



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104194041 B

(45)授权公告日 2016. 11. 30

(21)申请号 201410397728.2

审查员 王丽娜

(22)申请日 2014.08.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104194041 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(73)专利权人 苏州科技学院相城研究院

地址 215131 江苏省苏州市相城区嘉元路  
959号元和大厦610室

(72)发明人 严生 王彦林

(51) Int. Cl.

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/5399(2006.01)

C08K 5/3492(2006.01)

C08K 5/5313(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

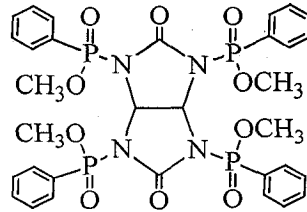
四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物及其应用方法

(57)摘要

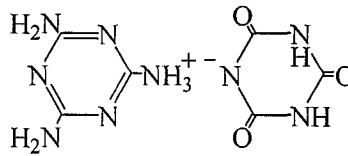
本发明涉及一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物。该阻燃剂组合物是由四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲(TMPG)与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和二乙基次膦酸铝(1240)中的任意一种、两种或三种按任意的重量比复配、均匀混合制得,且四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲在阻燃剂组合物中的重量分数大于零。本发明的阻燃剂组合物,具有多元素协同增效、与材料相容性好、阻燃性能高、无卤环保、可降低应用成本等优点,可用于聚酯、聚酰胺等的阻燃剂。

1. 一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物,其特征在于,该阻燃剂组合物是由四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲(TMPG)与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和二乙基次磷酸铝(1240)中的任意一种、两种或三种按任意的重量比复配、均匀混合制得,且四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲在阻燃剂组合物中的重量分数大于零,

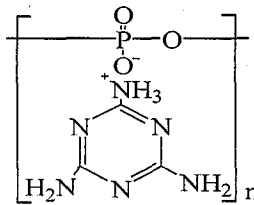
其中,TMPG的结构如下式所示:



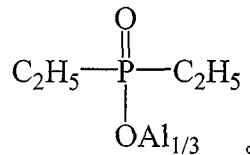
MCA的结构如下式所示:



MPP的结构如下式所示:



1240的结构如下式所示:



2. 根据权利要求1所述一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物的应用方法为:在聚酯PET或PBT中加入不同比例的TMPG和MCA或TMPG和MPP或TMPG和1240或TMPG、MCA和MPP或TMPG、MCA和1240或TMPG、MPP和1240或TMPG、MCA、MPP和1240,混合均匀,熔融温度下注塑或挤出加工。

## 四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物及其应用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物及其应用方法,该阻燃剂组合物可用于聚酯、聚酰胺等工程塑料的阻燃。

### 背景技术

[0002] 聚酯材料广泛应用于工业生产及人们的日常生活中,但是大多数聚酯材料都是易燃的。特别是作为工程塑料或装饰装修材料必须要求阻燃,但是,目前性价比优良的阻燃剂,特别是聚酯用无卤阻燃剂市场上还很少见,通过复配或设计阻燃剂分子中含有多个阻燃元素的结构来实现优良阻燃剂的目的,已是当今研究的主要方向。

[0003] 本发明公开了一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物,该阻燃剂组合物中的四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲具有对称的 $C_6H_5-P-N-C-N-P-C_6H_5$ 大共轭混合酰亚胺结构,含有多磷多氮阻燃元素。其组合物协同阻燃效果好,稳定性高,与高分子材料具有很好的相容性,适应于高温加工,不降低材料的机械强度。同时该阻燃剂组合物制取方法简单,可以降低成本,具有很好的应用前景。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于提出一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物。该阻燃剂组合物协同阻燃效能高,无卤环保,用于聚酯、聚酰胺等的阻燃剂,能克服现有技术不足,有很好的应用开发前景。

[0005] 本发明的另一目的在于提出一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物在聚酯PET和PBT中的应用方法。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用了如下技术方案:

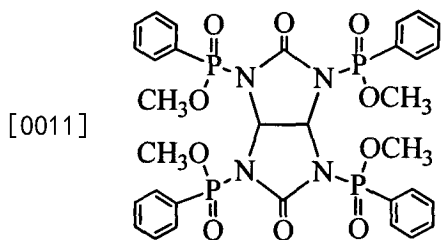
[0007] 一种四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲阻燃剂组合物,它是由四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲(TMPG)与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和二乙基次膦酸铝(1240)中的任意一种、两种或三种按任意的重量比复配、均匀混合制得,且四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲在阻燃剂组合物中的重量分数大于零。但考虑价格的降低和阻燃性能,推荐表1所表述的复配比例。表1为各组分占阻燃剂组合物重量的百分比。

