

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D06M 13/447 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825703.0

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289745C

[22] 申请日 2002.10.15 [21] 申请号 02825703.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.19 [33] JP [31] 322597/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010688 2002.10.15

[87] 国际公布 WO2003/035965 日 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.21

[73] 专利权人 大京化学株式会社

地址 日本京都府京都市

[72] 发明人 岩城辉文 佐佐克夫 增田武

审查员 韩 涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭 煜 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

聚酯系纤维品的阻燃加工剂和阻燃加工方法

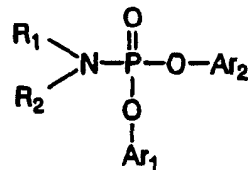
[57] 摘要

本发明提供不使用卤素系阻燃剂而可以向聚酯系纤维品赋予耐久性优良的阻燃性的阻燃加工剂。该阻燃加工剂是在非离子系表面活性剂或阴离子系表面活性剂的存在下，使选自 1, 4 - 哌嗪二基双(二芳基磷酸酯)、二芳基氨基磷酸酯、芳基二氨基磷酸酯中的至少 1 种磷酰胺作为阻燃剂分散到溶剂中而形成的。

1. 聚酯系纤维品的阻燃加工剂, 其特征在于, 在选自高级醇烯化氧加成物、烷基酚烯化氧加成物、脂肪酸烯化氧加成物、多元醇脂肪族酯烯化氧加成物、高级烷基胺烯化氧加成物、脂肪酰胺烯化氧加成物、烷基葡萄糖苷、蔗糖脂肪酸酯的非离子系表面活性剂以及选自高级醇硫酸酯盐、高级烷基醚硫酸酯盐、硫酸化脂肪酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、高级醇磷酸酯盐、高级醇烯化氧加成物磷酸酯盐和十二烷基二苯基醚磺酸钠的阴离子系表面活性剂中的至少 1 种表面活性剂的存在下, 使选自下述 (A) ~ (C) 中的至少 1 种磷酰胺分散到水中而形成;

其中, (A) 为 1,4-噁嗪二基双(二苯基磷酸酯):

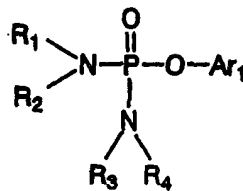
(B) 为通式 (II) 表示的二芳基氨基磷酸酯:



(II)

式中, Ar_1 和 Ar_2 表示苯基或甲苯基, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的低级烷基或苯基,

(C) 为通式 (III) 表示的芳基二氨基磷酸酯:



(III)

式中, Ar_1 表示苯基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的低级烷基、环己基或苯基。

2. 聚酯系纤维品的阻燃加工方法, 其特征在于, 用权利要

求 1 中记载的阻燃加工剂对聚酯系纤维品进行阻燃加工。

3. 如权利要求 2 中记载的聚酯系纤维品的阻燃加工方法，其特征在于，使阻燃加工剂附着于聚酯系纤维品上，使其干燥后，在 170-220℃ 的温度下进行热处理。

4. 如权利要求 2 中记载的聚酯系纤维品的阻燃加工方法，其特征在于，在 110-140℃ 的温度下使阻燃加工剂被吸入到聚酯系纤维品中。

5. 阻燃加工聚酯系纤维品，其特征在于，用权利要求 1 中记载的阻燃加工剂进行阻燃加工而成。

聚酯系纤维品的阻燃加工剂和阻燃加工方法

技术领域

本发明涉及聚酯系纤维品的阻燃加工，详细地说，涉及聚酯系纤维品中不使用卤素系阻燃剂、能够赋予耐久性优良的阻燃性的阻燃加工剂、使用该阻燃加工剂的阻燃加工方法、以及使用该阻燃加工剂得到的阻燃加工聚酯系纤维品。

背景技术

过去，关于利用后加工来向聚酯系纤维品赋予阻燃性的方法，已知有各种方法。例如，已知有这样一种的方法，使用卤素系化合物（代表性的为例如 1, 2, 5, 6, 9, 10 - 六溴环十二烷那样的溴化环烷烃）作为阻燃剂，用分散剂使其分散到水中，使这样形成的阻燃加工剂附着到聚酯系纤维品上（特公昭 53 - 8840 号公报）。

但是，根据使卤素系化合物附着到聚酯系纤维品上来赋予阻燃性的方法，这种聚酯系纤维品在燃烧时会产生有害的卤化气体，这种气体对环境带来有害影响等。因此，近年来，作为阻燃剂，已限制使用这种卤素系化合物。

