответственно, 3,2 мм. В ходе процесса экструзии в полимерный материал ввели полученный согласно Примеру 1 фосфонат.

Таблица 1:

№	PP [%]	Толщина [мм]	MOM P [%]	Budit 667	Budit 240	UL94	t ₁	t ₂	t _{ges}
0	100	1,6	0	-	-	N.C.	376*	-*	376
1	75	1,6	25	-	-	N.C.	95	70	165
2	72,5	1,6	27,5	-	-	V-2	9	54	63
3	75	3,2	25	-	-	V-0	4	6	10
4	72,5	3,2	27,5	-	-	V-0	4	4	8
5	75	3,2	-	25	-	V-0	5	5	10
6	75	1,6	-	-	25	N.C.	231	34	265
7	72,5	1,6	-	-	27,5	N.C.	227	28	255

Пример 14: огнезащитные свойства МОМР-Н₄ в полиуретане (PU)

Для получения огнезащитных композиций были использованы совместно следующие компоненты в реакции вспенивания:

Полиол: 22,5 г

Катализатор (этиленгликоль): 1,05 г

Пентан: 4,5 г

Изоцианат (MDI): 60 г

Перед реакцией к полиольному компоненту прибавили соответствующий изобретению антипирен. Приведенные в нижеследующей Таблице массовые доли антипирена относятся к сумме масс полиола, катализатора, антипирена и изоцианата.

№	PU [%]	Антипирен [%]	Загрузка [%]	UL94-НВ	t _{ges}
0	100	-	-	N.C.	50
1	98,2	МОМР-Н ₄	1,8	НВ	7

2	98,2	МОМР-2К [#]	1,8	N.C.	30
3	91,8	МОМР-2К [#]	8,2	N.C.	20
4	98,2	DAMP-H ₄	1,8	НВ	4
5	98,2	ТСРР	1,8	N.C.	26
6	97,1	ОР 550	2,9	НВ	32
7	97,4	МОМР-Et ₄	2,6	НВ	4
8**	97,4	МОМР-Et ₄	2,6	НВ	6

[#] дикалиевая соль МОМР-H₄

** без катализатора

Пример 15: огнезащитные свойства МОМР-H₄ в термопластичном полиуретане (TPU)

Для получения огнезащитных композиций в нижеследующих Примерах были использованы следующие полимерные материалы:

Термопластичный полиуретан (TPU) Elastollan 1185 А фирмы BASF SE

С помощью двухшнекового экструдера, модель Process 11 фирмы Thermo Fisher Scientific Inc., сформировали при обычных для условий экструзии TPU условиях гранулят с размером зерен около 3×1×1 мм. Процесс экструзии проводили при производительности около 5 кг/час и скорости вращения шнеков 300 об/мин, и при температуре экструзионной зоны 205°С. Последующим горячим прессованием получили соответствующие нормативу UL94 испытательные образцы хорошего качества. Толщина испытательных образцов составляла 0,8 мм. В ходе процесса экструзии в полимерный материал ввели полученный согласно Примеру 1 фосфонат.

№	TPU [%]	Budit 315 [%]	Budit 342 [%]	Budit 240 [%]	МОМР [%]	Загрузка [%]	UL94	t ₁	t ₂	t _{ges}	Примечания
0	100	-	-	-	-	0	N.C.	323~	~	323	butc*
	90	-	5	-	5	10	V-2	4	2	6	4/5 ditc [#]
2	90	5	-	-	5	10	V-0	2	4	6	-
3	90	-	-	-	10	10	V-0	9	5	14	-
4	90	10	-	-	-	10	V-0	3	5	8	-
5	90	-	10	-	-	10	V-2	11	5	16	5/5 ditc [#]
6	90	5	-	5	-	10	V-2	3	1	4	5/5 ditc [#]

* butc=испытательный образец сгорел до зажима

ditc=падающие капли поджигают хлопок

~ второе поджигание невозможно, так как испытательный образец сгорел уже после первого поджигания

Пример 16: огнезащитные свойства МОМР-Н₂Zn в термопластичном полиамиде (РА)

Для получения огнезащитных композиций в нижеследующих Примерах были использованы следующие полимерные материалы:

Полиамид 6: Ultramid B3S (BASF)

Стекловолоконные волокна (GF) для РА: CS7928 (Lanxess)

С помощью двухшнекового экструдера, модель Process 11 фирмы Thermo Fisher Scientific Inc., сформировали при обычных для условий экструзии РА6 условиях гранулят с размером зерен около 3×1×1 мм. Процесс экструзии проводили при производительности около 5 кг/час и скорости вращения шнеков 300 об/мин, и при температуре экструзионной зоны 280°C. Последующим горячим прессованием получили соответствующие нормативу UL94 испытательные образцы хорошего качества. Толщина испытательных образцов составляла 0,8 мм. В ходе процесса экструзии в полимерный материал ввели полученный согласно Примеру 7 (МОМР-Н₂Zn) фосфонат.

№	РА6 [%]	GF [%]	Budit 611 [%]	Exolit** [%]	МОМР-Н ₂ Zn	Budit 341 [%]	UL94 - V	t ₁ [сек]	t ₂ [s]	t _{ges} [s]	Примечания
0	44,8	30	23	2,2			V0	8	10	18	
1	55	30			15		N.C.	243	~		butc
2	50	30			20		V0	12	5	17	
3	45	30			25		V0	6	2	8	
4	45	30			17,5	7,5	V0	9	9	18	

* butc=испытательный образец сгорел до зажима

**Exolit OP 1230

~ второе поджигание невозможно, так как испытательный образец сгорел уже после первого поджигания

Пример 17: огнезащитные свойства и характеристики прозрачности МОМР-Et₄ в покрытии из термопластичного полиуретана

Полиуретановую смолу для верхнего покрытия Goylake A-1219-9 от Irgene Group смешали с МОМР-Et₄ и интенсивно перемешали посредством мешалки. Содержание МОМР-Et₄ во всей массе (250 г), состоящей из массы МОМР-Et₄ и массы полиуретановой смолы, составляло 5 вес.% (Композиция А), соответственно, 10 вес.% (Композиция В). В расчете на эту общую массу, в каждом случае добавляли 10 вес.%

катализатора отверждения С-212 от Irgene Gruppe, и смесь интенсивно перемешивали посредством мешалки.

Затем прозрачные смеси с помощью ракеля (500 мкм) нанесли на стандартную древесно-стружечную плиту, и затем плиту высушили при 80°C. В последующем испытании на пожаробезопасность в тесте на воспламеняемость согласно нормативу NF P 92-501 как с Композицией А, так и с Композицией В была достигнута оценка М3.

Измерение прозрачности

Чтобы подтвердить прозрачность Композиций А и В, композиции посредством ракеля (500 мкм) нанесли в виде покрытия в каждом случае на белую и черную подложку. При этом в отношении каждой подложки для двух в каждом случае образцов с покрытием (опыты № 1 и 2) и для двух в каждом случае контрольных образцов (опыты № 3 и 4) без покрытия определяли L*a*b-значения.

Как можно понять из нижеследующих Таблиц, покрытия с Композициями А и В приводят лишь к пренебрежимо малым изменениям значений в L*a*b-системе цветовых координат, то есть, что покрытия имеют высокую прозрачность и не влияют на внешний вид подложки, или влияют лишь незначительно. Таким образом, соответствующие изобретению антипирены пригодны для применения в прозрачных покрытиях.

