



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111961254 A

(43) 申请公布日 2020.11.20

(21) 申请号 202010877512.1

(22) 申请日 2020.08.27

(71) 申请人 湖北航天化学技术研究所

地址 441003 湖北省襄阳市樊城区156信箱  
清河路58号

申请人 襄阳三沃航天薄膜材料有限公司

(72) 发明人 叶丹阳 湛能办 郭军 田志雄

金凤 闵学涛 孟喜

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限

公司 11421

代理人 张彩珍

(51) Int. Cl.

C08K 9/10 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

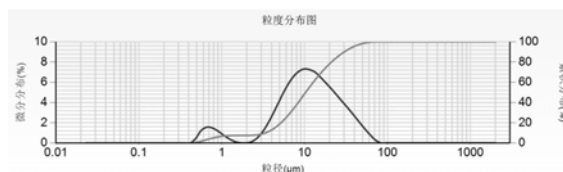
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法

(57) 摘要

本发明属于磷系阻燃剂制备技术领域,提供了一种改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,方法为:在捏合机中,以氢氧化铝、次磷酸、硅烷偶联剂和聚乙烯为原料,通过中和反应合成次磷酸铝,通过硅烷偶联剂和聚乙烯的热包覆处理得到改性次磷酸铝阻燃剂。本发明的制备方法效率高、成本低、易操作。采用本发明方法可在绿色环保的合成工艺条件下,直接得到耐水性良好、材料相容性良好的改性次磷酸铝阻燃剂,降低了成本,增强了其作为复合阻燃剂的综合竞争力。



1. 一种改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:在捏合机中,以氢氧化铝、次磷酸、硅烷偶联剂和聚乙烯为原料,通过中和反应合成次磷酸铝,通过硅烷偶联剂和聚乙烯的热包覆处理得到改性次磷酸铝阻燃剂。

2. 根据权利要求1所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:具体包括以下三步:

第一步,在捏合机中,加入反应原料氢氧化铝和次磷酸,在60~100℃温度条件下进行反应;

第二步,氮气保护条件下,升高温度至100~200℃进行烘干处理;

第三步,温度降至90~130℃、氮气保护条件下,分别加入硅烷偶联剂和融化状态的聚乙烯,继续混合均匀后,降至室温后出料;

上述三步反应连续进行;

所述第一步中氢氧化铝和次磷酸的摩尔配比为(1~1.2):3;

所述第三步中加入的硅烷偶联剂与第一步中次磷酸的质量配比为(0.5~10):100,第三步中加入的聚乙烯和第一步中次磷酸的质量配比为(1~20):100。

3. 根据权利要求1或2的所述改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述氢氧化铝和次磷酸的摩尔配比为(1~1.1):3,硅烷偶联剂和次磷酸的质量配比为(2~5):100,聚乙烯和次磷酸的质量配比为(3~10):100。

4. 根据权利要求2所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:

所述第一步中在捏合机中加入的次磷酸为次磷酸水溶液,反应溶液在60~100℃温度条件下进行反应的时间为1~6小时,反应过程中搅拌;

所述第二步中,在进行烘干处理后还包括保温0.5-3小时的操作。

5. 根据权利要求4所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述次磷酸水溶液中次磷酸的质量含量大于等于20%。

6. 根据权利要求1所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述硅烷偶联剂为乙烯基硅烷、氨基硅烷、环氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基硅烷中的一种或多种。

7. 根据权利要求1或6所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述硅烷偶联剂为KH-540、KH-550、KH-560、KH-570、KH-590、A-151、A-171、A-172、Si-563、YDH-201中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述聚乙烯为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯中的一种或多种。

9. 根据权利要求2所述的改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述第三步中,在搅拌条件下先加入硅烷偶联剂,继续搅拌1小时后,再加入融化状态的聚乙烯。

