



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114206991 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 18

(21) 申请号 202080046977.0

(74) 专利代理机构 北京聿华联合知识产权代理有限公司 11611

(22) 申请日 2020.06.26

代理人 刘华联

(30) 优先权数据

20190822 2019.06.28 NO

(51) Int. Cl.

C08G 77/26 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D21H 21/34 (2006.01)

2021.12.27

B27K 3/52 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09K 21/14 (2006.01)

PCT/N02020/050185 2020.06.26

C09K 21/10 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/263108 EN 2020.12.30

(71) 申请人 克林格贝格产品公司

地址 挪威奥佩加德

(72) 发明人 斐迪南·曼恩勒

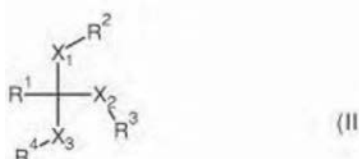
权利要求书4页 说明书13页

(54) 发明名称

聚合物阻燃剂及其制备方法

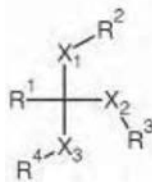
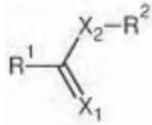
(57) 摘要

一种成膜阻燃剂的制备方法,所述成膜阻燃剂的化学成分包含氮和硅,所述方法包含以下步骤:i.通过Z₃摩尔化学物质,对选自伯胺和仲胺组成的群组并与Z₂摩尔一个或多个至少部分可水解的硅烷部分共价结合的Z₁摩尔胺部分进行转化,所述化学物质选自自由可从羧酸或碳酸获得并由式(I)、(II)或(III)表示的化学物质组成的群组;以及ii.通过式(IV):M_x(OH)_yR_z⁵所示的至少一种HO-官能化物质进行转化。所得的成膜阻燃剂符合预期。



1. 一种成膜阻燃剂的制备方法,所述成膜阻燃剂的化学成分包含氮和硅,所述方法包含以下步骤:

i. 通过 Z_3 摩尔化学物质,对选自由伯胺和仲胺组成的群组并与 Z_2 摩尔一个或多个至少部分可水解的硅烷部分共价结合的 Z_1 摩尔胺部分进行转化,所述化学物质选自由可从羧酸或碳酸获得并由式(I)、(II)或(III)表示的化学物质组成的群组,



其中

Z_1 为大于0的数字,

Z_2 为大于0的数字,

$Z_1/Z_2 \geq 1$,

Z_3 为大于0的数字,

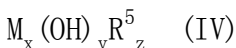
$Z_1 > Z_3$

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地选自由以下具有低极性的化学官能团组成的群组:氢、饱和 C_1 - C_{24} 烷基、不饱和 C_1 - C_{24} 烷基、N-烷基、 C_1 - C_{12} 烷基苯基、具有6-20个环原子的芳基以及具有5-20个环原子的杂环基,这些具有低极性的化学官能团可以任选地被化学部分取代,所述化学部分取代选自由以下具有高极性的化学部分组成的群组:羟基、烷氧基、氰基和氨基甲酰基部分,

X_1 、 X_2 和 X_3 彼此独立地选自O、S和NH组成的群组,

可以缺少 R^2 - R^4 中的一个或多个,并且在剩余的 R^2 - R^4 基团上存在双键或三键;

ii. 通过式(IV)的至少一种HO官能化物质进行转化,



其中M优选地选自由B、Al、Si、P、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Y和Zr组成的群组,更优选地选自由B、Al、Si、P、Ti、Fe、Cu和Zn组成的群组,最优选地选自由Al、Si和Fe组成的群组,

x和z为0-8范围内的整数,

y为1-8范围内的整数,

$x+z > 0$,

并且 R^5 选自由H、饱和 C_1 - C_{24} 烷基、不饱和 C_1 - C_{24} 烷基和 C_1 - C_{12} 烷基苯基组成的群组。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,式(I)、(II)或(III)所示的化学物质选自

由以下组成的群组:2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、2-羟基萘甲酸、3-羟基萘甲酸、4-羟基萘甲酸、6-羟基萘甲酸及其酯或酰胺、2-羟基苯甲腈、3-羟基苯甲腈、4-羟基苯甲腈、2-羟基萘甲腈、3-羟基萘甲腈、4-羟基萘甲腈、羟基萘甲腈。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述成膜阻燃剂可以在制备后与至少一种低易燃物质接触,所述低易燃物质选自由以下组成的群组:无机氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氯化物、溴化物、碳水化合物、酰胺、三聚氰胺、尿素、胍、胍盐、蜡以及热塑性材料。

4. 根据权利要求3的方法,其特征在于,所述低易燃物质含有卤素。

5. 根据权利要求4的方法,其特征在于,M至少部分地被选择为Fe,并且所述低易燃物质被选择为氯化糖。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(i)之前、步骤(i)之后或步骤(ii)之后将所述成膜阻燃剂与疏水物质混合,所述疏水物质选自由粘合剂、热塑性塑料、热固性塑料、蜡、油、脂肪和溶剂组成的群组。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(i)之前或之后, Z_2 摩尔一种或多种硅烷被部分水解。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(i)、步骤(i)之后、步骤(ii)或步骤(ii)之后加入粘土。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法制造的成膜阻燃剂。

10. 根据权利要求9所述的成膜阻燃剂,其特征在于,所述阻燃剂中溶剂的含量小于10g/100g阻燃剂,更优选地小于5g/100g阻燃剂,最优选地小于2g/100g阻燃剂。