Композиция А

Черная подложка

№	Покрытие	L*	a*	b*
1	+	10,2	-0,5	-1,3
2	+	9,1	-0,5	-1,3
3	-	8,2	-0,3	-1,4
4	-	8,1	-0,4	-1,2

Белая подложка

№	Покрытие	L*	a*	b*
1	+	90,8	-0,5	1,6
2	+	90,6	-0,5	1,7
3	-	91,2	-0,8	1,5
4	-	91,1	-0,9	1,5

Композиция В

Черная подложка

№	Покрытие	L*	a*	b*
1	+	9,0	-0,4	-1,4
2	+	9,0	-0,4	-1,5
3	-	8,6	-0,4	-1,3
4	-	8,4	-0,3	-1,3

Белая подложка

№	Покрытие	L*	a*	b*
1	+	90,8	-0,6	2
2	+	90,7	-0,4	1,9
3	-	91,1	-0,9	1,6
4	-	91,2	-0,8	1,4

Описание фигур:

Сопроводительные фигуры представляют результаты термогравиметрических измерений, при этом показано:

Фигура 1: дифференциально-калориметрическое измерение DAMP-H4

Фигура 2: термогравиметрическое измерение DAMP-H4

Фигура 3: дифференциально-калориметрическое измерение MOMP-H4

Фигура 4: термогравиметрическое измерение MOMP-H4

Фигура 5: дифференциально-калориметрическое измерение ATMP

Фигура 6: термогравиметрическое измерение ATMP

Фигура 7: дифференциально-калориметрическое измерение MOMP-Et4

Фигура 8: термогравиметрическое измерение MOMP-Et4

Фигура 9: дифференциально-калориметрическое измерение MOMP-DOPO2

Фигура 10: термогравиметрическое измерение MOM-DOPO2

Фигура 11: дифференциально-калориметрическое измерение MOMP-H2Zn

Фигура 12: термогравиметрическое измерение MOMP-H2Zn

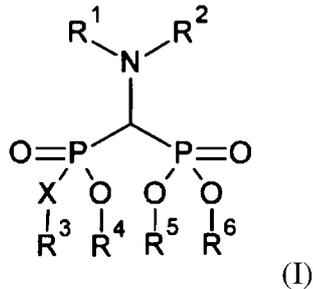
Фигура 13: дифференциально-калориметрическое измерение PIMP

Фигура 14: термогравиметрическое измерение PIMP

Материал	1% потери веса	2% потери веса	Остаточная масса при 500°C
MOMP-H ₄	251,7°C	276,9°C	64,29%
DAMP-H ₄	244,5°C	273,1°C	71,41%
ATMP-H ₄	176,4°C	193,9°C	72,43%
MOMP-Et ₄	101,7°C	117,1°C	19,58%
MOM-DOPO ₂	305,5°C	318,9°C	7,50%
MOMP-H ₂ Zn	375,0°C	382,3°C	78,75%
PIMP-H ₄	199,3°C	245,4°C	71,63%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

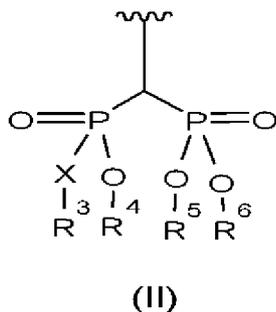
1. Композиция, включающая полимерный материал, в частности, термореактивный полимерный материал, и содержащийся в нем и/или связанный с ним не содержащий галоген антипирен в количестве от 1 до 40 вес.%, в расчете на общее количество композиции, отличающаяся тем, что антипирен представляет собой соединение Формулы (I), соответствующую ему аммониевую соль, соответствующую ему фосфонатную соль, или смесь вышеуказанных компонентов:



причем

(N-i) R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, моноядерных и многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, или

(N-ii) R^1 и R^2 , будучи совместно объединенными N-атомом, образуют насыщенный, или однократно ненасыщенный или многократно ненасыщенный гетероцикл с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле атомы азота, эти атомы азота предпочтительно замещены атомом водорода (H), алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II):

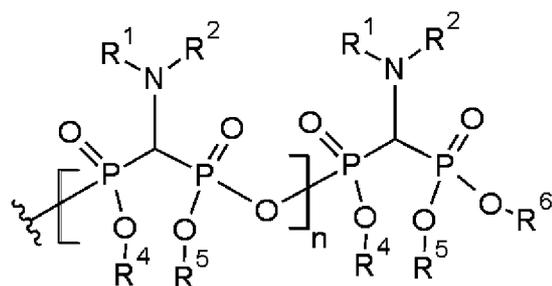


и причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле углерод, фосфор или кремний, эти атомы предпочтительно могут иметь заместители, которые выбраны из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $=\text{O}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, F , $-\text{N}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{OCN}$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-\text{SiR}_x\text{H}_y$ с $\text{R}=\text{алкил}$, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$,

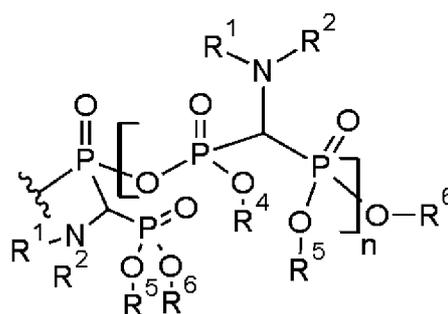
и причем **-X-** представляет атом кислорода, **-O-**, или **-X-** представляет простую связь, и

причем

(P-i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, с нижеследующими структурами (III) и (IV) с $n=0-100$,



(III)



(IV)

а также катионы, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина,

и/или

(P-ii) когда **-X-** представляет атом кислорода, **-O-**, совместно **-OR³** и **-OR⁴**, и/или совместно **-OR⁵** и **-OR⁶**, и/или совместно **-OR³** и **-OR⁵**, и/или совместно **-OR⁴** и **-OR⁶**, объединены Р-атомом фосфонатной группы, образуя циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

и/или

(P-iii) когда **-X-** представляет простую связь, **-R³** и **-OR⁴** и/или **-R³** и **-OR⁵**, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и/или **-OR⁵** и **-OR⁶**, и/или **-OR⁴** и **-OR⁶**, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

причем

A.) один из заместителей от R^1 до R^6 , или

В.) один из циклов, которые образованы, когда

1) заместители R^3-R^6 образуют циклический сложный эфир фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно (P-ii) или (P-iii), или

2) заместители R^3-R^6 образуют циклический ангидрид фосфиновой или фосфоновой кислоты согласно (P-ii) или (P-iii), или

3) заместители R^1 и R^2 образуют гетероцикл согласно (N-ii), имеет первую незаряженную или отрицательно заряженную функциональную группу, которая имеет

а) гетероатом, выбранный из группы, состоящей из P, O, N, S, I, Cl, Br, F, и/или

б) алкеновую или алкиновую группу,

причем функциональная группа не представляет собой -ОН, и для случая, что один из циклов согласно пунктам 1)-3) имеет функциональную группу, атомы цикла замещены функциональной группой или заместителем, который имеет функциональную группу.

2. **Композиция** по п. 1, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из заместителей R^1-R^6 или из образованных заместителями R^1-R^6 циклов имеет по меньшей мере одну дополнительную функциональную группу, которая имеет гетероатом, выбранный из группы, состоящей из N, S, O, Si, I, Cl, Br, F, и/или алкеновую или алкиновую группу.

3. **Композиция** по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что первая и/или дополнительная функциональная группа выбраны из группы, состоящей из $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, $-F$, $-N_3$, $-SH$, $-SR$, $-OCN$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, простой эфирной, алкениленовой и алкиниленовой группы, причем R=алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$.

4. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что антипирен ковалентно связан с полимерным материалом, предпочтительно с использованием антипирена как сомономера в реакции образования полимера полимерного материала.

5. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что R^1 и R^2 представляют одинаковые заместители.

6. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что первая и/или дополнительная функциональная группа представляет собой алкенильную или эпоксидную группу.

7. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что сухой антипирен достигает потери массы 10 вес.% выше температуры $180^\circ C$, предпочтительно выше температуры $190^\circ C$, особенно предпочтительно выше температуры $200^\circ C$.

8. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание фосфора в антипирене составляет по меньшей мере 10,0 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 12,5 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей

мере 21,5 вес.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 15,0 вес.%.

9. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем, что** по меньшей мере одна, предпочтительно две, еще более предпочтительно по меньшей мере три, наиболее предпочтительно четыре из групп R^3 , R^4 , R^5 und R^6 представляют собой катион или Н, предпочтительно Н, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминосоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина.

10. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем, что** полимерный материал содержит антипирен в количестве по меньшей мере 3 вес.%, или по меньшей мере 5 вес.%, или по меньшей мере 10 вес.%, или по меньшей мере 15 вес.%, и/или в количестве не более 35 вес.%, или не более 30 вес.%, или не более 25 вес.%, в расчете на общее количество композиции.

11. **Композиция** по одному из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем, что** она имеет по меньшей мере один дополнительный огнезащитный компонент, который предпочтительно выбран из азотистых оснований, производных меламина, фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов, органических и неорганических фосфинатов, органических и неорганических фосфонатов, и производных вышеуказанных соединений, предпочтительно выбранных из полифосфата аммония, покрытых меламином, меламиновой смолой, производными меламина, силанами, силоксанами, силиконами или полистиролами, и/или покрытыми и сшитыми частицами полифосфата аммония, а также производных 1,3,5-триамина, в том числе меламина, мелама, мелема, мелона, аммелина, аммелида, 2-уреидомеламина, ацетогуанамина, бензогуанамина, диаминофенилтриамина, солей и аддуктов меламина, меламинцианурата, бората меламина, ортофосфата меламина, пирофосфата меламина, диметиламинопирофосфата, диэтилфосфината алюминия, полифосфата меламина, олигомерных и полимерных производных 1,3,5-триамина, и полифосфатов производных 1,3,5-триамина, гуанина, фосфата пиперазина, полифосфата пиперазина, фосфата этилендиамина, пентаэритрита, дипентаэритрита, фосфата бора, 1,3,5-тригидроксиэтилизоцианурата, 1,3,5-триглицидилизоцианурата, триаллилизацианурата, и производных вышеуказанных соединений.

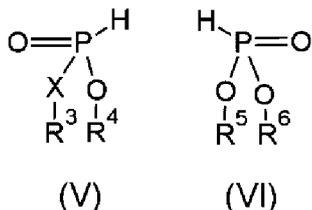
12. **Способ** получения композиции по одному предшествующих пунктов, **отличающийся тем, что** антипирен представляет собой образованный соконденсацией компонент или образованный соприсоединением компонент полимерного материала, который вводят в полимерный материал при получении полимерного материала поликонденсацией или полиприсоединением, причем полимерный материал предпочтительно представляет собой сложный полиэфир или полиуретан.

13. **Антипирен**, который, как определено в одном из предшествующих пунктов, **отличающийся тем, что** заместители R^3 - R^6 или образованные ими циклы имеют первую функциональную группу.

14. **Способ** получения антипирена, который включает следующие стадии:

- получения смеси

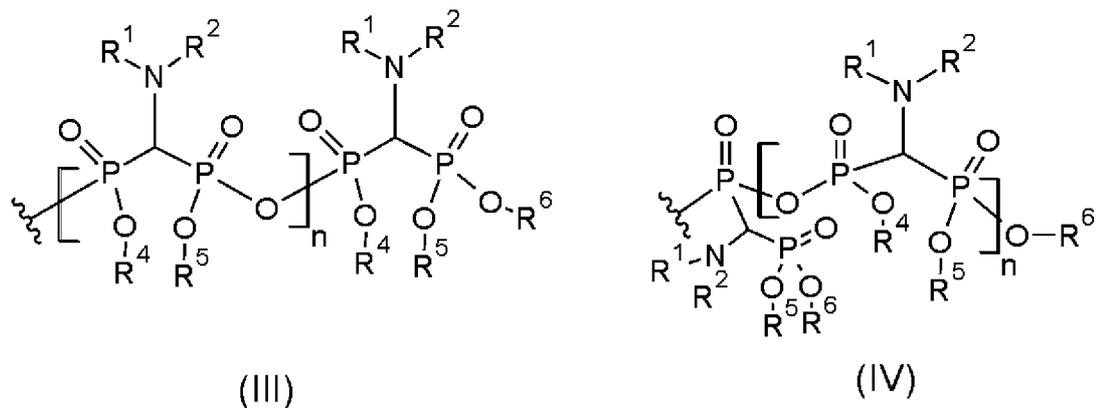
а) по меньшей мере одной фосфоновой, соответственно, фосфиновой кислот, выбранных из группы, состоящей из соединений Формул (V) и (VI), в реакционном сосуде



причем **-X-** представляет атом кислорода, **-O-**, или **-X-** представляет простую связь, и

причем

(P-i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных и многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, с нижеследующими структурами (III) и (IV) с $n=0-100$,



а также катионы, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина,

и/или

(P-ii) когда **-X-** представляет атом кислорода, **-O-**, совместно **-OR³** и **-OR⁴**, и/или совместно **-OR⁵** и **-OR⁶**, и/или совместно **-OR³** и **-OR⁵**, и/или совместно **-OR⁴** и **-OR⁶**, объединены Р-атомом фосфонатной группы, образуя циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

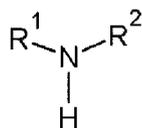
и/или

(P-iii) когда **-X-** представляет простую связь, **-R³** и **-OR⁴** и/или **-R³** и **-OR⁵**, будучи

совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и/или $-OR^5$ и $-OR^6$, и/или $-OR^4$ и $-OR^6$, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

б) $HC(OR^7)_3$ с R^7 =алкил, арил или алкенил, предпочтительно триэтоксиметана,

с) аминосоединения Формулы (VII)

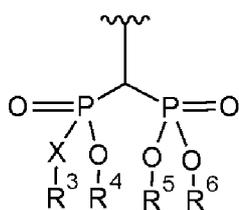


(VII)

причем

(N-i) R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, моноядерных и многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных или многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, или

(N-ii) R^1 и R^2 , будучи совместно связанными N-атомом, образуют насыщенные или мононенасыщенные или полиненасыщенные гетероциклы с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, причем гетероцикл, когда он имеет азот в качестве атомов цикла, эти атомы предпочтительно замещены атомом Н, алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой следующей структуры (II),



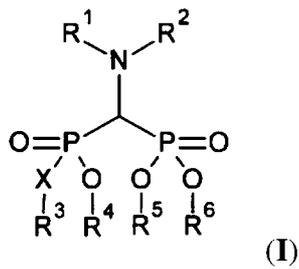
(II)

и причем гетероцикл, когда он имеет в качестве атомов цикла углерод, фосфор или кремний, эти атомы предпочтительно могут иметь заместители, выбранные из группы, состоящей из Н, алкила, арила, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, F , $-N_3$, $-SH$, $-SR$, $-OCN$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-SiR_xH_y$ с R =алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$,

- нагревания смеси при температуре в диапазоне 40-150°C.

15. **Применение** соединения Формулы (I), его соответствующей аммониевой соли,

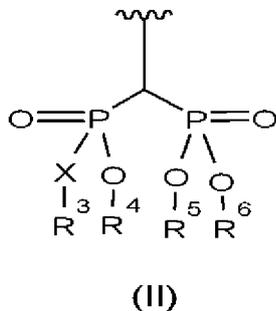
его соответствующей фосфонатной соли, или смеси для поверхностной обработки, предпочтительно в форме покрытия,



причем

(N-i) R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, моноядерных и многоядерных ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных или многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, или

(N-ii) R^1 и R^2 , будучи совместно объединенными N-атомом, образуют насыщенный, или однократно ненасыщенный или многократно ненасыщенный гетероцикл с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле атомы азота, эти атомы азота предпочтительно замещены атомом водорода (H), алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II):



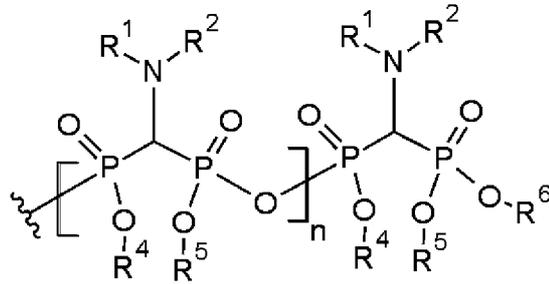
и причем на гетероцикле, когда он имеет в качестве атомов в цикле углерод, фосфор или кремний, эти атомы предпочтительно могут иметь заместители, которые выбраны из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, F , $-N_3$, $-SH$, $-SR$, $-OCN$, эпоксидной, лактамной, лактонной, азиридиновой, гликолидной, оксазолиновой, алкениленовой и алкиниленовой группы, $-SiR_xH_y$ с R =алкил, алкенил, алкинил или арил, и $x+y=3$,

