



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102516551 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110379710.6

C08L 85/02 (2006.01)

(22) 申请日 2011.11.24

C08L 77/06 (2006.01)

(71) 申请人 寿光卫东化工有限公司

地址 262714 山东省潍坊市寿光市羊口镇西
寿光卫东化工有限公司

(72) 发明人 袁德洪 丁忠锋 王海涛 陈磊
冷爱荣

(74) 专利代理机构 潍坊正信专利事务所 37216
代理人 王纪辰

(51) Int. Cl.

C08G 79/04 (2006.01)

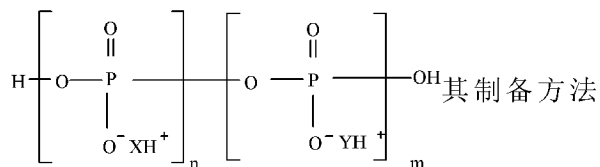
权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种磷-氮无卤阻燃剂及其制备方法

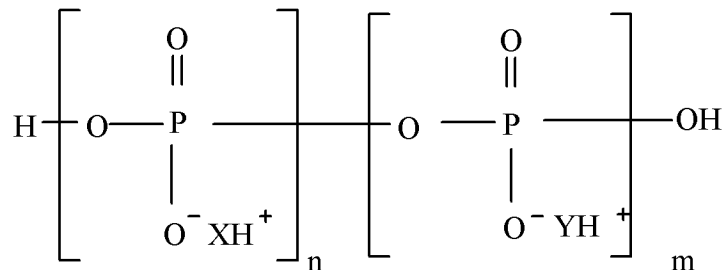
(57) 摘要

本发明公开了一种磷-氮无卤阻燃剂,具有如下化学结构式:



包括:(1) 将三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中,所述磷酸与三聚氰胺、磷酸与尿素的反应摩尔比分别为 1 : 0.5 ~ 4 和 1 : 0.1 ~ 1,将反应产物干燥得到磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体;(2) 将磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体粉碎后,在 150℃ ~ 230℃ 进行预聚合,将预聚合产物与三聚氰胺按 1 : 0.01 ~ 0.3 的质量比,在 250℃ ~ 380℃ 进行二次聚合,得到产品磷-氮无卤阻燃剂。本发明作为聚磷酸三聚氰胺的良好替代品,其性能远优于聚磷酸三聚氰胺,可应用于电子电器工业的玻纤增强 PA66 和以 PBT 为基的聚酯弹性体等多个领域。

1. 一种磷-氮无卤阻燃剂,其特征在于具有如下化学结构式:



所述 X 为三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺, Y 为尿素、n = 15 ~ 200、m = 0 ~ 100, 且 n、m 均为整数。

2. 如权利要求 1 所述的磷-氮无卤阻燃剂,其特征在于:所述无卤阻燃剂在 20℃ 的饱和水溶液 PH 值 ≥ 5。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的磷-氮无卤阻燃剂,其特征在于:所述 n = 30 ~ 70、m = 5 ~ 50。

4. 制备如权利要求 3 所述的磷-氮无卤阻燃剂的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 在 20℃ ~ 80℃, 将三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中, 所述磷酸与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺, 磷酸与尿素的反应摩尔比分别为 1 : 0.5 ~ 4 和 1 : 0.1 ~ 1, 且三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的总摩尔数与磷酸的摩尔比为 0.8 ~ 4.1 : 1, 将反应产物在 50℃ ~ 150℃ 干燥 6 ~ 30 小时, 得到三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺的磷酸盐和磷酸脲单体的混合物;

(2) 将步骤 (1) 得到的混合物干燥后粉碎, 在 150℃ ~ 230℃ 进行预聚合, 预聚合时间为 2 ~ 8 小时, 将预聚合产物与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺按 1 : 0.01 ~ 0.3 的质量比, 在 250℃ ~ 380℃ 进行二次聚合, 二次聚合时间 5 ~ 20 小时, 得到产品磷-氮无卤阻燃剂。

5. 如权利要求 4 所述的磷-氮无卤阻燃剂的制备方法, 其特征在于:所述三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液滴加到磷酸水溶液中的滴加时间为 1 ~ 10 小时, 滴加完毕后继续反应 1 ~ 3 小时。

6. 如权利要求 5 所述的磷-氮无卤阻燃剂的制备方法, 其特征在于:所述三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液滴加到磷酸水溶液中的滴加时间为 2 ~ 4 小时。

