



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111777798 A

(43)申请公布日 2020.10.16

(21)申请号 201910268986.3

C09J 11/04(2006.01)

(22)申请日 2019.04.03

D21H 19/46(2006.01)

(71)申请人 金发科技股份有限公司

D21H 21/34(2006.01)

地址 510670 广东省广州市高新技术产业  
开发区科学城科丰路33号

C07F 9/38(2006.01)

(72)发明人 陈林 柴生勇 李积德 汪廷洪  
李坤泉 刘勤 李岩 刘振峰

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限  
公司 44202

代理人 颜希文 宋静娜

(51)Int.Cl.

C08K 5/5317(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

C08L 23/12(2006.01)

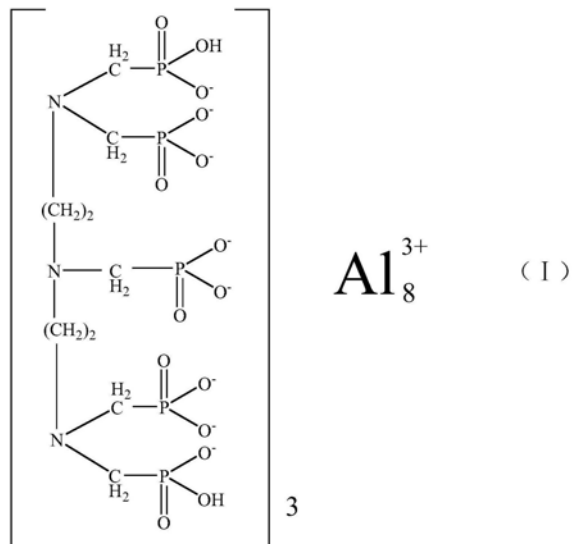
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

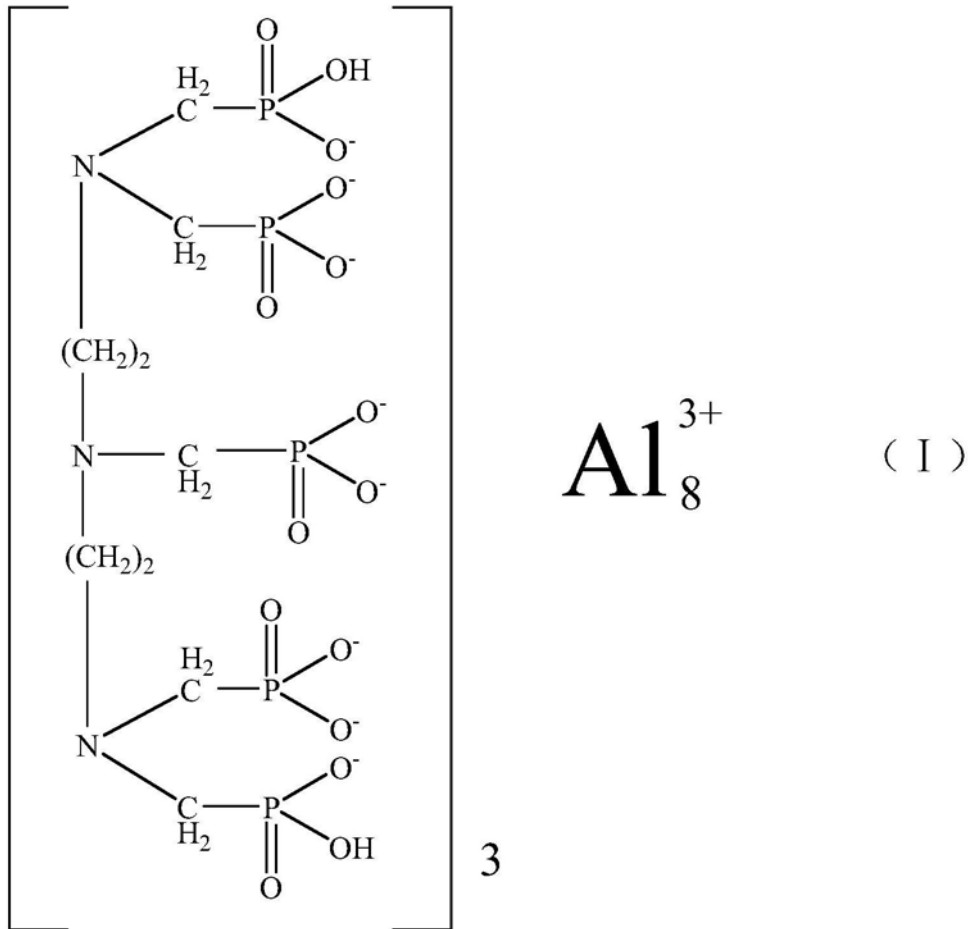
一种二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明公开了一种二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂,其结构式如式(I)所示。所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂的分子结构稳定,每一个二乙烯三胺五亚甲基磷酸提供8个一价阴离子与铝离子形成盐,具有磷含量高、热稳定性好、阻燃效率高、成炭率高、不含卤素、绿色环保等优点,可作为一种磷氮系阻燃剂广泛应用在高分子材料、木材、纸张等领域。本发明还公开了一种二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂的制备方法,制备方法中各原料易得,合成工艺简单,产率高,易于工业化生产。本发明还公开了所述阻燃剂在高分子材料、木材或纸张中的用途。本发明还公开了一种包含该阻燃剂的阻燃剂组合物。本发明还公开了一种包含该阻燃剂组合物的阻燃高分子材料。



1. 一种阻燃剂,其特征在于,所述阻燃剂为二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝,其结构式如式(I)所示:



2. 如权利要求1所述阻燃剂,其特征在于,如下(a)~(c)中的至少一项:

- (a) 所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的粒径为 $D_{50}=5\mu\text{m}-100\mu\text{m}$ ;
- (b) 所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的振实堆积密度为 $0.4\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ;
- (c) 所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的休止角为 $25^\circ\sim 45^\circ$ 。

3. 如权利要求1或2所述阻燃剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

- (1) 将二乙烯三胺五亚甲基磷酸或二乙烯三胺五亚甲基磷酸的酸式盐水溶液与碱性化合物的水溶液按照当量反应,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸碱金属盐水溶液;
- (2) 将二乙烯三胺五亚甲基磷酸碱金属盐水溶液与铝金属化合物或铝金属化合物的水溶液反应制备得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝。

