



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104975497 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201510372327. 6

(22) 申请日 2015. 06. 30

(71) 申请人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路 2 号

(72) 发明人 张光先 高巍伟 周建凤 张凤秀

(74) 专利代理机构 北京国智京通知识产权代理有限公司 11501

代理人 张瑜

(51) Int. Cl.

D06M 13/44(2006. 01)

D06M 13/432(2006. 01)

C07F 9/6521(2006. 01)

D06M 101/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种阻燃剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

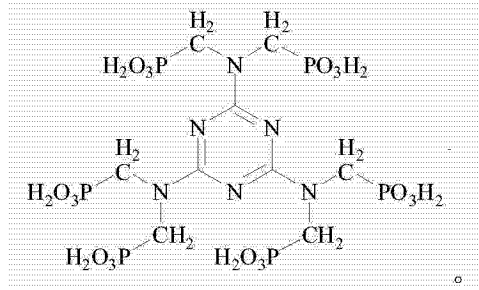
本发明属于纺织工程技术领域,具体公开了一种阻燃剂及其制备方法与应用。所述阻燃剂主要由 AMHMPA 和双氰胺组成。所述阻燃剂的制备方法包括以下 3 步:采用亚磷酸为原料,与三聚氰胺、甲醛反应直接制取三聚氰胺六甲叉磷酸;将制得的三聚氰胺六甲叉磷酸与尿素进一步反应生成 AMHMPA;将制得的 AMHMPA 用一定量的蒸馏水配制成浓度为 50g/L~90g/L 的溶液,并加入一定量的双氰胺形成混合溶液,即得。所述阻燃剂的应用为可制备耐久无甲醛阻燃棉织物。本发明能保证材料的良好阻燃性能,同时降低材料产品的总成本并且制造方法简单、易操作;本发明做出的耐久无甲醛阻燃棉织物耐久性强且无甲醛释放,具有重大的应用价值。

1. 一种阻燃剂,其特征在于,主要由以下重量比的组份构成:

AMHMPA :50g/L ~ 90g/L ;

双氰胺 :30g/L ;

其中,AMHMPA 的结构式为:



2. 一种如权利要求 1 所述的阻燃剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤 1:采用亚磷酸为原料,与三聚氰胺、甲醛反应直接制取三聚氰胺六甲叉磷酸,其中: $n(\text{三聚氰胺}):n(\text{亚磷酸}):n(\text{甲醛}) = 1:6.5:6$;

步骤 2:将步骤 1 中制得的三聚氰胺六甲叉磷酸与尿素进一步反应生成 AMHMPA,其中: $n(\text{三聚氰胺六甲叉磷酸}):n(\text{尿素}) = 1:10$;

步骤 3:将步骤 2 中制得的 AMHMPA 用一定量的蒸馏水配制成浓度为 50g/L ~ 90g/L 的溶液,并加入一定量的双氰胺形成混合溶液,即得,其中: $n(\text{双氰胺/g}):n(\text{AMHMPA/g}) = 1:1.77 \sim 3.0$ 。

3. 如权利要求 2 所述的阻燃剂的制备方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

步骤 1:称取三聚氰胺,加入以三聚氰胺重量计 2.4 ~ 3.4 倍量的蒸馏水,搅拌均匀后加热,当温度升至 30℃时,加入亚磷酸,当温度升至 40℃时,加入质量分数为 36%的甲醛,待甲醛滴加完毕,加热升温至 100 ~ 105℃,回流反应 2h,即得到三聚氰胺六甲叉磷酸,尔后用无水乙醇重结晶进行分离提纯,即得纯化的三聚氰胺六甲叉磷酸,其中: $n(\text{三聚氰胺}):n(\text{亚磷酸}):n(\text{甲醛}) = 1:6.5:6$;

步骤 2:将步骤 1 中制得的纯化的三聚氰胺六甲叉磷酸与尿素在水中反应,反应温度为 100℃,反应时间为 1h,即得到 AMHMPA,其中: $n(\text{三聚氰胺六甲叉磷酸}):n(\text{尿素}) = 1:10$;

步骤 3:将步骤 2 中制得的 AMHMPA 用一定量的蒸馏水配制成浓度为 50g/L ~ 90g/L 的溶液,并加入一定量的双氰胺形成混合溶液,即得,其中: $n(\text{双氰胺/g}):n(\text{AMHMPA/g}) = 1:1.77 \sim 3.0$ 。