и причем $-X-$ представляет атом кислорода, $-O-$, или $-X-$ представляет простую связь, и

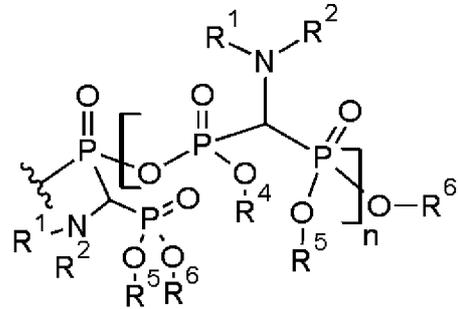
причем

(P-i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкилов, алкенилов и алкинилов, незамещенных и алкилзамещенных фенилов, многоядерных

ароматических фрагментов с числом циклов до 4, моноядерных или многоядерных гетероароматических фрагментов с числом циклов до 4, силильных, аллильных групп, остатков алифатических или ароматических спиртов, с нижеследующими структурами (III) и (IV) с $n=0-100$,



(III)



(IV)

а также катионы, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония из аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина,

и/или

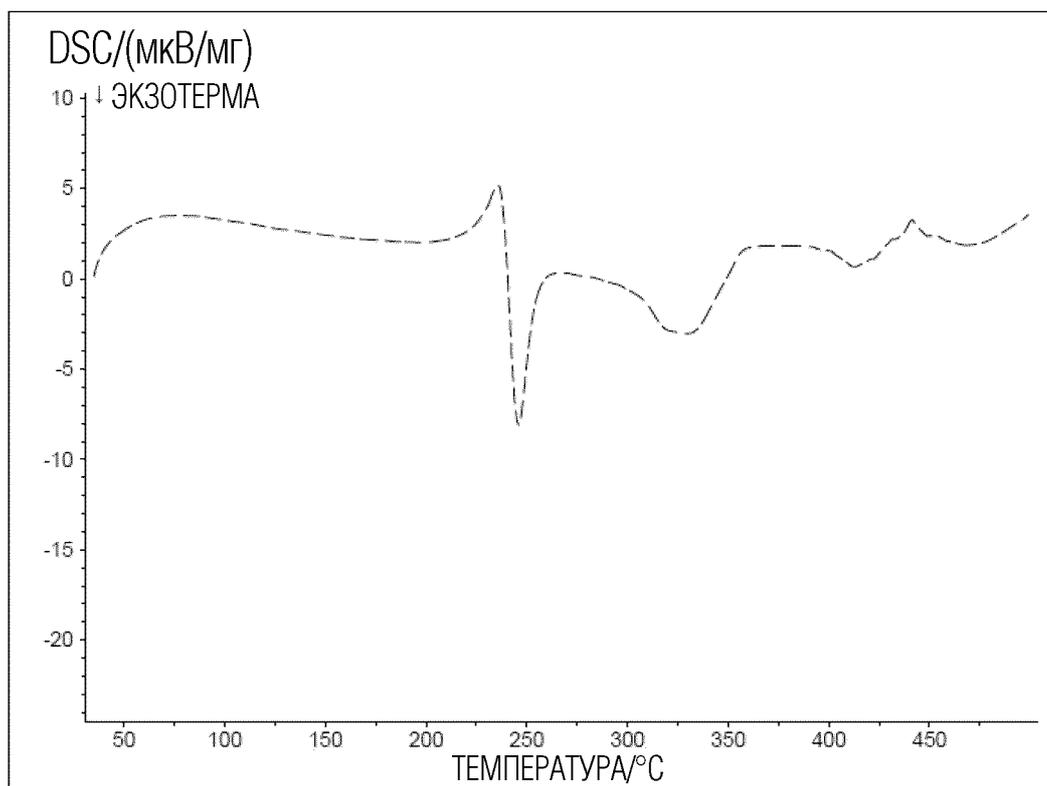
(P-ii) когда **-X-** представляет атом кислорода, **-O-**, совместно **-OR³** и **-OR⁴**, и/или совместно **-OR⁵** и **-OR⁶**, и/или совместно **-OR³** и **-OR⁵**, и/или совместно **-OR⁴** и **-OR⁶**, объединены Р-атомом фосфонатной группы, образуя циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

и/или

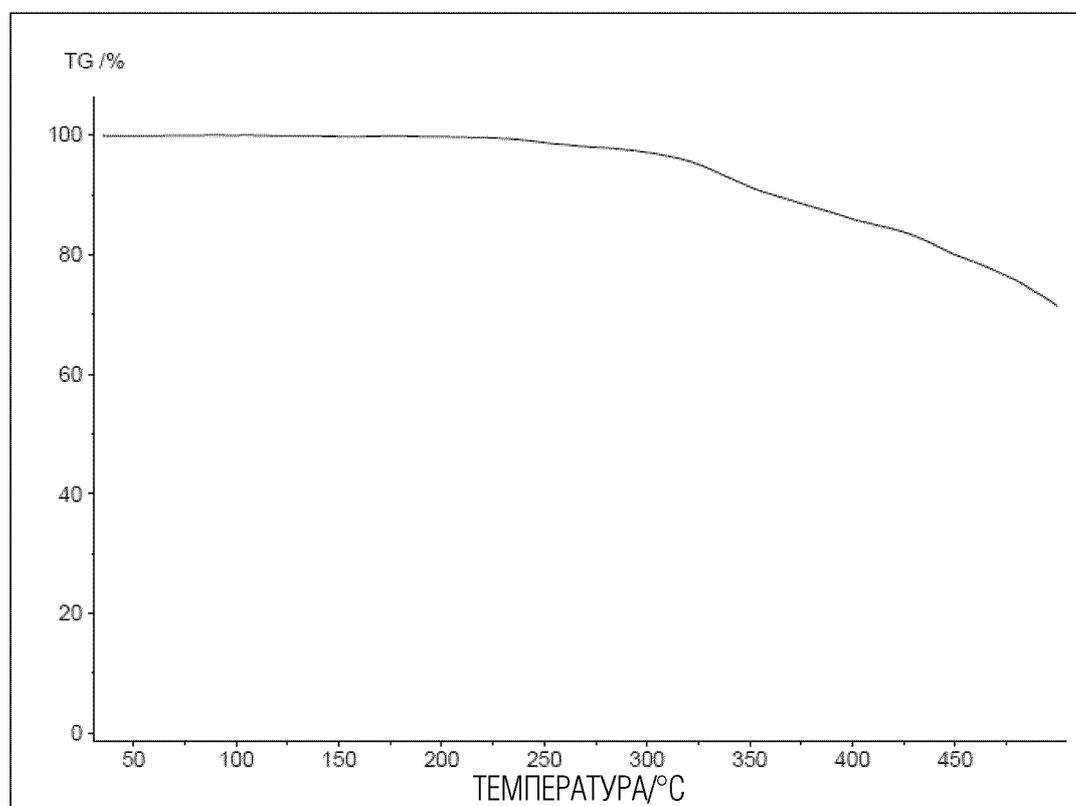
(P-iii) когда **-X-** представляет простую связь, **-R³** и **-OR⁴** и/или **-R³** и **-OR⁵**, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфинатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфиновой кислоты или циклический ангидрид фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и/или **-OR⁵** и **-OR⁶**, и/или **-OR⁴** и **-OR⁶**, будучи совместно объединенными Р-атомом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты или циклический ангидрид фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.

