

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 21/14 (2006.01)

C08G 79/02 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710164764.4

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100587027C

[22] 申请日 2007.12.13

[21] 申请号 200710164764.4

[73] 专利权人 浙江大学宁波理工学院

地址 315100 浙江省宁波市高教园区钱湖南路 1 号

[72] 发明人 方征平 宋平安 郭正虹

[56] 参考文献

CN1891706A 2007.1.10

Effect of a novel phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly (butylene terephthalate). Feng Gao 等. Polymer Degradation and Stability, Vol. 91 No. 6. 2006

一种新型大分子膨胀型阻燃剂的合成及其在聚丙烯中的应用. 宋平安等. 2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集 (下册). 2007

审查员 徐 斌

[74] 专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事务所

代理人 代忠炯

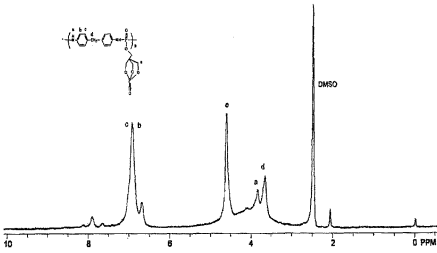
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法, 所述阻燃剂其化学成分为: 聚(2, 6, 7-三氧代-1-磷杂双环-[2, 2, 2]-辛烷-1-甲氧基)磷酸酯 4, 4'-二氨基二苯甲烷, 其制备过程为: 取 2, 6, 7-三氧代-1-磷杂双环-[2, 2, 2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯, 以乙腈为溶剂, 加热搅拌溶解后, 再加入二胺化合物和催化剂, 在氮气保护下升温反应; 反应结束过滤, 滤饼经洗涤、干燥即可。该制备方法操作简单, 所得产品的产率较高, 不含卤素, 环境友好; 分子量大, 可基本上解决在阻燃剂与聚合物基体加工成型中出现的迁移、析出或挥发等问题。



1、一种含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法，所述阻燃剂化学成分为：聚（2，6，7-三氧代-1-磷杂双环-[2，2，2]-辛烷-1-甲氧基）磷酸酯 4，4'-二氨基二苯甲烷，其特征在于制备过程为：取 2，6，7-三氧代-1-磷杂双环-[2，2，2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯，以乙腈为溶剂，加热搅拌溶解后，再加入二胺化合物和催化剂，在氮气保护下升温反应；反应结束过滤，滤饼经洗涤、干燥即可；其中，2，6，7-三氧代-1-磷杂双环-[2，2，2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯与二胺化合物的摩尔比为 1：1~2；反应时间为 1~5 小时；所述二胺化合物为 4，4'-二氨基二苯甲烷；所述催化剂为三乙胺，吡啶中的一种，其与 2，6，7-三氧代-1-磷杂双环-[2，2，2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯的摩尔比为 1~3：1。

2、根据权利要求 1 所述的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法，其特征在于所述洗涤为用去离子水洗涤两次，再用无水乙醇洗涤两次。

3、根据权利要求 1 所述的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法，其特征在于所述干燥为在 80℃的真空烘箱中干燥 12 小时。

## 含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法。

### 背景技术

膨胀型阻燃剂(IFR)是以磷、氮和炭为主要核心元素的阻燃剂,该类阻燃剂是专门针对于聚烯烃的阻燃而开发,并显示了优异的阻燃性能,该类阻燃剂由于阻燃性能好,已经成为一种可替代含卤阻燃剂的新型环保阻燃剂。按阻燃剂组分的多少,一般分为单组分和多组分(混合型)膨胀型阻燃剂。

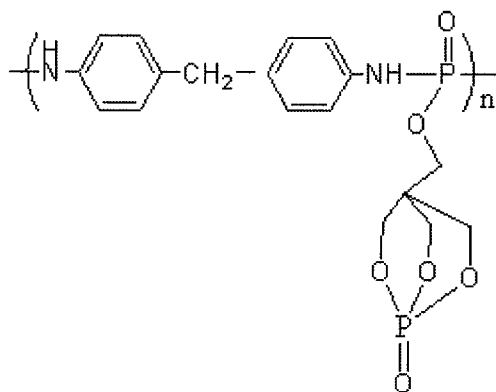
涉及到磷氮系膨胀型阻燃剂的种类已经有很多专利报道,主要有季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐单组分类,还有聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺三组分膨胀型阻燃剂,但无论单组分还是三组分膨胀型阻燃剂都有几个缺点:其一是单组分盐类主要水中合成,产率较低,其二是其中的一种或几种主要成分的分子量都不大,在与基体加工时易于迁移或析出,导致阻燃性能的损失。

### 发明内容

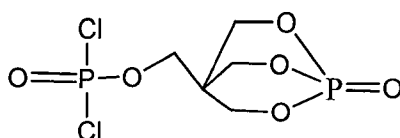
本发明的目的在于克服上述不足,提供一种含磷和氮的大分子膨胀型阻燃剂的制备方法,该制备方法操作简单,所得产品的产率较高。所得阻燃剂不含卤素,环境友好;分子量大,可以达到 2000g/mol 左右,可基本上解决在阻燃剂与聚合物基体加工成型中出现的迁移、析出或挥发等问题。