## 一种改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻燃剂,具体涉及改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 橡胶、塑料、涂料、胶粘剂等高分子材料具有易改性、易加工等优异性能,被广泛应用于科学技术、国防建设和国民经济等各个领域,然而大多高分子材料都是易燃物,从而严重威胁了人类的生命财产安全,而添加阻燃剂可以有效地提高其阻燃性能,进一步扩大阻燃高分子材料的应用范围。

[0003] 基于阻燃效果、价格成本等因素,有机无卤阻燃剂近年来发展十分迅速。次磷(磷)酸盐类阻燃剂作为其中的代表,以其优异的阻燃特性受到了市场的广泛欢迎。

[0004] 次磷酸铝是性能优异且对环境友好的一种无卤无毒阻燃剂。它磷含量高(41.89%),热稳定性和水解稳定性好,加工时不引起聚合物的分解,可用于玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯(GF-PBT)材料的阻燃;可以代替卤系阻燃剂对聚氨酯材料进行阻燃改性;也可以与其他阻燃剂协同使用,优势互补,有效提高材料的阻燃性能,亦是一种高效的协效阻燃剂。

[0005] 次磷酸铝多应用为PA6、PA66、PET和PBT等树脂的阻燃,其单组分阻燃树脂时,添加量较大。当其与三聚氰胺氰尿酸盐等氮系阻燃剂复配时,发挥氮磷协效阻燃效应,可在一定程度上降低添加量,并表现出较好的阻燃效果。

[0006] 徐建中等分别采用次磷酸铝、次磷酸镧、次磷酸铈阻燃PBT,当次磷酸盐用量为25%时,阻燃PBT的LOI值明显提高,分别提高到28%、27%、和28%。添加次磷酸镧和次磷酸铝的PBT的垂直燃烧等级分别达到UL94 V-0和V-1级;另外,次磷酸铝的加入可促进PBT形成更稳定的炭层,并减少气相产物的生成量。王玉忠等在次磷酸铝增强PS的研究中,将25%的次磷酸铝添加到PS中,极限氧指数LOI值提高到25.6%,UL94垂直燃烧通过V-0级。次磷酸铝阻燃PS是结合了气相与凝聚相阻燃,稳定的P-O交联炭层的形成有利于阻隔氧气与热量,而燃烧过程中产生的磷离子(例如 $PO_2^-$ )可以抑制火焰在气相中蔓延。

[0007] Yang等采用次磷酸铝(AHP)阻燃30%玻纤增强的聚对苯二甲酸丁二醇酯(GRPBT)。当次磷酸铝质量分数为20%时,GRPBT-AHP20复合材料的LOI值最高,达到29%,UL94垂直燃烧达V-0级别,热释放量可降低51%。Yang等采用次磷酸铝阻燃30%玻纤增强的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET/GF),分别用次磷酸铝和三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)单组份阻燃PET/GF时,当MCA和次磷酸铝添加量为10%时,LOI值分别为27%和30%,UL94垂直燃烧分别为无级别和V-0。而当采用次磷酸铝与三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)复配,MCA:AHP为1:2且总阻燃剂添加量为10%时,LOI值达31%,垂直燃烧达V-0级别,热释放量可降低47%。研究证明AHP/MCA复配可有效地发挥氮磷协效阻燃效应,相较于PET/GF-AHP体系,MCA的加入有助于形成更致密的炭层,炭层则充当屏障降低热传导并切断质量传递路径降低其“烛芯效应”。另外,燃烧过程中由MCA升华产生的不燃气相产物也可以带走一部分热量并且可以有效地稀释可燃性气体的浓度,从而发挥阻燃效果。

[0008] 次磷酸铝与烷基次磷酸盐结构相似,也在工业领域上有所应用。其拥有如下优点:1)原料易得,价格便宜;2)合成方法简单,成本投入较小;3)阻燃效果较好,适用于尼龙、聚酯等高分子材料的阻燃改性。然而相较于烷基次磷酸盐,其热稳定性差,加工过程易分解释放磷化氢导致自燃,耐水性较差,不适合用于长期的户外露天产品的使用,所以在应用领域一直受到限制。