4. 如权利要求3所述阻燃剂的制备方法,其特征在于,如下(d)~(f)中的至少一项:

- (d) 步骤(1)中,所述碱性化合物为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、乙酸钠和乙酸钾中的至少一种;
- (e) 步骤(1)中,所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸的酸式盐为二乙烯三胺五亚甲基磷酸一钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸二钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸三钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸四钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸五钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸六钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸七钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸八钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸一钾、二乙烯三胺五

亚甲基膦酸二钾、二乙烯三胺五亚甲基膦酸三钾、二乙烯三胺五亚甲基膦酸四钾、二乙烯三胺五亚甲基膦酸五钾、二乙烯三胺五亚甲基膦酸六钾、二乙烯三胺五亚甲基膦酸七钾和二乙烯三胺五亚甲基膦酸八钾中的至少一种；

(f) 步骤(2)中,所述铝金属化合物为硫酸铝、氯化铝、乙酸铝、硝酸铝、氢氧化铝和氧化铝中的至少一种。

5. 如权利要求1或2所述阻燃剂在聚合物材料、木材或纸张中的用途。

6. 一种阻燃剂组合物,包含权利要求1或2所述阻燃剂。

7. 如权利要求6所述阻燃剂组合物,其特征在于,所述阻燃剂组合物包含以下重量百分含量的组分:权利要求1或2所述阻燃剂10~99.9%和添加剂0.1~90%;优选地,所述阻燃剂组合物包含以下重量百分含量的组分:权利要求1或2所述阻燃剂20~70%和添加剂30~80%。

8. 如权利要求7所述阻燃剂组合物,其特征在于,所述添加剂为二乙基次膦酸铝、二丙基次膦酸铝、二丁基次膦酸铝、乙基丁基次膦酸铝、次磷酸铝、焦磷酸哌嗪、聚磷酸哌嗪、三聚氰胺焦磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐、胍和双氰胺中的至少一种。

9. 一种阻燃聚合物材料,其特征在于,包含权利要求6~8中任一项所述阻燃剂组合物。

10. 如权利要求9所述阻燃聚合物材料,其特征在于,所述阻燃聚合物材料包含以下重量百分含量的组分:权利要求6~8中任一项所述阻燃剂组合物1~50%、聚合物30~99%、助剂0~60%和填料0~60%;优选地,所述阻燃聚合物材料包含以下重量百分含量的组分:权利要求6~8中任一项所述阻燃剂组合物5~30%、聚合物40~95%、助剂0~40%和填料0~40%。

11. 如权利要求10所述阻燃聚合物材料,其特征在于,所述聚合物为热塑性聚合物和/或热固性聚合物。

12. 如权利要求11所述阻燃聚合物材料,其特征在于,所述热塑性聚合物为聚酯、聚酰胺和聚烯烃中的至少一种;优选地,所述热塑性聚合物为尼龙66、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚丙烯中的至少一种。

## 一种二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝阻燃剂及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于阻燃剂应用和合成技术领域,具体涉及一种二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝阻燃剂及其制备方法和用途。

### 背景技术

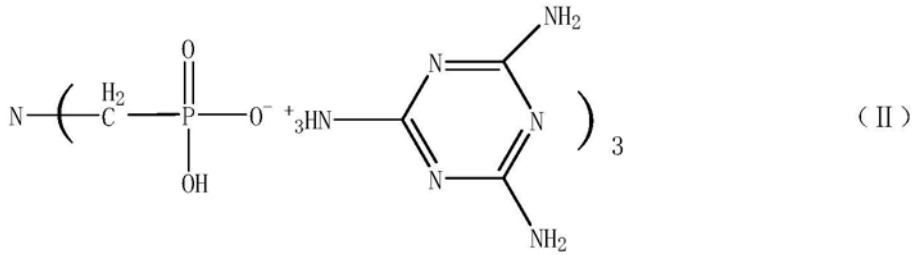
[0002] 高分子材料由于具有质轻、易加工成型等特点,被广泛的应用于生产和生活中。然而绝大多数高分子材料容易燃烧,并且在燃烧的过程伴随着有毒有害气体的生成,因此存在严重的火灾隐患。在这样的环境下,对高分子材料进行阻燃改性显得特别重要。常用的高分子材料阻燃剂有卤系、磷系、氮系、铝镁系、粘土类、硼系、锡系、膨胀型、硅系等。目前阻燃高分子材料主要是添加溴系阻燃剂,但使用量大。虽然添加量少也能保证高效的阻燃效果,但是会产生有毒和腐蚀性的浓烟,对环境和人体的健康造成较大的危害。因此各国加大了对无卤阻燃剂的开发,其中无卤磷氮系阻燃剂就是解决的对策之一。在高温时,无卤磷氮系阻燃剂在分子材料表面形成致密的炭层,可以隔绝氧气和热量,并且生烟量少,不产生有毒有害气体,阻燃效果良好。

[0003] 木材阻燃剂常用的有磷氮系阻燃剂、硼系阻燃剂、卤系阻燃剂、铝、镁、锑等金属氧化物或氢氧化物。不同类型的阻燃剂阻燃机理不同,一般采用几种阻燃剂复配的方式。根据近年来国内外木材阻燃剂发展趋势,低毒、低污染、低吸潮性、抗流失的长效阻燃剂以及兼具耐腐、防霉、防虫、尺寸稳定性等多功能阻燃剂的研究和开发取得了进展。在实用中除了考虑阻燃效果和以上特性外,还需考虑阻燃处理对木材强度或胶台板胶台强度等物理力学性质的影响,此外,成本也是必须考虑的因素之一。

