



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103102367 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201310061974. 6

CO8K 7/14(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 27

CO8L 67/02(2006. 01)

(73) 专利权人 广州金凯新材料有限公司

地址 510633 广东省广州市高新技术产业开发区科学城揽月路 80 号广州科技创新基地综合服务楼

(56) 对比文件

CN 1660857 A, 2005. 08. 31, 权利要求 1-24, 说明书第 2 页第 12-13 段.

CN 1660857 A, 2005. 08. 31, 权利要求 1-24, 说明书第 2 页第 12-13 段.

(72) 发明人 陈林 柴生勇 李积德 孔蕾 卢昌利

审查员 杨杰

(74) 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理有限公司 44253

代理人 伍嘉陵

(51) Int. Cl.

CO7F 9/30(2006. 01)

CO8K 5/5313(2006. 01)

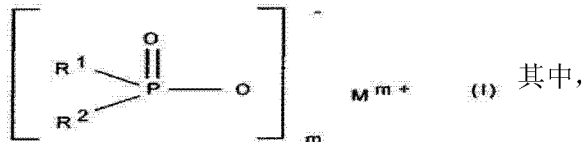
权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法及其应用

(57) 摘要

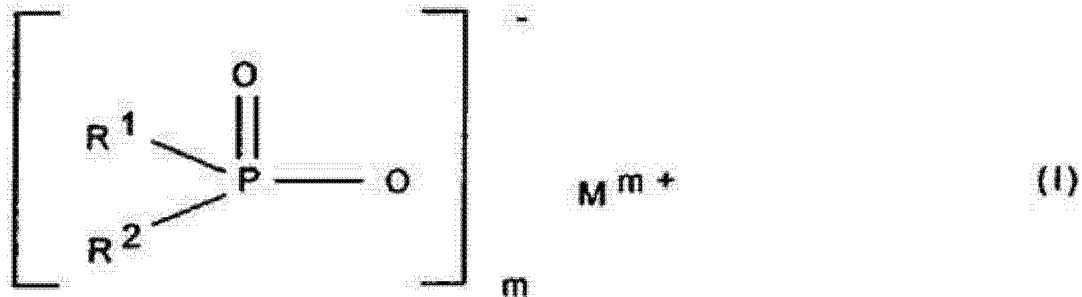
本发明公开了一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法, a) 在二烷基次磷酸和 / 或二烷基次磷酸碱金属盐水溶液加入碱性化合物水溶液调节至碱性, 得到碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液 ;b) 将金属化合物水溶液与碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液进行反应 ;c) 用酸中和, 得到如式 (I) 所示的二烷基次磷酸盐 ;



R¹、R²相同或不同, 表示为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环戊基、环己基或辛基 ;M 为 Mg、Ca、Al、Fe、Zn、Sb、Sn、Ge、Ti、Zr 或 Sr ;m 为 2~4 ;制备所得的二烷基次磷酸盐粒径大、堆积密度高, 此方法工艺简单, 操作方便, 产品易包装, 大大降低了生产过程的粉尘污染, 产品可作为一种环保、高效的无卤阻燃剂运用于高分子材料中。

1. 一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法,包括如下步骤:

- a) 在二烷基次磷酸和 / 或二烷基次磷酸碱金属盐水溶液加入碱性化合物水溶液调节至碱性,得到碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液;
- b) 将金属化合物水溶液与碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液进行反应;
- c) 用酸中和,得到如式 (I) 所示的二烷基次磷酸盐;



其中, R^1 、 R^2 相同或不同,表示为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环戊基、环己基或辛基; M 为 Mg、Ca、Al、Fe、Zn、Sb、Sn、Ge、Ti、Zr 或 Sr; m 为 2~4;

所述步骤 c) 中二烷基次磷酸盐的粒径为 20~180 μm ; 所述步骤 c) 中二烷基次磷酸盐的堆积振实密度为 500~800g/L。

2. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸选自二甲基次磷酸、甲基乙基次磷酸、二乙基次磷酸、二丙基次磷酸、丁基乙基次磷酸、二丁基次磷酸的一种或几种混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸选自二甲基次磷酸、二乙基次磷酸或二丙基次磷酸。

4. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸碱金属盐选自二甲基次磷酸钠、甲基乙基次磷酸钠、二乙基次磷酸钠、二丙基次磷酸钠、丁基乙基次磷酸钠、二丁基次磷酸钠的一种或几种混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸碱金属盐选自二甲基次磷酸钠、二乙基次磷酸钠或二丙基次磷酸钠。

