

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043569**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента

2023.06.01

(21) Номер заявки

202190520

(22) Дата подачи заявки

2019.08.12

(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) **10 2018 119 835.3**

(32) **2018.08.15**

(33) **DE**

(43) **2021.05.25**

(86) **PCT/EP2019/071616**

(87) **WO 2020/035458 2020.02.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ХЕМИШЕ ФАБРИК БУДЕНХАЙМ
КГ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Фассбендер Биргит, Футтерер Томас,
Вермтер Хендрик, Вайсс Херберт,
Рамсей Кристоф, Аккерманн Никлас
(DE)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A-5276066**

**CHUANCHUAN LIU ET AL.: "Design
and Synthesis of Efficient Phosphorus Flame
Retardant for Polycarbonate", INDUSTRIAL &
ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 56,
№ 31, 25 July 2017 (2017-07-25), p. 8789-8796,
DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01915, ISSN: 0888-5885,
XP055631138**

US-A-4873180

(57) Изобретение относится к композиции, содержащей полимерный материал и фосфорсодержащий огнезащитный состав на основе аминотетрафосфоната, способу получения композиции, применению огнезащитного состава, а также избранным структурам огнезащитного состава.

B1

043569

043569

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к композиции, содержащей полимерный материал и фосфорсодержащий огнезащитный состав на основе аминотетрагидрофосфоната, способу получения композиции, применению огнезащитного состава, а также выбранным структурам огнезащитного состава.

Уровень техники

Для придания огнестойкости полимерным материалам известны многочисленные вещества, которые могут быть введены по отдельности или в комбинации с дополнительными веществами, которые проявляют аналогичные или дополняющие огнезащитные свойства. К наиболее известным огнезащитным составам относятся галогенированные органические соединения, гидроксиды металлов, органические или неорганические фосфаты, фосфонаты или фосфинаты, а также производные 1,3,5-триазиновых соединений, и их смеси. Среди этих огнезащитных составов может быть проведено различие между низкомолекулярными и высокомолекулярными веществами. Хотя высокомолекулярные, т.е. полимерные огнезащитные составы, такие как галогенированный полиол Exolit OP 550 фирмы Clariant, в отличие от низкомолекулярных огнезащитных добавок, благоприятным образом проявляют лишь незначительное пластифицирующее действие и имеют меньшую склонность к миграции в полимерном материале, все же они при технической переработке часто хуже могут смешиваться с защищаемым полимерным материалом, в особенности при незначительной плавкости. Кроме того, добавление высокомолекулярного огнезащитного состава может оказывать негативное влияние на отверждение полимерного материала.

Поэтому большая часть применяемых антипиренов представляет собой низкомолекулярные соединения. В этой области, помимо прочих, известны фосфорсодержащие соединения как особенно эффективные. В случае пожара они могут раздуваться в полимерных материалах до объемистых защитных слоев, что называется вспучивающимся огнезащитным покрытием. В результате этого образуется затрудняющий доступ кислорода изолирующий слой, который препятствует дальнейшему горению полимерного материала. Кроме того, предотвращающее горение действие в твердой фазе может основываться на повышении скорости обугливания полимерного материала или образовании неорганических стекол. В активность в прерывании горения также вносит вклад газозащитный 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 применение их все больше ограничивают вследствие потенциальной токсичности и экологических проблем, которые связаны с их использованием, в частности, поскольку подобные фосфаты могут накапливаться в экосистемах, однако лишь с трудом могут быть удалены из сточных вод в коммунальных очистных установках. Кроме того, они содержат галогены, что в случае пожара приводит к образованию и выделению НХ-газов и прочих токсичных соединений. В частности, в области электроники подобные коррозионно-агрессивные газообразные продукты горения представляют особую опасность.

Альтернативой фосфатсодержащим огнезащитным составам являются галогенированные и не содержащие галогенов фосфонаты. По сравнению с фосфатами, они проявляют особенно выраженную активность в предотвращении горения в газовой фазе. Патентный документ DE 2128060 описывает применение сложных эфиров аминотетрагидрофосфоновой кислоты с содержанием фосфора до 23,2 вес.% в качестве огнезащитного средства в полиуретанах. Сложные эфиры аминотетрагидрофосфоновой кислоты получают из гексаметилентетрамина и диалкил- или диарилфосфонатов. Для применения этих фосфонатов их вместе с другими необходимыми по обстоятельствам добавками растворяют в полиольном компоненте смеси для формирования полиуретана и к ней добавляют полиизоцианат. Содержащие NH-группы сложные эфиры вводятся в полимерный материал в результате присоединения к изоцианатным группам.

Патентный документ EP 0001996 относится к получению диметилловых сложных эфиров N,N-бис-(2-гидроксиалкил)аминотетрагидрофосфоновой кислоты, которые используют главным образом как огнезащитные 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 тем самым могут быть встроены в полимерный материал при добавлении к полиольному компоненту смеси для образования полиуретана. Однако в этом случае добавленные N-кислотные вещества остаются в полимерном материале, что может приводить к ухудшению свойств. В альтернативном варианте они перед добавлением к полиольному компоненту должны быть преобразованы в соответствующие им соли со щелочными металлами, с тем чтобы их можно было отделить от сложных эфиров фосфоновых кислот.

Патентный документ CA 2027078 относится к ариловым сложным эфирам аминотетрагидрофосфоновой кислоты, которые могут быть использованы в качестве огнезащитного состава в пеноматериалах, термопластах и duroпластах. Соответствующие соединения получают реакцией амина с триалкил- или триарилфосфитами и параформальдегидом. Продукты либо могут быть использованы в процессе экструзии обрабатываемого полимерного материала, либо могут служить в качестве добавки к сокомпоненту конденсации в реакции поликонденсации.

Из работы авторов Liu и др., Ind. Eng. Chem. Res. (2017), том 56, с. 8789-8696, известны DOPPO-

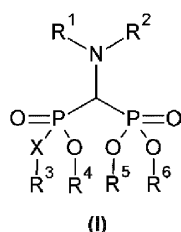
производные с огнезащитным действием, которые образованы из DOPO (9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида), параформальдегида и пиперазина. Они не содержат галогенов и проявляют препятствующее горению действие при применении в поликарбонатах. Правда, эти соединения, как и в вышеуказанных документах, также имеют лишь незначительную термостойкость, которая объясняется слабой P-C-связью в P-CH₂N-группе. Хотя P-C-связь в принципе является стабильной химически и термически, однако α-аминогруппа стабилизирует образующийся при гомолизе углеродный радикал так, что расщепление P-C-связи в этом огнезащитном составе происходит уже при относительно низких температурах. Поскольку третичный амин, который образуется при гомолизе, имеет небольшую молекулярную массу, он удаляется как легколетучий компонент и обуславливает соответствующую потерю массы. Если огнезащитный состав введен в полимерный материал, то вследствие выделения амина могут усиленно образовываться дымовые газы. Вследствие низкой температуры разложения огнезащитные составы частично разлагаются уже в процессе формования полимерного материала, в который они встроены. Еще один недостаток этих огнезащитных составов состоит в том, что вследствие низкого содержания в них фосфора их нужно добавлять в полимерный материал с высокими концентрациями, ввиду чего значительно ухудшаются технологичность, гибкость и прочие технические характеристики полимерного материала.

Сущность изобретения

На этом основании задача настоящего изобретения состояла тем самым в создании композиции с полимерным материалом, которая имеет не содержащий галогенов огнезащитный состав с подобными или даже лучшими характеристиками огнезащиты сравнительно с известными из прототипа, которая может быть применена с меньшими концентрациями в композиции при одновременно хорошем препятствующем горению действии, которая разлагается лишь при более высоких температурах, чем известные огнезащитные составы, предпочтительно гораздо выше температуры обработки и/или получения, и чуть ниже температуры разложения полимерного материала или при такой температуре, и при разложении ее в полимерном материале возникает дымовой газ с небольшой плотностью и/или дымовой газ с меньшей токсичностью.

Описание вариантов осуществления изобретения

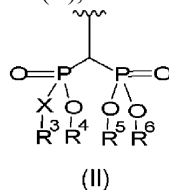
Эта задача согласно изобретению решена посредством композиции, которая содержит полимерный материал, в частности термопластичный или терморезистивный полимерный материал, и содержащийся в нем и/или связанный с ним не содержащий галогенов огнезащитный состав в количестве от 1 до 40 вес.% в расчете на всю композицию, причем огнезащитный состав представляет собой соединение формулы (I), его соответствующую аммониевую соль, его соответствующую фосфонатную соль или смесь вышеуказанных компонентов:



причем

(i) R¹ и R² представляют собой одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, моноциклических и полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов; или

(ii) R¹ и R² совместно образуют включающий N-атом 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 в гетероцикле, когда он имеет атомы азота в качестве атомов в цикле, эти атомы цикла имеют в качестве заместителей H, алкильную, арильную или метилбисфосфонатную группу со следующей структурой (II),



и при этом в гетероцикле, когда он в качестве атомов цикла имеет углерод, фосфор или кремний, эти атомы могут иметь заместители, выбранные из группы, состоящей из H, алкила, арила, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -OR, =O, -I, -Cl, -Br, с R=алкил, арил, и

где -X- представляет атом кислорода, -O-, или -X- представляет простую связь, и где

(i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют собой одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов, катионов, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ , или ион аммония аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелама, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина; причем

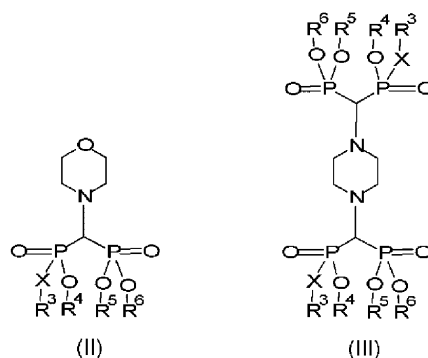
(ia) когда R^1 и R^2 одинаково представляют собой метил, R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители, и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов, катионов, причем катион представляет собой Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , или ион аммония аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно, мелама, мелама, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина; и/или

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

(iii) когда -X- представляет простую связь, R^3 и -OR⁴ совместно образуют включающий P-атом фосфинатной группы циклический сложный эфир фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов, и/или -OR⁵ и -OR⁶, включая P-атом фосфонатной группы, совместно образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.