[0009] 目前次磷酸铝的合成方法主要有以下两种:(1)采用次磷酸和氢氧化铝通过酸碱中和反应合成了次磷酸铝;方法(2)采用一水次磷酸钠和可溶性铝盐为原料通过复分解反应制得了次磷酸铝。

[0010] 以上两种方法都是较常见的化学合成方法。而针对次磷酸铝使用过程中暴露出来的问题对其进行改性,主要的专利有:专利CN201510410213.6,一种微胶囊化次磷酸铝及其制备方法与应用,其内容以次磷酸铝为囊芯,以三聚氰胺甲醛树脂及其衍生物为囊材,通过原位聚合合成得到;专利CN201711211249.7,一种次磷酸铝掺杂改性坡缕石的制备和作为阻燃剂的应用,其内容是利用坡缕石较好的吸附性能,通过沉淀的方法将次磷酸铝沉淀在坡缕石表面,再通过邻苯二甲酸酐与十八胺酰化反应将有苯环长链接枝到坡缕石表面,提高坡缕石表面亲油性和阻燃性能。专利CN201710432319.5,一种次磷酸铝杂化阻燃剂及其制备方法,主要内容是以氮化碳、次磷酸类物质和铝盐为主要原料,在超声辅助搅拌作用下制成,该次磷酸铝杂化阻燃剂可应用于热塑性聚氨酯、尼龙、聚苯乙烯等高分子材料的阻燃和抑烟。专利有CN201510786775.0,一种微胶囊次磷酸铝阻燃剂的制备方法,其内容先将三聚氰胺、甲醛溶液和树脂改性剂在pH为8-10,温度为50-80℃条件下反应0.5-2h制备蜜胺树脂预聚物;然后将预聚体缓慢加入到分散好次磷酸铝的水中,65-95℃条件下反应1-5h结束,处理后得到微胶囊包覆无机次磷酸铝阻燃剂。

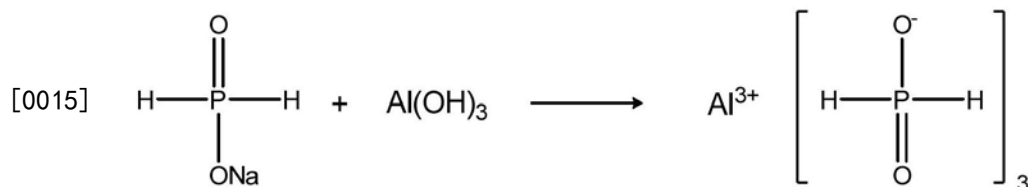
[0011] 这些专利的方法能部分改善次磷酸铝易发生分解,耐水性能不佳的问题,但改善不大,且工艺较为繁琐。

## 发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,该方法简化产品生产工艺、提高次磷酸铝阻燃剂的耐水性、阻燃效率和与高分子材料相容性,适合批量生产次磷酸铝阻燃剂。

[0013] 本发明的技术方案是:一种改性次磷酸铝阻燃剂的制备方法,过程为:在捏合机中,以氢氧化铝、次磷酸、硅烷偶联剂和聚乙烯为原料,氢氧化铝和次磷酸通过中和反应合成次磷酸铝,通过硅烷偶联剂和聚乙烯的热包覆处理得到改性次磷酸铝复合阻燃剂。

[0014] 改性次磷酸铝合成路线的反应式如下:



[0016] 硅烷偶联剂是有机硅中的一类化合物,它的研究与开发已有60多年的历史,其化学通式可表示为Q-R-SiX<sub>3</sub>,其中Q为可与有机官能团反应的基团,如乙烯基、甲基丙烯酰氧基、环氧基、氨基、巯基等;R为烃基;X为可发生水解、缩合的硅官能团,如氯、甲氧基、乙氧