[0008] 表1 复合阻燃剂各配配方配比表

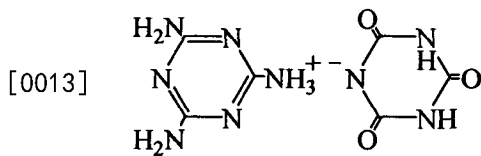
	名称	配比
配方 1	TMPG	40%-80%
	MCA	10%-60%
配方 2	TMPG	40%-80%
	MPP	10%-60%
配方 3	TMPG	40%-80%
	1240	10%-60%
配方 4	TMPG	40%-80%
	MPP	10%-30%
	MCA	10%-30%
配方 5	TMPG	40%-80%
	MCA	10%-30%
	1240	10%-30%
配方 6	TMPG	40%-80%
	MPP	10%-30%
	1240	10%-30%
配方 7	TMPG	40%-80%
	MPP	10%-30%
	MCA	10%-30%
	1240	10%-30%

[0009]

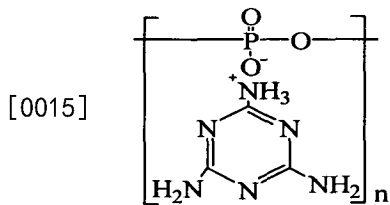
[0010] 其中TMPG的结构如下式所示:



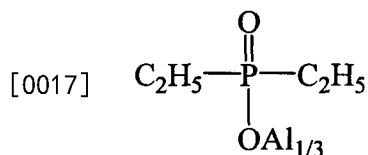
[0012] MCA的结构如下式所示:



[0014] MPP的结构如下式所示:



[0016] 1240的结构如下式所示:



[0018] 如上所述本发明阻燃剂组合物的应用方法,其特征在于,该方法为:

[0019] 在聚酯PET或PBT中加入配方1、配方2、配方3、配方4、配方5、配方6或配方7的阻燃剂组合物,混合均匀,熔融温度下注塑或挤出等加工。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0021] (1)本发明阻燃剂组合物组分中的四(0-甲基-苯基次膦酰基)甘脲是含氮、磷双阻燃元素的化合物,其多磷、多氮使得该阻燃剂具有很好的阻燃性能;分子具有对称的C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-P-N-C-N-P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>大共轭混合酰亚胺结构、多酯结构,与其它组合物成分易于配伍,并与高分子材料有很好的相容性,易于分散,不析出,不降低材料的机械强度。

[0022] (2)本发明阻燃剂组合物不含卤素,符合环保要求,有很好的应用开发前景。

[0023] (3)本发明阻燃剂组合物,含有磷、氮或铝元素,可产生协效阻燃作用,对聚酯PET和PBT等具有很好的阻燃效能。

[0024] (4)本发明阻燃剂组合物的制备方法简单,设备投资少,与1240复配使用时可大大降低昂贵的1240的用量,可降低生产成本,应用方便。

[0025] (5)本发明阻燃剂组合物具有自成炭作用燃烧时不滴落,成炭阻燃性能好。

### 具体实施方式

[0026] 下面给出实施例以对本发明作进一步说明,为了对比复合阻燃剂的效果,也给出了单一组分TMPG在聚酯中应用的实施例。但需指出的是以下实施例不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术熟练人员根据本发明的上述内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍属于本发明的保护范围。

[0027] 实施例1在聚酯PET中加入不同比例的TMPG,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表2。

[0028] 表2 阻燃剂TMPG对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3	4	5
PET/g	100	90	85	80	75
TMPG/g	0	10	15	20	25
氧指数%	20	25	27	28	32
成炭性	不成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0030] 实施例2在聚酯PET中加入不同比例的TMPG和MCA,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表3。

[0031] 表3 阻燃剂TMPG和MCA复配对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MCA/g	8	10	12
氧指数%	31	30	29
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0032] 表3可以看出,12份TMPG与8份MCA复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,具有很好的阻燃协同效能。且MCA更加便宜,可降低成本。

[0034] 实施例3在聚酯PET中加入不同比例的TMPG和MPP,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表4。

[0035] 表4 阻燃剂TMPG和MPP复配对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MPP/g	8	10	12
氧指数%	30	28	27
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0037] 表4可以看出,12份TMPG与8份MPP复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了2,达到30,具有很好的协同阻燃效能。

[0038] 实施例4在聚酯PET中加入不同比例的TMPG和1240,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表5。

[0039] 表5 阻燃剂TMPG和1240复配对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
1240/g	8	10	12
氧指数%	31	32	33
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0041] 表5可以看出,12份TMPG与8份1240复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,表现有很好的协同阻燃增效作用。当1240的用量增加时阻燃效果更加明显。但1240的价格十分昂贵,因而TMPG与1240复配可以减少1240的用量、降低成本,且能产生很好的协同阻燃效果。

[0042] 实施例5在聚酯PET中加入不同比例的TMPG、MCA和MPP,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表6。

[0043] 表6 阻燃剂TMPG、MCA和MPP复配对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MCA/g	4	5	6
MPP/g	4	5	6
氧指数%	31	29	29
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0044] 表6可以看出,12份TMPG、4份MCA和4份MPP复配,使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,具有很好的协同阻燃效能。