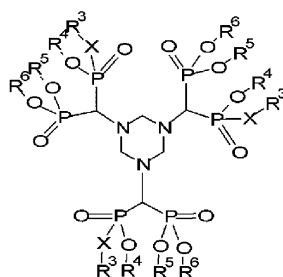
Соответствующие изобретению огнезащитные составы могут быть получены описанным в патентном документе DE 3133308 A1 способом. Согласно этому могут быть получены алкиламинометандифосфоновые кислоты и, соответственно, их акриловые производные с очень хорошими выходами, когда продукты реакции уксусного ангидрида или ацетилхлорида и фосфористой кислоты вводят во взаимодействие с алкилформамидами с стехиометрических соотношениях. Для достижения по возможности высоких выходов температуру реакции в первой стадии превращения, т.е. взаимодействия уксусного ангидрида или, соответственно, ацетилхлорида с фосфористой кислотой, поддерживают между 40-60°C. Вместо исходных уксусного ангидрида или, соответственно, ацетилхлорида и фосфористой кислоты в первой стадии реакции также может быть использована смесь трихлорида фосфора и уксусной кислоты. В качестве подходящих алкилформамидов описаны, помимо прочих, моно-, а также диалкилформамиды, например, такие как метил- и диметилформамид, этил- и диэтилформамид, а также формильные производные морфолина, пиперидина, пирролидина, оксазолидина, алканол аминов.

В одном предпочтительном варианте исполнения R^1 и R^2 совместно образуют включающий N-атом морфолиновый или пиперидиновый цикл в особенности предпочтительно структуры согласно формуле (II) и (III).



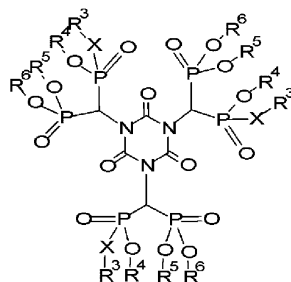
В этих структурах предпочтительно X=-O-, и R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют H, Na^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} или Al^{3+} . В одном особенно предпочтительном варианте исполнения все остатки R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют H. В дополнительном предпочтительном варианте исполнения три из остатков R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют натрий и один остаток представляет H.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения R^1 и R^2 совместно образуют включающий N-атом 1,3,5-триазациклогексановый цикл, особенно предпочтительно со структурой согласно формуле (IV).



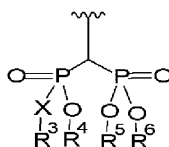
(IV)

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения R^1 и R^2 совместно образуют включающий N-атом 1,3,5-триаза-2,4,6-триоксоциклогексановый цикл особенно предпочтительно со структурой согласно формуле (V).



(V)

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, причем по меньшей мере один из заместителей представляет собой меламина, причем атом азота аминогрупп замещен атомом H, алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II).



(II)

Особенно предпочтительным на каждом из атомов азота аминогрупп одного из заместителей является H и другого метилбисфосфонатная группа со структурой (II). В другом предпочтительном варианте исполнения на каждом из атомов азота обоих заместителей находится метилбисфосфонатная группа со структурой (II).

Соответствующие изобретению огнезащитные составы имеют более высокую термостойкость, чем известные из прототипа фосфонаты, в которых атом углерода в α -положении к атому азота замещен только одной фосфонатной группой. Это значит, что температура разложения является более высокой, чем у сравнимых известных фосфонатов. В соответствующей изобретению композиции температура разложения понимают как температуру, при которой потеря массы сухого образца огнезащитного состава достигает 2 вес.%. Например, аминотриметиленфосфоновая кислота (АТМФ, CAS: 6419-19-8) достигает потери массы 2 вес.% уже при 176,4°C (см. фиг. 5). Соответствующая потеря массы в случае соответствующих изобретению фосфонатов достигается лишь при явно более высоких температурах (см. фиг. 2 и 4). Потеря массы образца в зависимости от температуры может быть измерена методом термогравиметрии. "Сухой" в этом случае означает, что содержание воды в огнезащитном составе составляет <0,5 вес.%. Содержание воды в огнезащитном составе может быть определено известными специалистам методами, например, такими как колориметрическое титрование по Карлу Фишеру или спектроскопия в ближней инфракрасной области (NIR). Соответствующий изобретению огнезащитный состав особенно пригоден для введения в полимерный материал, который должен быть переработан экструзией, так как он разлагается не при обычных для экструзии температурах обработки, а только при возникающих в пожарах более высоких температурах, и тогда проявляет свое препятствующее горению действие.

В дополнение соответствующий изобретению огнезащитный состав предпочтительно обеспечивает также меньшее образование дымовых газов. Это проявляется в большой массе остатка после разложения.

Авторы настоящего изобретения исходили из того, что повышенную термостойкость соответствующих изобретению огнезащитных составов можно объяснить их особенной структурой. В принципе при термическом разложении аминотетрафосфонатов сначала происходит разрыв слабой P-C-связи P-CH₂N-группы. Хотя P-C-связь в принципе является стабильной химически и термически, однако α -аминогруппа стабилизирует образующийся при гомолизе углеродный радикал так, что расщепление P-C-связи в ами-

нометанфосфонатах происходит уже при относительно низких температурах. Поскольку в соединениях согласно прототипу α -аминогруппа имеет относительно небольшую молекулярную массу, соответствующий амин после гомолиза улетучивается как газообразный продукт. Выделение амина представляет собой термодинамическую движущую силу реакции, так что она по большей части и происходит. В случае огнезащитных составов согласно настоящему изобретению с углеродным радикалом в α -положении к аминогруппе связана дополнительная фосфонатная группа. Вследствие этого амин имеет более высокую молекулярную массу, благодаря чему он в принципе улетучивается только в гораздо меньшем количестве. Чтобы амин мог улетучиваться при более низких температурах, он должен иметь меньшую массу, что может быть достигнуто только тем, чтобы также гомолитически расщеплялась Р-С-связь со второй фосфонатной группой. Однако поскольку вследствие этого образовывался бы особенно нестабильный карбанион, эта реакция не протекает или почти не происходит. Соответственно этому при разложении полимерного материала наблюдается явственно меньшее выделение амина и тем самым также меньшее образование дымовых газов. Кроме того, ввиду того, что амин улетучивается не сразу же после расщепления связи, также возникает возможность обратной реакции, т.е. рекомбинация обоих радикалов с образованием исходного соединения. Вышеуказанные эффекты содействуют тому, что расщепление Р-С-связи не является столь благоприятным, как для соединений согласно прототипу, так что соответствующие изобретению аминометанфосфонаты имеют явственно более высокую термостойкость.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения температура разложения, т.е. потеря массы сухого огнезащитного состава на уровне 2 вес.%, достигается лишь при температуре 200°C, особенно предпочтительно 220°C и наиболее предпочтительно при температуре 245°C.

Поскольку атом углерода в α -положении к аминогруппе дважды замещен фосфонатной группой, соответствующие изобретению огнезащитные составы имеют более высокое содержание фосфора, чем известные фосфонаты согласно прототипу. Было обнаружено, что предотвращающее горение действие фосфорсодержащих огнезащитных составов возрастает с повышением содержания фосфора. Поэтому является особенно высокой эффективностью, т.е. предотвращающее горение действие в расчете на единицу массы используемого огнезащитного состава, соответствующих изобретению огнезащитных составов. Даже при меньших концентрациях огнезащитного состава в полимерном материале тем самым может быть достигнуто хорошее предотвращающее горение действие. Одновременно он почти не оказывает влияния на свойства полимерного материала, в частности, на обрабатываемость и относительное удлинение при разрыве. В одном предпочтительном варианте исполнения содержание фосфора в огнезащитном составе составляет по меньшей мере 19,5 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 20 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 21,5 вес.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 23,5 вес.%. Благодаря тому что содержание фосфора в соответствующем изобретению огнезащитном составе является высоким, остатки R¹-R⁶ благоприятным образом имеют по возможности низкую массу.

В частности, продукт добавления одного или многих компонентов в качестве добавки предпочтительно может быть сделана благоприятной катализируемая реакция полимеризации, в которой соответствующий изобретению огнезащитный состав используют в виде соли или сложного эфира, особенно предпочтительно в виде соли. Благодаря этому предотвращают возможное взаимодействие свободных кислотных групп огнезащитного состава с компонентами, например, с катализатором реакции. Также в случае чувствительных к величине рН полимерных материалов, т.е. полимерных материалов, структуры которых изменяются и/или разрушаются при действии кислот, соответствующий изобретению огнезащитный состав предпочтительно используют в форме соли или сложного эфира. Кроме того, для подобных вариантов применения солевая форма может быть растворена в воде и тем самым однородно смешана с полиолом. Когда огнезащитный состав применяют в виде сложного эфира, он вследствие гидрофобизации дополнительно содействует лучшему связыванию с матрицей, что опять же приводит к улучшению механических характеристик и сокращению миграции из полимера.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения тем самым по меньшей мере одна, предпочтительно по меньшей мере две, особенно предпочтительно по меньшей мере три, наиболее предпочтительно четыре группы R³, R⁴, R⁵ и R⁶ представляют катион, причем катион представляет собой Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, V³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, NH₄⁺, или аммониевый ион аминосоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина. Особенно предпочтительны Na⁺ и Ca²⁺. Наиболее предпочтительным является применение Na⁺ в качестве катиона, так как он имеет малую молекулярную массу и тем самым может поддерживать по возможности высокой весовую долю фосфора в огнезащитном составе.

В частности, когда защищаемый полимер представляет собой не неполярный полиолефин, а полярный полимер, такой как полиамид, полиуретан, полимочевина или сложный полиэфир, может быть предпочтительным, чтобы соответствующий изобретению огнезащитный состав применяли в виде кислоты. Огнезащитный состав предпочтительно представляет собой кислоту в особенности при использовании в качестве сокомпонентов конденсации/присоединения. Поэтому в одном предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере одна, предпочтительно по меньшей мере две, особенно предпочтительно по меньшей мере три, наиболее предпочтительно четыре группы R³, R⁴, R⁵ и R⁶ представляют Н. Например, соответствующий изобретению огнезащитный состав предпочтительно мо-

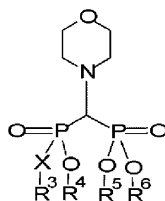
жет быть добавлен в форме кислоты в процессе вспенивания полиуретана как сокомпонент реакции присоединения. Без намерения вдаваться в теорию, авторы настоящего изобретения исходят из того, что в результате реакции изоцианата и группой фосфоновой кислоты огнезащитный состав встраивается в полимер с образованием особенно стабильных P-O-C(=O)-N-групп, что оказывает положительное влияние на характеристики разложения полиуретана. Подобное действительно 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 огнезащитного состава в форме кислоты в качестве сокомпонента реакции присоединения при получении этих полимеров.