11. 化学成分中包含氮和硅的成膜阻燃剂,其通过 Z_3 摩尔化学物质,将 Z_1 摩尔伯胺和/或仲胺部分转化而制造,其中所述化学物质可从羧酸或碳酸获得并由式(I)、(II)或(III)表示,



其中

Z_1 为大于0的数字,

Z_2 为大于0的数字,

$Z_1/Z_2 \geq 1$,

Z_3 为大于0的数字,

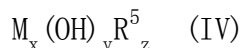
$$Z_1 > Z_3,$$

其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地选自由以下具有低极性的化学部分组成的群组: 氢、饱和 C_1 - C_{24} 烷基、不饱和 C_1 - C_{24} 烷基、N-烷基、 C_1 - C_{12} 烷基苯基、具有6-20个环原子的芳基以及具有5-20个环原子的杂环基, 这些具有低极性的化学部分可以任选地被部分取代, 所述部分选择由以下具有高极性的化学部分组成的群组: 羟基、烷氧基、氰基和氨基甲酰基部分,

X_1 、 X_2 和 X_3 彼此独立地选自O、S和NH,

所述伯胺和/或仲胺部分与 Z_2 摩尔一种或多种至少部分可水解的硅烷具有共价键。

12. 根据权利要求11所述的成膜阻燃剂, 其特征在于, 所述成膜阻燃剂由式(IV)所示的至少一种HO-官能化物质进行转化,



其中M优选地选自由B、Al、Si、P、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Y和Zr组成的群组, 更优选地选自由H、B、Al、Si、P、Ti、Fe、Cu和Zn组成的群组, 最优选地选自由H、Al、Si和Fe组成的群组,

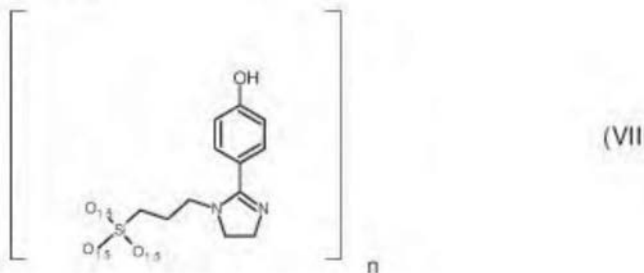
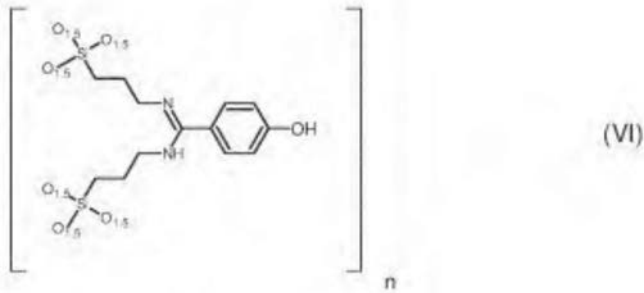
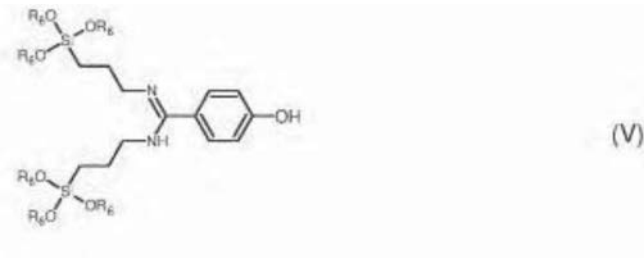
x和z为0-8范围内的整数,

y为1-8范围内的整数,

$$x+z > 0,$$

并且 R^5 选自H、饱和 C_1 - C_{24} 烷基、不饱和 C_1 - C_{24} 烷基和 C_1 - C_{12} 烷基苯基组成的群组。

13. 根据权利要求9至12所述的成膜阻燃剂, 其特征在于, 所述阻燃剂具有选自由式(V)、(VI)、(VII)和(VIII)所示的化学结构组成的群组:



其中 n 是2-16的偶数,并且 $R_6=H$ 、烷基或粘土,其中 R 任选地通过共价键彼此连接。

14. 根据权利要求9至13所述的成膜阻燃剂,其特征在于,所述阻燃剂可存在于包含低易燃物质的混合物中,所述低易燃物质选自由以下组成的群组:无机氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氯化物、溴化物、碳水化合物、酰胺、三聚氰胺、尿素、胍、胍盐、蜡和热塑性材料,其任选地可以含有卤素,包括其中两种或更多种的任意组合。

15. 根据权利要求9至14所述的成膜阻燃剂,其特征在于,所述阻燃剂的形式为水性或水可稀释的溶液或分散液。

16. 根据权利要求9至15所述的成膜阻燃剂,其特征在于,所述阻燃剂可存在于纸表面、纸板表面、木质表面上,或木板、板、层压板和刨花板中。

17. 一种制品或产品,包含粘合剂、热塑性塑料、热固性塑料、蜡、油、脂肪、溶剂、木板、板、层压板和刨花板中的至少一种,其特征在于,所述制品另外包含根据前述权利要求中任一项所述的至少一种成膜阻燃剂。

聚合物阻燃剂及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃剂技术领域,更具体地,属于包含聚合物的阻燃剂和阻燃剂混合物。本发明涉及一种适合作为阻燃剂的聚合物,所述聚合物具有成膜性以及和涂料和模塑组合物的混溶性。相对于基材或基质,以低w/w获得阻燃性。