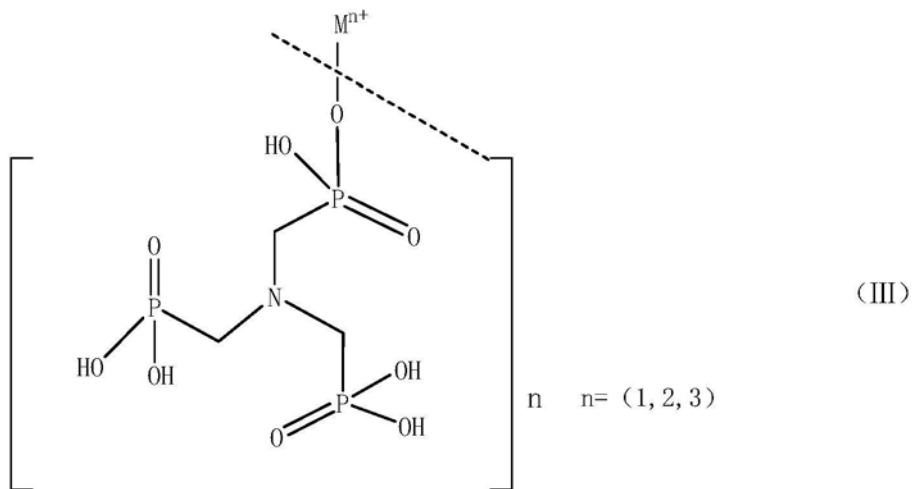
[0004] 纸张一般是由植物纤维抄制而成,植物纤维是一种易燃物质。随着社会的发展,越来越多的领域中要用到以植物纤维为主要原料的阻燃纸,如阻燃包装纸和纸板、阻燃装饰纸、阻燃汽车过滤纸等,所以对植物纤维纸的阻燃研究已成为特种纸领域的一个研究热点。现有的植物纤维纸阻燃方法常用添加阻燃剂的方法来制备,如在纸浆内加入水不溶性的阻燃剂抄制阻燃纸,或是用表面施胶法、涂布法或浸渍法等方法,使其具备阻燃性。目前我国生产的阻燃纸主要存在阻燃剂添加量大、使用了含卤阻燃剂、阻燃剂易吸潮等不足。

[0005] 含磷阻燃剂经常与氮系阻燃剂复配使用。专利CN1660857B中,二乙基次膦酸铝阻燃剂使用聚磷酸三聚氰胺为协效剂。复配的协效阻燃剂是分子间的,分子内磷氮元素之间的协效引起了化学家的重视。聚磷酸铵又称多聚磷酸铵或缩聚磷酸铵(简称APP),是一种性能优良的磷氮系阻燃剂,其有较高的含磷量和含氮量,存在分子内P-N协同效应。专利CN104497041A公开了一种如式(II)所示结构的化合物,每一个氨基三亚甲基膦酸提供了三个一价阴离子,与三聚氰胺形成了一种三聚氰胺氨基三亚甲基膦酸盐。专利CN106632468A公开了一种如式(III)所示结构的化合物,每一个氨基三亚甲基膦酸提供了一个一价阴离子,与金属盐反应得到氨基三亚甲基膦酸金属盐。虽然这两种化合物具有一定阻燃性,但是都具有添加量大、阻燃效率低、成炭率低等缺点。德国专利DE19532208A公开了二乙烯三胺五亚甲基膦酸的金属盐作为金属加工的冷却液润滑剂的作用。专利W02007128745A公开了

二乙烯三胺五亚甲基磷酸镁作为纺织品洗涤剂添加剂的作用。GB2157279A开了二乙烯三胺五亚甲基磷酸钙在钻井水泥中作为阻燃添加剂的作用。但二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝作为阻燃剂的报道很少。



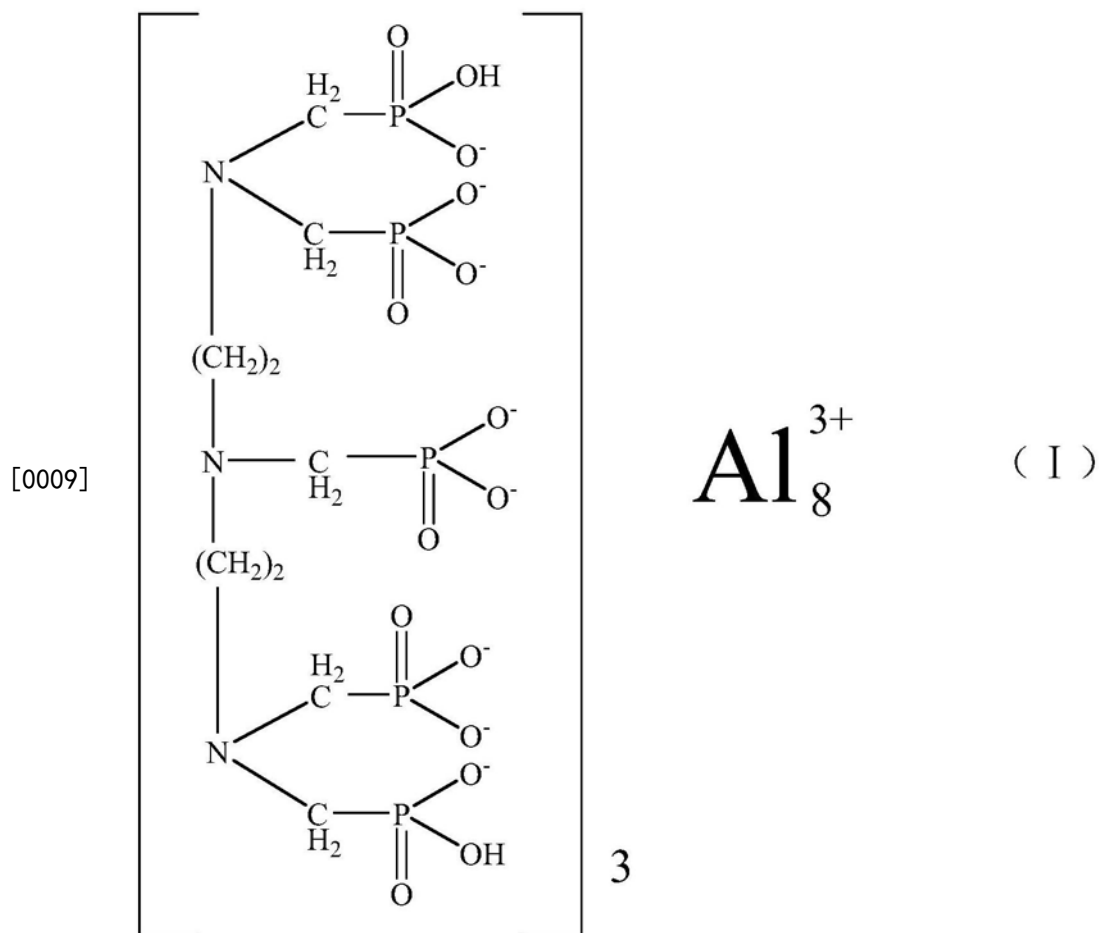
[0006]



