



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111303207 B

(45) 授权公告日 2023.04.25

(21) 申请号 202010273225.X	C07F 9/38 (2006.01)
(22) 申请日 2020.04.09	C08K 5/5313 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08L 67/02 (2006.01)
申请公布号 CN 111303207 A	C08L 23/06 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.06.19	C08L 23/16 (2006.01)
(73) 专利权人 威海海润新材料科技有限公司	(56) 对比文件
地址 264500 山东省威海市乳山市经济开	CN 110066293 A, 2019.07.30
发区开发街北	CN 105646938 A, 2016.06.08
(72) 发明人 孟凡旭 田仁春 杜欢洋 许皓亮	CN 107033585 A, 2017.08.11
郑军 邵鹏飞	曹琴等. 烷基次磷酸铝阻燃剂的研究进展.
(74) 专利代理机构 威海恒誉润达专利代理事务	《黄冈师范学院学报》. 2019, 第39卷(第3期), 第
所(普通合伙) 37260	65-69、83页.
专利代理师 王丽英	审查员 张文璐
(51) Int. Cl.	
C07F 9/30 (2006.01)	

权利要求书4页 说明书7页

(54) 发明名称

一种有机磷化物阻燃剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

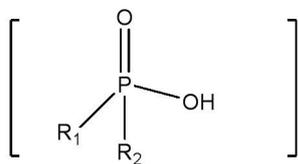
本发明涉及一种有机磷化物阻燃剂及其制备方法与应用,该阻燃剂由二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐中的至少一种滴加到2~4价金属的非卤素可溶性盐溶液中反应得到,或将二烷基次磷酸或单烷基次磷酸中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸中的至少一种向2~4价金属的活性金属氧化物或金属氢氧化物中的至少一种里滴加进行反应得到。得到的该阻燃剂白度高,具有比二烷基次磷酸盐更高的残碳率,阻燃性能优异,可广泛应用于阻燃剂技术领域。

1. 一种有机磷化物阻燃剂的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

将二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐中的至少一种按照二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根的总量:氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为(0.1~100):1的比例混合均匀后向2~4价金属的非卤素可溶性盐溶液里滴加进行反应,金属离子与二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根、氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根总量的摩尔质量比为1:(1~100),反应温度控制在0℃~200℃,滴加结束后继续搅拌0~10小时,最后将得到的浑浊液过滤、洗涤、干燥、粉碎后得到粒径为0.001μm到100μm的复合盐颗粒,即所述有机磷化物阻燃剂;

或将二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐中的至少一种按照二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根的总量:氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为(0.1~100):1的比例混合均匀后得到混合溶液A,将2~4价金属的非卤素可溶性盐溶液滴加到混合溶液A中进行反应,金属离子与二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根、氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根总量的摩尔质量比为1:(1~100),反应温度控制在0℃~200℃,滴加结束后继续搅拌0~10小时,最后将得到的浑浊液过滤、洗涤、干燥、粉碎后得到粒径为0.001μm到100μm的复合盐颗粒,即所述有机磷化物阻燃剂;

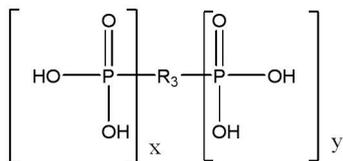
所述二烷基次磷酸、单烷基次磷酸具有以下通式:



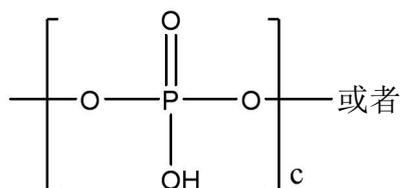
(1)

结构式(1)中,R1、R2可以相同或者不同,R1、R2均选自氢或C1~C6的饱和烷基或C7~C18的芳烷基或C7~C18的烷芳基中的至少一种,其中R1、R2之间形成零个或一个或多个环;

所述氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸具有如下通式:



(2)

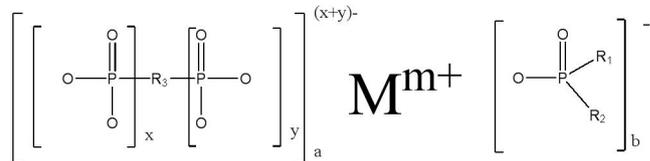


(3)