Аналогично в одном предпочтительном варианте исполнения соответствующий изобретению огнезащитный состав применяют в форме кислоты в качестве сокомпонента конденсации в реакции поликонденсации. Здесь авторы настоящего изобретения исходят из того, что группы фосфоновой кислоты реагируют с гидроксильными или аминогруппами компонентов реакции конденсации, и в результате этого встраиваются в полимер. Поэтому соответствующие изобретению огнезащитные составы используют предпочтительно в форме кислоты как сокомпоненты реакции конденсации при получении сложных полиэфиров, поликарбонатов и полиамидов.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения остатки R³, и/или R⁴, и/или R⁵, и/или R⁶ представляют органические остатки с более чем двумя атомами углерода, например, с более чем тремя атомами углерода. Из прототипа известны сложные эфиры фосфоновых кислот с короткоцепочечными углеродными остатками, в частности, металльными группами. Поскольку они в условиях разложения проявляют алкилирующее действие, они все же являются высокотоксичными. Например, может быть длительное повреждение человеческой ДНК. Однако с увеличением длины цепи алкилирующее действие сильно снижается.

Полимерные материалы, в которые может быть введен огнезащитный состав, предпочтительно выбирают из поливинилбутираля (PVB), полипропилена (PP), полиэтилена (PE), полиамида (PA), сложных полиэфиров, таких как полибутилентерефталат (PBT), полиэтилентерефталат (PET), полиуретана (PU), термопластичных полиуретанов (TPU), полимочевины, полифениленоксида, полиацетата, полиакрилата, полиметакрилата, полиоксиметилена, поливинилацетата, полистирола, сополимера акрилонитрила, бутадиен и стирола (ABS), сополимера акрилонитрила, стирола и сложного эфира акриловой кислоты (ASA), поликарбоната, простого полиэфирсульфона, полисульфоната, политетрафторэтилена, полимочевины, формальдегидных смол, меламиновых смол, простого полиэфиркетона, поливинилхлорида, полилактида, полисилоксана, фенольных смол, эпоксидных смол, полиимида, бисмалеимид-триамина, термопластичного полиуретана, сополимера этилена и винилацетата (EVA), полилактида (PLA), полигидроксимасляной кислоты (PHV), сополимеров и/или смесей вышеуказанных полимеров. Особенно предпочтительным является применение соответствующего изобретению огнезащитного состава в пеноматериалах на основе вышеуказанных полимерных материалов, в особенности предпочтительно в пенополиуретанах. При этом огнезащитный состав предпочтительно добавляют как добавку или сокомпонент конденсации/присоединения полиольного компонента. Когда огнезащитный состав вводят как добавку, то он предпочтительно представляет собой соль или сложный эфир. Когда огнезащитный состав добавляют как сокомпонент конденсации/присоединения, то он предпочтительно представляет собой кислоту.

При применении для этого огнезащитных составов особенно предпочтительно R¹ и R² совместно образуют включающий N-атом морфолиновый цикл так, что получают огнезащитный состав со структурой согласно формуле (II).



(II)

Было обнаружено, что этот фосфонат проявляет не только предотвращающее горение действие, но что он также может катализировать вспенивание полиуретана.

В одном предпочтительном варианте исполнения полимерный материал содержит огнезащитный состав в количестве по меньшей мере 1,5 вес.%, или 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 выше 35 вес.%, не выше 30 вес.%, или не выше 25 вес.% в расчете на всю полимерную композицию.

При таких количественных соотношениях, с одной стороны, обеспечивается хорошее огнезащитное действие полимерной композиции и, с другой стороны, оказывается лишь незначительное влияние на характеристики обрабатываемости и свойства полимерного материала.

Соответствующий изобретению огнезащитный состав может быть благоприятным образом исполь-

зован в комбинации с другими огнезащитными средствами, например, с такими, которые обеспечивают защиту от горения в соответствии с другими механизмами действия. В результате взаимодействия соответствующего изобретению огнезащитного состава с другими огнезащитными средствами может быть достигнут синергический эффект, т.е. эффект, который превышает простую сумму предотвращающего горение действия отдельных компонентов.

В одном предпочтительном варианте исполнения полимерный материал содержит по меньшей мере один дополнительный антипирен, который предпочтительно выбран среди азотистых оснований, производных меламина, фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов, органических и неорганических фосфинатов, органических и неорганических фосфонатов, и производных вышеуказанных соединений, предпочтительно выбран из полифосфата аммония, покрытых меламином, меламиновой смолой, производными меламина, силанами, силоксанами, полисилоксанами, силиконами или полистиролами, и/или покрытых и сшитых частиц полифосфата аммония, а также 1,3,5-триазиновых соединений, в том числе меламина, мелама, мелема, мелона, аммелина, аммелида, 2-урейдомеламина, ацетогуанамина, бензогуанамина, диаминофенилтриамина, солей и аддуктов меламина, цианурата меламина, бората меламина, ортофосфата меламина, пирофосфата меламина, димеламина, 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, триаллизоцианурата, и производных вышеуказанных соединений. В одном предпочтительном варианте исполнения полимерный материал для лучшей диспергируемости дополнительных огнезащитных компонентов содержит воски, силоксаны, жиры или минеральные масла.

Полимерный материал наряду с соответствующим изобретению огнезащитным составом предпочтительно содержит в качестве дополнительных антипиренов фосфат, в частности полифосфат аммония. Поскольку активность фосфатов в твердой фазе, как правило, превышает активность фосфонатов, а фосфонаты, напротив, имеют более высокую активность в газовой фазе, комбинацией может быть достигнуто особенно выраженное предотвращающее горение действие.

В одном предпочтительном варианте исполнения отношение соответствующего изобретению огнезащитного состава к по меньшей мере одному дополнительному антипирену 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 отношения также относятся к применению полифосфата аммония в качестве дополнительного огнезащитного компонента.

Кроме того, полимерный материал наряду с соответствующим изобретению огнезащитным составом предпочтительно содержит дополнительные наполнители, которые выбраны из карбоната кальция, силикатов, таких как тальк, глина или слюда, каолин или волластонит, кремнезема, сульфата кальция и бария, гидроксида алюминия, стеклянных волокон и стеклянных шариков, а также древесной муки, целлюлозного порошка, и разных сортов технического углерода 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 улучшены его механические свойства, например, вследствие армирования стеклянными волокнами.

В дополнительном варианте осуществления изобретения полимерный материал в целом имеет содержание галогенов по весу $<1500 \text{ млн}^{-1}$, предпочтительно $<900 \text{ млн}^{-1}$ по весу. Содержание галогенов может быть определено привычными для специалиста методами анализа, такими как ионная хроматография продуктов сгорания (СІС). Особенно низкое содержание галогенов является благоприятным сравнительно с огнезащитными составами согласно прототипу, так как в известных огнезащитных составах введено нежелательно много галогена в форме галогенов, связанных в неорганических и органических соединениях. Понятие "не содержащий галоген" в смысле изобретения подразумевает незначительные загрязняющие примеси галогенов в вышеуказанных наибольших количествах. Правда, галоген в общем должен удерживаться на низком уровне, чтобы предотвращать вредные влияния галогенов.

Если огнезащитный состав вводят в защищаемый полимерный материал в процессе формования, то при внедрении огнезащитного состава предпочтительно применяют диспергатор. Поэтому в дополнительном варианте осуществления изобретения в соответствующем изобретению полимерном материале диспергатор 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 огнезащитного состава, причем диспергатор предпочтительно выбирают из амидов жирных кислот, в том числе моноамидов жирных кислот, бисамидов жирных кислот и алканоламидов жирных кислот, таких как олеоамиды и эрукамиды, из сложных эфиров жирных кислот, в том числе сложных эфиров глицерина и восковых сложных эфиров, из жирных C16-C18-кислот, из производных жирных кислот и спиртов, в том числе производных жирных кислот и цетилового и стеарилового спиртов, из природных 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 повышает точность дозирования огнезащитного состава, улучшает пригодность полимерного материала к экструдированию и однородность диспергированного внутри полимерного материала огнезащитного состава.

В дополнительном варианте осуществления изобретения соответствующий изобретению огнезащитный состав имеет содержание свободной воды (влажность) <0,6 вес.%, предпочтительно <0,4 вес.%. Низкое содержание воды также улучшает точность дозирования огнезащитного состава, пригодность полимерного материала к экструдированию и однородность диспергированного внутри композиции огнезащитного состава и предотвращает обусловленное гидролизом разложение.

Огнезащитный состав может быть введен в полимерный материал различными способами. В первую очередь огнезащитный состав может быть введен в полимерный материал во время процесса формования. Если полимерный материал, например, обрабатывают способом экструзии, то огнезащитный состав может быть добавлен в процессе экструдирования, например, в составе маточной смеси. Маточная смесь в смысле настоящего изобретения представляет собой полимерный материал в форме гранулята или порошка, который содержит огнезащитный состав и, при необходимости, дополнительные добавки, с концентрациями, 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 огнезащитного состава в таких количествах и, соответственно, соотношениях, которые соответствуют желательным концентрациям огнезащитного состава в конечном продукте. Маточные смеси, сравнительно с добавлением различных веществ в форме паст, порошков или жидкостей, имеют то преимущество, что они обеспечивают высокую надежность технологического процесса и могут быть очень хорошо обработаны и дозированы. В результате экструзии огнезащитный состав однородно распределяется в полимерном материале.

В другом варианте исполнения огнезащитный состав представляет собой сокомпонент реакции конденсации или сокомпонент реакции присоединения в полимерном материале, который применяют для получения полимерного материала путем поликонденсации или полиприсоединения. Тем самым огнезащитный состав может быть связан с полимерным материалом. Встраивание огнезащитного состава в полимер может быть подтверждено подходящими методами анализа, в частности, ^{31}P -ЯМР-спектроскопии. В одном особенно предпочтительном варианте исполнения полимерный материал представляет собой сложный полиэфир или полиуретан. Соответствующий принцип действий имеет то преимущество, что огнезащитный состав прочно связывается с полимерным материалом и тем самым едва ли может или вообще не может быть удален из полимерного материала, т.е. "вымывание" является соответственно незначительным.

Изобретение также включает огнезащитный состав, который представляет собой соединение формулы I, его соответствующую аммониевую соль, его соответствующую фосфонатную соль, или смесь вышеуказанных веществ, отличающийся тем, что по меньшей мере одна из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляет H или катион, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ , или аммониевый ион аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина.

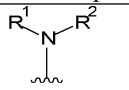
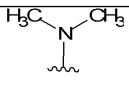
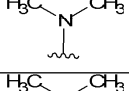
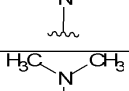
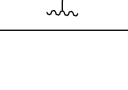
Изобретение также включает применение соединения согласно формуле I, его соответствующей аммониевой соли, его соответствующей фосфонатной соли, или смеси вышеуказанных веществ, в качестве огнезащитного состава для придания огнестойкости полимерному материалу, в частности термопластичному полимеру.