### 发明内容

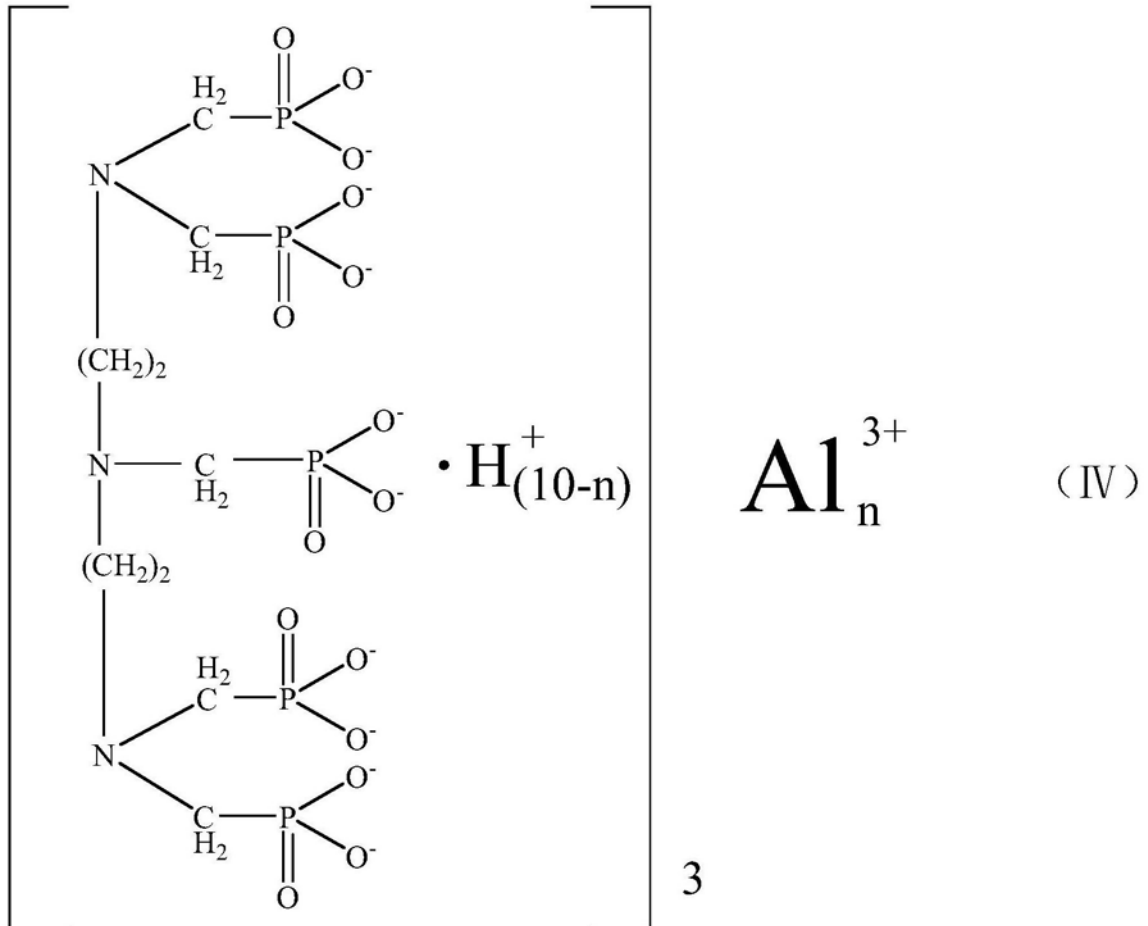
[0007] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足之处而提供一种二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂及其制备方法和用途。

[0008] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:一种阻燃剂,所述阻燃剂为二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝,其结构式如式(I)所示:



[0010] 本发明通过将二乙烯三胺五亚甲基磷酸或二乙烯三胺五亚甲基磷酸的酸式盐溶液在不同pH值下与金属化合物或其水溶液反应合成了系列二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝，得到如式 (IV) 所示结构的化合物：

[0011]



[0012] 其中,n是1至10。

[0013] 化合物(IV)的分子结构中,每一个二乙烯三胺五亚甲基磷酸提供1-10个一价阴离子,与铝离子反应。

[0014] 经大量合成及阻燃性能的筛选研究,发现当n是8时,如结构(I)所示的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的阻燃效果最好,具有磷含量高、热稳定性好、成炭率高、不含卤素绿色环保等优点。结构(I)的化合物是通过将二乙烯三胺五亚甲基磷酸或二乙烯三胺五亚甲基磷酸的酸式盐水溶液与碱性化合物的水溶液按照当量反应,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸金属盐水溶液,与铝金属化合物或其水溶液反应制备得到。其结构特征在于每一个二乙烯三胺五亚甲基磷酸具有2个未解离的氢离子而提供了8个一价阴离子,与三价金属铝离子形成了稳定的化学结构。

[0015] 作为所述阻燃剂的优选实施方式,如下(a)~(c)中的至少一项:

[0016] (a) 所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的粒径为 $D_{50}=5\mu\text{m}-100\mu\text{m}$ ;[0017] (b) 所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的振实堆积密度为 $0.4\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ;[0018] (c) 所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的休止角为 $25^\circ\sim 45^\circ$ 。

[0019] 本发明的目的还在于提供所述阻燃剂的制备方法,所述阻燃剂的制备方法包括如下步骤:

[0020] (1) 将二乙烯三胺五亚甲基磷酸或二乙烯三胺五亚甲基磷酸的酸式盐水溶液与碱性化合物的水溶液按照当量反应,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸碱金属盐水溶液;

[0021] (2) 将二乙烯三胺五亚甲基磷酸碱金属盐水溶液与铝金属化合物或铝金属化合物的水溶液反应制备得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝。

[0022] 作为本发明所述阻燃剂的制备方法的优选实施方式,如下(d)~(f)中的至少一项:

[0023] (d) 步骤(1)中,所述碱性化合物为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、乙酸钠或乙酸钾中的至少一种;

[0024] (e) 步骤(1)中,所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸的酸式盐为二乙烯三胺五亚甲基磷酸一钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸二钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸三钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸四钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸五钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸六钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸七钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸八钠、二乙烯三胺五亚甲基磷酸一钾、二乙烯三胺五亚甲基磷酸二钾、二乙烯三胺五亚甲基磷酸三钾、二乙烯三胺五亚甲基磷酸四钾、二乙烯三胺五亚甲基磷酸五钾、二乙烯三胺五亚甲基磷酸六钾、二乙烯三胺五亚甲基磷酸七钾和二乙烯三胺五亚甲基磷酸八钾中的至少一种;