7. 如权利要求 4 所述的磷-氮无卤阻燃剂的制备方法, 其特征在于:步骤 (1) 中, 将反应产物经洗涤、过滤后再进行干燥。

8. 如权利要求 4 所述的磷-氮无卤阻燃剂的制备方法, 其特征在于:所述步骤 (1) 的反应温度为 30℃ ~ 50℃, 所述磷酸与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺, 磷酸与尿素的反应摩尔比分别为 1 : 0.8 ~ 1.6 和 1 : 0.1 ~ 0.65; 所述反应产物的干燥温度为 110℃ ~ 140℃, 干燥时间为 7 ~ 9 小时。

9. 如权利要求 4 所述的磷-氮无卤阻燃剂的制备方法, 其特征在于:所述步骤 (2) 中, 预聚合温度为 200℃ ~ 220℃, 预聚合时间为 2 ~ 3 小时; 二次聚合时的预聚合产物与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺的质量比为 1 : 0.01 ~ 0.03, 二次聚合温度为 280℃ ~ 320℃, 二次聚合时间为 7 ~ 9 小时。

10. 如权利要求 4 至 9 所述的任一种磷-氮无卤阻燃剂的制备方法, 其特征在于:所述磷酸水溶液中磷酸与水的质量比为 1 : 0.5 ~ 2, 浓磷酸浓度为 85wt% ; 三聚氰胺、蜜白胺

或蜜勒胺水溶液中三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺与水的质量比为 1 : 0.5 ~ 1 ; 尿素水溶液中尿素与水的质量比为 1 : 0.5 ~ 2。

一种磷-氮无卤阻燃剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃剂技术领域,具体涉及一种磷-氮无卤阻燃剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着人们生活水平的提高,人们对材料的要求具有阻燃性能同时,绿色环保问题也被提上议程。卤系阻燃产品是否安全存在较大争议,因此环保型无卤阻燃剂成为阻燃剂研究与开发的热点。

[0003] 磷-氮系无卤阻燃剂是现代发展极快的一类环保型阻燃剂。其中聚磷酸三聚氰胺类无卤阻燃剂是目前比较成熟的一类产品。但传统工艺生产的聚磷酸三聚氰胺具有热稳定性低,酸度高等缺点,应用到被阻燃高聚物时对材料的性能有影响。虽然人们一直在寻求改进聚磷酸三聚氰胺性能的方法,例如专利 CN1733778A 公开了一种通过加入金属离子进行改性的聚磷酸三聚氰胺盐,但引入的金属离子会对阻燃材料性能产生影响同时还造成操作复杂、成本增加等新问题;其它方法包括使用焦磷酸与三聚氰胺反应等制备的聚磷酸三聚氰胺,均没有从根本上解决聚磷酸三聚氰胺酸度高的问题。

发明内容

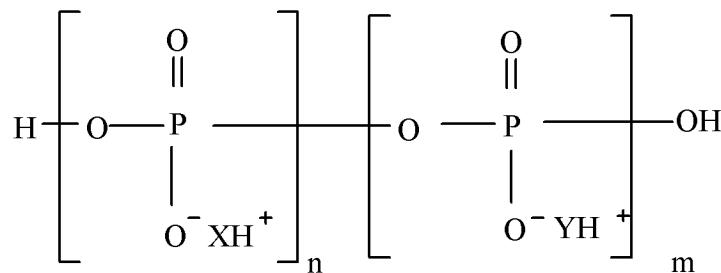
[0004] 本发明所要解决的第一个技术问题是:针对现有技术存在的不足,提供一种热稳定性好、水溶性低、耐候性好、酸度低的磷-氮无卤阻燃剂。

[0005] 本发明所要解决的第二个技术问题是:针对现有技术存在的不足,提供一种热稳定性好、水溶性低、耐候性好、酸度低的磷-氮无卤阻燃剂的制备方法。

[0006] 为解决上述第一个技术问题,本发明的技术方案是:

[0007] 一种磷-氮无卤阻燃剂,具有如下化学结构式:

[0008]



[0009] 其中所述 X 为三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺、Y 为尿素、 $n = 15 \sim 200$ 、 $m = 0 \sim 100$,且 n、m 均为整数。