Примеры

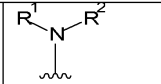
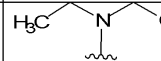
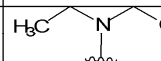
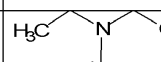
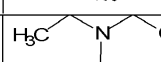
Изобретение теперь дополнительно разъясняется посредством конкретных вариантов осуществления соответствующих изобретению огнезащитных составов, примеров получения соответствующих изобретению огнезащитных составов, а также посредством примеров защиты от горения и сопроводительных фигур.

Конкретные варианты исполнения соответствующих изобретению огнезащитных составов.

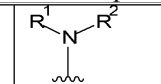
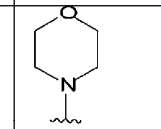
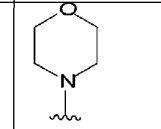
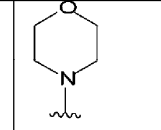
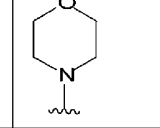
Варианты исполнения с диметильной группой

№		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-	H	Na	Na	Na

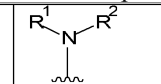
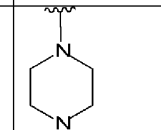
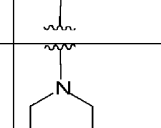
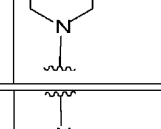
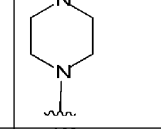
Варианты исполнения с диэтильной группой

№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5		-O-	H	H	H	H
6		-O-	этил	этил	этил	этил
7		-O-	бутил	бутил	бутил	бутил
8		-O-	H	Na	Na	Na

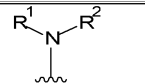
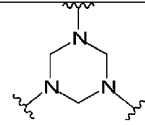
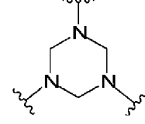
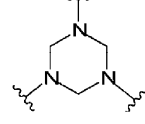
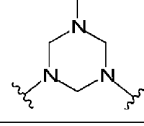
Варианты исполнения с морфолином, МОМР

№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
9		-O-	H	H	H	H
10		-O-	этил	этил	этил	этил
11		-O-	бутил	бутил	бутил	бутил
12		-O-	H	Na	Na	Na

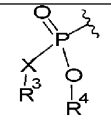
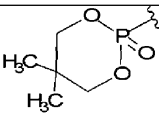
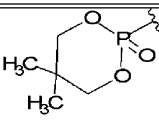
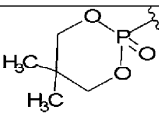
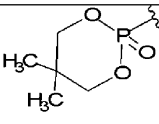
Варианты исполнения с пиперазином, РИМР

№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
13		-O-	H	H	H	H
14		-O-	этил	этил	этил	этил
15		-O-	бутил	бутил	бутил	бутил
16		-O-	H	Na	Na	Na

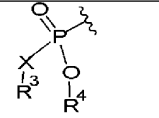
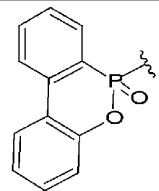
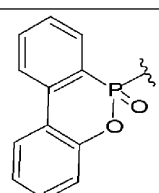
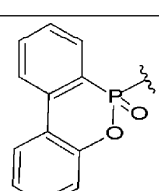
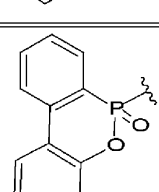
Варианты исполнения с 1,3,5-триазабисциклогексановым циклом

№		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
17		-O-	H	H	H	H
18		-O-	этил	этил	этил	этил
19		-O-	бутил	бутил	бутил	бутил
20		-O-	H	Na	Na	Na

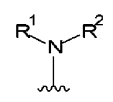
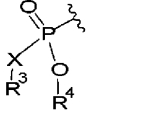
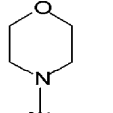
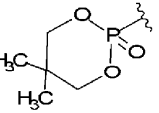
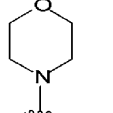
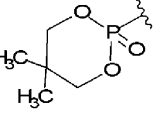
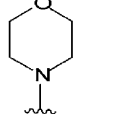
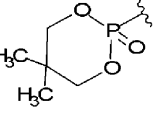
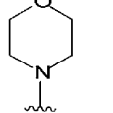
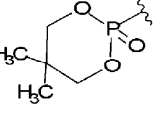
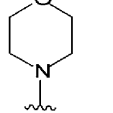
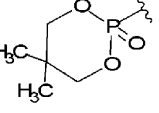
Варианты исполнения с циклическим сложным эфиром фосфоновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
21	этил	этил	простая связь		H	H
22	этил	этил	простая связь		Na	Na
23	этил	этил	простая связь		этил	этил
24	этил	этил	простая связь		бутил	бутил

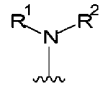
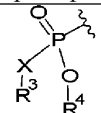
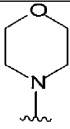
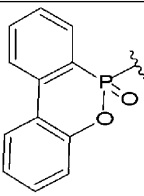
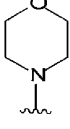
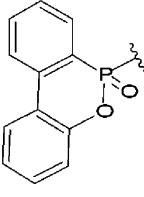
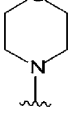
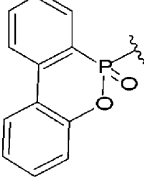
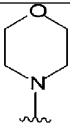
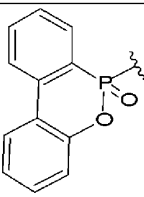
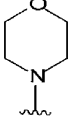
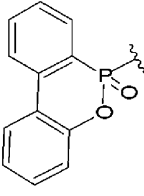
Варианты исполнения с циклическим сложным эфиром фосфиновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
25	этил	этил	простая связь		H	H
26	этил	этил	простая связь		Na	Na
27	этил	этил	простая связь		этил	этил
28	этил	этил	простая связь		бутил	бутил

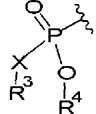
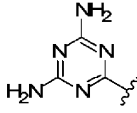
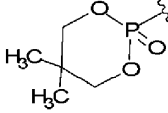
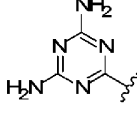
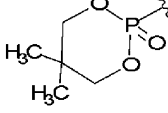
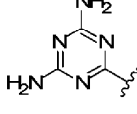
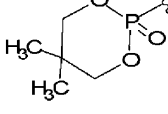
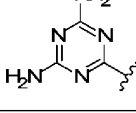
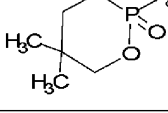
Варианты исполнения с морфолином и
циклическим сложным эфиром фосфиновой кислоты

№		X		R ⁵	R ⁶
29		простая связь		H	H
30		простая связь		Na	Na
31		простая связь		этил	этил
32		простая связь		бутил	бутил
33		простая связь		R ³	R ⁴

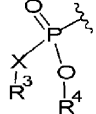
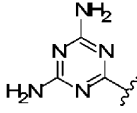
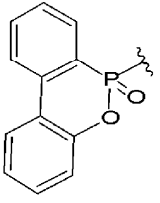
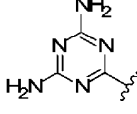
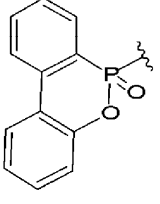
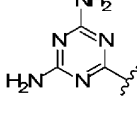
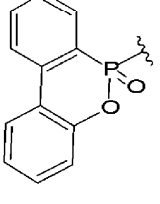
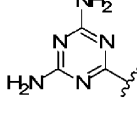
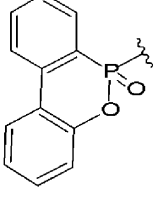
Варианты исполнения с морфолином и
циклическим сложным эфиром фосфиновой кислоты

№		X		R ⁵	R ⁶
34		простая связь		H	H
35		простая связь		Na	Na
36		простая связь		этил	этил
37		простая связь		бутил	бутил
38		простая связь		R ³	R ⁴

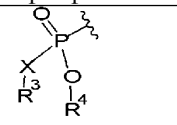
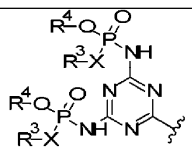
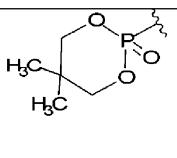
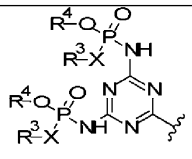
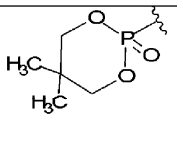
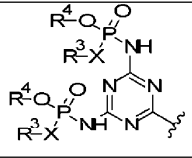
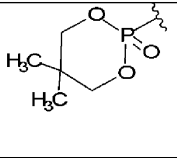
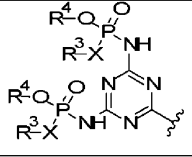
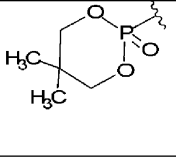
Варианты исполнения с меламинам и
циклическим сложным эфиром фосфоновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
39		H	простая связь		H	H
40		H	простая связь		Na	Na
41		H	простая связь		этил	этил
42		H	простая связь		бутил	бутил

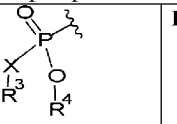
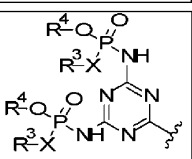
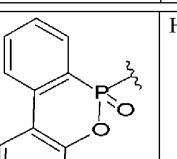
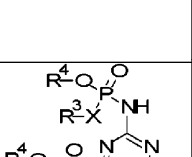
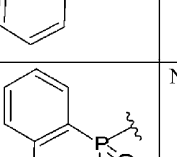
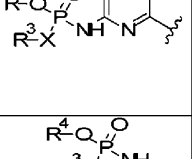
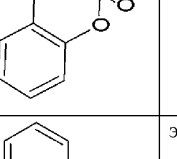
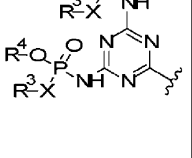
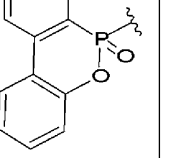
Варианты исполнения с меламинам и
циклическим сложным эфиром фосфоновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
43		H	простая связь		H	H
44		H	простая связь		Na	Na
45		H	простая связь		этил	этил
46		H	простая связь		бутил	бутил

Варианты исполнения с меламинам и
циклическим сложным эфиром фосфоновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
47		H	простая связь		H	H
48		H	простая связь		Na	Na
49		H	простая связь		этил	этил
50		H	простая связь		бутил	бутил

Варианты исполнения с меламинам и
циклическим сложным эфиром фосфоновой кислоты

№	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
51		H	простая связь		H	H
52		H	простая связь		Na	Na
53		H	простая связь		этил	этил
54		H	простая связь		бутил	бутил

Примеры получения соответствующих изобретению композиций.