背景技术

[0002] 阻燃剂阻止、抑制或延迟易燃材料的点燃并防止火势蔓延。它们干扰火灾发展的根本过程,充当化学冷却剂,和/或在火和可燃材料之间形成屏障。包含聚合物的阻燃剂得到了广泛的研究。一般认为,使用聚合物作为起始材料,可以提高残炭率和形成的炭层的阻隔性能。

[0003] CN 109233402 A公开了一种防火涂料,其包含硅酮-丙烯酸聚合物、聚磷酸铵、三聚氰胺和季戊四醇作为炭化物质。

[0004] CN 108822697 A公开了一种阻燃涂料,其包含环氧丙烯酸树脂、氨基树脂、填料、聚磷酸铵、阻燃炭化剂和成膜剂。

[0005] CN 108641559A公开了一种膨胀型阻燃涂料,其包含改性聚磷酸铵、超支化聚酯和聚乙烯醇。涂料组合物溶解在乙醇中。

[0006] US2015004402 A公开了一种残炭率提高的膨胀型涂料组合物,其包含颗粒状(1-100微米)聚(苯撑醚)、成膜粘合剂、酸源和发泡剂。

[0007] CN 102241904 A公开了一种水性膨胀型防火涂料,它是将热固性聚氨酯-丙烯酸酯乳液和热塑性醋酸乙烯-丙烯酸酯乳液复合而成的成膜材料,以聚磷酸铵作为酸源,白糖作为碳源,双氰胺和磷酸氢二铵作为气源,多孔珍珠岩作为阻燃助剂,经充分研磨制备而成。

[0008] CN 101914333 A公开了一种用于钢结构的防火涂料,其包含以原位乳液聚合法制备的层状硅酸盐纳米复合乳液为成膜基材,并添加成炭剂和催化剂。

[0009] KR 20080047146公开了一种可与热塑性塑料和热固性塑料混溶的阻燃剂,其包含由哌嗪交联的环状磷腈。所述阻燃剂与热塑性塑料和/或热固性塑料的混合物通过在树脂表面形成一层厚的炭膜而具有很高的阻燃效果。

[0010] 所有这些文件公开的阻燃剂都与成膜聚合物混合。所述聚合物不具有固有的低可燃性或阻燃性。阻燃性通过与聚合物混合的合适的阻燃添加剂提供。由于阻燃添加剂的混合和分散等级不同,所制造的包含涂料的聚合物的阻燃性能可能会不同。此外,在涂料被涂覆后,可能会发生阻燃添加剂的浸出和老化。

[0011] EP 1576073 B1公开了基于无机-有机杂化物(IOH)和聚酰胺的耐火材料。文中提出,提高了所述耐火材料的炭化性能,且可能提高了形成的炭层的阻隔性能,但没有公开细节。没有描述单独的IOH的成膜,并且耐火性仅限于IOH和聚酰胺的混合物。

[0012] US5041514 A公开了聚(甲硅烷氧基四烷基联苯醚)(poly(silyloxytetraalkylbiphenyleneoxide))作为阻燃成膜材料,可用作高性能可注塑热塑性塑料和电介质。其显示

出高碳化产率。文中未公开其与热固性塑料和热塑性塑料的混溶性，也未公开其作为耐火涂料的应用。

[0013] US4826899 A公开了一种低发烟、高炭形成、基本不滴落的阻燃热塑性多嵌段共聚酯，其含有溴阻燃剂三氧化二锑、三水合氧化铝以及填料和偶联剂。溴阻燃剂和三氧化二锑通常被认为不具有环境可持续性。溴化环氧树脂是众所周知的，如US4965657 A和US5443911 A所述。其可获得成膜阻燃涂料和组合物。如WO 17179340 A1、EP 2097485 A2和EP 1449880 B1所述，当使用溴化和其它卤化添加剂时，同样如此。然而，从环境角度来看，使用溴化单体、聚合物和聚合物组合物的添加剂存在问题，并且其难以与可再生来源的材料组合使用，诸如纸板、木材或由可再生单体制成的聚合物。

[0014] EP 1627896 B1和EP 1607400 B1公开了含磷阻燃剂及其在聚合物组合物中的用途。从环境的角度来看，这些阻燃剂通常是可以接受的。然而，它们通常具有高挥发性、低耐热性，并且与聚合物基质的相容性有限。一旦磷酸盐进入水系统，它们就会大量繁殖藻类，从而可能对水质造成损害。

[0015] 在工业涂装工艺中，通常使用具有高生产率的刮涂和淋涂装置（EP 1516960 A1）。因此，在阻燃涂料应用中，粘合剂的成膜性能备受关注。若阻燃涂料配方具有过低的成膜性能，会降低涂装线速度，并增加涂层厚度和干燥时间。这些问题可能会降低阻燃涂料配方的实用性，因为过低的成膜性能会导致其无法在工业涂装工艺中使用。高支化的无机有机杂化聚合物表现出优异的成膜性能。EP2260078 B1、WO 2006045713、EP 1740643 B1、EP 1756202 B1、EP 1943293 B1和EP 3341339 B1公开了制备此类有机无机杂化聚合物的方法。在所有方法中，与获得的杂化聚合物的量相比，使用了相当大量的溶剂。杂化聚合物要么从基于溶剂的溶液中分离，要么含有大量的溶剂。EP 1943293 B1要求保护一种适合作为紫外线吸收剂的杂化聚合物。公开的制备紫外线吸收剂的数据表明，该产品是溶剂、具有要求保护的酰胺结构的杂化聚合物和具有要求保护的脒结构的杂化聚合物的混合物。所公开的杂化聚合物都不是阻燃杂化聚合物。