6. 根据权利要求 1、2 或 4 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸和 / 或二烷基次磷酸碱金属盐水溶液的质量浓度为 30%~70%。

7. 根据权利要求 6 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸和 / 或二烷基次磷酸碱金属盐水溶液的质量浓度为 40%~60%。

8. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中碱性化合物水溶液选自氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

9. 根据权利要求 1 或 5 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中碱性化合物水溶液的质量浓度为 30~50%。

10. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中二烷基次磷酸和 / 或二烷基次磷酸碱金属盐与碱性化合物的摩尔比为 1:1~1:6。

11. 根据权利要求 10 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 a) 中二烷基次膦酸和 / 或二烷基次膦酸碱金属盐与碱性化合物的摩尔比为 1:2~1:4。

12. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中金属化合物选自硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、乙酸铝、硫酸铁、硝酸铁、氯化铁、乙酸铁、硫酸镁、硝酸镁、氯化镁、乙酸镁、硫酸锌、硝酸锌、氯化锌、乙酸锌、硫酸钙、硝酸钙、氯化钙、乙酸钙、硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁、乙酸亚铁的一种或几种混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中金属化合物与二烷基次膦酸和 / 或二烷基次膦酸碱金属盐摩尔比为 1:1~1:6。

14. 根据权利要求 13 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中金属化合物与二烷基次膦酸和 / 或二烷基次膦酸碱金属盐摩尔比为 1:2~1:4。

15. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中将金属化合物水溶液与碱性条件的二烷基次膦酸盐水溶液进行反应是指将金属化合物水溶液加入到碱性条件的二烷基次膦酸盐水溶液中反应, 或将碱性条件的二烷基次膦酸盐水溶液加入到金属化合物水溶液中反应。

16. 根据权利要求 15 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中将金属化合物水溶液与碱性条件的二烷基次膦酸盐水溶液进行反应是指将金属化合物水溶液加入到碱性条件的二烷基次膦酸盐水溶液中反应。

17. 根据权利要求 1 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 c) 中酸选自硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、甲酸、乙二酸的一种或几种混合物。

18. 根据权利要求 1 或 17 所述的高密度大粒径的二烷基次膦酸盐制备方法, 其特征在于, 所述步骤 c) 中酸的质量浓度为 10%~100%。

一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃剂合成领域,具体涉及一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 二烷基次磷酸及二烷基次磷酸盐是一种高效无卤阻燃剂,拥有堆积密度较低,阻燃剂用量较小,机械性能良好,色泽佳,烟密度低,CTI(相比漏电起痕指数)值可高达600V,广泛应用于聚酰胺、聚酯、不饱和树脂、环氧树脂、聚氨酯等热塑性和热固性塑料中。

[0003] 德国的赫斯特公司(Hoechst AG)在1994年申请了专利DE4430932公开了用二烷基次磷酸与氢氧化铝或氢氧化钙制备得到二烷基次磷酸铝和二烷基次磷酸钙,并公开了它们在聚酯模塑组合物中作为阻燃剂的应用,并于1995年申请了欧洲专利EP0699708。

[0004] DE19910232、US6248921 两个专利,公开了一种二取代次磷酸金属盐的制备方法。美国专利US6359171B1公开了一种二烷基次磷酸铝的制备方法,该方法首先采用黄磷合成单烷基次磷酸酯,然后利用自由基引发乙烯化后水解得酸后与铝盐反应得到二烷基次磷酸铝阻燃剂。

[0005] 中国专利CN98811622.7、CN98811626.X、CN98811627.8、CN200410104692.0等公开了用一水合次磷酸钠或50%次磷酸水溶液在乙酸或水介质中,由偶氮引发剂或过氧化物引发剂引发其与 α -烯烃反应制备二烷基次磷酸及其金属盐。

[0006] 上述方法所公开二烷基次磷酸盐的合成方法其主要特征是将烷基次磷酸与无机盐水溶液直接反应,存在以下缺陷:上述方法制备的二烷基次磷酸盐粒径低、堆积密度低,作为阻燃剂运用于塑料加工时具有难加料,粉尘大,与塑料颗粒难混合均匀、加工性能差等缺点。