По доверенности

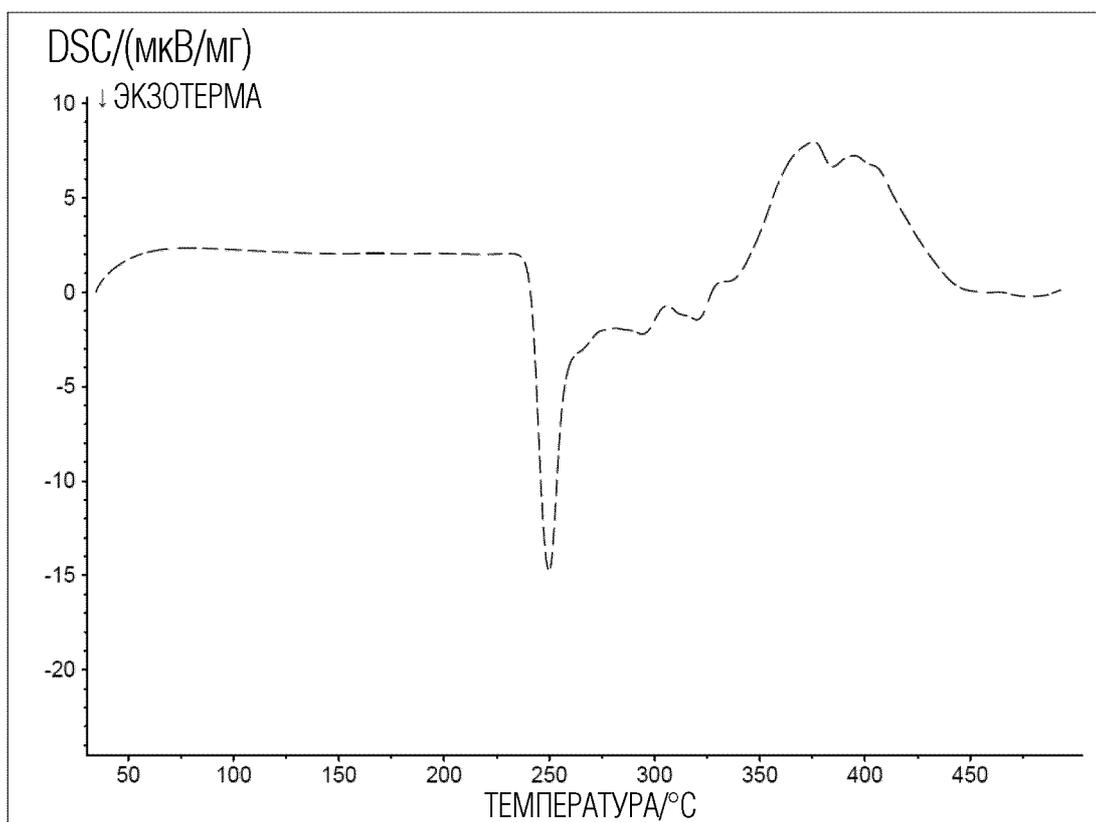
1/7



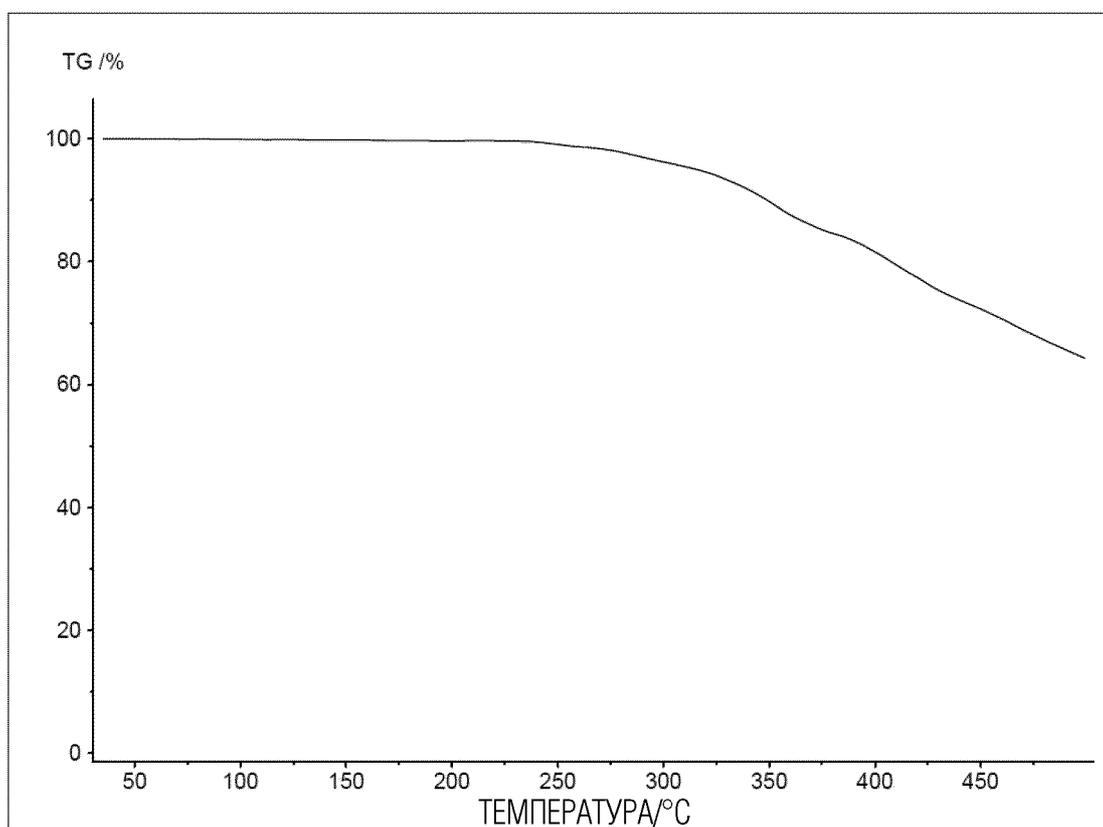
ФИГ. 1



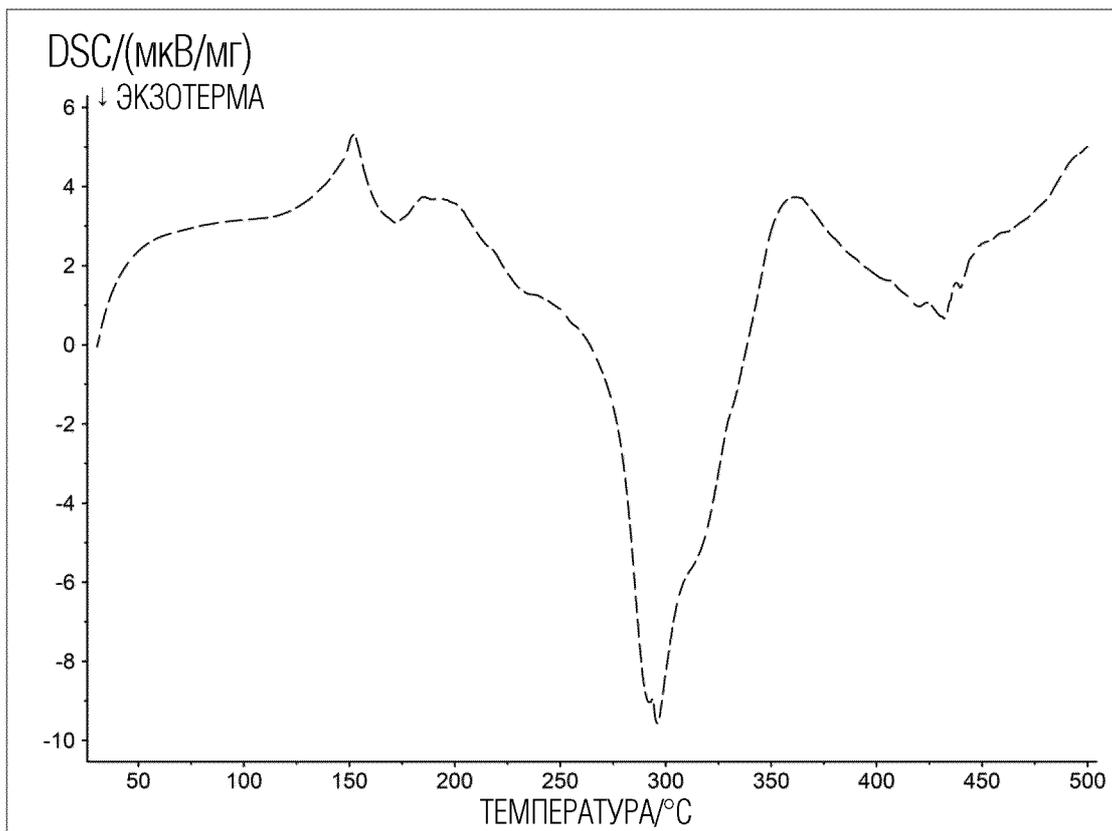
ФИГ. 2



