



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104231312 B

(45)授权公告日 2017.04.05

(21)申请号 201410507953.7

C08L 75/04(2006.01)

(22)申请日 2014.09.26

C08L 23/12(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104231312 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2014.12.24

CN 103254233 A,2013.08.21,

US 3410809 ,1968.11.12,

(73)专利权人 苏州科技学院相城研究院

WO 2006130353 A2,2006.12.07,

地址 215131 江苏省苏州市相城区嘉元路

W. Hewertson et al..1,3,5-Triazines.

959号元和大厦610室

III. Arbuzov reactions of

(72)发明人 孙艳艳 俞春雷 王彦林

chlorotriazines.《Journal of the Chemical Society》.1963,1670-1675.

(51)Int.Cl.

C08K 5/5399(2006.01)

王彦林,等.2,4,6-三(0,0-二甲基磷酰基)-

C08K 5/3492(2006.01)

1,3,5-三嗪的合成及表征.《兰州理工大学学报》.2010,第36卷(第3期),78-80.

C08K 5/5313(2006.01)

C08K 5/549(2006.01)

审查员 刘宇雄

C08K 5/00(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

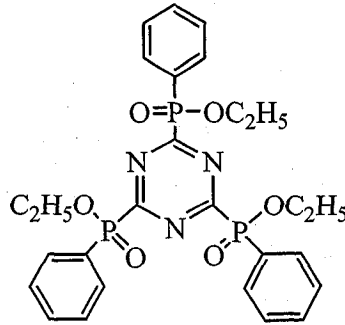
三嗪三苯基次磷酸乙酯阻燃剂组合物及其
应用方法

(57)摘要

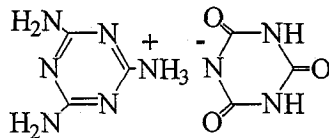
本发明涉及一种三嗪三苯基次磷酸乙酯阻燃剂组合物及其应用方法。该阻燃剂组合物是由三聚氰胺氰尿酸盐(简称MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐(简称MPP)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(简称DOPO)、甲基硅酸季戊四醇酯(简称PEMS)中的任意两种、三种或四种与三嗪三苯基次磷酸乙酯(简称TTPE)以任意比例复配、均匀混合制得,且TTPE的重量分数大于零。本发明阻燃剂组合物,具有多元素协同增效作用、阻燃性能好、与材料相容性好、成本低、无卤环保等优点,可用作聚酯PET、聚酯PBT、聚氨酯、聚丙烯、环氧树脂等材料的阻燃剂,有很好的应用推广前景。

1. 一种三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物, 其特征在于, 该阻燃剂组合物是由三聚氰胺氰尿酸盐 (简称MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐 (简称MPP) 和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (简称DOPO) 中的任意二种或三种与三嗪三苯基次膦酸乙酯 (简称TTPE) 和甲基硅酸季戊四醇酯 (简称PEMS) 以任意比例复配、均匀混合制得, 且TTPE和PEMS的重量分数大于零,

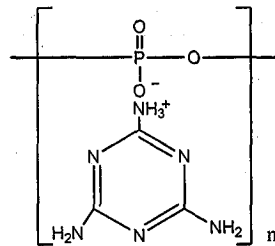
其中TTPE的结构如下式所示:



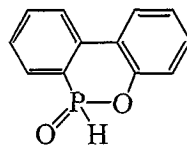
MCA的结构如下式所示:



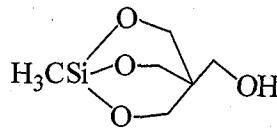
MPP的结构如下式所示:



DOPO的结构如下式所示:



PEMS的结构如下式所示:



2. 根据权利要求1所述一种三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物的应用方法, 其特征在于, 在聚酯PET或PBT中加入不同比例的TTPE、MCA、DOPO和PEMS或加入不同比例的TTPE、MPP、DOPO和PEMS或加入不同比例的TTPE、MCA、MPP、DOPO和PEMS, 混合均匀, 熔融温度下注塑或挤出。

三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物及其应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物及其应用方法,该阻燃剂组合物可用作聚酯PET、聚酯PBT、聚氨酯、聚丙烯、环氧树脂等材料的阻燃剂。

背景技术

[0002] 广义的有机磷阻燃剂多为液体,存在分子量小、耐热性差、挥发性大、发烟量大、与材料的相容性差、迁移性强、适用范围窄、含磷量低、阻燃性能差等缺点。因此市场上急需开发综合性能优良的有机磷阻燃剂。而多元素协同型有机磷阻燃剂能赋予材料更好的阻燃及机械加工性能,所以设计分子内多元素协同或通过复配实现多元素协同已成为当前阻燃技术研究的热点课题。研究发现以三嗪环衍生物为主的含氮有机磷化合物具有无卤、低毒、分解温度高、机械加工性能好、阻燃剂不析出和阻燃性能好等特点,其阻燃剂组合物能发挥出显著的协同效应,因此,该类阻燃剂越来越受到人们的重视。