结构式(2)中, x, y 均为1~20的正整数; R_3 选自氧或氮或碳或C1~C6的饱和亚烷基或C3~C18的亚烷基环烷基或C7~C18的亚芳基烷基或C7~C18的亚烷基芳基或叔氨基三亚烷基或多胺多亚烷基中的至少一种;

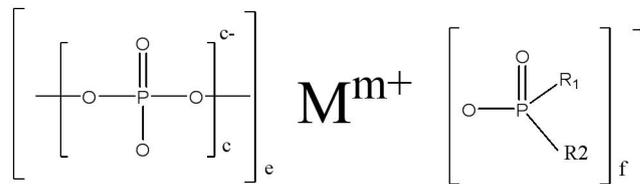
结构式(3)中的 c 为1~20的正整数, 且可以形成零个或一个或多个环;

所述有机磷化物阻燃剂的结构式为:



(4)

或者



(5)

结构式(4)中, M 为2~4价金属元素, m 为2~4; x, y 均为1~20的正整数; a, b 均为不小于0.01且不大于10的正数, 包括且不限于正整数;

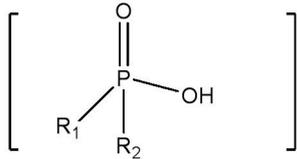
结构式(5)中, M 为2~4价金属元素, m 为2~4; c 为1~20的正整数, e, f 均为不小于0.01且不大于10的正数, 包括且不限于正整数。

2. 根据权利要求1所述的一种有机磷化物阻燃剂的制备方法, 其特征在于, 所述二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐、所述氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐由相应的二烷基次磷酸、单烷基次磷酸、氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸分别与碱金属或其氧化物或其氢氧化物中的任意一种反应得到。

3. 一种有机磷化物阻燃剂的制备方法, 其特征在于, 其包括以下步骤:

将二烷基次磷酸或单烷基次磷酸中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸中的至少一种按照二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根的总量: 氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为(0.1~100):1的比例混合均匀后向2~4价金属的活性金属氧化物或金属氢氧化物中的至少一种里滴加进行反应, 金属离子与二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根、氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为1:(1~100), 该滴加过程在捏合机中完成, 捏合机温度控制在0°C~400°C, 滴加结束后继续捏合, 直到得到细小块或粉末, 最后经过粉碎得到粒径为0.001 μm 到100 μm 的复合盐颗粒, 即所述有机磷化物阻燃剂;

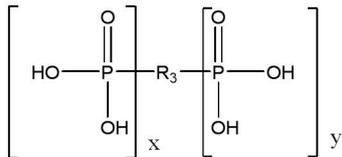
所述二烷基次磷酸、单烷基次磷酸具有以下通式:



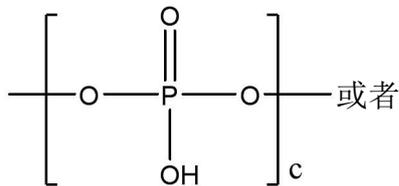
(1)

结构式(1)中,R1、R2可以相同或者不同,R1、R2均选自氢或C1~C6的饱和烷基或C7~C18的芳烷基或C7~C18的烷芳基中的至少一种,其中R1、R2之间形成零个或一个或多个环;

所述氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸具有如下通式:



(2)

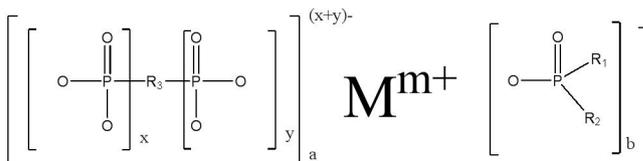


(3)

结构式(2)中,x,y均为1~20的正整数;R3选自氧或氮或碳或C1~C6的饱和亚烷基或C3~C18的亚烷基环烷基或C7~C18的亚芳基烷基或C7~C18的亚烷基芳基或叔氨基三亚烷基或多胺多亚烷基中的至少一种;

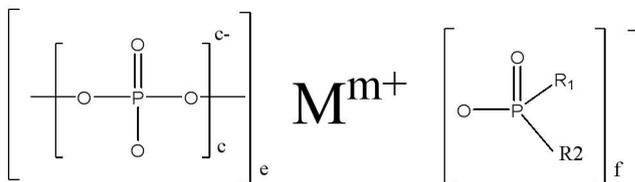
结构式(3)中的c为1~20的正整数,且可以形成零个或一个或多个环;