4. 一种如权利要求 1 所述的阻燃剂的应用,其特征在于,所述阻燃剂用于制备耐久无甲醛阻燃棉织物,具体步骤为:将纯棉织物在所述阻燃剂中浸渍至纯棉织物沾有所述阻燃剂,再用轧车轧压,在定形机上进行高温焙烘,然后洗涤、烘干即得。

5. 如权利要求 4 所述的阻燃剂的应用,其特征在于,所述耐久无甲醛阻燃棉织物的制备步骤进一步细化为:将纯棉织物在所述阻燃剂中浸渍至纯棉织物均匀地沾有所述阻燃剂,所述浸渍温度为 50℃,所述浸渍时间为 20min;再用轧车轧压,使纯棉织物的带液率在 120%;进而在定形机上进行高温焙烘,设定的温度为 200℃;然后在 49℃下进行皂洗、烘干即得,所述皂洗时间为 30min。

6. 如权利要求 5 所述的阻燃剂的应用,其特征在于,所述阻燃剂中 AMHMPA 的用量至多 90g/L,双氰胺的用量至多 30g/L;在制备耐久无甲醛阻燃棉织物的过程中,高温烘焙时间至多 10min。

一种阻燃剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于纺织工程技术领域,具体涉及一种阻燃剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 棉纤维是最重要的天然纤维之一,由于具有较好的机械性能,生物可降解性,透气性,良好的染色性和亲水性等优点,棉纤维织物被广泛应用于人们日常生活中的诸多领域。例如:床上用品,室内装饰品(地毯、家具套、坐垫等)以及服装面料等等。

[0003] 但是,棉纤维生产的棉织物属于易燃织物,由其引发的火灾已严重危害消费者的生命财产安全。所以棉织物在给服务于消费者日常生活的同时,也伴随着火灾隐患。近年来对纯棉织物进行阻燃改性的研究越来越多,并且也越来越受到重视。传统棉织物的阻燃整理剂以含卤阻燃整理剂和磷系阻燃整理剂为主。其中虽然含卤阻燃剂的阻燃效果良好,但是在燃烧过程中会产生大量烟雾和有毒腐蚀性气体,可能导致电路系统开关和其它金属对象的腐蚀,对人体呼吸道和其他器官的危害更严重,所以现在这类阻燃剂已基本禁用。现今市场上应用最广泛的耐久性棉阻燃剂是Pyrovatex CP,主要化学成分为N-羟甲基-3-二甲氧磷酰基丙酰胺。它含有活性基团N-CH₂OH,在150℃以上能与纤维素交联形成共价键,使纤维织物产生耐久阻燃性能。该阻燃剂虽然阻燃效果较好,产品耐水洗,手感较柔软,但会释放甲醛,危害消费者身体健康。另一种商业化的磷氮阻燃剂是四-羟甲基磷酰氯(THPC),此阻燃剂采用最广泛的Proban工艺进程阻燃处理,织物经浸轧、烘干、氨熏、氧化、碱洗、水洗、烘干等工序以完成阻燃处理。该工艺使得阻燃处理过的织物手感柔软,强力降低很少,耐洗,基本上保持了纤维素纤维的优良性能,但工艺非常复杂,生产周期长,同时也会释放出甲醛。另外,美国新开发的Fyroltex HP是一类磷酸酯类阻燃剂,用于棉织物阻燃,虽然无烟,阻燃效果好,耐洗性强,但同样会释放甲醛。

[0004] 目前,对于棉织物而言,不产生甲醛的阻燃剂没有耐久性,而具有耐久性的阻燃剂会释放甲醛。因此,开发既具有耐久性、又无卤素无甲醛释放的棉织物且工艺简单、易操作的阻燃剂具有重要的现实意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于针对现有技术的不足,研究开发一种既具有耐久性、又无卤素无甲醛释放的棉织物且工艺简单、易操作的阻燃剂及其制备方法与应用。

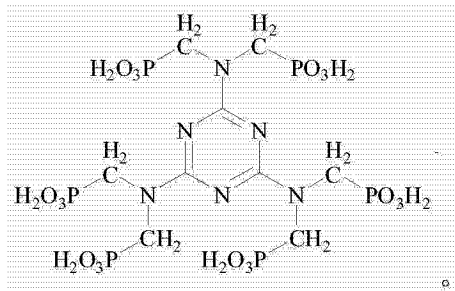
[0006] 本发明提供一种阻燃剂,所述阻燃剂主要由以下重量比的组份构成:

[0007] AMHMPA:50g/L~90g/L;

[0008] 双氰胺:30g/L;

[0009] 其中,AMHMPA的结构式为:

[0010]



[0011] 本发明还提供如上所述阻燃剂的制备方法 M, HM 包 PA 括如下步骤:

[0012] 步骤 1:采用亚磷酸为原料,与三聚氰胺、甲醛反应直接制取三聚氰胺六甲叉磷酸(MHMPA),其中:n(三聚氰胺):n(亚磷酸):n(甲醛)=1:6.5:6;

[0013] 步骤 2:将步骤 1 中制得的三聚氰胺六甲叉磷酸(MHMPA)与尿素进一步反应生成 AMHMPA,其中:n(三聚氰胺六甲叉磷酸):n(尿素)=1:10;

[0014] 步骤 3:将步骤 2 中制得的 AMHMPA 用一定量的蒸馏水配制成浓度为 50g/L~90g/L 的溶液,并加入一定量的双氰胺形成混合溶液,即得,其中:n(双氰胺/g):n(AMHMPA/g)=1:1.77~3.0。

[0015] 进一步地,所述阻燃剂的制备方法具体包括如下步骤:

[0016] 步骤 1:称取三聚氰胺,加入以三聚氰胺重量计 2.4~3.4 倍量的蒸馏水,搅拌均匀后加热,当温度升至 30℃时,加入亚磷酸,当温度升至 40℃时,加入质量分数为 36%的甲醛,待甲醛滴加完毕,加热升温至 100~105℃,回流反应 2h,即得到三聚氰胺六甲叉磷酸(MHMPA),尔后用无水乙醇重结晶进行分离提纯,即得纯化的三聚氰胺六甲叉磷酸(MHMPA),其中:n(三聚氰胺):n(亚磷酸):n(甲醛)=1:6.5:6;

[0017] 步骤 2:将步骤 1 中制得的纯化的三聚氰胺六甲叉磷酸(MHMPA)与尿素在水中反应,反应温度为 100℃,反应时间为 1h,即得到 AMHMPA,其中:n(三聚氰胺六甲叉磷酸):n(尿素)=1:10;

[0018] 步骤 3:将步骤 2 中制得的 AMHMPA 用一定量的蒸馏水配制成浓度为 50g/L~90g/L 的溶液,并加入一定量的双氰胺形成混合溶液,即得,其中:n(双氰胺/g):n(AMHMPA/g)=1:1.77~3.0。

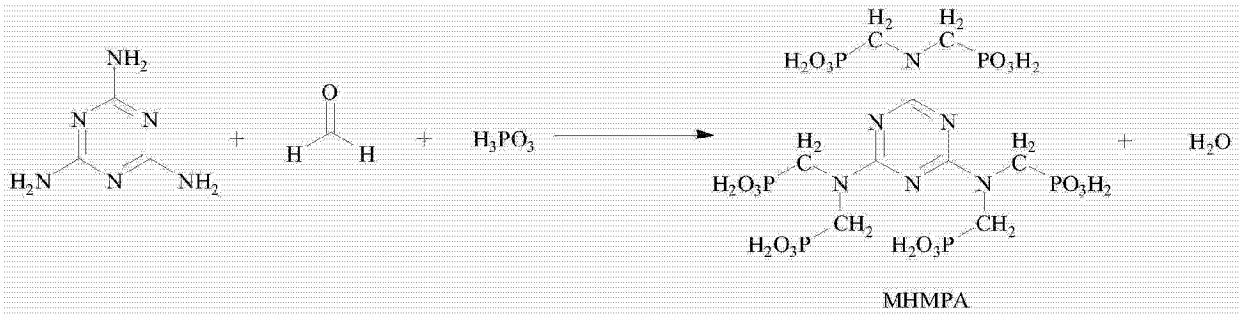
[0019] 本发明还提供如上所述阻燃剂的应用,具体为:所述阻燃剂可用于制备耐久无甲醛阻燃棉织物,具体步骤为:将纯棉织物在所述阻燃剂中浸渍至纯棉织物均匀地沾有所述阻燃剂,再用轧车轧压,在定形机上进行高温焙烘,然后洗涤、烘干即得。