[0025] (f) 步骤(2)中,所述铝金属化合物为硫酸铝、氯化铝、乙酸铝、硝酸铝、氢氧化铝和氧化铝中的至少一种。

[0026] 本发明的目的还在于提供所述阻燃剂在高分子材料、木材或纸张中的用途。

[0027] 本发明的目的还在于提供一种阻燃剂组合物,包含上述阻燃剂。

[0028] 作为本发明所述阻燃剂组合物的优选实施方式,所述阻燃剂组合物包含以下重量百分含量的组分:上述阻燃剂10~99.9%和添加剂0.1~90%。

[0029] 作为本发明所述阻燃剂组合物的更优选实施方式,所述阻燃剂组合物包含以下重量百分含量的组分:上述阻燃剂20~70%和添加剂30~80%。

[0030] 作为本发明所述阻燃剂组合物的优选实施方式,所述添加剂为二乙基次磷酸铝、二丙基次磷酸铝、二丁基次磷酸铝、乙基丁基次磷酸铝、次磷酸铝、焦磷酸哌嗪、聚磷酸哌嗪、三聚氰胺焦磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐、胍和双氰胺中的至少一种。

[0031] 本发明的目的还在于提供一种阻燃高分子材料,包含上述阻燃剂组合物。

[0032] 作为本发明所述阻燃高分子材料的优选实施方式,所述阻燃高分子材料包含以下重量百分含量的组分:上述阻燃剂组合物1~50%、聚合物30~99%、助剂0~60%和填料0~60%。

[0033] 作为本发明所述阻燃高分子材料的更优选实施方式,所述阻燃高分子材料包含以下重量百分含量的组分:上述阻燃剂组合物5~30%、聚合物40~95%、助剂0~40%和填料0~40%。

[0034] 作为本发明所述阻燃高分子材料的优选实施方式,所述聚合物为热塑性聚合物和/或热固性聚合物。

[0035] 作为本发明所述阻燃高分子材料的优选实施方式,所述热塑性聚合物为聚酯、聚酰胺和聚烯烃中的至少一种。

[0036] 作为本发明所述阻燃高分子材料的优选实施方式,所述热塑性聚合物为尼龙66、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚丙烯中的至少一种。

[0037] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂,所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝阻燃剂的分子结构稳定,每一个二乙烯三胺五亚甲基磷酸



提供8个一价阴离子与铝离子形成盐,具有磷含量高、热稳定性好、阻燃效率高、成炭率高、不含卤素、绿色环保等优点,可作为一种磷氮系阻燃剂广泛应用在高分子材料、木材、纸张等领域。本发明还提供了一种二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝阻燃剂的制备方法,所述制备方法中的各原料易得,合成工艺简单,产率高,易于工业化生产。本发明还提供了所述阻燃剂在高分子材料、木材或纸张中的用途。本发明还提供了一种包含该阻燃剂的阻燃剂组合物。本发明还提供了一种包含该阻燃剂组合物的阻燃高分子材料。

## 附图说明

[0038] 图1为式(I)所示结构。

## 具体实施方式

[0039] 本发明的原料均来源于市购产品。

[0040] 本发明二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的粒径的测试方法如下:

[0041] 利用激光粒度仪测试分散在液相中的二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的粒径分布。具体操作为:根据二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的粒径大小,取0.05g-1.0g二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝样品于烧杯中,加酒精和水,超声或搅拌分散,倒入激光粒度仪中测得二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的粒径分布。本发明所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的粒径大小以激光粒度仪测得的D(10)、D(50)、D(90)作为评价依据。

[0042] 本发明所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的休止角的测试方法如下:

[0043] 将粉体样品倒入漏斗,使样品通过漏斗落在下方半径为r的圆平板上,粉体逐渐堆积,直至不能继续堆高为止。测出粉体堆积高度h,按公式(1)算出休止角 $\alpha$ 。

[0044]  $\text{tg}\alpha = h/r$  (1)。

[0045] 本发明所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的振实堆积密度测试方法参照GB/T 20316.2-《堆积密度的测定》测定。

[0046] 本发明所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的红外吸收光谱测试方法参照GB/T 6040-2002《红外光谱分析方法通则》方法测定。

[0047] 本发明所述阻燃高分子材料性能测试按如下标准进行:

[0048] 拉伸强度:GB/T 1040-1992《塑料拉伸性能试验方法》;

[0049] 弯曲强度:GB/T 9341-2000《塑料弯曲性能试验方法》;

[0050] 挠度:GB/T 9341-2000《塑料弯曲性能试验方法》;

[0051] 缺口冲击强度:GB/T 16420-1996《塑料冲击性能小试样试验方法》;

[0052] 燃烧性能:《UL94塑料燃烧性能测试》。

[0053] 本发明所述阻燃木材性能测试按如下标准进行:

[0054] 胶合强度:GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》;

[0055] 极限氧指数:GB/T 2406-2009《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》,GB 50222-95《建筑内部装修设计防火规范》规定的B1级的氧指数是 $\geq 48\%$ ;

[0056] 烟密度:GB/T 8627-1999《建筑材料燃烧或分解的烟密度试验方法》,烟密度等级 $\text{SDR} \leq 75$ 为合格。

[0057] 本发明所述阻燃纸张性能测试按如下标准进行:

[0058] 燃烧性能:GB/T 14656-2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》;

[0059] 极限氧指数:GB/T 2406-2009《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》,GB 50222-95《建筑内部装修设计防火规范》规定的B1级的氧指数是 $\geq 48\%$ 。

[0060] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数45%的二乙烯三胺五亚甲基膦酸水溶液12738g (10mol)加入反应器中,用质量分数40%的NaOH水溶液8000g (80mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的十八水硫酸铝水溶液22200g (13.33mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝6187g,得率97.1%。

[0063] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):8.20;D(50):26.75;D(90):52.52;

[0064] 振实堆积密度:0.72g/cm<sup>3</sup>;

[0065] 休止角:34°;

[0066] IR:453cm<sup>-1</sup>,573cm<sup>-1</sup>,781cm<sup>-1</sup>,1142cm<sup>-1</sup>,1466cm<sup>-1</sup>,1649cm<sup>-1</sup>,2820cm<sup>-1</sup>,2880cm<sup>-1</sup>,3032cm<sup>-1</sup>。