[0045] 实施例6在聚酯PET中加入不同比例的TMPG、MCA和1240,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表7。

[0046] 表7 阻燃剂TMPG、MCA和1240复配对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MCA/g	4	5	6
1240/g	4	5	6
氧指数%	32	33	34
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0047] 表7可以看出,12份TMPG、4份MCA和4份1240复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了4,达到32,具有很好的协同阻燃效能。当MCA和1240的用量增加时,阻燃效果会更好,但由于1240昂贵,考虑成本,应用时应尽量减少1240的用量。

[0048] 实施例7在聚酯PET中加入不同比例的TMPG、MPP和1240,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表8。

[0049] 表8 阻燃剂TMPG、MPP和1240复配对PET的阻燃性能

序号 项目	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MPP/g	4	5	6
1240/g	4	5	6
氧指数%	31	31	32
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0050] 表8可以看出,12份TMPG、4份MPP和4份1240和复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,具有很好的协同阻燃效能。当MPP和1240的用量增加时,阻燃效果会更好,但由于1240昂贵,考虑成本,应用时应尽量减少1240的用量。

[0051] 实施例8在聚酯PET中加入不同比例的TMPG、MCA、MPP和1240,混合均匀,用XJ-01型

挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表9。

[0055] 表9 阻燃剂TMPG、MCA、MPP和1240复配对PET的阻燃性能

项目 \ 序号	1	2	3
PET/g	80	80	80
TMPG/g	10	10	10
MCA/g	4	4	2
MPP/g	4	3	4
1240/g	2	3	4
氧指数%	32	32	34
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0057] 表9可以看出,10份TMPG、4份MCA、4份MPP和2份1240复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了4,达到32,具有很好的协同阻燃效能。当1240的用量增加时,阻燃效果会更好,但由于1240昂贵,考虑成本,应用时应尽量减少1240的用量。

[0058] 实施例9在聚酯PBT中加入不同比例的TMPG,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表10。

[0059] 表10 阻燃剂TMPG对PBT的阻燃性能

项目 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT/g	100	90	85	80	75
TMPG/g	0	10	15	20	25
氧指数%	20	25	27	28	32
成炭性	不成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0061] 实施例10在聚酯PBT中加入不同比例的TMPG、MCA和MPP,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表11。

[0062] 表11 阻燃剂TMPG、MCA和MPP复配对PBT的阻燃性能

项目 \ 序号	1	2	3
PBT/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MCA/g	4	5	6
MPP/g	4	5	6
氧指数%	31	29	29
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0064] 表11可以看出,12份TMPG、4份MCA和4份MPP复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,具有很好的协同阻燃效能。

[0065] 实施例11在聚酯PBT中加入不同比例的TMPG、MCA和1240,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表12。



[0066] 表12 阻燃剂TMPG、MCA和1240复配对PBT的阻燃性能

项目 \ 序号	1	2	3
PBT/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MCA/g	4	5	6
1240/g	4	5	6
氧指数%	31	33	34
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0068] 表12可以看出,12份TMPG、4份MCA和4份1240复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,具有很好的协同阻燃效能。当MCA和1240的用量增加时,阻燃效果会更好,但由于1240昂贵,考虑成本,应用时应尽量减少1240的用量。

[0069] 实施例12在聚酯PBT中加入不同比例的TMPG、MPP和1240,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表13。

[0070] 表13 阻燃剂TMPG、MPP和1240复配对PBT的阻燃性能

项目 \ 序号	1	2	3
PBT/g	80	80	80
TMPG/g	12	10	8
MPP/g	4	5	6
1240/g	4	5	6
氧指数%	31	33	34
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0072] 表13可以看出,12份TMPG、4份MPP和4份1240复配使用时,极限氧指数比TMPG单独使用时提高了3,达到31,具有很好的协同阻燃效能。当MPP和1240的用量增加时,阻燃效果会更好,但由于1240昂贵,考虑成本,应用时应尽量减少1240的用量。

[0073] 实施例13在聚酯PBT中加入不同比例的TMPG、MCA、MPP和1240,混合均匀,用XJ-01型挤出机在熔融温度下挤出直径约3mm的样条,用HC900-2型氧指数测定仪测其极限氧指数,结果见表14。

[0074] 表14 阻燃剂TMPG、MCA、MPP和1240复配对PBT的阻燃性能

项目 \ 序号	1	2	3
PBT/g	80	80	80
TMPG/g	10	10	10
MCA/g	4	4	2
MPP/g	4	3	4
1240/g	2	3	4
氧指数%	32	33	34
成炭性	成炭	成炭	成炭

[0076] 表14可以看出,10份TMPG、4份MCA、4份MPP和2份1240复配使用时,极限氧指数比

TMPG单独使用时提高了4,达到32,具有很好的协同阻燃效能。当1240的用量增加时,阻燃效果会更好,但由于1240昂贵,考虑成本,应用时应尽量减少1240的用量。