[0010] 所述无卤阻燃剂在 20℃ 的饱和水溶液 PH 值 ≥ 5 。

[0011] 优选的,所述 $n = 30 \sim 70$ 、 $m = 5 \sim 50$ 。

[0012] 为解决上述第二个技术问题,本发明的技术方案是:

[0013] 一种磷-氮无卤阻燃剂的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 在 20℃ ~ 80℃,将三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液均匀滴加

到磷酸水溶液中,所述磷酸与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺,磷酸与尿素的反应摩尔比分别为 1 : 0.5 ~ 4 和 1 : 0.1 ~ 1,且三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的总摩尔数与磷酸的摩尔比为 0.8 ~ 4.1 : 1,将反应产物在 50℃ ~ 150℃ 干燥 6 ~ 30 小时,得到三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺的磷酸盐和磷酸脲单体的混合物。

[0015] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物干燥后粉碎,在 150℃ ~ 230℃ 进行预聚合,预聚合时间为 2 ~ 8 小时,将预聚合产物与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺按 1 : 0.01 ~ 0.3 的质量比,在 250℃ ~ 380℃ 进行二次聚合,二次聚合时间 5 ~ 20 小时,得到产品磷 - 氮无卤阻燃剂。

[0016] 其中,所述三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液滴加到磷酸水溶液中的滴加时间为 1 ~ 10 小时,滴加完毕后继续反应 1 ~ 3 小时。

[0017] 优选的,所述三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺和尿素的混合水溶液滴加到磷酸水溶液中的滴加时间为 2 ~ 4 小时。

[0018] 作为一种改进,步骤 (1) 中,将反应产物经洗涤、过滤后再进行干燥。

[0019] 作为一种优选的技术方案,所述步骤 (1) 的反应温度为 30℃ ~ 50℃,所述磷酸与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺、磷酸与尿素的反应摩尔比分别为 1 : 0.8 ~ 1.6 和 1 : 0.1 ~ 0.65;所述反应产物的干燥温度为 110℃ ~ 140℃,干燥时间为 7 ~ 9 小时。

[0020] 所述步骤 (2) 中,预聚合温度为 200℃ ~ 220℃,预聚合时间为 2 ~ 3 小时;二次聚合时的预聚合产物与三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺的质量比为 1 : 0.01 ~ 0.03,二次聚合温度为 280℃ ~ 320℃,二次聚合时间为 7 ~ 9 小时。

[0021] 所述磷酸水溶液中磷酸与水的质量比为 1 : 0.5 ~ 2,浓磷酸浓度为 85wt%;三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺水溶液中三聚氰胺、蜜白胺或蜜勒胺与水的质量比为 1 : 0.5 ~ 1;尿素水溶液中尿素与水的质量比为 1 : 0.5 ~ 2。

[0022] 蜜白胺与蜜勒胺是三聚氰胺的高温缩聚产物,分子式分别为 $C_6H_9N_{11}$ 和 $C_6H_6N_{10}$ 。

[0023] 由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0024] 本发明是采用三聚氰胺(蜜白胺或蜜勒胺)、尿素与磷酸制备得到的一种新型磷 - 氮无卤阻燃剂,为白色晶状固体粉末,具有阻燃效果好、环保无污染的特点:首先,具有良好的热稳定性,本发明热失重 1% 的温度在 365 ~ 390℃,因此可经受聚合物加工时 300℃ 的高温;其次,本发明的水溶性低,添加本发明制成的阻燃玻纤增强尼龙 66 等材料也不容易吸水;还有,本发明着色性能优越,具有良好的耐候性,抗紫外线性能优越,用作阻燃剂时被阻燃材料不易变黄;再就是,本发明酸度低,20℃ 饱和水溶液的 PH 值 ≥ 5 。

[0025] 本发明作为聚磷酸三聚氰胺的良好替代品,添加到阻燃材料中,其性能远优于聚磷酸三聚氰胺,不影响被阻燃高聚物材料的物理和力学性能,可应用于电子电器工业的玻纤增强 PA66 和以 PBT 为基的聚酯弹性体等多个领域。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体的实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0027] 实施例 1

[0028] 按磷酸（浓度为 85wt%）、三聚氰胺以及尿素与水分别为 1 : 0.5、1 : 0.5 和 1 : 0.5 的质量比，分别制备出磷酸水溶液、三聚氰胺水溶液和尿素水溶液。