[0007] 为了解决上述问题,德国专利DE 0241376A1采用冲击压实的方法在一定程度上提高了二烷基次磷酸盐类阻燃剂的振实密度,但该方法费时费力而难以被人们接受;德国专利DE 0241375A1通过熔融方法在很大程度上提高了二烷基次磷酸盐类阻燃剂的振实密度,但该方法在产品中加入了大量的蜡和其它辅助物,不利于树脂的成型加工。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术的缺点与不足,本发明目的在于提供一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法。

[0009] 本发明是通过以下技术方案实现的:

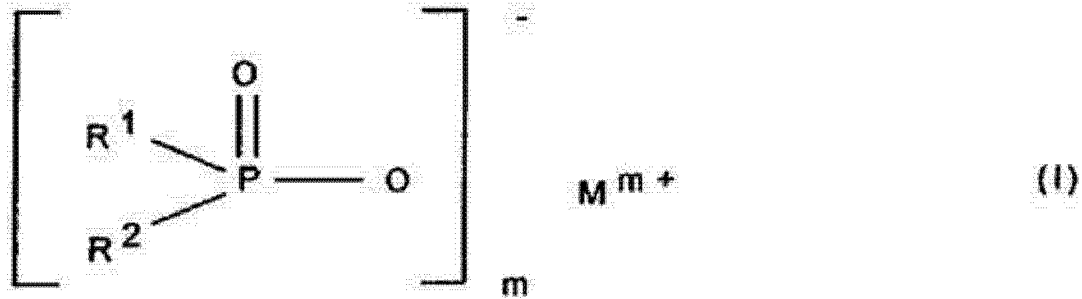
[0010] 一种高密度大粒径二烷基次磷酸盐的制备方法,包括如下步骤:

[0011] a) 在二烷基次磷酸和/或二烷基次磷酸碱金属盐水溶液加入碱性化合物水溶液调节至碱性,得到碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液;

[0012] b) 将金属化合物水溶液与得到的碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液进行反应;

[0013] c) 用酸中和,得到如式(I)所示的二烷基次磷酸盐;

[0014]



[0015] 其中, R^1 、 R^2 相同或不同,表示为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环戊基、环己基或辛基;M为Mg、Ca、Al、Fe、Zn、Sb、Sn、Ge、Ti、Zr或Sr;m为2~4。

[0016] 所述步骤a)中二烷基次磷酸选自二甲基次磷酸、甲基乙基次磷酸、二乙基次磷酸、二丙基次磷酸、丁基乙基次磷酸、二丁基次磷酸的一种或几种混合物,优选为二甲基次磷酸、二乙基次磷酸或二丙基次磷酸。

[0017] 所述步骤a)中二烷基次磷酸碱金属盐选自二甲基次磷酸钠、甲基乙基次磷酸钠、二乙基次磷酸钠、二丙基次磷酸钠、丁基乙基次磷酸钠、二丁基次磷酸钠的一种或几种混合物,优选为二甲基次磷酸钠、二乙基次磷酸钠或二丙基次磷酸钠。

[0018] 所述步骤a)中二烷基次磷酸和/或二烷基次磷酸碱金属盐水溶液的质量浓度为30%~70%,优选为40%~60%。

[0019] 所述步骤a)中碱性化合物水溶液选自氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

[0020] 所述步骤a)中碱性化合物水溶液的质量浓度为30~50%。

[0021] 所述步骤a)中二烷基次磷酸和/或二烷基次磷酸碱金属盐与碱性化合物的摩尔比为1:1~1:6,优选为1:2~1:4。

[0022] 所述步骤b)中金属化合物选自硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、乙酸铝、硫酸铁、硝酸铁、氯化铁、乙酸铁、硫酸镁、硝酸镁、氯化镁、乙酸镁、硫酸锌、硝酸锌、氯化锌、乙酸锌、硫酸钙、硝酸钙、氯化钙、乙酸钙、硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁、乙酸亚铁的一种或几种混合物。

[0023] 所述步骤b)中金属化合物与二烷基次磷酸和/或二烷基次磷酸碱金属盐摩尔比为1:1~1:6,优选为1:2~1:4。

[0024] 所述步骤b)中将金属化合物水溶液与碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液进行反应是指将金属化合物水溶液加入到碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液中反应,或将碱性条件的二烷基次磷酸盐水溶液加入到金属化合物水溶液中反应。

[0025] 所述步骤c)中酸选自硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、甲酸、乙二酸的一种或几种混合物。