所述有机磷化物阻燃剂的结构式为:



(4)

或者



(5)

结构式(4)中,M为2~4价金属元素,m为2~4;x,y均为1~20的正整数;a,b均为不小于0.01且不大于10的正数,包括且不限于正整数;

结构式(5)中,M为2~4价金属元素,m为2~4;c为1~20的正整数,e,f均为不小于0.01且不大于10的正数,包括且不限于正整数。

4. 根据权利要求1或3所述的一种有机磷化物阻燃剂的制备方法,其特征在于,所述2~4价金属为镁、钙、铁、铝、锌、锡、锰、镍、钛、锆、钡、锶、铈、锆、镧、铈中的至少一种。

5. 一种有机磷化物阻燃剂,其特征在于,所述有机磷化物阻燃剂是由权利要求1~4任一项所述方法制备而成。

6. 根据权利要求5所述的一种有机磷化物阻燃剂,其特征在于,M同时与二烷基次磷酸根或单烷基次磷酸根中的至少一种以及氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根中的至少一种结合组成一种分子结构。

7. 一种有机磷化物阻燃剂的应用,其特征在于,包括权利要求1~6任一项所述的有机磷化物阻燃剂可以单独使用或替代聚苯醚作为成碳剂与其它阻燃剂、协效阻燃剂复配在聚酯树脂、聚酰胺、ABS树脂、聚苯乙烯树脂、聚氨酯、聚烯烃材料或橡胶中应用。

一种有机磷化物阻燃剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃剂技术领域,具体涉及一种有机磷化物阻燃剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 聚苯醚作为一种应用广泛的阻燃成碳剂,成碳效果好,在阻燃产品,特别是聚烯烃、TPE中具有非常优异的阻燃成碳效果。但是聚苯醚的加工温度偏高,不能在中低温领域广泛应用,而且聚苯醚本身就带有黄色,因此使用聚苯醚阻燃存在配色困难的问题,特别是纯白色不容易配色;而单独使用二乙基次磷酸铝又无法做到良好的阻燃效果。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决上述技术的不足,提供一种白度高、易于配色且残碳率高的新型有机磷化物阻燃剂。

[0004] 为此,本发明提供了一种新型有机磷化物阻燃剂的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

[0005] 将二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐中的至少一种按照二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根的总量:氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为(0.1~100):1的比例混合均匀后向2~4价金属的非卤素可溶性盐溶液里滴加进行反应,金属离子与二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根、氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根总量的摩尔质量比为1:(1~100),反应温度控制在0℃~200℃,滴加结束后继续搅拌0~10小时,最后将得到的浑浊液过滤、洗涤、干燥、粉碎后得到粒径为0.001μm到100μm的复合盐颗粒,即所述新型有机磷化物阻燃剂;

[0006] 或将二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐中的至少一种按照二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根的总量:氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为(0.1~100):1的比例混合均匀后得到混合溶液A,将2~4价金属的非卤素可溶性盐溶液滴加到混合溶液A中进行反应,金属离子与二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根、氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根总量的摩尔质量比为1:(1~100),反应温度控制在0℃~200℃,滴加结束后继续搅拌0~10小时,最后将得到的浑浊液过滤、洗涤、干燥、粉碎后得到粒径为0.001μm到100μm的复合盐颗粒,即所述新型有机磷化物阻燃剂。

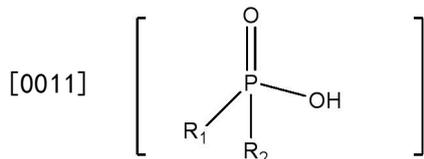
[0007] 优选的,二烷基次磷酸的可溶性盐或单烷基次磷酸的可溶性盐、氨基多亚烷基磷

酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸的可溶性盐由相应的二烷基次磷酸、单烷基次磷酸、氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸分别与碱金属或其氧化物或其氢氧化物中的任意一种反应得到。

[0008] 一种新型有机磷化物阻燃剂的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

[0009] 将二烷基次磷酸或单烷基次磷酸中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸中的至少一种按照二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根的总量:氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为(0.1~100):1的比例混合均匀后向2~4价金属的活性金属氧化物或金属氢氧化物中的至少一种里滴加进行反应,金属离子与二烷基次磷酸根、单烷基次磷酸根、氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根的总量的摩尔质量比为1:(1~100),该滴加过程在捏合机中完成,捏合机温度控制在0℃~400℃,滴加结束后继续捏合,直到得到细小块或粉末,最后经过粉碎得到粒径为0.001μm到100μm的复合盐颗粒,即所述新型有机磷化物阻燃剂。