因此，迄今为止，使用不含卤素的磷酸酯代替这种卤素系化合物作为阻燃剂，向聚酯系纤维品赋予阻燃性。作为这种磷酸酯，已知有例如，磷酸三羟甲苯酯等芳香族单磷酸酯和间苯二酚双（二苯基磷酸酯）等芳香族二磷酸酯等。但是，过去，作为阻燃剂已知的这种磷酸酯虽然能够赋予聚酯系纤维品耐洗涤性优良的阻燃性，但是耐干洗性不够好。

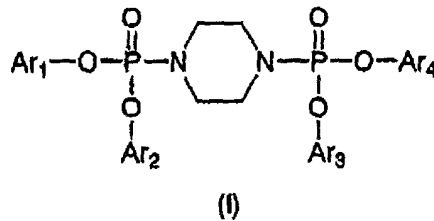
进而，即使将这种磷酸酯赋予聚酯系纤维品进行阻燃加工，随着时间的经过，该磷酸酯逐渐移动至聚酯系纤维品的表面，此时，聚酯系纤维品中在染色时使用的分散染料等也以溶解于该磷酸酯中的状态一起移动至纤维表面，从而发生所谓的表面渗色现象，因此存在着染色坚牢度降低的问题。

本发明者们为了解决以往的聚酯系纤维品在阻燃加工中存在的上述问题而进行了精心的研究，结果发现，不使用卤素系阻燃剂而使用某种磷酰胺作为阻燃剂，就可以将耐久性优良的阻燃性赋予聚酯系纤

维品，至此完成本发明。因此，本发明的目的在于，提供一种能够向聚酯系纤维品赋予耐久性优良的阻燃性的阻燃加工剂、使用该阻燃加工剂的阻燃加工方法、以及使用该阻燃加工剂得到的阻燃加工聚酯系纤维品。

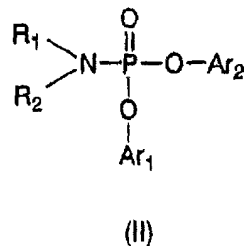
发明内容

本发明提供聚酯系纤维品的阻燃加工剂，其特征在于，在选自非离子系表面活性剂和阴离子系表面活性剂中的至少 1 种表面活性剂的存在下，使选自下述 (A) ~ (C) 中的至少 1 种磷酸胺分散到溶剂中而形成；其中，(A) 为通式 (I) 表示的 1,4-哌嗪二基双(二芳基磷酸酯)：



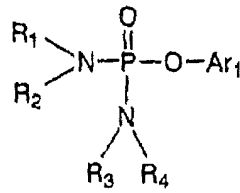
(式中， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地表示芳基)、

(B) 为通式 (II) 表示的二芳基氨基磷酸酯：



(式中， Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示芳基， R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、烯丙基或芳烷基，或者 R_1 和 R_2 也可以相互键合形成环)、以及

(C) 为通式 (III) 表示的芳基二氨基磷酸酯：



(III)

(式中, Ar_1 表示芳基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、烯丙基或芳烷基, 或者 R_1 和 R_2 也可以相互键合形成环, 而且, R_3 和 R_4 也可以相互键合形成环)。

另外, 本发明提供聚酯系纤维品的阻燃加工方法, 其特征在于, 用上述的阻燃加工剂对聚酯系纤维品进行阻燃加工。

进而, 本发明提供阻燃加工聚酯系纤维品, 其特征在于, 用上述的阻燃加工剂进行阻燃加工而成。

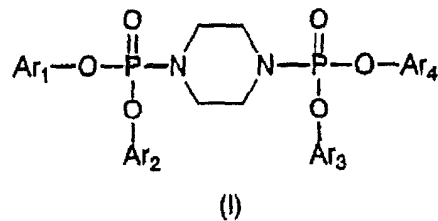
实施发明的最佳方案

本发明中, 聚酯系纤维品是指至少含有聚酯纤维的纤维、含有这种纤维的丝、棉、编织布和非织造织物等布帛, 优选是指聚酯纤维、由聚酯纤维形成的丝、棉、编织布和非织造织物等布帛。

上述聚酯系纤维, 可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚间苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯/5-钠磺基间苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚羟基苯甲酰、聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚间苯二甲酸酯等, 但是, 不限于这些例子。

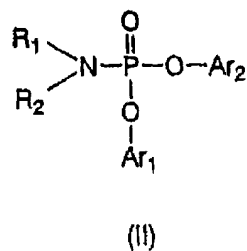
按照本发明进行阻燃加工的聚酯系纤维品, 可以适用于例如座位用的片材、椅套、窗帘、壁纸、顶棚用的织物、地毯、带花的厚幕、建筑养生用的片材、帐篷、帆布等。