[0003] 本发明公开了一种三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物及其应用方法,该阻燃剂组合物中的三嗪三苯基次膦酸乙酯含有C-P键和稳定的芳磷键,分解温度高、结构更稳定,阻燃效果更好,还含有对称的芳-磷-氮大共轭体系与多酯结构,其与材料有较好的相容性。通过复配组合物中的不同结构、多种阻燃元素产生协同增效作用。在燃烧时,其中的阻燃元素磷很容易形成致密而均匀的聚磷酸保护膜,硅元素促进形成致密的硅-炭保护层,氮元素能发挥膨胀、隔热绝氧、降温等多重阻燃作用,显现出优良的阻燃效能。该阻燃剂组合物协同阻燃效果好,与高分子材料具有很好的相容性,稳定性高,适应于材料的高温加工,不降低材料的机械强度。且该阻燃剂组合物制备方法简单,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三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物。该阻燃剂组合物协同阻燃效能高,无卤,符合环保要求,能克服现有技术的不足,可广泛用作聚酯、聚氨酯、聚丙烯、环氧树脂等材料的阻燃剂,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三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物在聚酯PET、聚酯PBT、聚氨酯、聚丙烯、环氧树脂等材料中的应用方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种三嗪三苯基次膦酸乙酯阻燃剂组合物,它是由三聚氰胺氰尿酸盐(简称MCA)、三聚氰胺聚磷酸盐(简称MPP)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(简称DOPO)、甲基硅酸季戊四醇酯(简称PEMS)中的任意两种、三种或四种与三嗪三苯基次膦酸乙酯(简称TTPE)以任意比例复配、均匀混合制得,且TTPE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总重量的百分比。

[0008] 表1 阻燃剂组合物各配方配比表

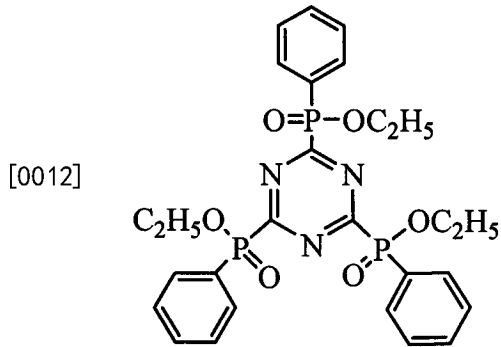
[0009]

	名称	配比
配方 1	TTPE	30%-70%
	MCA	20%-40%
	DOPO	10%-30%
配方 2	TTPE	30%-70%
	MCA	20%-40%
	PEMS	5%-30%
配方 3	TTPE	30%-70%
	MPP	20%-40%
	DOPO	10%-30%
配方 4	TTPE	30%-70%
	MPP	20%-40%
	PEMS	5%-30%

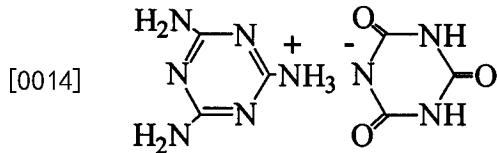
[0010]

配方 5	TTPE	30%-70%
	MCA	10%-30%
	DOPO	10%-20%
	PEMS	5%-30%
配方 6	TTPE	30%-70%
	MPP	10%-30%
	DOPO	10%-20%
	PEMS	5%-30%
配方 7	TTPE	30%-70%
	MCA	10%-20%
	MPP	10%-20%
	DOPO	10%-20%
	PEMS	5%-30%

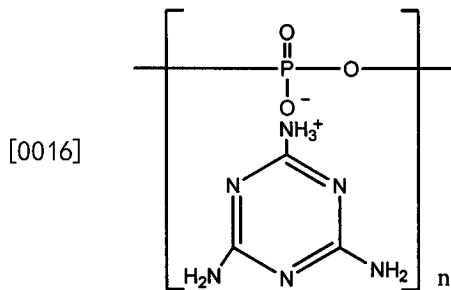
[0011] 其中TTPE的结构如下式所示：



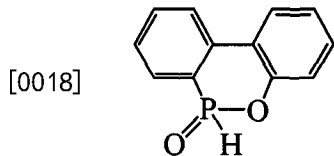
[0013] MCA的结构如下式所示:



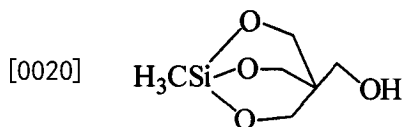
[0015] MPP的结构如下式所示:



[0017] DOPO的结构如下式所示:



[0019] PEMS的结构如下式所示:



[0021] 如上所述本发明阻燃剂组合物的应用方法,以在聚酯PET或PBT中应用为例,其特征在于,该方法为:

[0022] 在聚酯PET或PBT中分别加入配方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。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0024] ①本发明阻燃剂组合物中的TTPE为多芳环大分子多磷、多氮、多酯化合物,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。

[0025] ②本发明的阻燃剂不含有卤素,符合环保要求,有很好的应用开发前景。

[0026] ③本发明提供的阻燃剂组合物,含有磷、氮或硅元素,可产生协效阻燃作用,对聚酯PET、PBT有很好的阻燃效能。

[0027] ④本发明提供的阻燃剂组合物的制备方法简单,设备投资少,生产成本低,应用方便。

具体实施方式

[0028] 下面给出实施例以对本发明作进一步的说明,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。