[0010] 优选的,二烷基次磷酸、单烷基次磷酸具有以下通式:



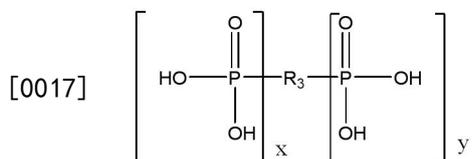
[0012] (1)

[0013] 结构式(1)中,R1、R2可以相同或者不同,R1、R2均选自氢或C1~C6的饱和烷基或C7~C18的芳烷基或C7~C18的烷芳基中的至少一种,其中R1、R2之间形成零个或一个或多个环。

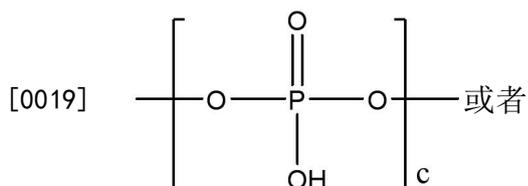
[0014] 优选的,二烷基次磷酸为二乙基次磷酸、二甲基次磷酸、苯基乙基次磷酸、环己基乙基次磷酸、双(2-甲基)丙基次磷酸(双异丁基次磷酸)、甲基乙基次磷酸中的至少一种。

[0015] 优选的,单烷基次磷酸为甲基次磷酸、乙基次磷酸、苯基次磷酸中的至少一种。

[0016] 优选的,氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸具有如下通式:



[0018] (2)



[0020] (3)

[0021] 结构式(2)中,x,y均为1~20的正整数;R3选自氧或氮或碳或C1~C6的饱和亚烷基基

或C3~C18的亚烷基环烷基或C7~C18的亚芳基烷基或C7~C18的亚烷基芳基或叔氨基三亚烷基或多胺多亚烷基中的至少一种。

[0022] 结构式(3)中的c为1~20的正整数,且可以形成零个或一个或多个环。

[0023] 优选的,氨基多亚烷基磷酸为氨基三亚甲基磷酸,多胺多亚烷基磷酸为乙二胺四亚甲基磷酸、二乙烯三胺五亚甲基磷酸、三乙烯四胺六甲叉膦酸中的任意一种,烷叉磷酸、烷又多磷酸为甲叉磷酸、乙叉磷酸、季戊四叉磷酸、苯撑二磷酸中的任意一种,多聚磷酸为二聚磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸中的任意一种,多聚偏磷酸为偏磷酸、六偏磷酸、聚偏磷酸中的至少一种。

[0024] 优选的,2~4价金属为镁、钙、铁、铝、锌、锡、锰、镍、钛、锆、钡、锶、铈、锆、镧、铈中的至少一种。

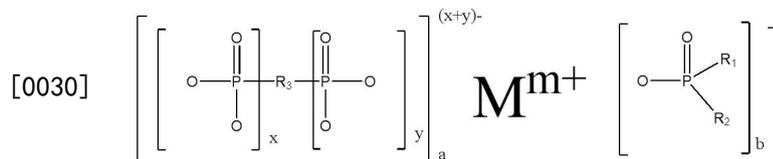
[0025] 优选的,2~4价金属的非卤素可溶性盐为硫酸铝及其水合物、硫酸锌及其水合物、硫酸镁及其水合物、硫酸锰及其水合物、硫酸钛及其水合物、硫酸铈及其水合物、硫酸镧及其水合物、硫酸高铈、硫酸锆、硫酸铁、硫酸亚锡、硝酸钙、硝酸镁、硝酸铁、硝酸铈、硝酸高铈、硝酸锆、硝酸钛、硝酸钡、硝酸镍、硝酸锶、硝酸锡、醋酸钡等具有有限水溶性的无机或有机二到四价金属盐及金属盐水合物中的至少一种。