[0020] 进一步地,所述耐久无甲醛阻燃棉织物的制备步骤进一步细化为:将纯棉织物在所述阻燃剂中浸渍至纯棉织物均匀地沾有所述阻燃剂,所述浸渍温度为 50℃,所述浸渍时间为 20min;再用轧车轧压,使纯棉织物的带液率在 120%;进而在定形机上进行高温焙烘,设定的温度为 200℃;然后在 49℃下进行皂洗、烘干即得,所述皂洗时间为 30min。

[0021] 更进一步地,所述阻燃剂中 AMHMPA 的用量不超过 90g/L,双氰胺的用量不超过 30g/L;在制备耐久无甲醛阻燃棉织物的过程中,高温烘焙时间不能超过 10min。

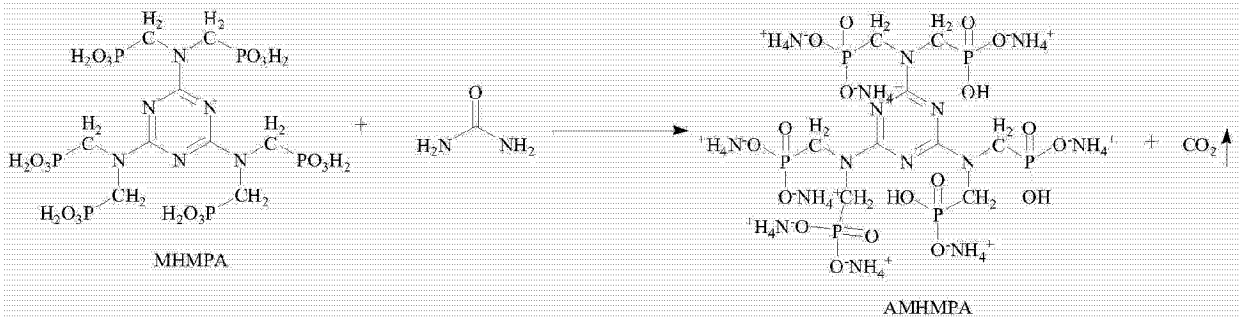
[0022] 其中, MHMPA 的制备化学反应式如下:

[0023]



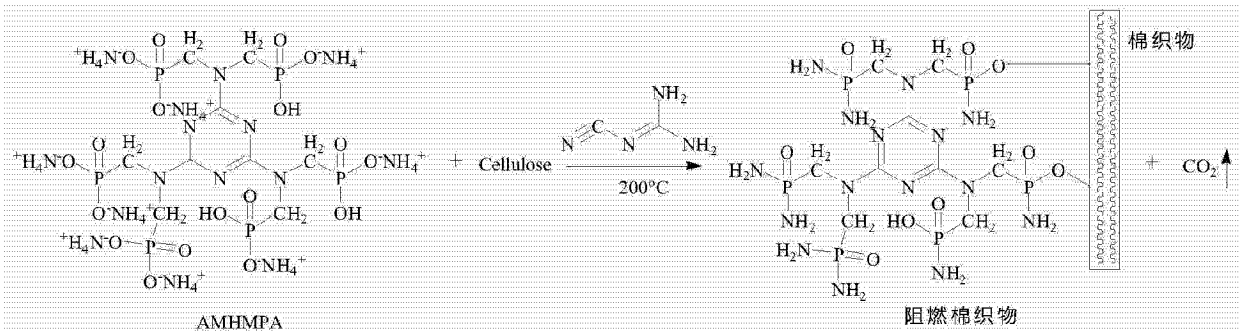
[0024] AMHMPA 的制备化学反应式如下：

[0025]



[0026] 耐久无甲醛阻燃棉织物的制备化学反应式如下：

[0027]



[0028] 阻燃处理原理是：沾附在纯棉织物上的 AMHMPA 在双氰胺的催化作用下 P-OH 与纯棉织物上的醇羟基发生酯化反应，使棉纤维磷酸化，同时 $O = PO-NH_4^+$ 在高温（200°C）条件下变为 $O = P-NH_2$ 键。在此烘焙反应过程中，AMHMPA 对棉纤维的损伤作用较小。将烘焙的棉织物在 49°C 条件下进行皂洗 50 次后，阻燃效果仍然较好，进一步说明 AMHMPA 与棉纤维发生的是化学反应，所以本发明阻燃剂是反应型阻燃剂。甲醛在反应过程中变成亚甲基，而不是如其它阻燃剂中产生的会释放甲醛的氮羟甲基，所以虽然在制备阻燃剂时使用了甲醛，但制备耐久无甲醛阻燃棉织物时不会产生甲醛。