基、乙酰氧基等。

[0017] 硅烷偶联剂是目前应用最广、用量最大的偶联剂,广泛应用于无机物表面改性、热固性树脂基复合材料改性、热塑性树脂基复合材料改性,以及橡胶、涂料、胶粘剂和密封胶等中。硅烷偶联剂是一种有机聚合物复合材料增强、增稠、增容、耐潮湿或改善加工性能的助剂,也是一种用于有机硅聚合物接枝、嵌段、扩链、交联或功能化的合成特种单体。

[0018] 聚乙烯(PE)是五大合成树脂之一,是塑料工业中产量最高的品种,材料应用领域广泛。聚乙烯无臭,无毒,具有优良的耐低温性能,化学性质好,能耐大多数酸碱的腐蚀。常温下不溶于一般溶剂,吸水性小,因此是一种较好的包覆材料。

[0019] 使用本方法后,次磷酸铝复合阻燃剂的白度和耐水性得到提高,阻燃效果更好。

[0020] 本发明的制备方法具体分为三步,第一步是以氢氧化铝、次磷酸为反应原料,在60~100℃温度条件下进行反应;第二步是氮气保护条件下,升高温度至100~200℃进行烘干处理;第三步是温度降至90~130℃条件下,氮气保护条件下,分别加入硅烷偶联剂和融化状态的聚乙烯,继续混合均匀后,降至室温后出料;三步反应连续进行。所述氢氧化铝和次磷酸的摩尔配比为(1~1.2):3,优选,(1~1.1):3;硅烷偶联剂和次磷酸的质量配比为(0.5~10):100,优选(2~5):100;聚乙烯和次磷酸的质量配比为(1~20):100,优选(3~10):100。

[0021] 本发明所述参与反应的次磷酸水溶液中次磷酸的质量含量大于等于20%,不含除水以外的杂质。

[0022] 本发明用于对次磷酸铝表面处理的硅烷偶联剂为乙烯基硅烷、氨基硅烷、环氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基硅烷这几类,具体牌号包括并不限于KH-540、KH-550、KH-560、KH-570、KH-590、A-151、A-171、A-172、Si-563、YDH-201。

[0023] 本发明用于对次磷酸铝阻燃剂包覆处理的聚乙烯为高密度聚乙烯(HDPE),低密度聚乙烯(LDPE),线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0024] 本发明上述第三步中,在搅拌条件下先加入硅烷偶联剂,继续搅拌1小时后,再加入融化状态的聚乙烯。

[0025] 本发明所述合成得到的改性次磷酸铝阻燃剂无需其他处理,是可直接用于改性塑料的阻燃剂粉末。

[0026] 本发明不仅能实现化学法连续直接合成次磷酸铝复合阻燃剂产品,而且因为通过了包覆改性处理,其性能优于传统的次磷酸铝阻燃剂。

[0027] 本发明与现有技术相比的优点还在于:

[0028] 1) 本方法采用一步法直接合成法得到次磷酸铝,优选直接利用次磷酸水溶液进行反应,反应过程绿色环保、生产成本低。

[0029] 2) 在制备过程中,通过硅烷偶联剂和聚乙烯的热包覆处理得到改性次磷酸铝阻燃剂,改善次磷酸铝在聚合物材料中的相容性,提高其在高分子材料中的分散能力和相容性,制备出可以直接使用的耐水性次磷酸铝复合阻燃剂,降低了产品生产的能耗。

[0030] (3) 本方法直接合成得到包覆改性的次磷酸铝,分别采用硅烷偶联剂和聚乙烯作为包覆材料进行分级包覆,使得阻燃剂产品混合更加均匀,提升了产品的阻燃效率,降低了阻燃剂的使用成本。

[0031] 本发明的制备方法是一种效率高、成本低、易操作的合成方法。采用该方法制备的

改性次磷酸铝阻燃剂,在绿色环保的生产条件下,可直接得到耐水性良好、材料相容性良好的阻燃剂,降低了成本,增强了其作为复合阻燃剂的综合竞争力。

### 附图说明

[0032] 从下面结合附图对本发明实施例的详细描述中,本发明的这些和/或其它方面和优点将变得更加清楚并更容易理解,其中:

[0033] 图1为本发明实施例1所得改性次磷酸铝阻燃剂的粒径分布曲线图;

[0034] 图2为本发明实施例2所得改性次磷酸铝阻燃剂的粒径分布曲线图;

[0035] 图3为本发明实施例3所得改性次磷酸铝阻燃剂的粒径分布曲线图。

### 具体实施方式

[0036] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0037] 实施例1:

[0038] 在20L真空捏合机中加入氢氧化铝780g、加入20%次磷酸水溶液9900g。在60℃温度条件下进行6小时反应后,氮气保护条件下,升高温度至100℃进行脱水3小时,然后将温度降至90℃,继续氮气保护下,加入49.5g硅烷偶联剂KH-550,继续搅拌1小时后加入融化状态的高密度聚乙烯99g,继续混合1小时后,降至室温后出料。得到改性次磷酸铝阻燃剂2.32千克,产率为98%。产品粒径为D<sub>50</sub>为10.288μm,D<sub>90</sub>为29.872μm,测试获得的粒度分布曲线如图1所示,主要参数如下表1所示:

[0039] 表1实施例1所得产品的粒度分布表

粒度参数	数值
D(3,2)	4.743μm
D(4,3)	13.806μm
D10	3.344μm
D25	5.950μm
D50	10.288μm
D75	18.245μm
D90	29.872μm

[0041] 实施例2:

[0042] 在100L真空捏合机中加入氢氧化铝8.58kg、加入50%磷酸水溶液39.6kg。在80℃温度条件下进行3小时反应后,氮气保护条件下,升高温度至150℃进行脱水2小时,然后将温度降至100℃,继续氮气保护下,加入396g硅烷偶联剂KH-590,继续搅拌1小时后加入融化状态的低密度聚乙烯594g,继续混合1小时后,降至室温后出料。得到改性次磷酸铝阻燃剂22.96千克,产率为99%。产品粒径为D<sub>50</sub>为8.946μm,D<sub>90</sub>为29.740μm,测试结果如下表2和图2所示:

[0043] 表2实施例2所得产品的粒度分布表

粒度参数	数值
D(3,2)	4.051μm

D(4,3)	12.863 $\mu\text{m}$
D10	1.571 $\mu\text{m}$
D25	4.322 $\mu\text{m}$
D50	8.946 $\mu\text{m}$
D75	17.865 $\mu\text{m}$
D90	29.740 $\mu\text{m}$

[0045] 实施例3:

[0046] 在100L真空捏合机中加入氢氧化铝9.36kg、加入30%磷酸水溶液66kg。在100℃温度条件下进行1小时反应后,氮气保护条件下,升高温度至200℃进行脱水0.5小时,然后将温度降至130℃,继续氮气保护下,加入1980g硅烷偶联剂A-172,继续搅拌1小时后,加入融化状态的线性低密度聚乙烯3960g,继续混合1小时后,降至室温后出料。得到改性次磷酸铝阻燃剂27.86千克,产率为99%。产品粒径为D50为6.695 $\mu\text{m}$ ,D90为14.086 $\mu\text{m}$ ,测试结果如下表3和图3所示:

[0047] 表3实施例3所得产品的粒度分布表

粒度参数	数值
D(3,2)	3.689 $\mu\text{m}$
D(4,3)	7.531 $\mu\text{m}$
D10	1.366 $\mu\text{m}$
D25	4.215 $\mu\text{m}$
D50	6.695 $\mu\text{m}$
D75	10.096 $\mu\text{m}$
D90	14.086 $\mu\text{m}$

[0049] 采用本专利描述的方法,制备次磷酸铝复合阻燃剂,得到的产品粒径较为均匀,产品的耐水性得到提高,与材料的相容性得到改进。

[0050] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。因此,本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