[0016] 因此，需要一种具有固有阻燃性和无可置疑的环境可接受性的成膜阻燃剂。

发明内容

[0017] 目的

[0018] 因此，本发明的一个目的是提供一种具有固有阻燃性能的成膜聚合物。本发明的另一个目的是提供具有固有阻燃性能的成膜聚合物的制造方法。本发明的另一个目的是通过，但不限于，与具有固有阻燃性能的成膜聚合物混合或涂覆所述成膜聚合物的方法，来提高可燃材料的耐火性。

[0019] 本发明

[0020] 上述目的通过如权利要求1中定义的方法实现。

[0021] 根据另一方面，本发明涉及如权利要求9和11所定义的阻燃剂。

[0022] 本发明不同方面的优选实施例由从属权利要求公开。

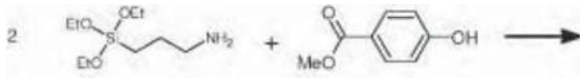
[0023] 本发明的方法包含两个步骤：

[0024] i. 通过可从羧酸或碳酸获得的化学物质，进行伯胺和/或仲胺的转化，其与硅烷部分共价结合

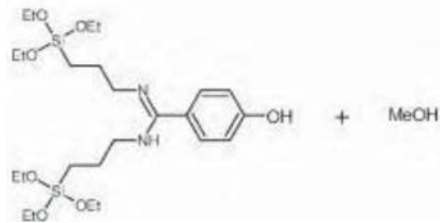
[0025] ii. 通过HO官能化物质,对步骤(i)的产物进行转化

[0026] 通过可从羧酸或碳酸中获得的化学物质,对伯胺和/或仲胺进行转化,可以获得产物,其中所述产物在由可从羧酸或碳酸获得的化学物质提供的官能C原子,与由伯胺和/或仲胺提供的N原子之间,表现出至少三个共价键,并且其中所述功能性C原子与N原子之间的两个共价键代表C=N双键(合成科学:Houben-Weyl分子转化方法,具有四个和三个碳杂原子键的化合物(Science of Synthesis:Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations,Compounds with Four and Three Carbon-heteroatom Bonds),Vol 22,p.379 ff.)。

[0027] 与至少部分可水解的硅烷部分结合的伯胺和/或仲胺可以用化学物质转化,如上所述,所述化学物质可从羧酸或碳酸获得。在一个示例中,通过对羟基苯甲酸甲酯[CAS99-76-3],对仅具有伯胺部分的3-氨基丙基-三乙氧基硅烷[CAS919-30-2]进行转化:



[0028]

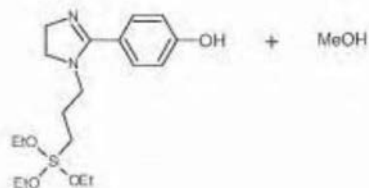


[0029] 该产物含有两个至少部分可水解的硅烷部分。

[0030] 在具有伯胺和仲胺部分的N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三乙氧基硅烷[GAS5089-72-5]和对羟基苯甲酸甲酯之间,也发生类似的转化:



[0031]



[0032] 产物含有一个至少部分可水解的硅烷部分。

[0033] 表1示出了适合与根据本发明的硅烷部分共价结合的胺的示例。

[0034] 表1:适合与根据本发明的硅烷部分共价结合的胺的示例

名称	CAS 号	结构	Z ₁ /Z ₂
双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-胺	13497-18-2		1
双(3-三甲氧基甲硅烷基-丙基)胺	82985-35-1		1
3-氨基丙基甲基-二乙氧基硅烷	3179-76-8		1
[0035] 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷	919-30-2		1
3-氨基丙基-三甲氧基硅烷	13822-56-5		1
3-氨基丙基二甲基-甲氧基硅烷	31024-26-7		1
4-氨基丁基-三乙氧基硅烷	3069-30-5		1
N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三乙氧基硅烷	5089-72-5		2
[0036] N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷	1760-24-3		2
(氨基乙基氨基-甲基)苯乙基-三甲氧基硅烷	74113-77-2		2

[0037] Z₁:胺部分的摩尔数;Z₁为大于0的数字。

[0038] Z₂:至少部分可水解的硅烷的摩尔数,Z₁摩尔的胺部分与其共价结合;Z₂为大于0的数字。

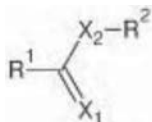
[0039] Z₃:可由羧酸或碳酸获得的化学物质的摩尔数;Z₃为大于0的数字。

[0040] Z₁/Z₂≥1:每摩尔硅烷至少对应一摩尔胺。

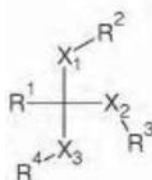
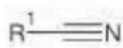
[0041] $Z_1 > Z_3$: 胺的摩尔数大于可从羧酸或碳酸获得的化学物质的摩尔数。如果由羧酸或碳酸获得的化学物质具有大于一摩尔的能与胺反应的官能度, 则应相应增加胺的摩尔数。

[0042] 本发明不限于上述胺。其它适合的胺可以通过简单的反复试验容易地识别。在步骤 (i) 之前, 硅烷可以用金属氧化物纳米颗粒部分水解和/或转化, 其中所述纳米颗粒优选分散在合适的介质中。WO 2006045713 中介绍了相当数量的金属氧化物纳米颗粒与氨基硅烷的此类转化。

[0043] 可从羧酸或碳酸获得的适合在步骤 (i) 中转化伯胺和/或仲胺的化学物质为羧酸和碳酸, 及其酯、卤化物、酰胺酯、酰胺、脘、胍、异氰酸酯和异脞。可由羧酸或碳酸获得的化学物质可由式 (I)、(II) 或 (III) 表示