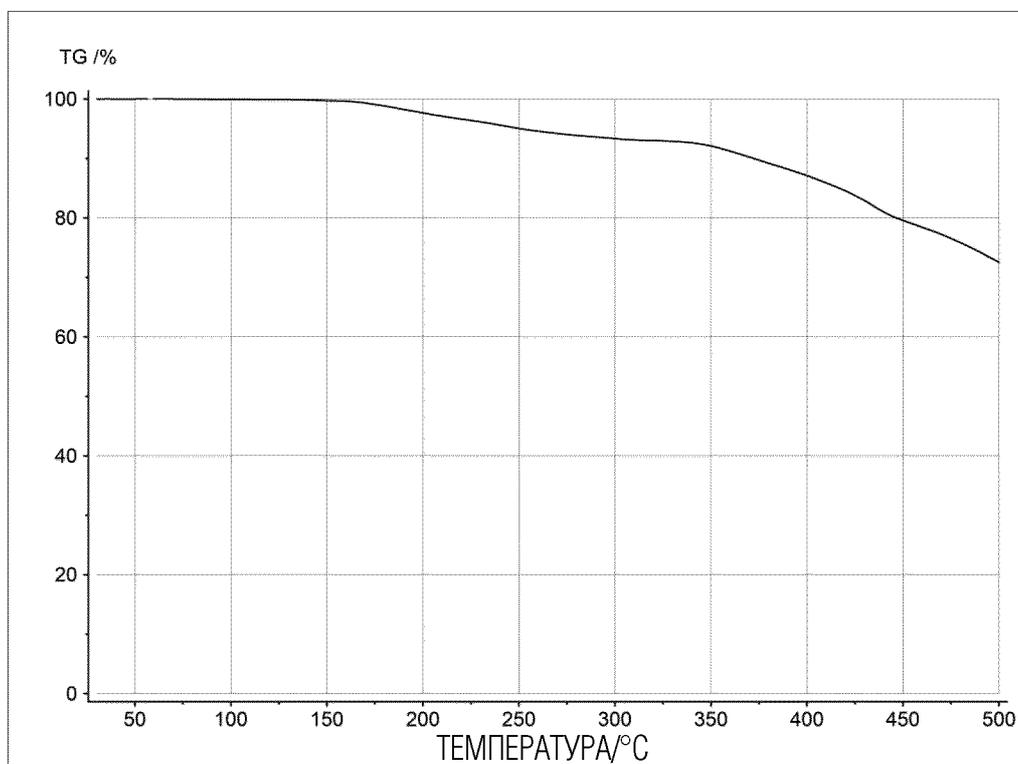
ФИГ. 3



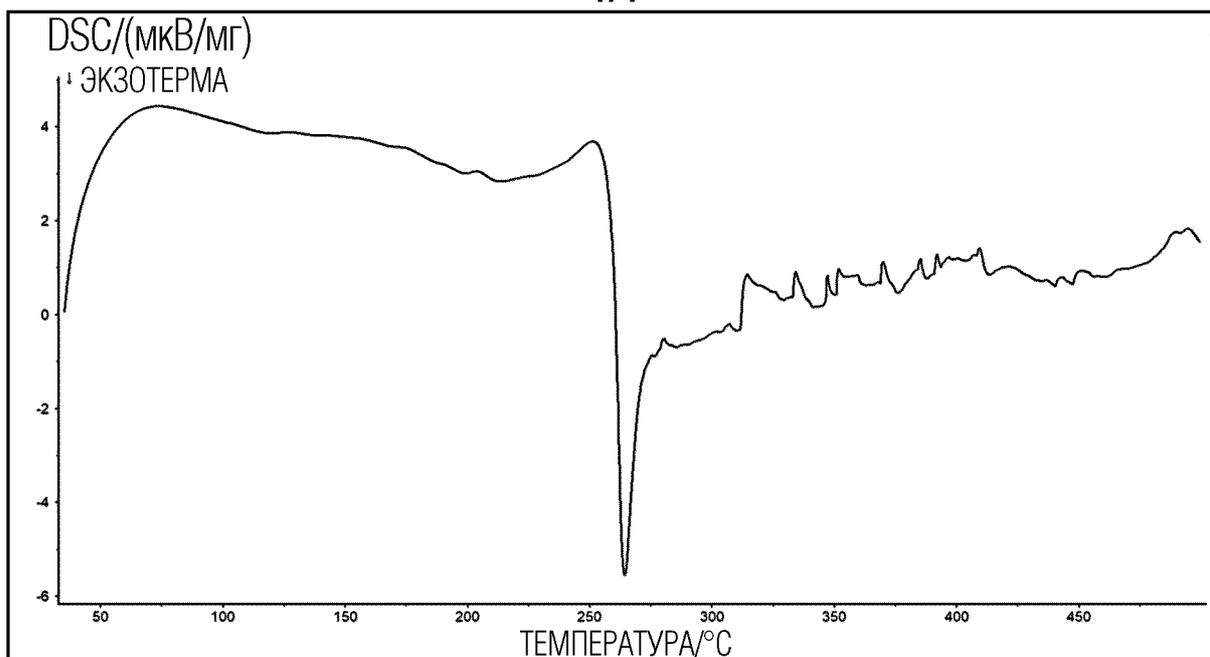
ФИГ. 4



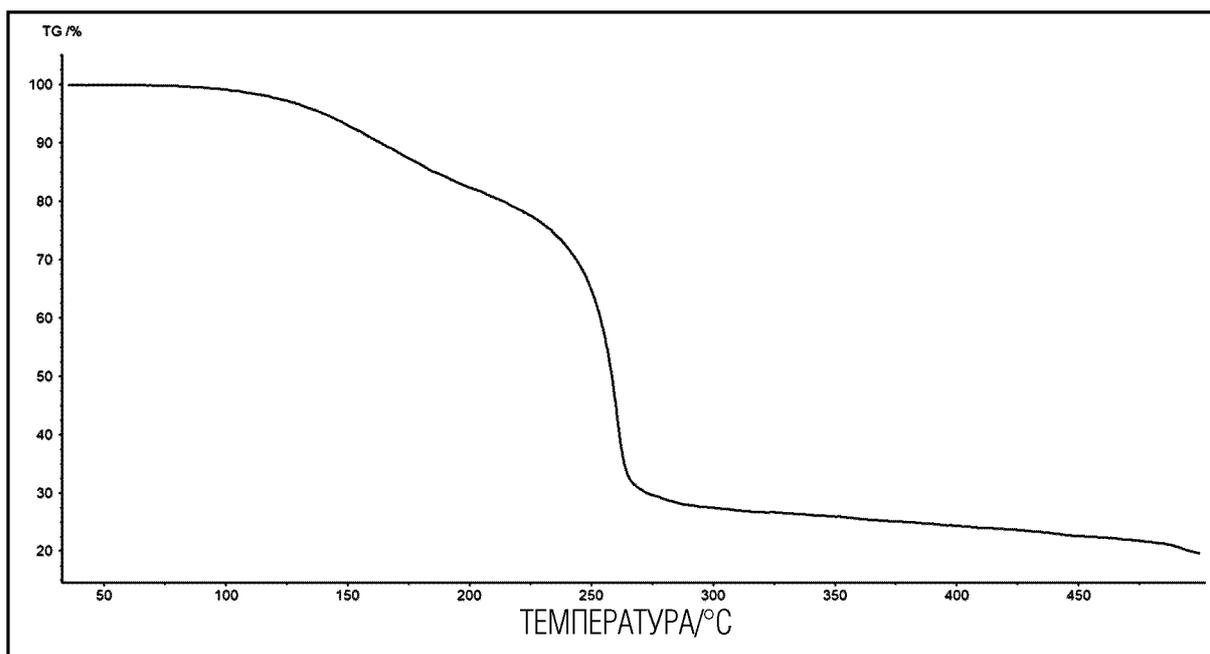
ФИГ. 5



ФИГ. 6