[0026] 所述步骤c)中酸的质量浓度为10%~100%。

[0027] 所述步骤c)中二烷基次磷酸盐的粒径为20~180 μm 。

[0028] 所述步骤c)中二烷基次磷酸盐的堆积振实密度为500~800g/L。

[0029] 所述步骤c)中二烷基次磷酸盐的残余水分含量0.01~10wt%,优选为0.1~1wt%。

[0030] 本发明还公开了上述高密度大粒径的二烷基次磷酸盐制备方法得到的一种阻燃聚合物材料,包括5~20wt%高密度大粒径的二烷基次磷酸盐,50~70wt%聚合物或其混合物,15~30wt%玻璃纤维,1~5wt%其他助剂。

[0031] 本发明与现有技术相比,具有如下有益效果:

[0032] 1) 本发明所述的方法制备的二烷基次膦酸盐粒径大、堆积密度高,作为阻燃剂运用于高分子材料加工时具有粉尘小、易加料、易与高分子材料混合均匀、加工性能好的优点,从而使制得的模塑材料力学性能更优越。

[0033] 2) 本发明所述的方法工艺简单,操作方便,产品易包装,大大降低了生产过程的粉尘污染。

具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明,以下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下述实施例的限制。

[0035] 本发明所述二烷基次膦酸盐的振实密度测试方法参照 GB5162《金属粉末振实密度的测定》。

[0036] 本发明所述二烷基次膦酸盐的粒径分布测试方法参照 GB/T 19077.1《粒度分析激光衍射法》。

[0037] 本发明所述二烷基次膦酸盐的红外吸收光谱测试方法 GB/T6040《红外光谱分析方法通则》方法测定。

[0038] 本发明方法所用二烷基次膦酸和 / 或二烷基次膦酸碱金属盐均参照中国专利 CN 201010613835.6 合成得到。

[0039] 实施例 1

[0040] (1) 二烷基次膦酸和 / 或二烷基次膦酸碱金属盐的合成

[0041] 本发明方法所列实施例中所用二烷基次膦酸和 / 或二烷基次膦酸碱金属盐均参照中国专利 CN 201010613835.6 合成得到。

[0042] (2) 二乙基次膦酸铝的制备

[0043] 将质量分数 45% 二乙基次膦酸水溶液 2711g、10mol 加入反应器中,将质量分数 40%NaOH 水溶液 3000g、30mol 加入反应器中,搅拌加热至 95℃,将质量分数 40% 十八水硫酸铝水溶液 2780g、1.67mol 在 60min 内加入,用 30% 硫酸水溶液中中和得到固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙基次膦酸铝 1253g,得率 96.4%;堆积振实密度是 610g/L;产品粒径 (μm) 分布为:D(10):34;D(50):71;D(90):128;

[0044] IR:779 CM^{-1} ,1076 CM^{-1} ,1149 CM^{-1} ,2881 CM^{-1} ,2959 CM^{-1} 。

[0045] 实施例 2

[0046] 同实施例 1,碱性化合物采用氢氧化钾,将质量分数 40%KOH 水溶液 4200g、30mol 加入反应器中,得到二乙基次膦酸铝 1246g,得率 95.8%;堆积振实密度是 640g/L;产品粒径 (μm) 分布为:D(10):39;D(50):77;D(90):122。

[0047] 实施例 3

[0048] 同实施例 1,金属化合物采用氯化铝,酸水溶液采用盐酸,将质量分数 40% 六水合氯化铝配成水溶液 2010g、3.33mol 在 60min 内加入,用 17% 盐酸中和,得到二乙基次膦酸铝 1248g,得率 96.0%;堆积振实密度是 600g/L;产品粒径 (μm) 分布为:D(10):38;D(50):77;D(90):121。

[0049] 实施例 4

[0050] 同实施例 1,金属化合物采用氯化铁,酸水溶液采用盐酸,将质量分数 40% 六水

合氯化铁配成水溶液 2250g、3.33mol 在 60min 内加入,用 17% 盐酸中和,得到二乙基次磷酸铁 1334g, 得率 95.5%;堆积振实密度是 590g/L;产品粒径(μm)分布为:D(10):33;D(50):73;D(90):115;