[0044]



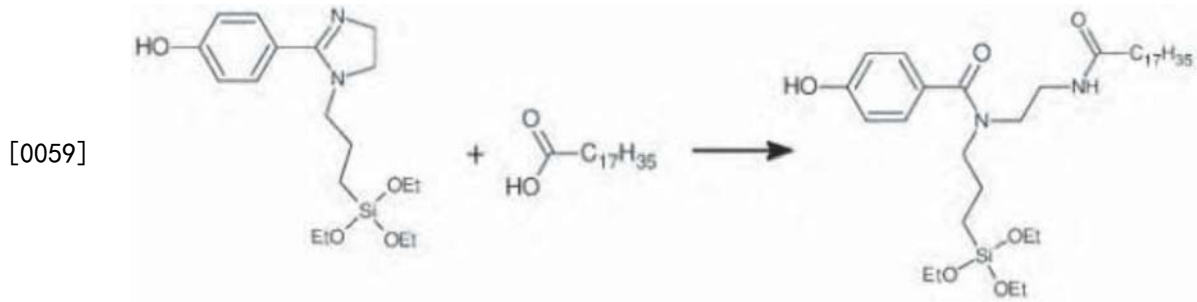
[0045] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地选自由以下具有低极性的化学部分组成的群组: 至少氢、饱和 C_1 - C_{24} 烷基、不饱和 C_1 - C_{24} 烷基、N-烷基、 C_1 - C_{12} 烷基苯基、具有6至20个环原子的芳基以及具有5至20个环原子的杂环基。这些具有低极性的化学部分可以任选地被部分取代, 所述部分选自至少包含以下具有高极性的化学部分的群组: 羟基、烷氧基、氰基和氨基甲酰基部分。 X_1 、 X_2 和 X_3 彼此独立地选自至少包含O、S和NH的群组。可以缺少一个或多个 R^2 - R^4 , 并且在剩余的 R^2 - R^4 基团上存在一个双键或三键;

[0046] 此类化学物质的示例包括2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、2-羟基萘甲酸、3-羟基萘甲酸、4-羟基萘甲酸、6-羟基萘甲酸及其酯或酰胺、2-羟基苯甲腈、3-羟基苯甲腈、4-羟基苯甲腈、2-羟基萘甲腈、3-羟基萘甲腈、4-羟基萘甲腈、6-羟基萘甲腈以及其中一个环碳原子变为氮的类似杂环化学物质。

[0047] 本发明不限于上述可从羧酸或碳酸获得的化学物质。能够用于实施本发明的可从羧酸或碳酸获得的其他合适的化学物质可以通过简单的反复试验容易地识别。

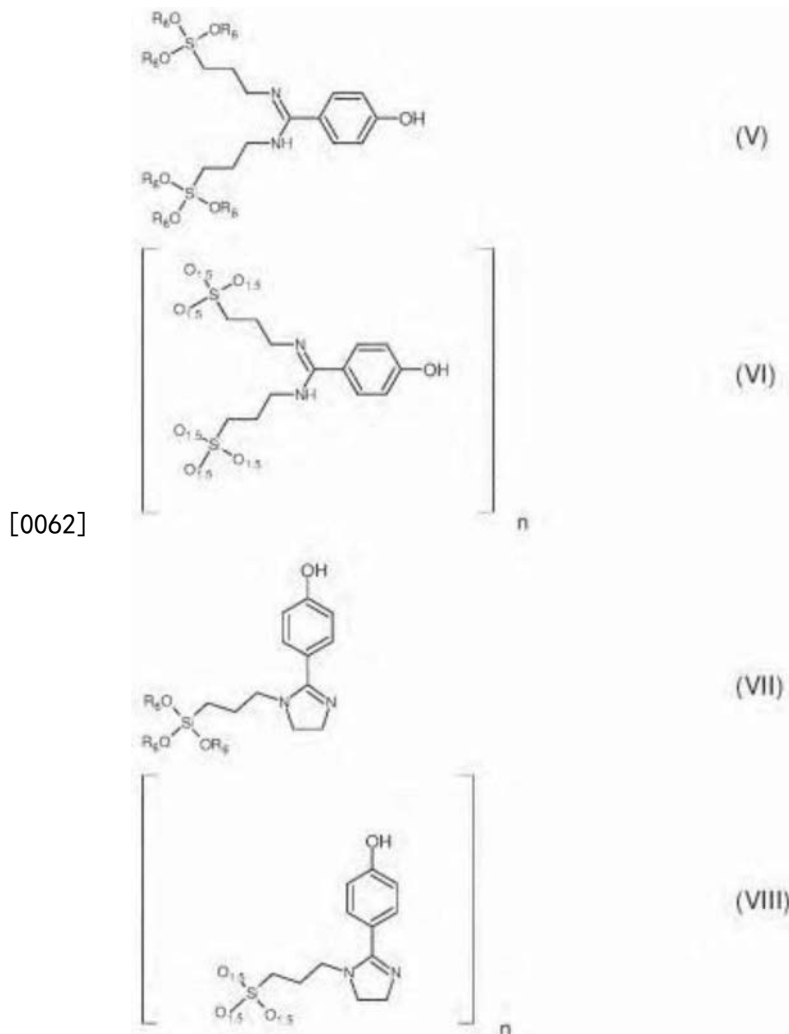
[0048] 反应可以在现有技术的反应器中进行, 通常在环境压力、适度增加的压力(通常小于10巴)或减压(通常为0.05-0.5巴)条件下进行。转化的典型温度为150°C-220°C。在聚合胺与脂肪酸的转化过程中, 不会出现例如EP 2260078 B1中所述的必须通过添加溶剂来处理的高粘度。根据本发明, 胺与羧酸或其衍生物质的转化可以在不添加溶剂的情况下进行。较低的粘度意味着更短的反应时间, 以及产物部分降解的危险性更小。