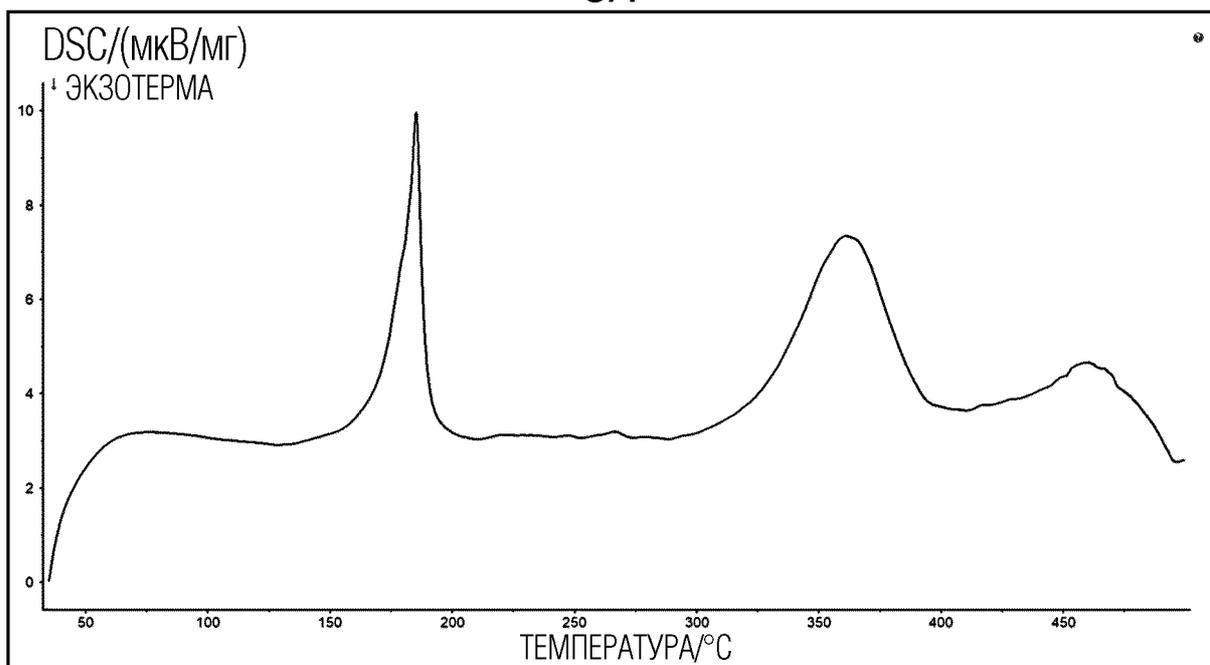


ФИГ. 7

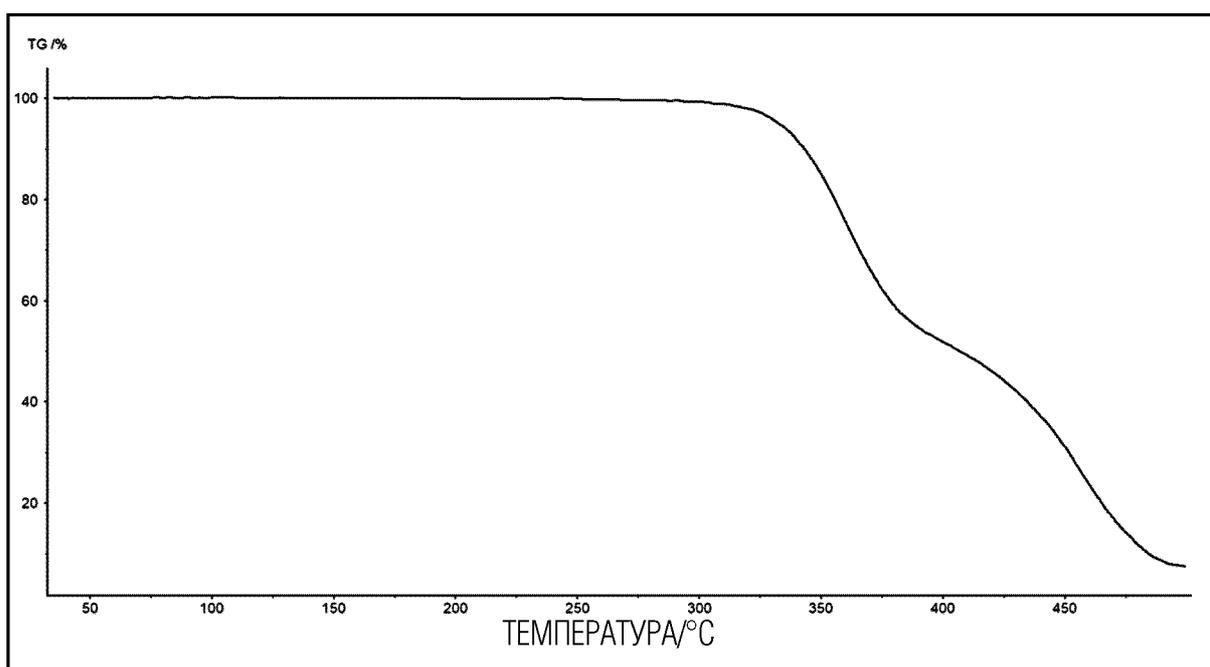


ФИГ. 8

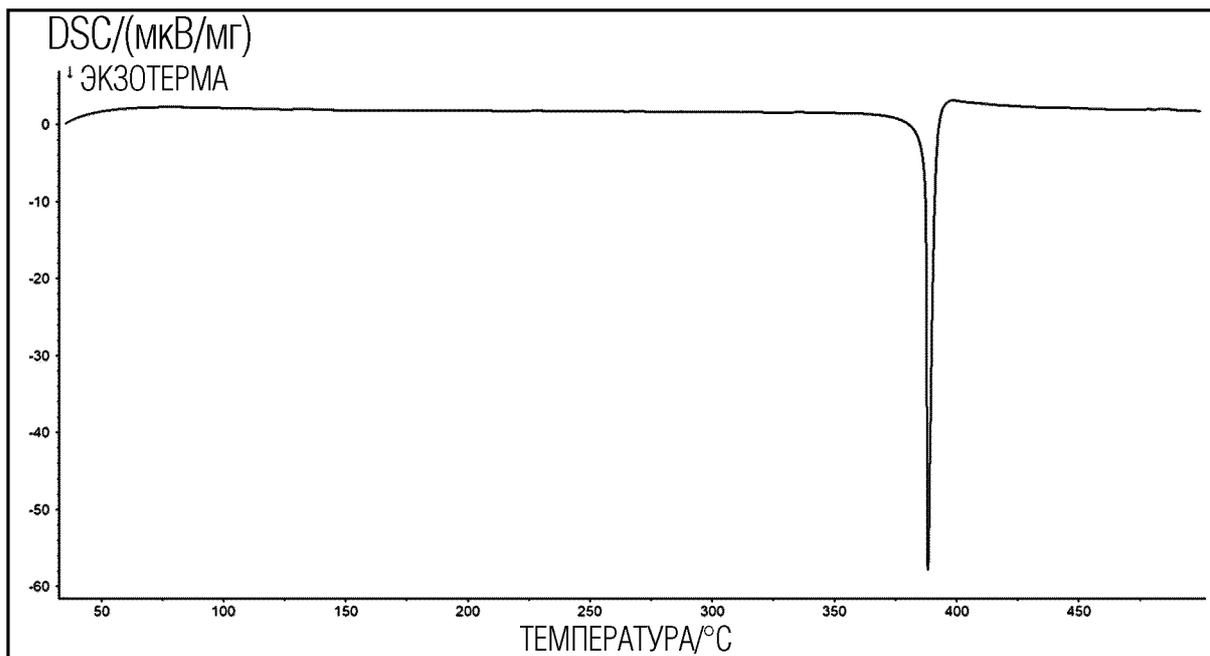
5/7



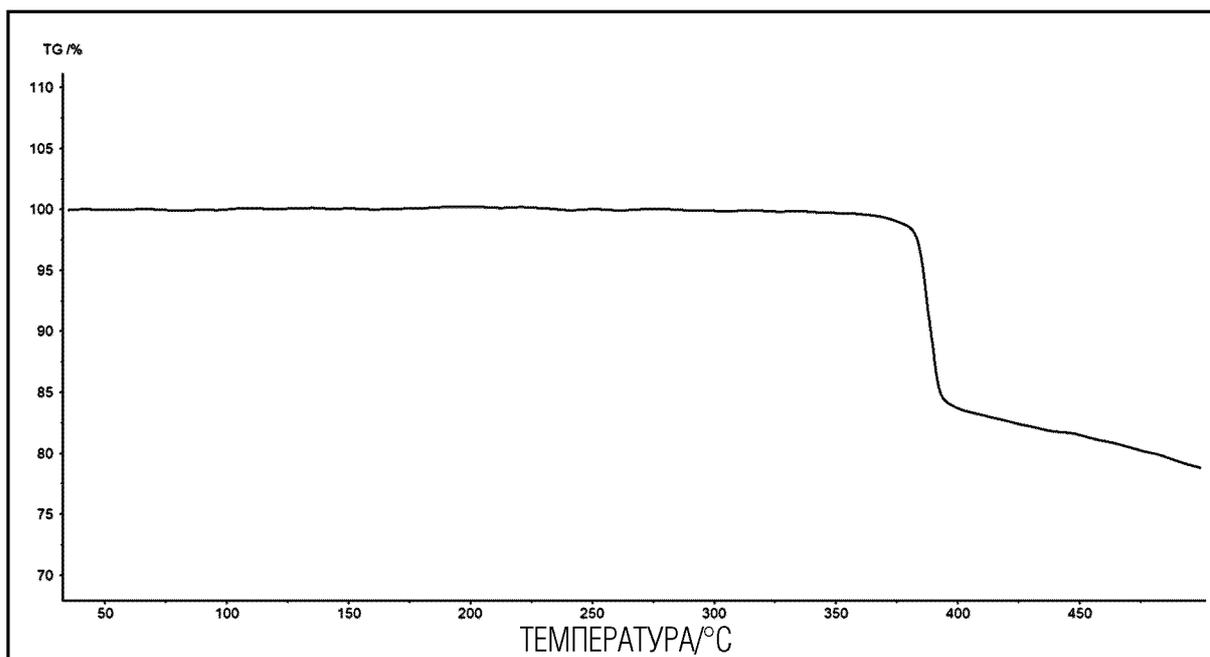