[0026] 优选的,2~4价金属的非卤素可溶性盐为硫酸铝及其水合物、硫酸锌及其水合物、硫酸钛及其水合物、硫酸铈及其水合物、硫酸镧及其水合物中的至少一种。

[0027] 优选的,2~4价金属的活性金属氧化物为氧化铝水合物、氧化铝、氧化镁、氧化锌、氧化钙、氧化铈、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钡、氧化锶、氧化镧中的至少一种,氢氧化物为氢氧化铝、氢氧化锌、氢氧化铈、氢氧化铁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钛、氢氧化锡、氢氧化镧中的至少一种。

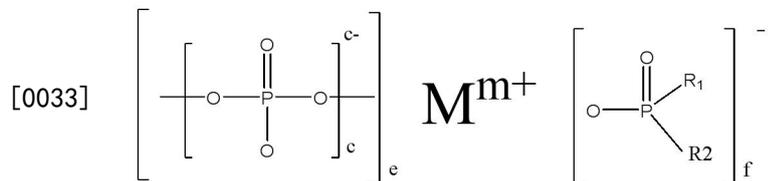
[0028] 一种新型有机磷化物阻燃剂,由上述任一项方法制备而成。

[0029] 优选的,上述新型有机磷化物阻燃剂的结构式为:



[0031] (4)

[0032] 或者



[0034] (5)

[0035] 结构式(4)或(5)中,R1、R2可以相同或者不同,R1、R2均选自氢或C1~C6的饱和烷烃基或C7~C18的芳烷基或C7~C18的烷芳基中的至少一种,其中R1、R2之间形成零个或一个或多个环;R3选自氧或氮或碳或C1~C6的饱和亚烷基或C3~C18的亚烷基环烷基或C7~C18的亚芳基烷基或C7~C18的亚烷基芳基或叔氨基三亚烷基或多胺多亚烷基中的至少一种;

[0036] M为2~4价金属元素,选自镁、钙、铁、铝、锌、锡、锰、镍、钛、锆、钡、锶、铈、锆中的至

少一种;m为2~4;

[0037] x,y均为1~20的正整数; a,b均为不小于0.01且不大于10的正数,包括且不限于正整数;

[0038] c为1~20的正整数,e,f均为不小于0.01且不大于10的正数,包括且不限于正整数。

[0039] 优选的,x,y均为不小于1且不大于10的正整数。

[0040] 优选的,R1、R2选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基(新戊基)、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基丁基、3-乙基丁基、环己基、辛基、庚基、壬基、癸基、苯基、苯甲基、苯乙基或环己基乙基中的至少一种;R3选自氧、氮、碳、氨基三亚甲基、乙二胺四亚甲基、二乙烯三胺五亚甲基、三乙烯四胺六亚甲基、对亚苯基、对亚环己基中的至少一种。

[0041] 优选的,M同时与二烷基次磷酸根或单烷基次磷酸根中的至少一种以及氨基多亚烷基磷酸根、多胺多亚烷基磷酸根、烷叉磷酸根、烷叉多磷酸根、多聚磷酸根、多聚偏磷酸根中的至少一种结合组成一种新型分子结构。

[0042] 一种新型有机磷化物阻燃剂(下记ADXP)可以单独在聚酯树脂、聚酰胺、聚氨酯、ABS树脂、聚苯乙烯树脂、聚烯烃材料或橡胶中应用,得到阻燃性优良的相应聚合物,也可以与氮系、硅系、磷系、磷氮系、氢氧化铝或氢氧化镁等协效阻燃剂复配后再应用。其中,聚酯树脂选自PET、PBT、TPEE等,聚氨酯选自TPU、热固性聚氨酯等,ABS树脂选自高丁二烯含量ABS、高丙烯腈含量ABS、高苯乙烯含量ABS、高抗冲ABS等,聚苯乙烯树脂选自无规聚苯乙烯、间规聚苯乙烯树脂等,聚烯烃材料选自聚丙烯、聚乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、SEBS及其组合物、SBS及其组合物、PP、PE等,橡胶选自EPDM、丁基橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶、顺式异戊橡胶等。该新型有机磷化物阻燃剂的添加比例为总原料质量百分含量的0.01%到80%。

[0043] 本发明提供一种新型有机磷化物阻燃剂及其制备方法与应用,具有如下有益效果:

[0044] 本发明首先通过将二烷基次磷酸或其可溶性盐、单烷基次磷酸或其可溶性盐中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸或其可溶性盐中的至少一种与2~4价金属的非卤素可溶性盐溶液反应,或者将二烷基次磷酸或单烷基次磷酸中的至少一种与氨基多亚烷基磷酸、多胺多亚烷基磷酸、烷叉磷酸、烷叉多磷酸、多聚磷酸、多聚偏磷酸中的至少一种与2~4价金属的活性金属氧化物或金属氢氧化物中的至少一种反应,得到新型有机磷化物阻燃剂。

[0045] 该新型有机磷化物阻燃剂为复合盐化合物,其结构中既含有二烷基次磷酸根或烷基次磷酸根又含有氨基多亚烷基磷酸根或多胺多亚烷基磷酸根或烷叉磷酸根或烷叉多磷酸根或多聚磷酸根或多聚偏磷酸根,是一种新型结构的新型有机磷化物阻燃剂。该阻燃剂具有比二乙基次磷酸铝更高的残碳量,解决了二乙基次磷酸铝残碳量偏低的问题。将该产品应用于聚酯树脂、聚氨酯以及聚烯烃材料等中低温加工领域中能够得到比二烷基次磷酸盐更优异的阻燃性;在添加同等份数阻燃剂的情况下,本发明的产品在阻燃性能测试中可以达到UL-94-V0级别,而二烷基次磷酸盐只能达到UL-94-V2的级别。

[0046] 该新型有机磷化物阻燃剂提高了烷基次磷酸盐的残碳率,在降低阻燃剂添加比例的情况下依然能够达到优异的阻燃效果;同时,该阻燃剂具有更高的白度,解决了二乙基次磷酸铝并用PPO导致颜色泛黄的问题,使企业配色不再困难,为企业节省了生产开支,大大

拓展了应用范围,具有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,以助于理解本发明的内容。本发明中所使用的方法如无特殊规定,均为常规的方法;所使用的原料和装置,如无特殊规定,均为常规的市售产品。

[0048] 实施例1

[0049] 将122g二乙基次磷酸、611g六偏磷酸钠同时溶解在1000g水里得到溶液,再将40g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将777g十八水硫酸铝溶解在1000g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌0.5小时,整个反应温度控制在0℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为96。

[0050] 或者先将122g二乙基次磷酸、611g六偏磷酸钠同时溶解在1000g水里得到溶液,再将40g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将777g十八水硫酸铝溶解到1000g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中继续进行反应,得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌5小时,整个反应温度控制在0℃,最后将该浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为96。

[0051] 实施例2

[0052] 将732g二乙基次磷酸、294g氨基三亚甲基膦酸同时溶解在1500g水里得到溶液,再将480g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将1998g十八水硫酸铝溶解在5000g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌3小时,整个反应温度控制在50℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为97。

[0053] 或者先将732g二乙基次磷酸、294g氨基三亚甲基膦酸同时溶解在1500g水里得到溶液,再将480g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将1998g十八水硫酸铝溶解在5000g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌3小时,整个反应温度控制在70℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为97。

[0054] 实施例3

[0055] 将244g二乙基次磷酸、43.6g乙二胺四亚甲基膦酸同时溶解在2000g水里得到溶液,再将112g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将888g十八水硫酸铝溶解在2500g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌9小时,整个反应温度控制在90℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为95。

[0056] 或者先将244g二乙基次磷酸、43.6g乙二胺四亚甲基膦酸同时溶解在2000g水里得到溶液,再将112g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将888g十八水硫酸铝溶解在2500g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌9小时,整个反应温度控制在90℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为95。

[0057] 实施例4

[0058] 将122g二乙基次磷酸、23.8g苯撑二磷酸同时溶解在500g水里得到溶液,再将56g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将99.05g硫酸锆溶解在500g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌10小时,整个反应温度控制在90℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为98。

[0059] 或者先将122g二乙基次磷酸、23.8g苯撑二磷酸同时溶解在500g水里得到溶液,再将56g氢氧化钠加入溶液中得到相应的钠盐混合物溶液;将99.05g硫酸锆溶解在500g水中得到溶液;将溶液滴加到溶液中进行反应得到浑浊溶液,滴加结束后继续搅拌10小时,整个反应温度控制在90℃,最后将得到的浑浊溶液过滤、洗涤、干燥、粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为98。