[0067] 实施例2

[0068] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数45%的二乙烯三胺五亚甲基膦酸水溶液12738g (10mol)加入反应器中,用质量分数40%的KOH水溶液11220g (80mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的十八水硫酸铝水溶液22200g (13.33mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝6111g,得率95.9%。

[0069] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):15.49;D(50):37.27;D(90):73.39;

[0070] 振实堆积密度:0.78g/cm<sup>3</sup>;

[0071] 休止角:36°;

[0072] IR:453cm<sup>-1</sup>,573cm<sup>-1</sup>,781cm<sup>-1</sup>,1142cm<sup>-1</sup>,1466cm<sup>-1</sup>,1649cm<sup>-1</sup>,2820cm<sup>-1</sup>,2880cm<sup>-1</sup>,3032cm<sup>-1</sup>。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数45%的二乙烯三胺五亚甲基膦酸水溶液12738g (10mol)加入反应器中,用质量分数40%的NaOH水溶液8000g (80mol)中和,搅拌加热至90℃,在30min内加入质量分数40%的六水合氯化铝配成水溶液16095g (26.67mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝6130g,得率96.2%。

[0075] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):24.42;D(50):61.48;D(90):134.23;

[0076] 振实堆积密度:0.81g/cm<sup>3</sup>;

[0077] 休止角:39°;

[0078] IR:450cm<sup>-1</sup>,576cm<sup>-1</sup>,780cm<sup>-1</sup>,1140cm<sup>-1</sup>,1468cm<sup>-1</sup>,1650cm<sup>-1</sup>,2818cm<sup>-1</sup>,2882cm<sup>-1</sup>,3031cm<sup>-1</sup>。

[0079] 实施例4

[0080] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%的二乙烯三胺五亚甲基磷酸一钠水溶液17006g (10mol)加入反应器中,用质量分数30%的NaOH水溶液9333g (70mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的十八水硫酸铝水溶液22200g (13.33mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6187g,得率97.1%。

[0081] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):8.97;D(50):28.12;D(90):55.84;

[0082] 振实堆积密度:0.71g/cm<sup>3</sup>;

[0083] 休止角:30°;

[0084] IR:451cm<sup>-1</sup>,578cm<sup>-1</sup>,782cm<sup>-1</sup>,1139cm<sup>-1</sup>,1465cm<sup>-1</sup>,1652cm<sup>-1</sup>,2817cm<sup>-1</sup>,2883cm<sup>-1</sup>,3030cm<sup>-1</sup>。

[0085] 实施例5

[0086] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%二乙烯三胺五亚甲基磷酸三钠水溶液18263g (10mol)加入反应器中,用质量分数30%的KOH水溶液9350g (50mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的十八水硫酸铝水溶液22200g (13.33mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6149g,得率96.5%。

[0087] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):12.91;D(50):30.16;D(90):67.03;

[0088] 振实堆积密度:0.73g/cm<sup>3</sup>;

[0089] 休止角:32°;

[0090] IR:454cm<sup>-1</sup>,574cm<sup>-1</sup>,782cm<sup>-1</sup>,1140cm<sup>-1</sup>,1467cm<sup>-1</sup>,1650cm<sup>-1</sup>,2821cm<sup>-1</sup>,2881cm<sup>-1</sup>,3031cm<sup>-1</sup>。

[0091] 实施例6

[0092] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%二乙烯三胺五亚甲基磷酸五钠水溶液19520g (10mol)加入反应器中,用质量分数30%的KOH水溶液5610g (30mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的十八水硫酸铝水溶液22200g (13.33mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6079g,得率95.4%。

[0093] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):15.62;D(50):36.61;D(90):78.50;

[0094] 振实堆积密度:0.75g/cm<sup>3</sup>;

[0095] 休止角:34°;

[0096] IR:455cm<sup>-1</sup>,581cm<sup>-1</sup>,784cm<sup>-1</sup>,1145cm<sup>-1</sup>,1482cm<sup>-1</sup>,1651cm<sup>-1</sup>,2820cm<sup>-1</sup>,2883cm<sup>-1</sup>,3033cm<sup>-1</sup>。

[0097] 实施例7

[0098] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%二乙烯三胺五亚甲基磷酸七钠水溶液20777g (10mol)加入反应器中,用质量分数30%的KOH水溶液1870g (10mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的十八水硫酸铝水溶液22200g (13.33mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干;得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6111g,得率95.9%。

[0099] 产品粒径( $\mu\text{m}$ )分布为:D(10):14.02;D(50):31.32;D(90):68.82;

[0100] 振实堆积密度:0.73g/cm<sup>3</sup>;

[0101] 休止角:31°;

[0102] IR:453cm<sup>-1</sup>,575cm<sup>-1</sup>,783cm<sup>-1</sup>,1142cm<sup>-1</sup>,1469cm<sup>-1</sup>,1652cm<sup>-1</sup>,2820cm<sup>-1</sup>,2880cm<sup>-1</sup>,3033cm<sup>-1</sup>。

[0103] 实施例8

[0104] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%的二乙烯三胺五亚甲基磷酸二钾水溶液18549g(10mol)加入反应器中,用质量分数35%的KOH水溶液9617g(60mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的九水合硝酸铝水溶液25009g(26.67mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6047g,得率94.9%。

[0105] 产品粒径(μm)分布为:D(10):11.22;D(50):33.72;D(90):82.52;

[0106] 振实堆积密度:0.74g/cm<sup>3</sup>;

[0107] 休止角:32°;

[0108] IR:454cm<sup>-1</sup>,579cm<sup>-1</sup>,785cm<sup>-1</sup>,1135cm<sup>-1</sup>,1466cm<sup>-1</sup>,1652cm<sup>-1</sup>,2818cm<sup>-1</sup>,2883cm<sup>-1</sup>,3032cm<sup>-1</sup>。

[0109] 实施例9

[0110] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%的二乙烯三胺五亚甲基磷酸四钾水溶液20720g(10mol)加入反应器中,用质量分数35%的KOH水溶液6411g(40mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的九水合硝酸铝水溶液25009g(26.67mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6066g,得率95.2%。

[0111] 产品粒径(μm)分布为:D(10):12.31;D(50):36.21;D(90):85.65;

[0112] 振实堆积密度:0.74g/cm<sup>3</sup>;

[0113] 休止角:33°;