[0049] 为了改进阻燃剂的固有阻燃性并调节其成膜性能, 在步骤 (ii) 中, 通过式 (IV) 所示的至少一种HO-官能化物质, 对步骤 (i) 的产物进行转化。



[0060] 然而,由于脘部分对步骤(i)的产物的阻燃性能有显著贡献,因此,这种转化的重要性通常是有限的。

[0061] 根据本发明的典型的成膜阻燃剂由式(V)、(VI)、(VII)和(VIII)所示的化学结构表示:



[0063] 数字n是2-16范围内的偶数。 R_6 通常是H、烷基或粘土并且任选地通过共价键彼此连接。式(V)和(VI)的成膜阻燃剂可以通过与步骤(i)相同的步骤获得。 R_6 = 烷基代表步骤(i)后的产物。产物可以作为稳定的产物进行分离和储存。当加入HO官能物质 H_2O 时, R_6 = H,并且 R_6 = 烷基被水解但未缩合。在Si-OH基团(R_6 = H)缩合后,获得式(VI)的成膜阻燃剂。当在步骤(i)、步骤(i)之后、步骤(ii)或步骤(ii)之后添加粘土时, R_6 = 粘土。式(VII)和(VIII)的成膜阻燃剂可以通过类似的方式获得。粘土主要由金属Si、Al、Fe、Ca、Mg、K和Na的

氧化物和氢氧化物组成。另外,可以存在金属Ti、Mn(哥伦比亚粘土的表征及其作为吸附剂的潜在用途(Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent),Hindawi,《(The Scientific World Journal科学世界期刊)》,2018年期,文章ID 5969178)、Cu、Co、Pb、Cd和Zn(一些用于制药目的的尼日利亚粘土中的致癌重金属评估(Assessment of carcinogenic heavy metals in some Nigerian clays used for pharmaceutical purposes),《SDRP地球科学与环境研究期刊(SDRP Journal of Earth Sciences&Environmental Studies)》,ISSN:2472-6397)的氧化物和氢氧化物。因此,粘土是根据本发明优选的HO官能化物质,在式(IV)中,其包含不同金属M。

[0064] 根据本发明的成膜阻燃剂可以在制备后与至少一种低易燃物质接触,所述低易燃物质选自由以下组成的群组:无机氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氯化物、溴化物、碳水化合物、酰胺、三聚氰胺、尿素、胍、胍盐、蜡以及热塑性材料。根据本发明的成膜阻燃剂的存在可进一步降低低易燃物质的可燃性或促进其在阻燃混合物中的使用。低易燃物质含有卤素。

[0065] 在发明的一个实施例中,M至少部分地被选择为Fe,并且低易燃物质被选择为氯化糖。

[0066] 在本发明的另一个实施例中,在步骤(i)之前、步骤(i)之后或步骤(ii)之后将成膜阻燃剂与疏水物质混合,所述疏水物质选自由以下组成的群组:粘合剂、热塑性塑料、热固性塑料、蜡、油、脂肪和溶剂。该过程可以产生具有良好组分分布的稳定混合物。

[0067] 在本发明的另一个实施例中,在步骤(i)之前或之后, Z_2 摩尔一种或多种硅烷被部分水解。例如,如果添加的材料(例如粘土)含有将在硅烷的部分水解过程中用完的水,就会出现这种情况。

[0068] 在本发明的另一个实施例中,成膜阻燃剂中溶剂的含量小于10g/100g阻燃剂,更优选地小于5g/100g阻燃剂,最优选地小于2g/100g阻燃剂。由于SHE(安全健康和环境)问题,优选成膜阻燃剂中含有低含量的溶剂。通过本发明可以容易地获得较低的溶剂含量,因为在制备过程中不需要溶剂来降低粘度或改善成分的混溶性。

[0069] 本发明的又一个实施例为水性或水可稀释溶液或分散液形式的成膜阻燃剂的水基制剂。这种制剂可以通过应用已知的乳化技术获得。

[0070] 对羟基取代的芳族部分进行去质子化可以显著提高步骤(ii)产物的水溶性。

[0071] 在本发明的另一个实施例中,阻燃剂可存在于纸表面、纸板表面、木质表面上,或木板、板、层压板和刨花板中。

[0072] 本发明的又一个实施例为制品或产品,其包含粘合剂、热塑性塑料、热固性塑料、蜡、油、脂肪、溶剂、木板、板、层压板和刨花板中的至少一种以及根据本发明的至少一种成膜阻燃剂。

具体实施方式

[0073] 实例1

[0074] 成膜阻燃剂的制备步骤(i)

[0075] $Z_1 = 2$

[0076] $Z_2 = 2$

[0077] $Z_1/Z_3=2$

[0078] 将2摩尔的3-氨基丙基三乙氧基硅烷[919-30-2]引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在5-10分钟内以粉末形式加入1摩尔4-羟甲基苯甲酸酯[99-76-3]。加热升温,反应混合物在120°C下变得清澈。将反应混合物缓慢加热至180°C并收集约50g馏出物。获得透明无色且略粘稠的产物。

[0079] 实例2

[0080] 成膜阻燃剂的制备步骤(ii)

[0081] $M=H$

[0082] 将实例1的产物引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在剧烈搅拌条件下,在10-20分钟内加入 H_2O (6摩尔)。获得低粘度的透明产物。