ФИГ. 9



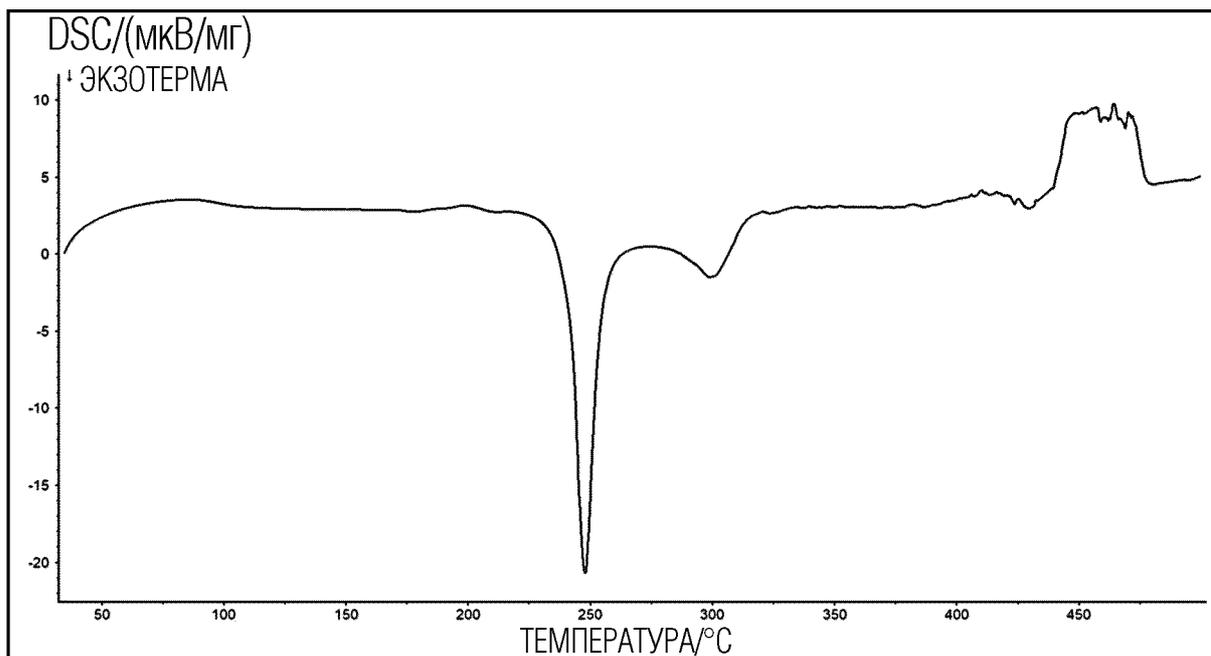
ФИГ. 10



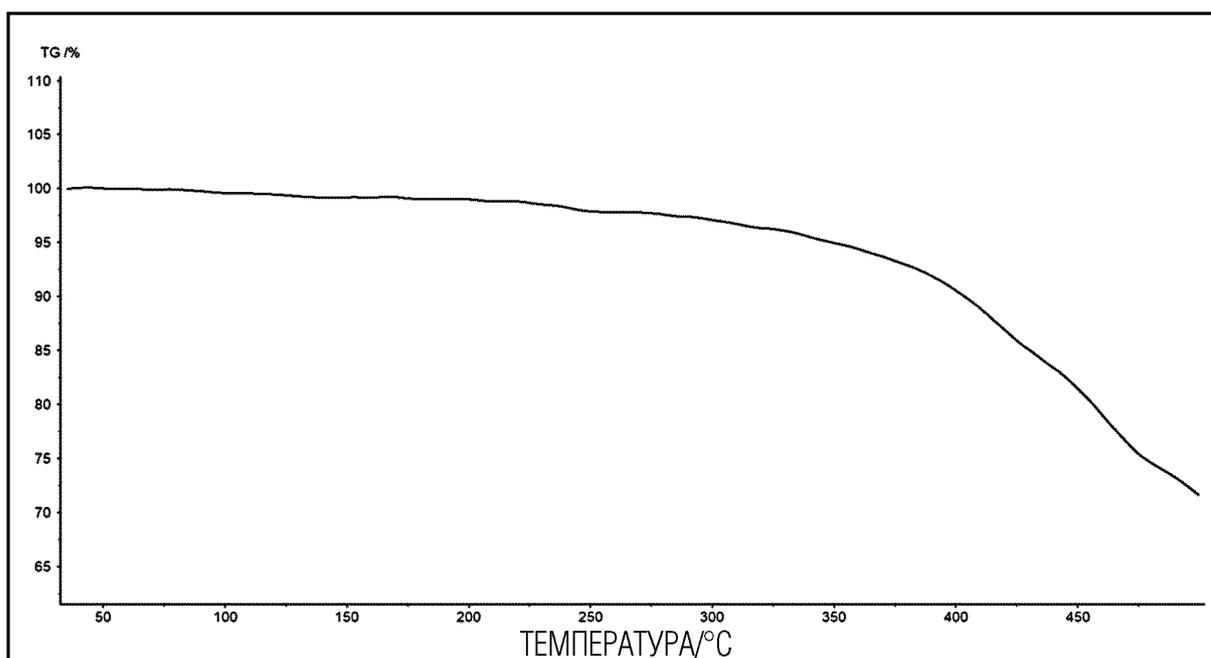
ФИГ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13



ФИГ. 14