本发明的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的制备方法,所述阻燃剂化学成分为:聚(2,6,7-三氧代-1-磷杂双环-[2,2,2]-辛烷-1-甲氧基)磷酸酯 4,4'-一二氨基二苯甲烷,其制备过程为:取 2,6,7-三氧代-1-磷杂双环-[2,2,2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯,以乙腈为溶剂,加热搅拌溶解后,再加入二胺化合物和催化剂,在氮气保护下升温反应;反应结束过滤,滤饼经洗涤、干燥即可;其中,2,6,7-三氧代-1-磷杂双环-[2,2,2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯与二胺化合物的摩尔比为 1:1~2;反应时间为 1~5 小时;所述二胺化合物为 4,4'-二氨基二苯甲烷;所述催化剂为三乙胺,吡啶中的一种,其与 2,6,7-三氧代-1-磷杂双环-[2,2,2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯的摩尔比为 1~3:1。

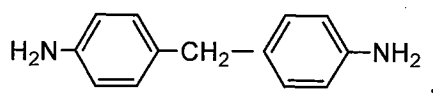
本发明所述的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂,其结构式为



2, 6, 7-三氧代-1-磷杂双环-[2, 2, 2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯的分子结构如下:



所述二胺化合物为 4, 4'-二氨基二苯甲烷, 分子结构如下:



其价格相对较便宜而且由其合成的阻燃剂的性能也较好。

所述洗涤为用去离子水洗涤两次, 再用无水乙醇洗涤两次。所述干燥为在 80℃ 的真空烘箱中干燥 12 小时。

所合成化合物的熔点为 255-260℃。聚(2, 6, 7-三氧代-1-磷杂双环-[2, 2, 2]-辛烷-1-甲氧基)磷酸酯 4, 4'-二氨基二苯甲烷其元素分析理论值为: C%: 51.18%, H%: 4.74%, N%: 6.64%, O%: 22.75%, P%: 14.69%。通过元素分析结果证明: 本发明制备方法合成的化合物与设计的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂基本吻合。元素分析所合成化合物的氢核磁也证明了所合成化合物的结构与设计的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂基本吻合。

该阻燃剂的阻燃机理主要是其在聚丙烯基体中受热燃烧时会在聚合物表面生成一层连续致密的炭层, 从而阻止了降解产物的逸出作为维持燃烧的原料, 同时该炭层还阻止外界氧的进入以支持燃烧以及热量的回馈来加热聚合物。

本发明具有以下优点:

本发明的制备方法简单, 容易控制, 产率高。所制得的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂, 不含卤素, 无毒环保, 具有良好的应用前景; 集炭源、酸源、气源于一体, 热稳定性高, 在氮气条件下加热到 318℃ 才有 5% 的质量损失, 成炭性高, 600℃ 下残炭量为

50%，且与基体相容性好；可以解决在阻燃剂与聚合物基体加工成型中出现的迁移、析出或挥发等问题。

## 附图说明

图1为本发明制备方法制得的含磷和氮大分子膨胀型阻燃剂的核磁谱图。

## 具体实施方式

### 实施例1

在氮气保护下，将 59.4g 2, 6, 7-三氧代-1-磷杂双环-[2, 2, 2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯溶于带有 100 ml 乙腈的 250 ml 三口烧瓶中，边搅拌边加热，待其溶解完毕，开始滴加 40g 4, 4'-二氨基二苯甲烷的乙腈溶液，滴加完毕后，开始滴加 15 ml 催化剂吡啶，在 80℃下反应，期间不断有浅黄色粉末生成，反应 5 小时，过滤，用去离子水洗涤两次，再用无水乙醇洗涤两次。在 80℃的真空烘箱中干燥 12 小时，得到浅黄色粉末固体，收率 85%。熔点 255-258℃，元素分析：C%：48.1%，H%：5.0%，N%：4.83%，O%：25.8%，P%：16.27%。核磁谱图见图 1。结果证明：本发明制备方法合成的化合物与设计的含磷、氮大分子膨胀型阻燃剂基本吻合。

阻燃应用性能：把上述合成的阻燃剂按质量分数 30%的添加量与聚丙烯于 180℃下在哈克流变仪中，转速 60 转/分，混合 8 分钟，出料，在平板硫化机上制样留待测试。

极限氧指数（LOI）测试：样条尺寸为 120×6×3.2mm，测试平行样为 12 个，LOI 值分别为 27.7，28.0，28.2，28.3，27.9，27.8，28.2，28.3，28.4，28.1，28.2，28.0，平均值为 28.1。说明该阻燃剂具有优良的阻燃性。

### 实施例2

在氮气保护下，将 29.7g 2, 6, 7-三氧代-1-磷杂双环-[2, 2, 2]-辛烷-1-甲氧基二氯磷酸酯溶于带有 80 ml 乙腈的 250 ml 三口烧瓶中，边搅拌边加热，待其溶解完毕，开始滴加 20g 4, 4'-二氨基二苯甲烷的乙腈溶液，滴加完毕后，开始滴加 10 ml 催化剂吡啶，在 80℃下反应，期间不断有浅黄色粉末生成，反应 2 小时后，过滤，滤饼用去离子水洗涤两次，再用无水乙醇洗涤两次。在 80℃的真空烘箱中干燥 12 小时，得到浅黄色粉末固体，收率 75%。熔点 255-257℃，元素分析：C%：46.2%，H%：4.8%，N%：5.85%，O%：25.9%，P%：17.25%。

上述实施例用来解释说明本发明，而不是对本发明进行限制，在本发明的精神和权利要求的保护范围内，对本发明作出的任何修改和改变，都落入本发明的保护范围。