[0029] 在 25℃，按照磷酸与三聚氰胺、磷酸与尿素分别为 1 : 0.5 和 1 : 0.3 的反应摩尔比，将上述三聚氰胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中，滴加时间为 8 小时，滴加完毕后继续反应 3 小时，将反应产物经洗涤、过滤后，在 80℃干燥 20 小时，得到磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体。

[0030] 将磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体粉碎后，在 150℃进行预聚合，预聚合时间为 8 小时，将预聚合产物与三聚氰胺按 1 : 0.01 的质量比，在 250℃进行二次聚合，二次聚合时间 20 小时，得到产品磷-氮无卤阻燃剂，产品收率 85%，产品在 20℃饱和水溶液的 PH 为 5.1，1% 的热失重温度为 366℃。

[0031] 实施例 2

[0032] 按磷酸（浓度为 85wt%）、三聚氰胺以及尿素与水分别为 1 : 2、1 : 1 和 1 : 2 的质量比，分别制备出磷酸水溶液、三聚氰胺水溶液和尿素水溶液。

[0033] 在 80℃，按照磷酸与三聚氰胺、磷酸与尿素分别为 1 : 3 和 1 : 1 的反应摩尔比，将上述三聚氰胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中，滴加时间为 2 小时，滴加完毕后继续反应 1 小时，将反应产物经洗涤、过滤后，在 150℃干燥 6 小时，得到磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体。

[0034] 将磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体粉碎后，在 230℃进行预聚合，预聚合时间为 2 小时，将预聚合产物与三聚氰胺按 1 : 0.3 的质量比，在 380℃进行二次聚合，二次聚合时间 5 小时，得到产品磷-氮无卤阻燃剂，产品收率 88%，产品在 20℃饱和水溶液的 PH 为 5.4，1% 的热失重温度为 370℃。

[0035] 实施例 3

[0036] 按磷酸（浓度为 85wt%）、三聚氰胺以及尿素与水分别为 1 : 1、1 : 0.8 和 1 : 1 的质量比，分别制备出磷酸水溶液、三聚氰胺水溶液和尿素水溶液。

[0037] 在 40℃，按照磷酸与三聚氰胺、磷酸与尿素分别为 1 : 1.0 和 1 : 0.6 的反应摩尔比，将上述三聚氰胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中，滴加时间为 4 小时，滴加完毕后继续反应 2 小时，将反应产物经洗涤、过滤后，在 130℃干燥 8 小时，得到磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体。

[0038] 将磷酸三聚氰胺和磷酸脲单体粉碎后，在 210℃进行预聚合，预聚合时间为 3 小时，将预聚合产物与三聚氰胺按 1 : 0.03 的质量比，在 300℃进行二次聚合，二次聚合时间 8 小时，得到产品磷-氮无卤阻燃剂，产品收率 89%，产品在 20℃饱和水溶液的 PH 为 6.0，1% 的热失重温度为 385℃。

[0039] 实施例 4

[0040] 按磷酸（浓度为 85wt%）、蜜白胺以及尿素与水分别为 1 : 1、1 : 0.8 和 1 : 1 的质量比，分别制备出磷酸水溶液、蜜白胺水溶液和尿素水溶液。

[0041] 在 40℃，按照磷酸与蜜白胺、磷酸与尿素分别为 1 : 1.0 和 1 : 0.6 的反应摩尔比，将上述蜜白胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中，滴加时间为 4 小时，滴加完毕后继续反应 2 小时，将反应产物经洗涤、过滤后，在 130℃干燥 8 小时，得到蜜白胺磷酸盐和磷酸脲单体。

[0042] 将蜜白胺磷酸盐和磷酸脲单体粉碎后,在 210℃进行预聚合,预聚合时间为 3 小时,将预聚合产物与蜜白胺按 1 : 0.03 的质量比,在 300℃进行二次聚合,二次聚合时间 8 小时,得到产品磷-氮无卤阻燃剂,产品收率 85%,产品在 20℃饱和水溶液的 PH 为 5.0,1% 的热失重温度为 345℃。

[0043] 实施例 5

[0044] 按磷酸(浓度为 85wt%)、蜜勒胺以及尿素与水分别为 1 : 1、1 : 0.8 和 1 : 1 的质量比,分别制备出磷酸水溶液、蜜勒胺水溶液和尿素水溶液。