[0114] IR:452cm<sup>-1</sup>,579cm<sup>-1</sup>,785cm<sup>-1</sup>,1136cm<sup>-1</sup>,1468cm<sup>-1</sup>,1650cm<sup>-1</sup>,2819cm<sup>-1</sup>,2882cm<sup>-1</sup>,3031cm<sup>-1</sup>。

[0115] 实施例10

[0116] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将质量分数35%的二乙烯三胺五亚甲基磷酸六钾水溶液22891g(10mol)加入反应器中,用质量分数30%的NaOH水溶液2667g(20mol)中和,搅拌加热至90℃,在60min内加入质量分数40%的六水合氯化铝水溶液16095g(26.67mol),生成固体沉淀,冷却,过滤,水洗,烘干,得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6098g,得率95.7%。

[0117] 产品粒径(μm)分布为:D(10):12.73;D(50):35.29;D(90):84.83;

[0118] 振实堆积密度:0.74g/cm<sup>3</sup>;

[0119] 休止角:33°;

[0120] IR:454cm<sup>-1</sup>,573cm<sup>-1</sup>,780cm<sup>-1</sup>,1142cm<sup>-1</sup>,1466cm<sup>-1</sup>,1650cm<sup>-1</sup>,2821cm<sup>-1</sup>,2879cm<sup>-1</sup>,3031cm<sup>-1</sup>。

[0121] 实施例11

[0122] 本实施例所述二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝结构式如式(I)所示,其制备方法为:将

质量分数35%的二乙烯三胺五亚甲基磷酸八钾水溶液25063g (10mol) 加入反应器中, 搅拌加热至90℃, 在60min内加入质量分数40%的六水合氯化铝水溶液16095g (26.67mol), 生成固体沉淀, 冷却, 过滤, 水洗, 烘干, 得到二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝6123g, 得率96.1%。

[0123] 产品粒径( $\mu\text{m}$ ) 分布为:D(10):24.21;D(50):62.42;D(90):136.87;

[0124] 振实堆积密度:0.81g/cm<sup>3</sup>;

[0125] 休止角:39°;

[0126] IR:451cm<sup>-1</sup>, 576cm<sup>-1</sup>, 782cm<sup>-1</sup>, 1140cm<sup>-1</sup>, 1466cm<sup>-1</sup>, 1649cm<sup>-1</sup>, 2818cm<sup>-1</sup>, 2880cm<sup>-1</sup>, 3030cm<sup>-1</sup>。

[0127] 实施例12

[0128] 将实施例1所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与PBT按重量比35:65混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料, 制样测试其燃烧性能UL94燃烧3.0mm可达到V-2等级。

[0129] 实施例13

[0130] 将实施例2所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与PA66按重量比35:65混合, 在240-270℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料, 制样测试其燃烧性能UL94燃烧3.0mm可达到V-2等级。

[0131] 实施例14

[0132] 将实施例3所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与PP按重量比35:65混合, 在170-200℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料, 制样测试其燃烧性能UL94燃烧3.0mm可达到V-2等级。

[0133] 实施例15

[0134] 将实施例4所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与二乙基次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比6:10:59:25混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0135] 实施例16

[0136] 将实施例5所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与二乙基次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比8:8:59:25混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0137] 实施例17

[0138] 将实施例6所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与二乙基次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比10:6:59:25混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0139] 实施例18

[0140] 将实施例7所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比6:14:55:25混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0141] 实施例19

[0142] 将实施例8所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比10:10:55:25混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0143] 实施例20

[0144] 将实施例9所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比14:6:55:25混合, 在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出, 制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0145] 对比例1

[0146] 将二乙基次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比16:59:25混合,在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0147] 对比例2

[0148] 将次磷酸铝、PBT、玻纤按重量比20:55:25混合,在230-260℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0149] 实施例21

[0150] 将实施例15~20及对比例1-2所得的阻燃热塑性聚合物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。

[0151] 表1 PBT阻燃热塑性聚合物材料燃烧性能及力学性能参数表

[0152]

组别	GB 拉伸强度 (MPa)	GB 弯曲强度 (MPa)	挠度 (mm)	UL94 燃烧 1.6mm	UL94 燃烧 3.0mm
实施例 15	119	179	4.1	V-1	V-0
实施例 16	112	171	4.2	V-2	V-1
实施例 17	115	170	4.0	无阻燃等级	V-2
实施例 18	106	159	3.6	V-1	V-0
实施例 19	109	163	3.7	V-2	V-1
实施例 20	107	161	3.6	无阻燃等级	V-2
对比例 1	108	166	3.9	无阻燃等级	无阻燃等级
对比例 2	103	152	3.4	无阻燃等级	V-2

[0153] 从表1的测试结果可以看出,在阻燃剂组合物总量不变的情况下,实施例15~20为含二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的PBT,其阻燃效果优于不含二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的对比例1、2。

[0154] 实施例22

[0155] 将实施例10所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与二丙基次磷酸铝、PA66、玻纤按重量比6:14:55:25混合,在240-270℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0156] 实施例23

[0157] 将实施例11所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与二乙基次磷酸铝、PA66、玻纤按重量比10:10:55:25混合,在240-270℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0158] 实施例24

[0159] 将实施例1所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与次磷酸铝、PA66、玻纤按重量比14:6:55:25混合,在240-270℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0160] 对比例3

[0161] 将二丙基次磷酸铝、PA66、玻纤按重量比20:55:25混合,在240-270℃从双螺杆挤

塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0162] 实施例25

[0163] 将实施例22~24及对比例3所得聚合物材料制样测试其燃烧性能及力学性能,测得结果参见下表2。

[0164] 表2 PA66阻燃热塑性聚合物材料燃烧性能及力学性能参数表

[0165]

组别	GB 拉伸强度 (MPa)	GB 弯曲强度 (MPa)	挠度 (mm)	UL94 燃烧 1.6mm	UL94 燃烧 3.0mm
实施例 22	118	169	4.8	V-1	V-0
实施例 23	117	175	5.0	V-2	V-1
实施例 24	115	171	4.8	无阻燃等级	V-2
对比例 3	109	161	4.4	无阻燃等级	V-2

[0166] 从表2的结果可以看出,在阻燃剂组合物总量不变的情况下,含二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的PA66的实施例22~24的阻燃效果优于不含二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的对比例3。

[0167] 实施例26

[0168] 将实施例2所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与焦磷酸哌嗪、PP按重量比15:15:70混合,在170~200℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0169] 实施例27