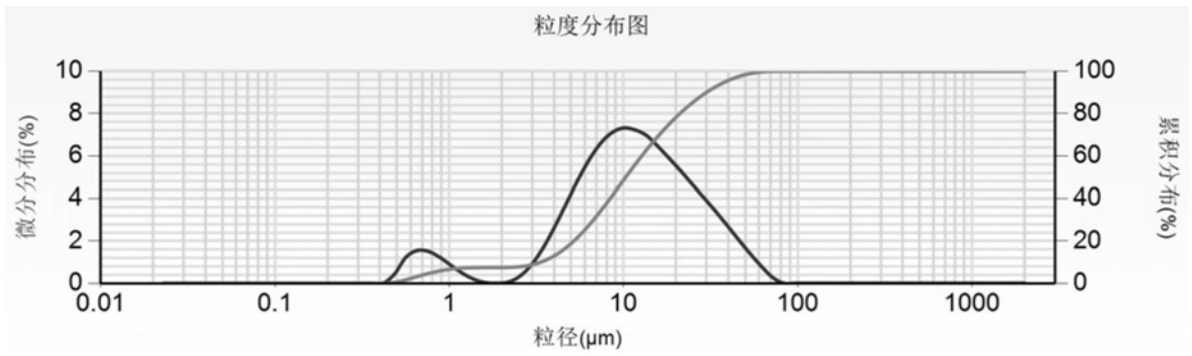


图1

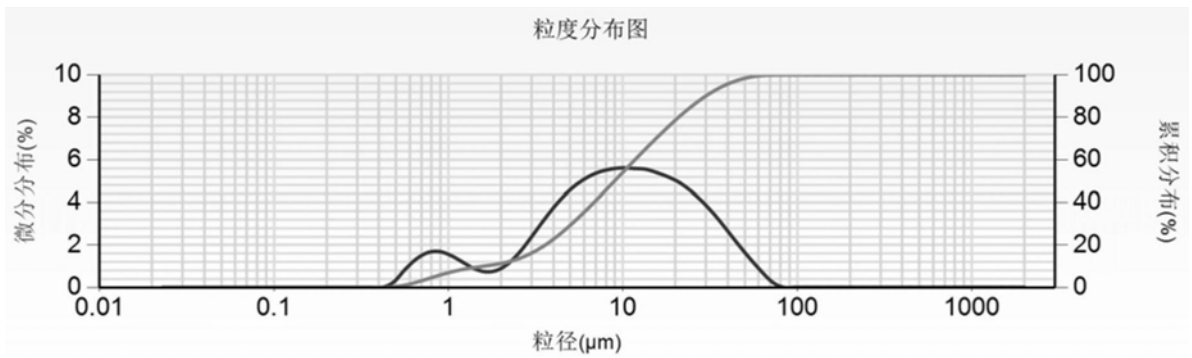


图2

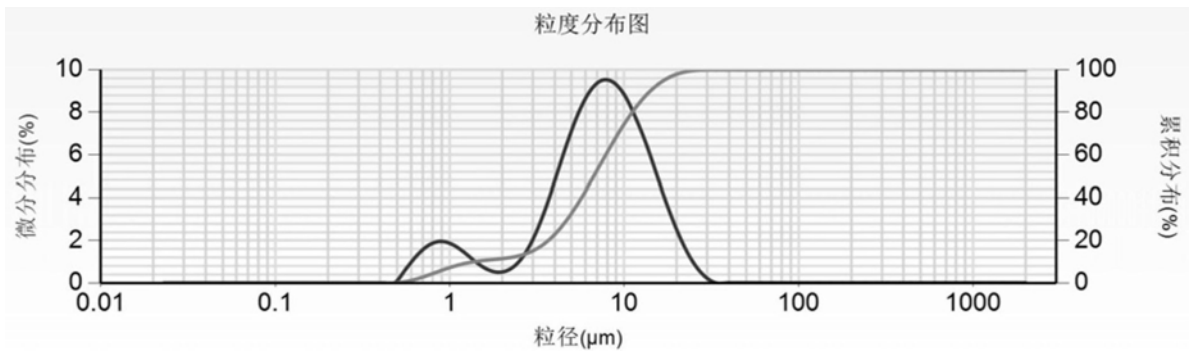


图3