[0051] IR:773 CM^{-1} ,1045 CM^{-1} ,1107 CM^{-1} ,2880 CM^{-1} ,2939 CM^{-1} ,2959 CM^{-1} 。

[0052] 实施例 5

[0053] 同实施例 1,金属化合物采用硫酸镁,将质量分数 40% 七水合硫酸镁配成水溶液 3081g、5mol 在 60min 内加入,得到二乙基次磷酸镁 1274g,得率 95.8%;堆积振实密度是 580g/L;产品粒径(μm)分布为:D(10):39;D(50):79;D(90):119;

[0054] IR:773 CM^{-1} ,1089 CM^{-1} ,1167 CM^{-1} ,2881 CM^{-1} ,2939 CM^{-1} ,2964 CM^{-1} 。

[0055] 实施例 6

[0056] 同实施例 1,金属化合物采用氯化钙,酸水溶液采用盐酸,将质量分数 40% 二水合氯化钙配成水溶液 1838g、5mol 在 60min 内加入,用 17% 盐酸中和,得到二乙基次磷酸钙 1341g, 得率 95.1%;堆积振实密度是 590g/L;产品粒径(μm)分布为:D(10):30;D(50):71;D(90):115;

[0057] IR:777 CM^{-1} ,1060 CM^{-1} ,1105 CM^{-1} ,2881 CM^{-1} ,2939 CM^{-1} ,2960 CM^{-1} 。

[0058] 实施例 7

[0059] 同实施例 1,金属化合物采用硫酸锌,将质量分数 40% 七水合硫酸锌配成水溶液 3594g、5mol 在 60min 内加入,得到二乙基次磷酸锌 1472g, 得率 95.9%;堆积振实密度是 620g/L。产品粒径(μm)分布为:D(10):30;D(50):74;D(90):112;

[0060] IR:775 CM^{-1} ,1055 CM^{-1} ,1134 CM^{-1} ,2881 CM^{-1} ,2941 CM^{-1} ,2974 CM^{-1} 。

[0061] 实施例 8

[0062] 同实施例 1,金属化合物采用硫酸亚铁,将质量分数 40% 七水合硫酸亚铁配成水溶液 3475g、5mol 在 60min 内加入,得到二乙基次磷酸亚铁 1433g,得率 96.2%;堆积振实密度是 610g/L;产品粒径(μm)分布为:D(10):33;D(50):80;D(90):117;

[0063] IR:773 CM^{-1} ,1043 CM^{-1} ,1105 CM^{-1} ,2880 CM^{-1} ,2940 CM^{-1} ,2958 CM^{-1} 。

[0064] 实施例 9

[0065] 同实施例 1,二烷基次磷酸采用二甲基次磷酸,将质量分数 45% 二甲基次磷酸水溶液 2089g、10mol 加入反应器中,得到二甲基次磷酸铝 987g, 得率 96.8%;堆积振实密度是 630g/L;产品粒径(μm)分布为:D(10):38;D(50):78;D(90):131;

[0066] IR:780 CM^{-1} ,1081 CM^{-1} ,1149 CM^{-1} ,2890 CM^{-1} ,2930 CM^{-1} 。

[0067] 实施例 10

[0068] 同实施例 9,金属化合物采用氯化铁,酸水溶液采用盐酸,将质量分数 40% 六水合氯化铁配成水溶液 2250g、3.33mol 在 60min 内加入,用 17% 盐酸中和,得到二甲基次磷酸铁 1067g, 得率 95.5%;堆积振实密度是 620g/L;产品粒径(μm)分布为:D(10):39;D(50):70;D(90):126;

[0069] IR:773 CM^{-1} ,1073 CM^{-1} ,1143 CM^{-1} ,2880 CM^{-1} ,2949 CM^{-1} 。

[0070] 实施例 11

[0071] 同实施例 9,金属化合物采用硫酸镁,将质量分数 40% 七水合硫酸镁配成水溶液 3081g、5mol 在 60min 内加入,得到二甲基次磷酸镁 1001g,得率 95.3%;堆积振实密度是

640g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):32 ;D(50):84 ;D(90):113 ;

[0072] IR :773 CM^{-1} , 1070 CM^{-1} , 1150 CM^{-1} , 2881 CM^{-1} , 2949 CM^{-1} 。

[0073] 实施例 12

[0074] 同实施例 9, 金属化合物采用氯化钙, 酸水溶液采用盐酸, 将质量分数 40% 二水合氯化钙配成水溶液 1838g、5mol 在 60min 内加入, 用 17% 盐酸中和, 得到二甲基次膦酸钙 1093g, 得率 96.7%; 堆积振实密度是 630g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):37 ;D(50):72 ;D(90):112 ;