[0045] 在 40℃,按照磷酸与蜜勒胺、磷酸与尿素分别为 1 : 1.0 和 1 : 0.6 的反应摩尔比,将上述蜜勒胺和尿素的混合水溶液均匀滴加到磷酸水溶液中,滴加时间为 4 小时,滴加完毕后继续反应 2 小时,将反应产物经洗涤、过滤后,在 130℃干燥 8 小时,得到蜜勒胺磷酸盐和磷酸脲单体。

[0046] 将蜜勒胺磷酸盐和磷酸脲单体粉碎后,在 210℃进行预聚合,预聚合时间为 3 小时,将预聚合产物与蜜勒胺按 1 : 0.03 的质量比,在 300℃进行二次聚合,二次聚合时间 8 小时,得到产品磷-氮无卤阻燃剂,产品收率 84%,产品在 20℃饱和水溶液的 PH 为 5.3,1% 的热失重温度为 348℃。

[0047] 对比例 1

[0048] 在 1000ml 四口烧瓶内加入 200g 水,开启搅拌向四口烧瓶内缓慢滴入 172.9g 浓磷酸制备磷酸溶液(85wt%)。

[0049] 在 500ml 烧瓶内加入 300g 水,开启搅拌加入 283.8g 三聚氰胺,搅拌 30 分钟制备三聚氰胺水溶液。

[0050] 将三聚氰胺水溶液均匀滴入四口烧瓶中的磷酸溶液中,磷酸与三聚氰胺的摩尔之比为 1 : 1.5,滴加 3 小时,滴加结束后继续反应 1 小时,反应温度 40℃,将反应产物洗涤、过滤后,在烘箱内 110℃干燥 8 小时。

[0051] 将干燥好的磷酸三聚氰胺粉碎后,在高温烘箱内 290℃下聚合 7 小时,得产品无卤阻燃剂,产品收率 89%,所述无卤阻燃剂在 20℃饱和水溶液的 PH 为 3.9,1% 的热失重的温度为 342℃。

[0052] 对比例 2

[0053] 在 1000ml 四口烧瓶内加入 200g 水,开启搅拌向四口烧瓶内缓慢滴入 172.9g 浓磷酸制备磷酸溶液(85wt%)。

[0054] 在 500ml 烧瓶内加入 300g 水,开启搅拌加入 293.2g 三聚氰胺,搅拌 30 分钟制备三聚氰胺水溶液。

[0055] 将三聚氰胺水溶液均匀滴入四口烧瓶中的磷酸溶液中,磷酸与三聚氰胺的摩尔之比为 1 : 1.55,滴加 3 小时,滴加结束后继续反应 1 小时,反应温度 40℃,将反应产物洗涤、过滤后,在烘箱内 110℃干燥 8 小时。

[0056] 将干燥好的磷酸三聚氰胺粉碎后,在高温烘箱内 310℃下聚合 5 小时,得产品无卤阻燃剂,产品收率 92%,所述无卤阻燃剂在 20℃饱和水溶液的 PH 为 4.3,1% 的热失重温度为 356℃。

[0057] 对比例 3

[0058] 在 1000ml 四口烧瓶内加入 200g 水,开启搅拌向四口烧瓶内缓慢滴入 172.9g 浓磷

酸制备磷酸溶液 (85wt%)。

[0059] 在 500ml 烧瓶内加入 300g 水, 开启搅拌加入 302.7g 三聚氰胺, 搅拌 30 分钟制备三聚氰胺水溶液。

[0060] 将三聚氰胺水溶液均匀滴入四口烧瓶中的磷酸溶液中, 磷酸与三聚氰胺的摩尔之比为 1 : 1.6, 滴加 3 小时, 滴加结束后继续反应 1 小时, 反应温度 40℃, 将反应产物洗涤、过滤后, 在烘箱内 110℃干燥 8 小时。

[0061] 将干燥好的磷酸三聚氰胺粉碎后, 在高温烘箱内 300℃下聚合 8 小时, 得产品无卤阻燃剂, 产品收率 92%, 所述无卤阻燃剂在 20℃饱和水溶液的 PH 为 4.3, 1% 的热失重温度为 354℃。

[0062] 由以上实施例可以看出, 本发明制备的磷-氮无卤阻燃剂对比比例 1、对比比例 2 和对比比例 3 采用磷酸和三聚氰胺聚合制备的无卤阻燃剂热分解性能好, 酸度低。