[0060] 实施例5

[0061] 将650g氧化镧置在小型捏合机中,捏合机温度设置为130℃,然后将488g二乙基次磷酸、436g乙二胺四亚甲基磷酸混合均匀后滴加入捏合机中进行反应,在此温度下捏合反应6小时,然后将温度升高到300℃继续捏合6小时,最后将捏合机中的物料取出,粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为95。

[0062] 实施例6

[0063] 将500g氧化镧置在小型捏合机中,捏合机温度设置为130℃,然后将488g二乙基次磷酸、436g乙二胺四亚甲基磷酸混合均匀后滴加入捏合机中进行反应,在此温度下捏合反应6小时,然后将温度升高到340℃继续捏合6小时,最后将捏合机中的物料取出,粉碎得到复合盐ADXP,此ADXP白度为95。

[0064] 实验效果对比:

[0065] 以实施例2为例,将实施例2制得的ADXP加入不同的聚酯树脂、聚氨酯、ABS树脂、聚苯乙烯树脂、聚烯烃材料或橡胶中,检验其阻燃性能。

[0066] 实施例1组

[0067] 将50g PBT、10g ADXP、30g GF、10g ADP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在240℃-260℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃增强PBT,该阻燃增强PBT不发黄,具有UL-94-V0的阻燃特性。

[0068] 实施例2组

[0069] 将50g PET、15g ADXP、20g GF、15g ADP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在240℃-260℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃增强PET,该阻燃增强PET不发黄,具有UL-94-V0的阻燃特性。

[0070] 实施例3组

[0071] 将60g PE、20g ADXP、10g MCA、10g ADP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在140℃-160℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃PE,该阻燃PE不发黄,具有UL-94-V0的阻燃特性。

[0072] 实施例4组

[0073] 将50gEPDM、20g ADXP、15g MPP、15g ADP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在160℃-180℃,然后使用开炼机加入1%无色硫化剂,经过硫化得到硫化

阻燃EPDM橡胶。该阻燃EPDM不发黄,具有UL-94-V0的阻燃特性。

[0074] 实施例5组

[0075] 将70gTPU、15g ADXP、10g MPP、5gADP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在160℃-180℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃TPU,该阻燃TPU不发黄,具有UL-94-V0的阻燃特性。

[0076] 实施例6组

[0077] 将75gTPU、10g ADXP、10g MPP、5gADP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在160℃-180℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃TPU,该阻燃TPU不发黄,具有UL-94-V0的阻燃特性。

[0078] 对照组一

[0079] 将70gTPU(聚氨酯)、20g ADP、10g MPP混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在160℃-180℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃TPU,该阻燃TPU颜色不发黄,只具有UL-94-V2的阻燃特性,远远达不到UL-94-V0的阻燃效果。

[0080] 对照组二

[0081] 将70gTPU、5g ADP、10g MPP、15g PPO混合均匀后,投入转矩流变仪中混料,转矩流变仪温度控制在160℃-180℃,然后使用挤出套件挤出拉条,造粒,得到阻燃TPU,该阻燃TPU颜色泛黄,只具有UL-94-V1的阻燃特性,远远达不到UL-94-V0的阻燃效果。

[0082] 实验结果表明:

[0083] 本发明制备的新型有机磷化物阻燃剂在聚烯烃材料、聚氨酯、聚酯树脂或橡胶中应用,材料颜色不泛黄,并且明显提高聚烯烃材料、聚氨酯、聚酯树脂或橡胶的阻燃效果,使PBT、PET、EPDM、PE、TPU的阻燃效果达到UL-94-V0(0.8mm)的级别。而将ADXP直接替换为PPO的TPU颜色泛黄,且其阻燃效果只能达到UL-94-V1的级别;在添加阻燃剂的量一致的情况下,添加ADP/MPP复配体系与ADP/MPP/ADXP复配体系相比,ADP/MPP复配体系的TPU颜色不发黄,但其阻燃效果只能达到UL-94-V2的级别。

[0084] 综上,添加了ADXP与ADP复合的聚烯烃材料、聚氨酯、聚酯树脂或橡胶的阻燃效果远远优于只添加ADP以及ADP复合PPO的阻燃效果,且在降低阻燃剂添加比例的情况下本发明的阻燃性能依然优异,大大降低了企业的生产费用。且本发明具有更高的白度,在聚烯烃材料、聚氨酯、聚酰胺、聚酯树脂或橡胶等的加工应用中,更容易配色,为企业节省了生产开支,扩大了其应用范围。

[0085] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。