[0075] IR :777 CM^{-1} , 1076 CM^{-1} , 1158 CM^{-1} , 2887 CM^{-1} , 2956 CM^{-1} 。

[0076] 实施例 13

[0077] 同实施例 9, 金属化合物采用硫酸锌, 将质量分数 40% 七水合硫酸锌配成水溶液 3594g、5mol 在 60min 内加入, 得到二甲基次膦酸锌 1202g, 得率 95.8%; 堆积振实密度是 610g/L。产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):42 ;D(50):81 ;D(90):132 ;

[0078] IR :775 CM^{-1} , 1055 CM^{-1} , 1134 CM^{-1} , 2881 CM^{-1} , 2941 CM^{-1} , 2974 CM^{-1} 。

[0079] 实施例 14

[0080] 同实施例 9, 金属化合物采用硫酸亚铁, 将质量分数 40% 七水合硫酸亚铁配成水溶液 3475g、5mol 在 60min 内加入, 得到二甲基次膦酸亚铁 1174g, 得率 97.0%; 堆积振实密度是 650g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):38 ;D(50):75 ;D(90):112 ;

[0081] IR :773 CM^{-1} , 1063 CM^{-1} , 1105 CM^{-1} , 2880 CM^{-1} , 2946 CM^{-1} 。

[0082] 实施例 15

[0083] 同实施例 1, 二烷基次膦酸采用二丙基次膦酸, 将质量分数 45% 二丙基次膦酸水溶液 3333g、10mol 加入反应器中, 得到二丙基次膦酸铝 1520g, 得率 96.2%; 堆积振实密度是 630g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):32 ;D(50):84 ;D(90):130 ;

[0084] IR :776 CM^{-1} , 1070 CM^{-1} , 1149 CM^{-1} , 2883 CM^{-1} , 2986 CM^{-1} 。

[0085] 实施例 16

[0086] 同实施例 15, 金属化合物采用氯化铁, 酸水溶液采用盐酸, 将质量分数 40% 六水合氯化铁配成水溶液 2250g、3.33mol 在 60min 内加入, 用 17% 盐酸中和, 得到二丙基次膦酸铁 1608g, 得率 95.9%; 堆积振实密度是 670g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):39 ;D(50):83 ;D(90):129 ;

[0087] IR :773 CM^{-1} , 1073 CM^{-1} , 1143 CM^{-1} , 2880 CM^{-1} , 2949 CM^{-1} 。

[0088] 实施例 17

[0089] 同实施例 15, 金属化合物采用硫酸镁, 将质量分数 40% 七水合硫酸镁配成水溶液 3081g、5mol 在 60min 内加入, 得到二丙基次膦酸镁 1550g, 得率 96.3%; 堆积振实密度是 610g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):32 ;D(50):76 ;D(90):119 ;

[0090] IR :773 CM^{-1} , 1070 CM^{-1} , 1150 CM^{-1} , 2886 CM^{-1} , 2976 CM^{-1} 。

[0091] 实施例 18

[0092] 同实施例 15, 金属化合物采用氯化钙, 酸水溶液采用盐酸, 将质量分数 40% 二水合氯化钙配成水溶液 1838g、5mol 在 60min 内加入, 用 17% 盐酸中和, 得到二丙基次膦酸钙 1617g, 得率 95.7%; 堆积振实密度是 660g/L ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):42 ;D(50):79 ;D(90):132 ;

[0093] IR :770 CM^{-1} ,1072 CM^{-1} ,1150 CM^{-1} ,2887 CM^{-1} ,2969 CM^{-1} 。

[0094] 实施例 19

[0095] 同实施例 15,金属化合物采用硫酸锌,将质量分数 40% 七水合硫酸锌配成水溶液 3594g、5mol 在 60min 内加入,得到二丙基次膦酸锌 1743g,得率 96.0%;堆积振实密度是 650g/L;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):40 ;D(50):74 ;D (90) :120 ;

[0096] IR :778 CM^{-1} ,1069 CM^{-1} ,1148 CM^{-1} ,2883 CM^{-1} ,2959 CM^{-1} 。

[0097] 实施例 20

[0098] 同实施例 15,金属化合物采用硫酸亚铁,将质量分数 40% 七水合硫酸亚铁配成水溶液 3475g、5mol 在 60min 内加入,得到二丙基次膦酸亚铁 1697g,得率 95.9%;堆积振实密度是 630g/ ;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):33 ;D(50):70 ;D (90) :118 ;