Исходные вещества

Наименование	Изготовитель	Чистота/ M_n	CAS
4-Формилморфолин	Alfa Aesar	99%	4394-85-8
<i>N, N</i> -Диметилформамид	Merck KGaA	≥99%	68-12-2
Фосфоновая кислота	Alfa Aesar	99+%	4394-85-8
Уксусный ангидрид	Merck KGaA	≥98%	108-24-7
Метиленидифенил-изоцианат (MDI)	Sigma Aldrich	M_n ~340	9016-87-9
Полиол	Sigma Aldrich	M_n ~4000	9082-00-2
Пентан	Sigma Aldrich	безводный, ≥99	109-66-0
Этиленгликоль	Sigma Aldrich	безводный, 99,8	107-21-1

Дополнительные огнезащитные составы.

Budit 240: фосфорсодержащий, частично сшитый полиакрилат, полученный согласно примеру 1 патентного документа WO 2014/124933.

Budit 315: цианурат меламина фирмы Chemischen Fabrik Budenheim KG.

Budit 342: полифосфат меламина фирмы Chemischen Fabrik Budenheim KG.

Budit 667: вспучивающаяся огнезащитная система фирмы Chemischen Fabrik.

Budenheim KG на основе полифосфата аммония.

ТСРР: трис(2-хлоризопротил)фосфат ТСРР фирмы Sigma Aldrich (CAS: 13674-84-5).

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

Методы измерения.

Измерения методом динамической дифференциальной калориметрии (DSC) проводили с использованием прибора для одновременных термогравиметрии - динамической дифференциальной калориметрии (STA/TG-DSC), модель STA409 PC/3/H Luxx фирмы Netzsch Geratebau GmbH, в диапазоне от 25 до 500°C, в атмосфере азота, со скоростью нагревания 10 К/мин. Навеска образца составляла около 15 мг. Для обработки результатов использовали пакет программ NETZSCH Proteus.

Термогравиметрические анализы (TGA) проводили с использованием прибора для одновременных термогравиметрии - динамической дифференциальной калориметрии (STA/TG-DSC), модель STA409 PC/3/H Luxx фирмы Netzsch Geratebau GmbH, в диапазоне от 25 до 800°C, в атмосфере азота, со скоростью нагревания 10 К/мин. Навеска образца составляла 12-15 мг. Для оценки TGA-кривых использовали пакет программ NETZSCH Proteus.

Пример 1. Синтез морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (MOMP- H_4).

0,1 моля 4-формилморфолина поместили в круглодонную колбу емкостью 500 мл и смешали с 0,2 моля фосфоновой кислоты и 30 мл ангидрида уксусной кислоты. Реакционный раствор перемешивали при 65°C в течение 90 мин. В заключение удалили образовавшуюся уксусную кислоту, а также избыток воды в роторном испарителе при пониженном давлении ~30 мбар (3 кПа) и остаток освободили от остаточного растворителя при 85°C в течение 4 ч в сушильном шкафу.

Пример 2. Синтез пиперазин-ди(метиламинодифосфоновой кислоты) (PIMP- H_4).

0,28 моля фосфоновой кислоты в круглодонной колбе емкостью 250 мл растворили при перемешивании в 31 мл полностью обессоленной воды. К ним на протяжении 15 мин прикапывали раствор 0,07 моля диформилпиперазина в 30 мл полностью обессоленной воды. Во время добавления было обнаружено повышение температуры на несколько градусов. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали еще в течение 3 ч при кипячении с обратным холодильником. После охлаждения раствора удалили избыточную воду в роторном испарителе. К жидкому остатку после отгонки прикапывали насыщенный раствор пиперазина. С выделением тепла образовался белый аморфный осадок.

Пример 3. Синтез диметил-метиламинодифосфоновой кислоты (DAMP- H_4).

0,9 моля диметилформамида поместили в круглодонную колбу емкостью 500 мл и смешали с 1,8 моля фосфоновой кислоты и 225 мл ангидрида уксусной кислоты. Реакционный раствор перемешивали при 90°C в течение 90 мин. В заключение удалили образовавшуюся уксусную кислоту, а также избыток воды в роторном испарителе при пониженном давлении ~300 мбар (30 кПа) и остаток освободили от остаточного растворителя при 85°C в течение 4 ч в сушильном шкафу.

Пример 4. Синтез водного раствора натриевой соли морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (MOMP- $H-Na_3$).

0,289 ммоль морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (MOMP- H_4) растворили в 50 мл полностью обессоленной воды и добавили 0,867 ммоль NaOH. Получили раствор со значением pH~9.

Пример 5. Синтез тетраэтилового сложного эфира морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (MOMP- Et_4).

Для получения МОМР-Ет₄ 0,1 моля морфолина поместили в реактор и перемешивали. Дополнительно добавляли по каплям 0,1 моля триэтоксиметана. Затем добавили 0,2 моля диэтилфосфита. Смесь нагрели до 120°C, и при этой температуре перемешивали в течение 4 ч. По окончании реакции продукт очистили вакуумной перегонкой при давлении 50 мбар (5 кПа) и 150°C.

Наименование	Изготовитель	Чистота	CAS	Молекулярная масса
Морфолин	Merck	≥99,0%	110-91-8	87,12 г/моль
Триэтоксиметан	Alfa Aesar	98%	122-51-0	148,20 г/моль
Диэтилфосфит	Acros Organics	98%	762-04-9	138,10 г/моль

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

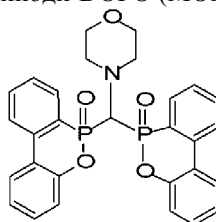
Так называемое время срабатывания до образования пены значительно сокращается при применении соответственно замещенных соединений по сравнению с соединениями с Р-ОН-группой, например такими, как МОМР-Н₄, как показано следующими экспериментами.

Общая методика: полиол (22,5 г) перемешивают с катализатором (этиленгликоль, 1,05 г), пентаном (4,5 г) и данным огнезащитным составом при скорости 1000 об/мин. Добавляют изоцианат (метилendi-фенилдиизоцианат (MDI), 60,0 г) при выключенном диспергаторе и смесь в течение 10 с перемешивают со скоростью 1500 об/мин, а затем без промедления переливают.

Огнезащитный состав	Загрузка [phr]*	Время [сек] до вспенивания
отсутствует	0	15
МОМР-Н ₄	7,5	15
МОМР-Н ₄	5,0	10
МОМР-Н ₄	2,5	5
МОМР-Ет 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, часть на 100 частей полиола.

Пример 6. Синтез морфолин-метиламиноди-DOPO (МOM-DOPO₂).



Наименование	Температура плавления	Температура кипения	Молекулярная масса
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
МOM-DOPO ₂	нет данных	нет данных	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, при которой из формильной функциональной группы в 4-формилморфолине (4-FM) и Р-Н-групп молекулы DOPO с отщеплением H₂O образуется продукт MOM-DOPO₂. Для этого 40 г DOPO растворяют при перемешивании в 100 мл ангидрида уксусной кислоты (Ac₂O) в колбе емкостью 250 мл и смесь нагревают до 120°C. Когда достигают этой температуры, добавляют 10 г 4-FM. Через 5 ч смесь нейтрализуют добавлением 80 мл воды и прекращают внешнее термостатирование. После охлаждения выпадает белое твердое вещество, которое отфильтровывают и повторно промывают водой. В качестве дополнительного побочного продукта образуется уксусная кислота.

Пример 7. Синтез Zn-соли морфолин-метиламинодифосфоновой кислоты (MOMP-H₂Zn).

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

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

Пример 8. Синтез пиперазин-диметиламинодифосфоновой кислоты (P1MP-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 NORMAP UR	108-24-7	102,09 г/моль
Фосфористая кислота	Alfa Aesar	97%	13598-3-2	82,0 г/моль
H ₂ O, дистиллированная				
NaOH, 50%-ный раствор			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 ангидрида уксусной кислоты помещают в реактор и перемешивают. Смесь нагревают до 120°C. Отдельно растворяют 0,4 моля фосфористой кислоты в 0,3 моля ангидрида уксусной кислоты. Затем этот раствор по каплям добавляют в реактор. Затем добавляют еще дополнительные 0,5 моля ангидрида уксусной кислоты, и смесь нагревают до 135°C. Через 30 мин времени реакции прикапывают 2,1 моля воды. После дополнительных 40 мин времени реакции смесь охлаждают до комнатной температуры. Затем добавляют 70 мл раствора гидроксида натрия. Продукт отделяют от маточного раствора и растворяют в воде. Затем из раствора опять выделяют осадок добавлением серной кислоты, продукт отфильтровывают, промывают и высушивают.

Примеры защиты от горения.

Составы.

Для контрольного испытания характеристик защиты от горения и для классификации соответствующих изобретению композиций огнезащитных составов в различных полимерах было проведено UL94-испытание на предписанных стандартом IEC/DIN EN 60695-11-10 испытательных образцах.

UL94-V-тест.

Для каждого испытания в каждом случае 5 испытательных образца закрепили в вертикальном положении, и свободным концом ввели в пламя бунзеновской горелки. При этом с помощью одного из испытательных образцов оценивали время горения и также отпадение горячей части. Испытание и обработку пламенем длиной 2 см от бунзеновской горелки проводили в точном соответствии с указаниями компании Underwriter Laboratories, стандарт UL94.

В качестве результатов приведены градации по классам огнезащиты от V-0 до V-2. При этом V-0 означает, что общая длительность горения 5 протестированных испытательных образцов составляла менее 50 с и ватный тампон не воспламенялся падающими каплями раскаленных или горящих компонентов испытательного образца. Класс V-1 означает, что общая продолжительность горения 5 протестирован-

ных испытательных образцов составляла более 50 с, но менее 250 с, и ватный тампон также не воспламенялся. V-2 означает, что общая длительность горения 5 протестированных испытательных образцов хотя и составляла менее 250 с, однако ватный тампон воспламенялся падающими каплями испытательного образца по меньшей мере в одном из 5 тестов. Сокращение NC означает "не может быть классифицировано" и подразумевает, что была измерена общая продолжительность горения более 250 с. Во многих случаях невозможности классификации испытательные образцы сгорали полностью.

UL94-НВ-тест.