[0029] 本发明的有益效果在于：

[0030] 1、本发明由阻燃剂制备无甲醛阻燃棉织物的应用是通过化学反应进行的接枝反应，阻燃剂与纯棉织物之间形成是共价键，故耐水洗；

[0031] 2、应用本发明的方法处理过的纯棉织物极限氧指数高，可达到 30%~35%，阻燃效果好，皂洗 50 次后，LOI 值保持在 28% 左右；

[0032] 3、应用本发明的方法制备的耐久无甲醛阻燃棉织物无甲醛释放；

[0033] 4、本发明的方法工艺流程短、易操作。

具体实施方式

[0034] 下文将结合具体实施例详细描述本发明。应当注意的是,下述实施例中描述的技术特征或者技术特征的组合不应当被认为是孤立的,它们可以被相互组合从而达到更好的技术效果。

[0035] 实例 1

[0036] 称取三聚氰胺 8.408g,加入 20mL 蒸馏水,搅拌均匀后加热,当温度升至 30℃时,加入 32.8g 亚磷酸,当温度升至 40℃时,加入 36%的甲醛溶液 36mL,待甲醛滴加完毕,加热升温至 100 ~ 105℃,回流反应 2h,即得到 MHMPA,用无水乙醇重结晶进行分离提纯。

[0037] 然后称取 50.0g MHMPA 与 43.24g 的尿素在 50mL 水中进行反应 1h,反应温度为 100℃,生成 AMHMPA。

[0038] 在常温下,用 AMHMPA、双氰胺和蒸馏水配制浓度分别为 50g/L 和 30g/L 的混合溶液 1000mL,然后将质量为 50g 的普通纯棉织物放入上述混合溶液中,在 50℃的恒温水浴中浸渍 20min。浸渍完毕,取出纯棉织物用轧车轧压,轧液率 120%左右。然后将纯棉织物放在定形机上烘焙 10min,烘焙温度 200℃。烘焙完毕,将纯棉织物取出进行皂洗,自然干燥,即得到耐久无甲醛阻燃棉织物。此耐久无甲醛阻燃棉织物的极限氧指数为 32.0%,未处理纯棉织物的极限氧指数为 16.5%;洗涤 50 次后,此耐久无甲醛阻燃棉织物极限氧指数为 27.5%。洗涤条件:碳酸钠质量浓度:0.1%,十二烷基苯磺酸钠质量浓度 0.1%,温度 49℃,时间 30min。

[0039] 实例 2

[0040] 称取三聚氰胺 13.873g,加入 40mL 蒸馏水,搅拌均匀后加热,当温度升至 30℃时,加入 54.12g 亚磷酸,当温度升至 40℃时,加入 36%的甲醛溶液 59mL,待甲醛滴加完毕,加热升温至 100 ~ 105℃,回流反应 2h,即得到 MHMPA,用无水乙醇重结晶进行分离提纯。

[0041] 然后称取 70.0g MHMPA 与 59.46g 的尿素在 70mL 水中进行反应 1h,反应温度为 100℃,生成 AMHMPA。

[0042] 在常温下,用 AMHMPA、双氰胺和蒸馏水配制浓度分别为 70g/L 和 30g/L 的混合溶液 1000mL,然后将质量为 50g 的普通纯棉织物放入混合溶液中,在 50℃的恒温水浴中浸渍 20min。浸渍完毕,取出纯棉织物用轧车轧压,轧液率 120%左右。然后将纯棉织物放在定形机上烘焙 10min,烘焙温度 200℃。烘焙完毕,将纯棉织物取出进行皂洗,自然干燥,即得到耐久无甲醛阻燃棉织物。此耐久无甲醛阻燃棉织物的极限氧指数为 35.0%,未处理纯棉织物的极限氧指数为 16.5%。洗涤 50 次,此耐久无甲醛阻燃棉织物极限氧指数 28.8%。洗涤条件:碳酸钠质量浓度:0.1%,十二烷基苯磺酸钠质量浓度 0.1%,温度 49℃,时间 30min。

[0043] 实例 3

[0044] 称取三聚氰胺 17.657g,加入 60mL 蒸馏水,搅拌均匀后加热,当温度升至 30℃时,加入 68.88g 亚磷酸,当温度升至 40℃时,加入 36%的甲醛溶液 76mL,待甲醛滴加完毕,加热升温至 100 ~ 105℃,回流反应 2h,即得到 MHMPA,用无水乙醇重结晶进行分离提纯。