[0170] 将实施例3所得的二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝与聚磷酸哌嗪、PP按重量比10:20:70混合,在170~200℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0171] 对比例4

[0172] 将焦磷酸哌嗪、PP按重量比30:70混合,在170~200℃从双螺杆挤塑机中挤出,制得阻燃热塑性聚合物材料。

[0173] 将实施例26、27及对比例4所得聚合物材料制样测试其燃烧性能及力学性能,测得结果参见下表3。

[0174] 表3阻燃热塑性聚合物材料燃烧性能及力学性能参数表

[0175]

组别	GB 拉伸强度 (MPa)	GB 弯曲强度 (MPa)	缺口冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> )	UL94 燃烧 1.6mm	UL94 燃烧 3.0mm
实施例 26	20.9	29.9	3.8	V-2	V-1
实施例 27	20.7	29.2	3.9	V-2	V-1
对比例 4	20.1	28.2	3.6	无阻燃等级	V-2

[0176] 从表3的结果可以看出,含有二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的实施例22、23的聚合物材料阻燃效果优于不含二乙烯三胺五亚甲基磷酸铝的对比例4。

[0177] 实施例28

[0178] 将实施例1~11所得的二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝与聚磷酸铵、云杉木材刨花、刨花板用胶粘剂按重量比8:7:80:5制备阻燃木材,未加阻燃剂的木材为对比例5,测试其性能测得结果参见下表4。

[0179] 表4阻燃木材性能参数表

[0180]

组别	胶合强度 (MPa)	极限氧指数 (%)	烟密度 (SDR)
实施例1	1.03	50.3	40.89
实施例2	1.04	49.7	41.26
实施例3	1.05	48.9	40.27
实施例4	1.04	49.3	40.83
实施例5	1.07	50.0	41.83
实施例6	1.03	49.1	42.21
实施例7	1.08	49.7	40.78
实施例8	1.05	50.2	41.01
实施例9	1.06	49.5	42.22
实施例10	1.03	49.2	42.38
实施例11	1.06	49.8	41.90
对比例5	1.23	26.2	75.93

[0181] 从表4的测试结果可以看出,阻燃剂二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝的添加能有效发挥阻燃效果。

[0182] 实施例29

[0183] 将实施例1~11所得的二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝与白炭黑、硬脂酸钙、羟甲基纤维素钠、水按重量比18:7:4:1:70混合搅拌均匀得的阻燃液,将上述阻燃液在涂布机上涂布于纸张(定量:70g/m<sup>2</sup>)的单面上,再经烘干处理得到阻燃纸张,未加阻燃剂的纸张为对比例6,制样测试其燃烧性能,测得结果参见下表5。

[0184] 表5阻燃纸张性能参数表

[0185]

组别	续焰时间 (s)	灼燃时间 (s)	炭化长度 (mm)	极限氧指数 (%)
技术指标	≤5	≤60	≤115	≥32
实施例 1	0	1	19	37
实施例 2	0	1	18	38
实施例 3	0	2	21	33
实施例 4	0	2	18	38



[0186]

实施例 5	0	2	22	36
实施例 6	0	1	21	36
实施例 7	0	1	17	34
实施例 8	0	2	20	35
实施例 9	0	1	19	36
实施例 10	0	1	20	33
实施例 11	0	1	18	35
对比例 6	73	140	完全燃烧	20

[0187] 从表5的测试结果可以看出,添加了二乙烯三胺五亚甲基膦酸铝极大地提高了纸张的阻燃效果。

[0188] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

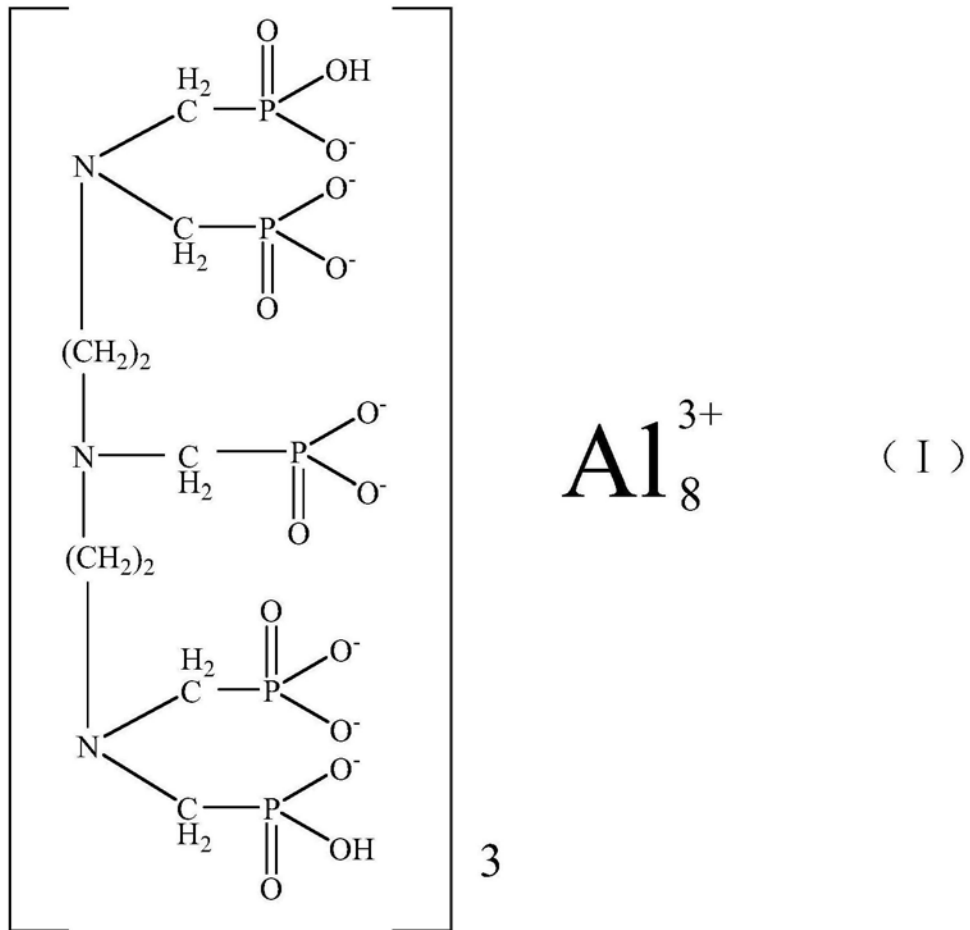


图1