Для каждого измерения в каждом случае по меньшей мере 3 испытательных образца закрепили в горизонтальном положении, и свободным концом ввели в пламя бунзеновской горелки. При этом оценивали скорость выгорания и общую длину сгоревшего участка. Испытание и обработку пламенем длиной 2 см от бунзеновской горелки проводили в точном соответствии с указаниями компании Underwriter Laboratories, стандарт UL94.

В качестве результатов приведены градации по классам огнезащиты НВ.

Классификация "НВ" означает, что скорость выгорания между двумя маркировками, первая из которых отстояла от горящего конца на 25 мм, вторая отстояла от горящего конца на 100 мм, составляла менее 40 мм/мин. Кроме того, фронт пламени не пересекал маркировку 100 мм. Сокращение NC означает "не может быть классифицировано" и подразумевает, что на протяжении участка длиной 75 мм скорость выгорания составляла >40 мм/мин, или общая длина сгоревшего участка составляла >100 мм.

Пример 9. Характеристики защиты от горения МОМР-Н₄ в полипропилене.

Полимеры.

Для получения защищающих от горения композиций в нижеследующих примерах использовали следующие полимерные материалы.

Полипропилен (PP) HD120 MO фирмы Borealis AG.

С помощью двухшнекового экструдера, модели Process 11, фирмы Thermo Fisher Scientific Inc., сформировали при обычных для экструзии полипропилена условиях гранулят с размером зерен около 3×1×1 мм. Процесс экструзии проводили с производительностью 5-7 кг/ч и скоростью вращения шнеков 450-500 об/мин и при температуре экструзионной зоны 190-220°C. Последующим горячим прессованием получили соответствующие стандарту UL94 испытательные образцы с хорошим качеством. Толщина испытательных образцов составляла 1,6 и, соответственно, 3,2 мм. В процессе экструзии в полимерный материал был введен полученный согласно примеру 1 фосфонат.

№	PP [%]	Толщина [мм]	МОМ Р [%]	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 10. Характеристики защиты от горения МОМР-Н₄ в полиуретане (PU).

Для получения защищающих от горения композиций следующие компоненты вводили во взаимодействие в реакции вспенивания:

полиол: 22,5 г;

катализатор (этиленгликоль): 1,05 г;

пентан: 4,5 г;

изоцианат (MDI): 60 г.

Соответствующий изобретению огнезащитный состав добавляли к полиольному компоненту перед реакцией. Приведенные в следующей таблице массовые доли огнезащитного состава соотносятся с суммой масс полиола, катализатора, огнезащитного состава и изоцианата.

№	PU [%]	Огнезащитный состав [%]	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-Н ₄	1,8	НВ	4
54	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

* Двойная калиевая соль МОМР-Н₄;

** без катализатора.

Пример 11. Характеристики защиты от горения МОМР-Н₄ в термопластичном полиуретане (TPU).

Для получения защищающих от горения композиций в нижеследующих примерах использовали следующие полимерные материалы: термопластичный полиуретан (TPU) Elastollan 1185 A фирмы BASF SE.

С помощью двухшнекового экструдера, модели Process 11, фирмы Thermo Fisher Scientific Inc., сформировали при обычных для экструзии TPU условиях гранулят с размером зерен около 3×1×1 мм. Процесс экструзии проводили с производительностью 5 кг/ч и скоростью вращения шнеков 300 об/мин и при температуре экструзионной зоны около 205°С. Последующим горячим прессованием получили соответствующие стандарту UL94 испытательные образцы с хорошим качеством. Толщина испытательных образцов составляла 0,8 мм. В процессе экструзии в полимерный материал был введен 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*
1	90	-	5	-	5	10	V-2	4	2	6	4/5 dite [#]
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 dite [#]
6	90	5	-	5	-	10	V-2	3	1	4	5/5 dite [#]

* butc=испытательный образец сгорел до зажима;

dite=падающие капли поджигали хлопок;

~ второе воспламенение невозможно, так как испытательный образец уже выгорел после первого поджигания.

Пример 12. Характеристики защиты от горения МОМР-Н₄Zn в термопластичном полиамиде (РА).

Для получения защищающих от горения композиций в нижеследующих Примерах использовали следующие полимерные материалы:

полиамид 6: Ultramid B3S (фирмы BASF);

стеклянные волокна (GF) для РА: CS7928 (фирмы Lanxess).

С помощью двухшнекового экструдера, модели Process 11, фирмы Thermo Fisher Scientific Inc., сформировали при обычных для экструзии РА6 условиях гранулят с размером зерен около 3×1×1 мм. Процесс экструзии проводили с производительностью 5 кг/ч и скоростью вращения шнеков 300 об/мин и при температуре экструзионной зоны около 280°С. Последующим горячим прессованием получили соответствующие стандарту UL94 испытательные образцы с хорошим качеством. Толщина испытательных образцов составляла 0,8 мм. В процессе экструзии в полимерный материал был введен полученный согласно примеру 7 (МОМР-Н₂Zn) фосфонат.

№	PA6 [%]	GF [%]	Budit 611 [%]	Exolit** [%]	MOMP-H ₂ Zn	Budit 341 [%]	UL94-V	t ₁ [s]	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	~		bute
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	

* bute=испытательный образец сгорел до зажима;

** Exolit OP 1230;

~ второе воспламенение невозможно, так как испытательный образец уже выгорел после первого поджигания.

Описание фигур

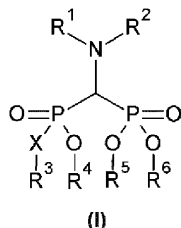
Сопроводительные фигуры представляют результаты термогравиметрических измерений, при этом показано

- на фиг. 1 - измерение DAMP-H₄ методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 2 - термогравиметрическое измерение DAMP-H₄;
- на фиг. 3 - измерение MOMP-H₄ методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 4 - термогравиметрическое измерение MOMP-H₄;
- на фиг. 5 - измерение АТМР методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 6 - термогравиметрическое измерение АТМР;
- на фиг. 7 - измерение MOMP-Et₄ методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 8 - термогравиметрическое измерение MOMP-Et₄;
- на фиг. 9 - измерение MOMP-DOPO₂ методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 10 - термогравиметрическое измерение MOM-DOPO₂;
- на фиг. 11 - измерение MOMP-H₂Zn методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 12 - термогравиметрическое измерение MOMP-H₂Zn;
- на фиг. 13 - измерение PIMP методом дифференциальной калориметрии;
- на фиг. 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%
АТМР-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	245,4	71,63%

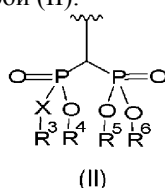
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция огнезащитного состава, которая содержит полимерный материал и содержащийся в нем и/или связанный с ним не содержащий галогенов огнезащитный состав в количестве от 1 до 40 вес.% в расчете на всю композицию, отличающаяся тем, что огнезащитный состав представляет собой соединение формулы (I), его соответствующую аммониевую соль, его соответствующую фосфонатную соль, или смесь вышеуказанных компонентов:



где (i) R¹ и R² представляют собой одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, моноциклических и полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов; или

(ii) R^1 и R^2 совместно образуют включающий N-атом 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 в гетероцикле, когда он имеет атомы азота в качестве атомов в цикле, эти атомы цикла имеют в качестве заместителей H, алкильную, арильную или метилбисфосфонатную группу со следующей структурой (II):



при этом в гетероцикле, когда он в качестве атомов цикла имеет углерод, фосфор или кремний, эти атомы могут иметь заместители, выбранные из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, с R =алкил, арил,

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

где (i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют собой одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов, катионов, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации;

причем (ia) когда R^1 и R^2 представляют собой метил, R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов, катионов, причем катион представляет собой Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} или ион аммония аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации; и/или

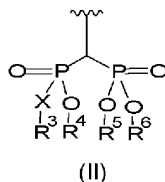
(ii) когда $-X$ - представляет атом кислорода $-O-$, $-OR^3$ и $-OR^4$ совместно и/или $-OR^5$ и $-OR^6$ совместно, включая P-атом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов; и/или

(iii) когда $-X$ - представляет простую связь, R^3 и $-OR^4$ совместно образуют включающий P-атом фосфинатной группы циклический сложный эфир фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов и/или $-OR^5$ и $-OR^6$ совместно образуют включающий P-атом фосфонатной группы циклический сложный эфир фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов,

при этом в том случае, когда данная композиция содержит полимерный материал, с которым связан не содержащий галогенов огнезащитный состав, указанный не содержащий галогенов огнезащитный состав представляет собой сокомпонент реакции конденсации или сокомпонент реакции присоединения в полимерном материале, который применяют для получения полимерного материала путем поликонденсации или полиприсоединения.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R^1 и R^2 совместно образуют включающий N-атом морфолиновый или пиперидиновый цикл.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R^1 и R^2 представляют одинаковые или различные заместители, причем по меньшей мере один из заместителей представляет собой меламина, где атомы азота аминогруппы замещены атомом H, алкильной, арильной или метилбисфосфонатной группой со следующей структурой (II):



4. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что сухой огнезащитный состав достигает потери массы 10 вес.% при температуре $320^\circ C$, где "сухой" означает, что содержание воды в огнезащитном составе составляет $<0,5$ вес.%, при этом потеря массы определяется методом термогравиметрического анализа в атмосфере азота при скорости нагревания 10 К/мин.

5. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание фосфора в огнезащитном составе составляет по меньшей мере 19,5 вес.%.

6. 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 группы R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют катион или H, предпочтительно H, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ , или аммониевый ион аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации, предпочтительно мелама, мелема, мелона, мочевины, гуанидина, морфолина и пиперазина.

7. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляет органический остаток, причем каждый этот органический остаток имеет более чем два атома углерода.

8. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимерный материал представляет собой термопласт, выбранный из группы, состоящей из поливинилбутираля (PVB), полипропилена (PP), полиэтилена (PE), полиамида (PA), сложных полиэфиров, таких как полибутилентерефталат (PBT), полиэтилентерефталат (PET), полиуретана (PU), полимочевины, полифениленоксида, полиацетала, полиакрилата, полиметакрилата, полиоксиметилена, поливинилацетала, полистирола, сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS), сополимера акрилонитрила, стирола и сложного эфира акриловой кислоты (ASA), поликарбоната, простого полиэфирсульфона, полисульфоната, политетрафторэтилена, формальдегидных смол, меламиновых смол, простого полиэфиркетона, поливинилхлорида, полилактида, полисилоксана, фенольных смол, эпоксидных смол, полиимида, бисмалеимидтриазина, термопластичного полиуретана, сополимера этилена и винилацетата (EVA), сополимеров и/или смесей вышеуказанных полимеров.

9. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимерный материал содержит огнезащитный состав 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 выше 35 вес.%, или не выше 30 вес.%, или не выше 25 вес.% в расчете на всю композицию.

10. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один дополнительный антипирен, который предпочтительно выбран из азотистых оснований, производных меламина, фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов, органических и неорганических фосфинатов, органических и неорганических фосфонатов и производных вышеуказанных соединений, предпочтительно выбран из полифосфата аммония, покрытых меламином, меламиновой смолой, производными меламина, силанами, силоксанами, полисилоксанами, силиконами или полистиролами и/или покрытых указанными соединениями и сшитых с ними частиц полифосфата аммония, а также 1,3,5-триазиновых соединений, в том числе меламина, мелама, мелема, мелона, аммелина, аммелида, 2-уреидомеламина, ацетогуанамина, бензогуанамина, диаминофенилтриазина, солей и аддуктов меламина, цианурата меламина, бората меламина, ортофосфата меламина, пирофосфата меламина, пирофосфата димеламина, диэтилфосфината алюминия, полифосфата меламина, олигомерных и полимерных 1,3,5-триазиновых соединений и полифосфатов 1,3,5-триазиновых соединений, гуанина, фосфата пиперазина, полифосфата пиперазина, фосфата этилендиамина, пентаэритрита, дипентаэритрита, фосфата бора, 1,3,5-тригидроксиэтилизоцианурата, 1,3,5-триглицидилизозианурата и триаллилизозианурата.

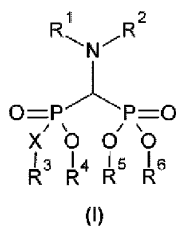
11. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один наполнитель, который выбран из карбоната кальция, силикатов, таких как гальк, глина или слюда, кремнезема, сульфата кальция и бария, гидроксида алюминия, стеклянных волокон и стеклянных шариков, а также древесной муки, целлюлозного порошка и разных сортов технического углерода и графита.

12. Композиция по одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она 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.%.

13. Способ получения композиции огнезащитного состава по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что огнезащитный состав представляет собой сокомпонент реакции конденсации или сокомпонент реакции присоединения полимерного материала, который при получении полимерного материала вводят в полимерный материал поликонденсацией или полиприсоединением.

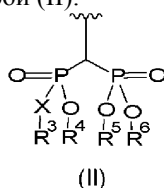
14. Огнезащитный состав, определенный, как указано в одном из пп.1-12, отличающийся тем, что по меньшей мере одна из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляет H или катион, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ , или аммониевый ион аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации.

15. Применение соединения формулы (I), его соответствующей аммониевой соли, его соответствующей фосфонатной соли или смеси вышеуказанных компонентов в качестве огнезащитного состава для придания огнестойкости полимерному материалу:



причем (i) R^1 и R^2 представляют собой одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, моноциклических и полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов; или

(ii) R^1 и R^2 совместно образуют включающий N-атом насыщенный, или однократно ненасыщенный, или многократно ненасыщенный гетероцикл с 4-8 атомами в цикле, которые выбраны из углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния и азота, где в гетероцикле, когда он имеет атомы азота в качестве атомов в цикле, эти атомы цикла имеют в качестве заместителей H, алкильную, арильную или метилбис-фосфонатную группу со следующей структурой (II):



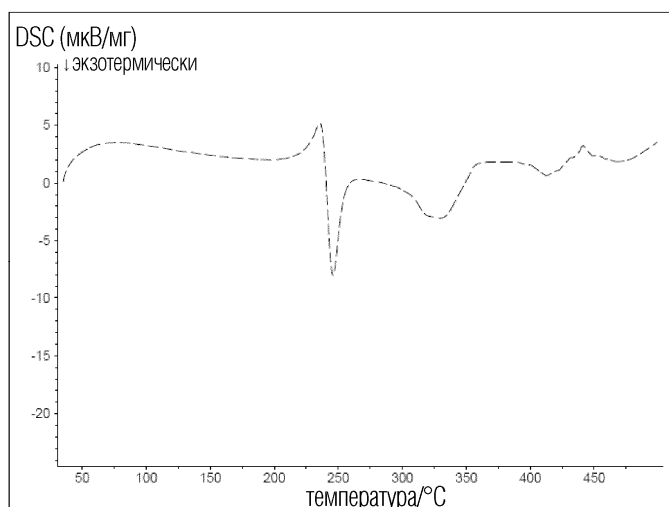
где в гетероцикле, когда он в качестве атомов цикла имеет углерод, фосфор или кремний, эти атомы могут иметь заместители, выбранные из группы, состоящей из H, алкила, арила, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, с R =алкил, арил, и

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

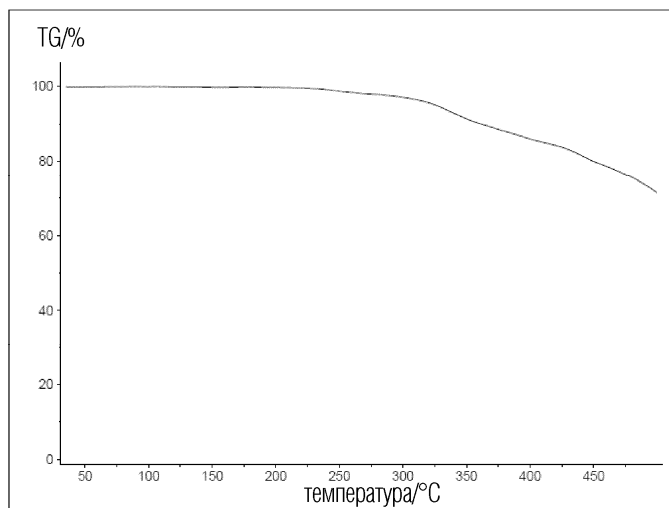
где (i) R^3 , R^4 , R^5 и R^6 представляют собой одинаковые или различные заместители и выбраны из группы, состоящей из H, линейных, разветвленных или циклических алкильных, алкенильных и алкинильных групп, незамещенных и алкилзамещенных фенильных групп, полициклических ароматических групп с числом циклов до 4, моноциклических или полициклических гетероароматических групп с числом циклов до 4, силильных групп, аллиловых, алкиловых или ариловых спиртов, катионов, причем катион представляет собой Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ или ион аммония аминсоединения, выбранного из группы, состоящей из меламина или продуктов его конденсации; и/или

(ii) когда $-X-$ представляет атом кислорода $-O-$, $-OR^3$ и $-OR^4$ совместно и/или $-OR^5$ и $-OR^6$ совместно, включая P-атом фосфонатной группы, образуют циклический сложный эфир фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов; и/или

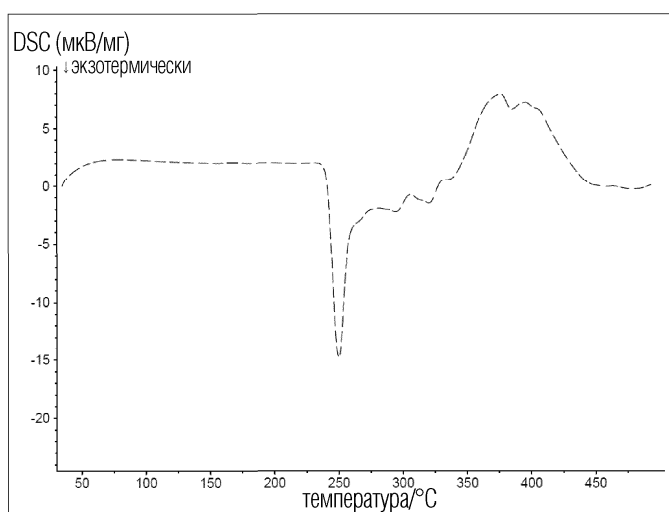
(iii) когда $-X-$ представляет простую связь, R^3 и $-OR^4$ совместно образуют включающий P-атом фосфинатной группы циклический сложный эфир фосфиновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов и/или $-OR^5$ и $-OR^6$ совместно образуют включающий P-атом фосфонатной группы циклический сложный эфир фосфоновой кислоты с величиной цикла 4-10 атомов.