[0045] 然后称取 90.0g MHMPA 与 75.68g 的尿素在 100mL 水中进行反应 1h,反应温度为 100℃,生成 AMHMPA。

[0046] 在常温下,用 AMHMPA、双氰胺和蒸馏水配制浓度分别为 90g/L 和 30g/L 的混合溶液

[0047] 1000mL,然后将质量为 50g 的普通纯棉织物放入混合溶液中,在 50℃的恒温水浴中浸渍 20min。浸渍完毕,取出纯棉织物用轧车轧压,轧液率 120%左右。然后将纯棉织物放在定形机上烘焙 10min,烘焙温度 200℃。烘焙完毕,将纯棉织物取出进行皂洗,自然风干,即得到耐久无甲醛阻燃棉织物。此耐久无甲醛阻燃棉织物的极限氧指数为 36.0%,未处理纯棉织物的极限氧指数为 16.5%。洗涤 50 次,此耐久无甲醛阻燃棉织物极限氧指数 28.9%。洗涤条件:碳酸钠质量浓度:0.1%,十二烷基苯磺酸钠质量浓度 0.1%,温度 49℃,时间 30min。

[0048] 实例 4

[0049] 称取三聚氰胺 13.873g,加入 40mL 蒸馏水,搅拌均匀后加热,当温度升至 30℃时,加入 54.12g 亚磷酸,当温度升至 40℃时,加入 36%的甲醛溶液 59mL,待甲醛滴加完毕,加热升温至 100 ~ 105℃,回流反应 2h,即得到 MHMPA,用无水乙醇重结晶进行分离提纯。

[0050] 然后称取 70.0g MHMPA 与 59.46g 的尿素在 70mL 水中进行反应 1h,反应温度为 100℃,生成 AMHMPA。

[0051] 在常温下,用 AMHMPA、双氰胺和蒸馏水配制浓度分别为 70g/L 和 30g/L 的混合溶液 1000mL,然后将质量为 50g 的普通纯棉织物放入混合溶液中,在 50℃的恒温水浴中浸渍 20min。浸渍完毕,取出纯棉织物用轧车轧压,轧液率 120%左右。然后将纯棉织物放在定形机上烘焙 8min,烘焙温度 200℃。烘焙完毕,将纯棉织物取出进行皂洗,自然风干,即得到耐久无甲醛阻燃棉织物。此耐久无甲醛阻燃棉织物的极限氧指数为 33.0%,未处理纯棉织物的极限氧指数为 16.5%。洗涤 50 次,此耐久无甲醛阻燃棉织物极限氧指数 28.2%。洗涤条件:碳酸钠质量浓度:0.1%,十二烷基苯磺酸钠质量浓度 0.1%,温度 49℃,时间 30min。

[0052] 本发明与常规阻燃剂的效果对比如下表:

[0053] 表 1 本发明的阻燃剂与常规阻燃剂的效果对比

[0054]

阻燃剂	皂洗次数	LOI 值 (%)	甲醛释放量 (mg/kg)
Prohan	50 次以上	27	75
Pyrovatex CP	50 次以上	28	90
Fyroltex HP	50 次以上	27	80
本发明	50 次以上	28	0

[0055] 如表 1 所示,通过以上表格中几种阻燃剂处理的棉织物的皂洗次数、LOI 值以及甲醛释放量的对比表明,经过本发明处理的纯棉织物不仅具有高效的阻燃的性能,而且无甲醛释放。

[0056] 综上所述,本发明由阻燃剂制备无甲醛阻燃棉织物的应用是通过化学反应进行的接枝反应,阻燃剂与纯棉织物之间形成是共价键,故耐水洗;应用本发明的方法处理过的纯棉织物极限氧指数高,可达到 30% ~ 35%,阻燃效果好,皂洗 50 次后,LOI 值保持在 28% 左右;应用本发明的方法制备的耐久无甲醛阻燃棉织物无甲醛释放;本发明的方法工艺流程短、易操作。

[0057] 本文虽然已经给出了本发明的一些实施例,但是本领域的技术人员应当理解,在

不脱离

[0058] 本发明精神的情况下,可以对本文的实施例进行改变。上述实施例只是示例性的,不应以本文的实施例作为本发明权利范围的限定。