[0083] 实例3

[0084] 成膜阻燃剂的制备步骤(ii)

[0085] $M=H,Fe$

[0086] 将实例1的产物引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在剧烈搅拌条件下,在10-20分钟内加入新鲜沉淀的 $Fe(OH)_3$ (0.2摩尔)在 H_2O (6摩尔)中的分散液,所述分散液用氢氧化钠将pH值调至9-10。获得略带红色的产物。

[0087] 实例4

[0088] 成膜阻燃剂的制备步骤(ii)

[0089] $M=H,Fe$

[0090] 将实例1的产物引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在剧烈搅拌条件下,在10-20分钟内加入新鲜沉淀的 $Fe(OH)_3$ (0.2摩尔)在 H_2O (6摩尔)中的分散液,其中所述分散液另外含有0.2摩尔三氯蔗糖(1,6-二氯-1,6-二脱氧-β-D-呋喃果糖基-4-氯-4-脱氧-α-D-吡喃半乳糖苷,[56038-13-2]),并用氢氧化钠将pH值调至9-10。获得略带红色的产物。

[0091] 实例5

[0092] 成膜阻燃剂的制备步骤(i)和(ii)

[0093] $Z_1=2$

[0094] $Z_2=2$

[0095] $Z_3=1$

[0096] 添加三氯蔗糖(氯化糖,1,6-二氯-1,6-二脱氧-β-D-呋喃果糖基-4-氯-4-脱氧-α-D-吡喃半乳糖苷,CAS[56038-13-2])。

[0097] $M=H,Fe$

[0098] 将2摩尔的3-氨基丙基三乙氧基硅烷[919-30-2]引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在5-10分钟内以粉末形式加入1摩尔4-羟甲基苯甲酸酯[99-76-3]和0.2摩尔三氯蔗糖的混合物。加热升温,所述反应混合物在120°C时变得清澈。将反应混合物缓慢加热至180°C并收集约50g馏出物。获得透明无色且略粘稠的产物。

[0099] 在搅拌条件下将产物冷却至80°C。在剧烈搅拌条件下,在10-20分钟内加入新鲜沉淀的 $Fe(OH)_3$ (0.2摩尔)在 H_2O (6摩尔)中的分散液,所述分散液用氢氧化钠将pH值调至9-10。获得略带红色的产物。

[0100] 实例6

[0101] 成膜阻燃剂的制备步骤(i)

[0102] $Z_1=2$ [0103] $Z_2=1$ [0104] $Z_1/Z_3=2$

[0105] 将1摩尔N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷[1760-24-3]引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80℃。在5-10分钟内以粉末形式加入1摩尔4-羟甲基苯甲酸酯[99-76-3]。加热升温,反应混合物在120℃下变得清澈。将反应混合物缓慢加热至180℃并收集约50g馏出物。获得透明无色且略粘稠的产物。

[0106] 实例7

[0107] 成膜阻燃剂的制备步骤(ii)

[0108] $M=H$

[0109] 将实例6的产物引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80℃。在剧烈搅拌条件下在10-20分钟内加入 H_2O (3摩尔)。获得低粘度的透明产物。

[0110] 实例8

[0111] 纸板燃烧试验

[0112] 将包装型纸板(约300g/m²)涂覆实例2、3、4、5和7中获得的产物,并进行火焰测试。所述纸板样品约为8厘米宽、20厘米长。通过在纸板的正面(暴露于火焰)刷两次、背面刷一次来进行涂覆,并在80℃的气流中干燥10分钟。火焰:丁烷打火机,火焰约20毫米,火焰顶部与纸板样品接触60秒。

[0113] 表2:燃烧试验前后燃烧试样的重量

[0114]	原重量[g]	涂覆后重量[g]	涂层重量[g]	燃烧后重量[g]	损失[g]	损失率[%]
参考	4,57	4,57	0,00	0,21	4,36	95,4%
实例 2	4,61	5,28	0,67	4,80	0,48	9,1%
实例 3	4,74	5,04	0,30	4,76	0,28	5,6%
[0115] 实例 4	4,81	5,44	0,63	5,11	0,33	6,1%
实例 5	4,36	5,01	0,65	4,78	0,23	4,6%
实例 7	3,86	4,50	0,64	4,41	0,09	2,0%

[0116] 试验发现无涂层参考样品和涂层样品之间存在明显差异。在移除丁烷火焰后5秒内,所有涂层样品都会自熄。

[0117] 涂层样品的重量损失全部小于10%,无涂层的参考样品重量损失超过95%。

[0118] 实例9

[0119] 瓦楞纸板燃烧试验

[0120] 将瓦楞纸板涂覆实例4中获得的产物并进行火焰测试。所述纸板样品的约为49厘米宽,59厘米长。通过在纸板的正面(暴露于火焰)刷两次、背面刷一次来进行涂覆,并在80℃的气流中干燥10分钟。

[0121] 火焰:具有3-4千瓦有效热量和15-20厘米火焰的丁烷火炬。瓦楞纸板表面与火炬喷管之间的距离为2-3厘米。

	原重量[g]	面积[m ²]	涂覆后重量[g]	每平方米涂层重量[g/m ²]	燃烧后重量[g]	损失[g]	损失率[%]
[0122] 参考	168,3	0,29	168,3	0,0	7,0	161,3	95,8 %
实例4	169,7	0,29	195,9	90,0	192,7	3,2	1,6%

[0123] 试验发现无涂层参考样品和涂层样品之间存在明显差异。移除丁烷火焰后,涂层样品在不到5秒的时间内自动熄灭。涂层样品的重量损失小于2%,无涂层参考样品的重量损失大于95%。