[0029] 实施例1 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MCA和DOPO,搅拌均匀,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。

[0030] 表2 TTPE与MCA和DOPO复配对PET阻燃数据

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MCA(g)	4	5	6	7	8
DOPO(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	30	31	30	29	29

[0032] 实施例2 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MCA和PEMS,搅拌均匀,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。

[0033] 表3 TTPE与MCA和PEMS复配对PET阻燃数据

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MCA(g)	4	5	6	7	8
PEMS(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	30	32	31	30	29
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0035] 实施例3 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MPP和DOPO,搅拌均匀,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。

[0036] 表4 TTPE与MPP和DOPO复配对PET阻燃数据

[0037]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MPP(g)	4	5	6	7	8
DOPO(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	27	29	29	27	26

[0038] 实施例4 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MPP和PEMS,搅拌均匀,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 TTPE与MPP和PEMS复配对PET阻燃数据

[0040]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MPP(g)	4	5	6	7	8
PEMS(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	28	30	31	29	28
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0041] 实施例5 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MCA、DOPO和PEMS,搅拌均匀,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。

[0042] 表6 TTPE与MCA、DOPO和PEMS复配对PET阻燃数据

[0043]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MCA(g)	2	3	4	5	6
DOPO(g)	2	2.5	3	3.5	4
PEMS(g)	2	2.5	3	3.5	4
LOI(%)	32	33	32	31	30
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0044] 实施例6 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MPP、DOPO和PEMS,搅拌均匀,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。

[0045] 表7 TTPE与MPP、DOPO和PEMS复配对PET阻燃数据

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MPP(g)	2	3	4	5	6
DOPO(g)	2	2.5	3	3.5	4
PEMS(g)	2	2.5	3	3.5	4
LOI(%)	30	31	32	30	29
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0047] 实施例7 在聚酯PET中加入不同比例的TTPE、MCA、MPP、DOPO和PEMS,搅拌均匀,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。

[0048] 表8 TTPE与MCA、MPP、DOPO和PEMS复配对PET阻燃数据

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PET(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	12	9	9	9	6
MCA(g)	2	3	2.5	2.5	4
MPP(g)	2	3	3	2.5	4
DOPO(g)	2	2.5	3	3	3
PEMS(g)	2	2.5	2.5	3	3
LOI(%)	32	34	34	33	31
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0050] 实施例8 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MCA和DOPO,搅拌均匀,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。

[0051] 表9 TTPE与MCA和DOPO复配对PBT阻燃数据

[0052]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MCA(g)	4	5	6	7	8
DOPO(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	29	31	30	29	28

[0053] 实施例9 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MCA和PEMS,搅拌均匀,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。

[0054] 表10 TTPE与MCA和PEMS复配对PBT阻燃数据

[0055]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MCA(g)	4	5	6	7	8
PEMS(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	30	32	31	30	29
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0056] 实施例10 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MPP和DOPO,搅拌均匀,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。

[0057] 表11 TTPE与MPP和DOPO复配对PBT阻燃数据

[0058]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MPP(g)	4	5	6	7	8
DOPO(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	26	27	28	28	27

[0059] 实施例11 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MPP和PEMS,搅拌均匀,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。

[0060] 表12 TTPE与MPP和PEMS复配对PBT阻燃数据

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MPP(g)	4	5	6	7	8
PEMS(g)	2	3	4	5	6
LOI(%)	28	29	29	28	28
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0062] 实施例12 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MCA、DOPO和PEMS,搅拌均匀,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。

[0063] 表13 TTPE与MCA、DOPO和PEMS复配对PBT阻燃数据

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MCA(g)	2	3	4	5	6
DOPO(g)	2	2.5	3	3.5	4
PEMS(g)	2	2.5	3	3.5	4
LOI(%)	31	33	33	32	31
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0065] 实施例13 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MPP、DOPO和PEMS,搅拌均匀,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。

[0066] 表14 TTPE与MPP、DOPO和PEMS复配对PBT阻燃数据

[0067]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	14	12	10	8	6
MPP(g)	2	3	4	5	6
DOPO(g)	2	2.5	3	3.5	4
PEMS(g)	2	2.5	3	3.5	4
LOI(%)	29	30	31	29	29
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭

[0068] 实施例14 在聚酯PBT中加入不同比例的TTPE、MCA、MPP、DOPO和PEMS,搅拌均匀,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15。

[0069] 表15 TTPE与MCA、MPP、DOPO和PEMS复配对PBT阻燃数据

[0070]

因素 \ 序号	1	2	3	4	5
PBT(g)	80	80	80	80	80
TTPE(g)	12	9	9	9	6
MCA(g)	2	3	2.5	2.5	4
MPP(g)	2	3	3	2.5	4
DOPO(g)	2	2.5	3	3	3
PEMS(g)	2	2.5	2.5	3	3
LOI(%)	31	33	34	33	30
成炭情况	成炭	成炭	成炭	成炭	成炭