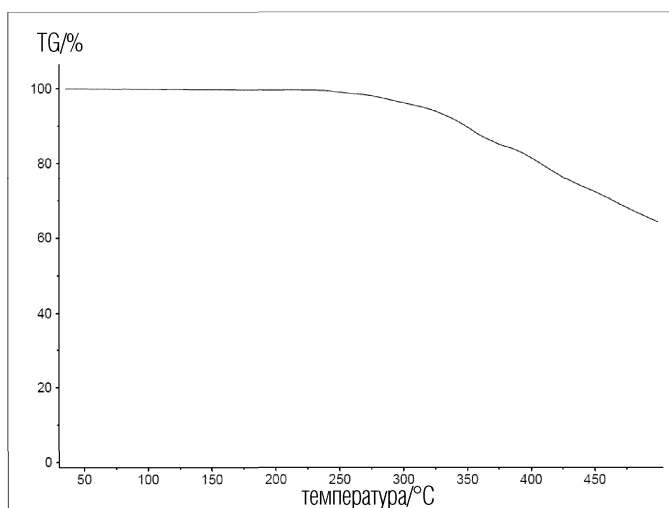
Фиг. 1



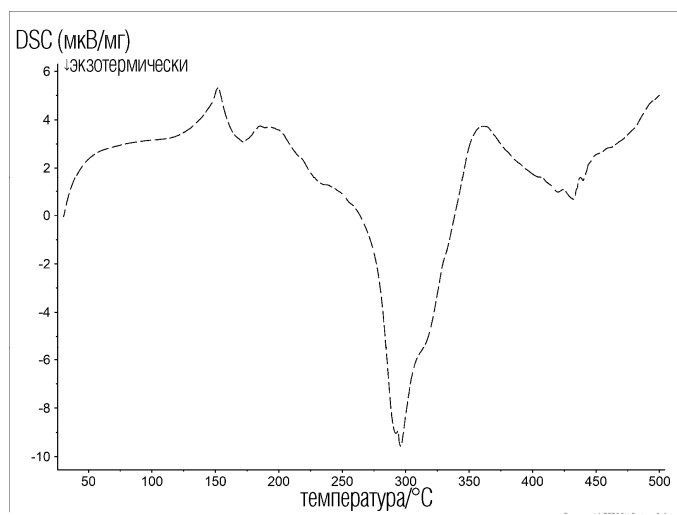
Фиг. 2



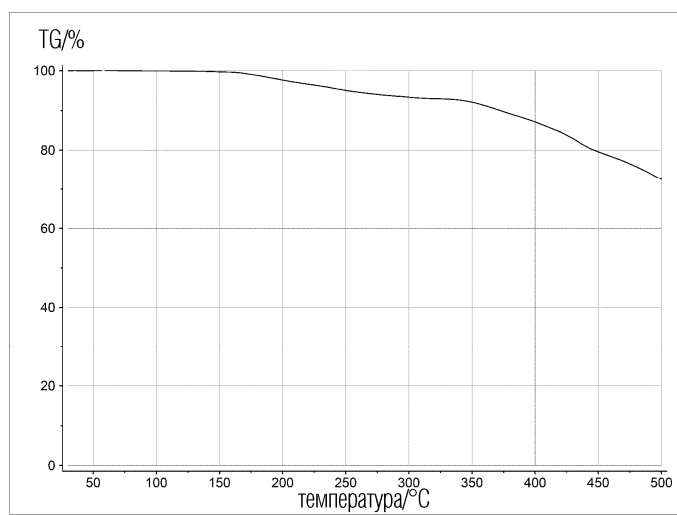
Фиг. 3



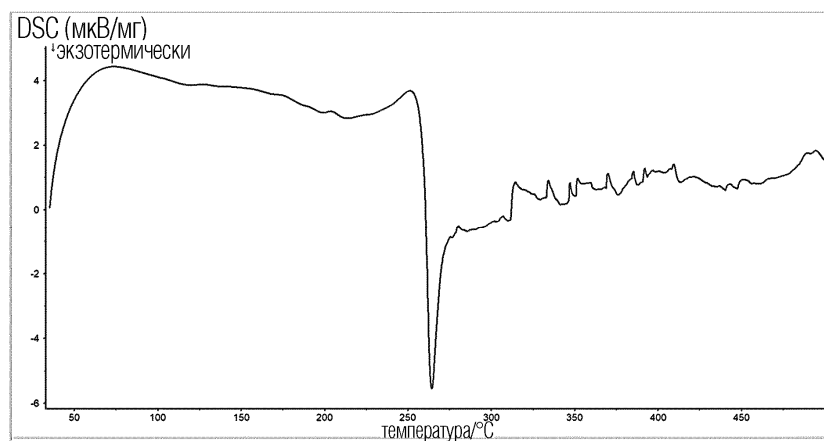
Фиг. 4



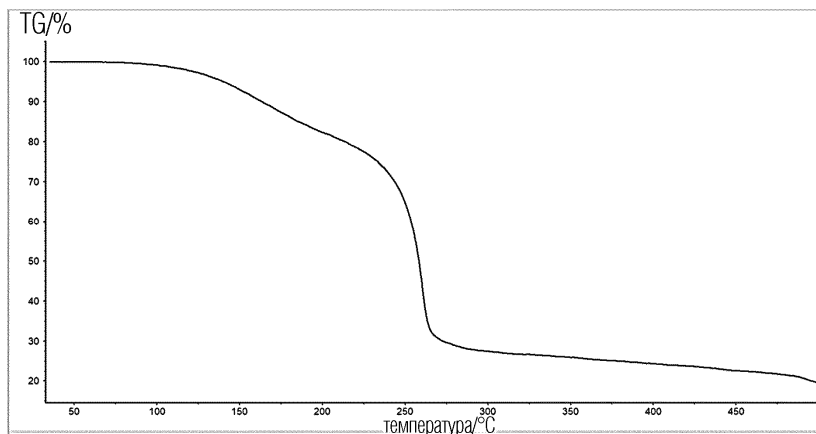
Фиг. 5



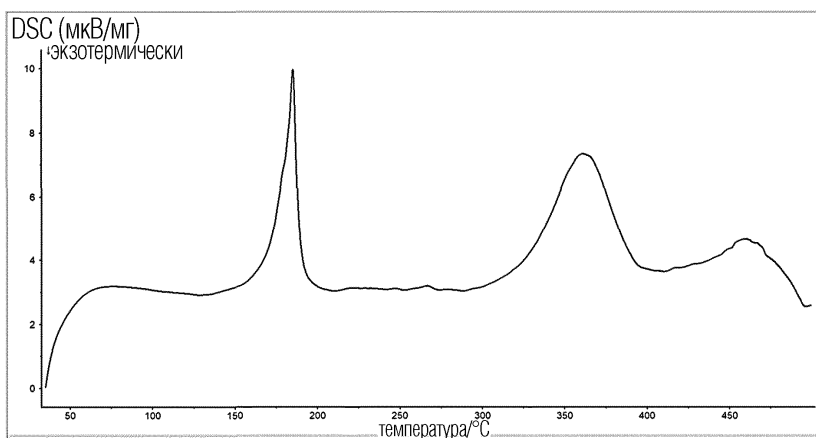
Фиг. 6



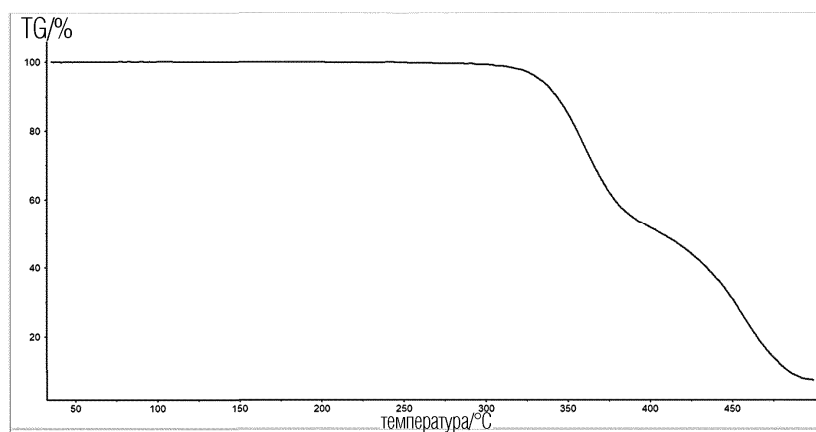
Фиг. 7



Фиг. 8

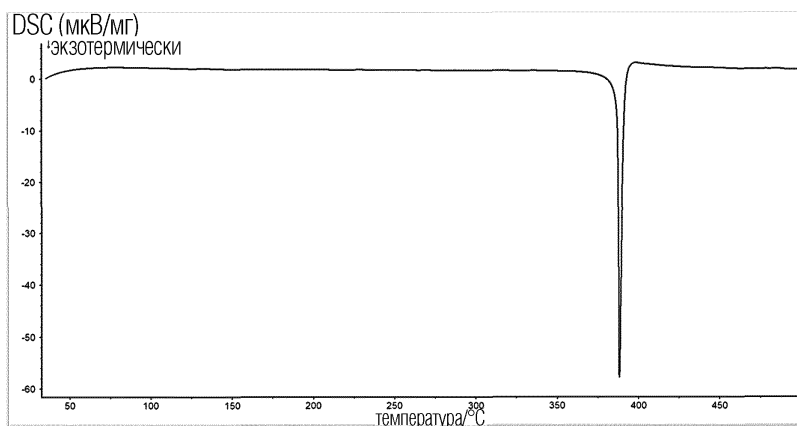


Фиг. 9

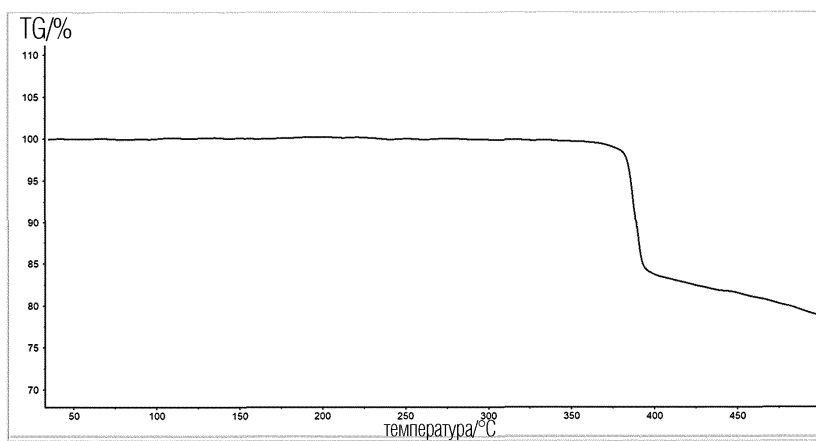


Фиг. 10

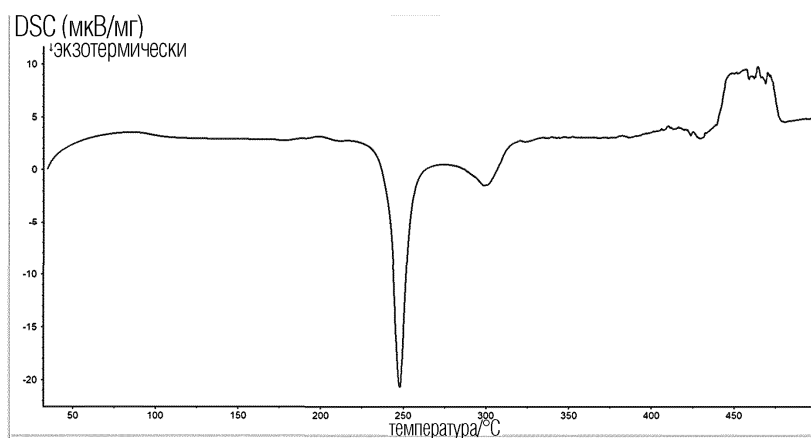
043569



Фиг. 11

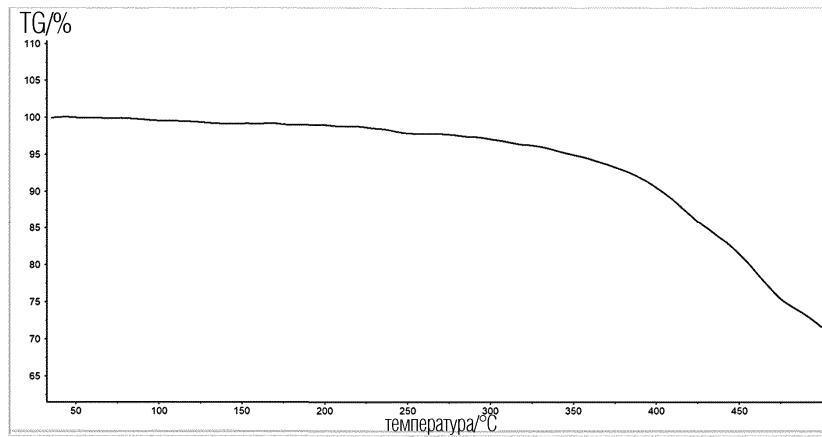


Фиг. 12



Фиг. 13

043569



Фиг. 14



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2