[0124] 实例10

[0125] 刨花板燃烧试验

[0126] 刨花板样品由12毫米刨花板(Forestia 3-vegg)制备。

[0127] 使用实例4的产物对122厘米长、50厘米宽的样品板进行辊涂并在红外灯(2千瓦)下干燥。获得干涂层重量为100-120g/m²的涂层板。将两块样板的长边用四颗金属螺丝连接形成90度角。将无涂层的板形成类似的参考角。

[0128] 将各个角安装在适合进行中等规模燃烧试验的钢制室中。在上角上方10厘米处粘贴一条纸条,以测试火焰是否可以超过角的顶部并蔓延到角上方。将放置有600g凝胶化乙醇的约100g岩棉放在样品的下角并点燃。20分钟后,移除岩棉上的糊化乙醇的燃烧残留物。结果:

[0129] 参考样品在2:50分钟后开始剧烈燃烧,4:00分钟后,火焰达到并超过了上角,4:50分钟后纸条被点燃。4:30分钟后,涂层样品开始适度燃烧,火焰达到的最大高度为70厘米(总样品高度的57%),并且火焰没有达到上角,纸条也没有被点燃。

[0130] 在约20千瓦热量的火焰下涂层刨花板可承受20分钟。火焰不会蔓延到板上的可燃物品。在相似条件下,在无涂层的刨花板上的火焰会蔓延到板上方的可燃物品。

[0131] 实例11

[0132] 在步骤(i)之前加入粘土制备成膜阻燃剂的步骤(i)

[0133] $Z_1=2$

[0134] $Z_2=1$

[0135] $Z_1/Z_3=2$

[0136] 将2摩尔N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷[1760-24-3]和10g粘土(蒙

脱石K-10, Aldrich) 加入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在5-10分钟内以粉末形式加入2摩尔4-羟甲基苯甲酸酯[99-76-3]。加热升温,反应混合物在120°C下变得清澈。将反应混合物缓慢加热至180°C并收集约100g馏出物。获得透明浅灰色的且略粘稠的产物。

[0137] 实例12

[0138] 成膜阻燃剂的制备步骤(ii)

[0139] M=H

[0140] 将实例11的产物引入1000毫升的3颈反应烧瓶中并在搅拌条件下保持在20°C。在剧烈搅拌条件下,在10-20分钟内加入H₂O(3摩尔)。由于硅烷基团的放热水解和缩合,温度升至60°C。这是在成膜阻燃剂中形成脒基团的明确迹象。可被视为合成的替代产物的酰胺基团不会以类似的方式催化水解和缩合,因此温度升高得更慢且值更低。

[0141] 然后加入180g 10% (w/w) 的氢氧化钠水溶液。获得低粘度的透明产物。

[0142] 实例13

[0143] 步骤(ii)后加入低易燃物质制备成膜阻燃剂

[0144] 将50% (w/w) 的实例12的最终产物引入1000毫升的3颈反应烧瓶中,并在搅拌条件下加热至80°C。在剧烈搅拌条件下,在10-20分钟内加入新鲜沉淀的Fe(OH)₃(0.1摩尔)在H₂O(6摩尔)中的分散液,其中所述分散液还含有0.1摩尔三氯蔗糖(1,6-二氯-1,6-二脱氧-β-D-呋喃果糖基-4-氯-4-脱氧-α-D-吡喃半乳糖苷,[56038-13-2]),并用氢氧化钠将pH值调至9-10。获得略带红色的产物。

[0145] 实例14

[0146] 刨花板燃烧试验

[0147] 刨花板样品由12毫米刨花板(Forestia 3-vegg)制备。

[0148] 使用实例12和13的产物对长61厘米、宽15厘米的样品板进行辊涂并在红外灯(2千瓦)下干燥。获得干涂层重量为170-200g/m²的涂层板。将两块样板的长边用四颗金属螺丝连接形成90度角。将无涂层的板形成类似的参考角。

[0149] 将各个角安装在适合进行中等规模燃烧试验的钢制室中。将其中放有300g凝胶化乙醇的铝炭放置在样品的下角并点燃。20分钟后,移除铝炭中的凝胶化乙醇的燃烧残留物。在20分钟的测试期间,通过重量损失测得的放热为7-8千瓦,燃烧乙醇产生的热量覆盖的面积为0.1-0.2m²。结果如下表所示:

序号	类型	重量损失率[%]	最大火焰高度与样品高度的比值[%]
1	无涂层	24.9	>100
2	实例 12, 200 g/m ²	7.4	<50
3	实例 13, 200 g/m ²	5,7	<50
4	实例 13, 170 g/m ²	5,7	<50

[0151] 具有根据本发明的成膜聚合物的刨花板样品的重量损失和最大火焰高度显著低于无涂层的刨花板样品的相应重量损失和最大火焰高度。

[0152] 实例15

[0153] 成膜阻燃剂的制备步骤 (ii) 及纸板的燃烧试验

[0154] 将10g实例11的产物与1.5g甘油 (HO-官能化物质) 混合并加热至60°C。由于甘油与可水解部分发生反应,随后释放出甲醇,因此会产生大量的泡沫。强发泡是本发明的成膜阻燃剂的熔体强度和成膜性能的明确迹象。

[0155] 产物用5g 10% (w/w) 氢氧化钠溶液稀释。将0.92g稀释产物涂覆到根据实例8的纸板上,并进行相应的燃烧试验。由于燃烧试验导致的重量损失为8.7% (w/w)。