[0099] IR :776 CM^{-1} ,1076 CM^{-1} ,1155 CM^{-1} ,2887 CM^{-1} ,2959 CM^{-1} 。

[0100] 实施例 21

[0101] 同实施例 1,采用二乙基次膦酸钠反应,将质量分数 40% 二乙基次膦酸钠水溶液 3600g、10mol 加入反应器中,将质量分数 40%NaOH 水溶液 2000g、20mol 加入反应器中,得到二乙基次膦酸铝 1249g,得率 96.1%;堆积振实密度是 630g/L;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10):36 ;D(50):71 ;D (90) :124 ;

[0102] IR :779 CM^{-1} ,1076 CM^{-1} ,1149 CM^{-1} ,2881 CM^{-1} ,2959 CM^{-1} 。

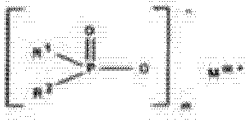
[0103] 对比例 1

[0104] 将质量分数 45% 二乙基次膦酸水溶液 2711g、10mol 加入反应器中,搅拌加热至 95 $^{\circ}\text{C}$,用质量分数 40%NaOH 水溶液调 PH 等于 7,将质量分数 40% 十八水硫酸铝水溶液 2780g、1.67mol 在 60min 内加入,冷却,过滤,水洗,烘干。得到二乙基次膦酸铝 1253g,得率 96.5%;堆积振实密度是 370g/L;产品粒径 (μm) 分布为 :D(10) :5 ;D(50) :13 ;D (90) :27。

[0105] 将实施例 1~21 及对比例 1 所得的高密度大粒径二烷基次膦酸盐在 230 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 与 PBT、玻纤、助剂按重量比 10 :60 :25 :5 混合,从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料,制样测试其燃烧性能及力学性能,测得结果参见下表 1 :

[0106] 表 1 高密度大粒径二烷基次膦酸盐制得的模塑材料燃烧性能及力学性能参数表

[0107]

				GB 拉伸强度(MPa)	GB 弯曲强度(MPa)	挠度(mm)	UL94 燃烧 1.6mm	UL94 燃烧 2.5mm
实施例	烷基	金属 M	分子量					
1	乙基	铝	390	116	175	4.1	V1	V0
2	乙基	铝	390	114	176	4.0	V1	V0
3	乙基	铝	390	119	171	4.1	V1	V0
4	乙基	铁	419	105	169	4.1	V1	V0
5	乙基	镁	266	112	170	4.4	V1	V0
6	乙基	钙	282	111	165	4.1	V1	V0
7	乙基	锌	307	116	173	4.0	V2	V1
8	乙基	亚铁	298	115	171	4.2	V1	V0
9	甲基	铝	306	116	174	4.2	V1	V0
10	甲基	铁	335	119	161	3.9	V1	V0
11	甲基	镁	210	118	168	3.8	V1	V0
12	甲基	钙	226	117	161	3.8	V1	V0
13	甲基	锌	251	112	162	3.9	V1	V0
14	甲基	亚铁	242	110	164	3.8	V1	V0
15	丙基	铝	474	129	187	4.5	V2	V1
16	丙基	铁	503	129	187	4.4	V2	V1
17	丙基	镁	322	128	183	4.3	V2	V1
18	丙基	钙	338	129	185	4.6	V2	V1
19	丙基	锌	363	125	188	4.2	V2	V1
20	丙基	亚铁	354	131	187	4.5	V2	V1
21	乙基	铝	390	115	174	4.0	V1	V0
对比例 1	乙基	铝	390	105	153	3.6	V1	V0

[0108] 各性能测试按如下标准进行：

[0109] 拉伸强度：GB1040-1992 塑料拉伸性能试验方法；

[0110] 弯曲强度：GB9341-2000 塑料弯曲性能试验方法；

[0111] 挠度：GB9341-2000 塑料弯曲性能试验方法；

[0112] 燃烧性能：UL94 塑料燃烧性能测试；

[0113] 从上表 1 可知，本发明所述制备方法制备的高密度大粒径二烷基次膦酸盐制样的拉伸、弯曲以及阻燃性能优越，更适用于制作环保、高效、性能优越的阻燃聚合物模塑材料。