本发明的聚酯系纤维品的阻燃加工剂是在选自非离子系表面活性剂和阴离子系表面活性剂中的至少 1 种表面活性剂的存在下, 使选自下述 (A) ~ (C) 中的至少 1 种磷酸胺分散到溶剂中而形成; 其中, (A) 为通式 (I) 表示的 1,4-吡嗪二基双(二芳基磷酸酯):



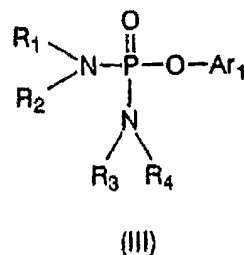
(式中, Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地表示芳基),

(B) 为通式 (II) 表示的二芳基氨基磷酸酯:



(式中, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示芳基, R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、烯丙基或芳烷基, 或者 R_1 和 R_2 也可以相互键合形成环), 以及

(C) 为通式 (III) 表示的芳基二氨基磷酸酯:



(式中, Ar_1 表示芳基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、烯丙基或芳烷基, 或者 R_1 和 R_2 也可以相互键合形成环, 而且, R_3 和 R_4 也可以相互键合形成环)。

在上述通式 (I) 表示的第一种磷酰胺、即 1,4-哌嗪二基双(二芳基磷酸酯)中, Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为芳基, 优选为碳原子数 6-18 的芳基。作为这种芳基, 可列举出例如苯基、萘基、联

苯基等，其中优选苯基。这些芳基也可以具有1个或更多、优选1~3个碳原子数1~4的低级烷基。作为这种具有低级烷基的芳基，可列举出例如甲苯基、二甲苯基、甲基萘基等。

根据本发明，作为上述第一种磷酰胺的优选具体例，可列举出1,4-哌嗪二基双(二苯基磷酸酯)。

例如，该1,4-哌嗪二基双(二苯基磷酸酯)可以象特开平10-175985号公报中所记载的那样，通过在溶剂中、在胺催化剂的存在下使哌嗪与二苯基偶磷氯化物反应来制得。

在上述通式(II)表示的第二种磷酰胺、即二芳基氨基磷酸酯中， Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为芳基，优选为碳原子数6~18的芳基。作为这种芳基，可列举出例如苯基、萘基、联苯基等，其中优选苯基。这些芳基可以具有1个或更多、优选1~3个碳原子数1~4的低级烷基。作为这种具有低级烷基的芳基，可列举出例如甲苯基、二甲苯基、甲基萘基等。

在上述通式(II)表示的二芳基氨基磷酸酯中， R_1 和 R_2 各自独立地表示氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、烯丙基或芳烷基，或者 R_1 和 R_2 也可以相互键合、与磷原子上键合的氮原子共同形成环。

在上述通式(II)中，上述低级烷基优选为碳原子数1~4的烷基，为甲基、乙基、丙基或丁基。碳原子数为3或以上的烷基可以是直链状或支链状。作为环烷基，可列举出环戊基、环己基或环庚基等，优选为环己基。芳基优选为碳原子数6~18的芳基，作为这种芳基，可列举出例如苯基、萘基、联苯基等，其中优选苯基。这些芳基可以具有1个或更多、优选1~3个碳原子数1~4的低级烷基。作为这种具有低级烷基的芳基，可列举出例如甲苯基、二甲苯基、甲基萘基等。另外，芳烷基优选为苄基或苯乙基，它们的苯基上可以具有1个或以上、优选1~3个碳原子数1~4的低级烷基。

进而，在上述通式(II)中， R_1 和 R_2 也可以相互键合、与磷原子上键合的氮原子共同形成环。该场合下，所说环通常优选为6元环，作为这种6元环，可列举出例如哌啶基、哌嗪基、吗啉基等。

因此，作为第二种磷酰胺的优选具体例，可列举出例如氨基二苯基磷酸酯、甲氨基二苯基磷酸酯、二甲氨基二苯基磷酸酯、乙氨基二苯基磷酸酯、二乙氨基二苯基磷酸酯、丙氨基二苯基磷酸酯、二丙氨

基二苯基磷酸酯、辛氨基二苯基磷酸酯、二苯基十一烷基胺的磷酸盐、环己氨基二苯基磷酸酯、二环己氨基二苯基磷酸酯、烯丙基氨基二苯基磷酸酯、苯胺基二苯基磷酸酯、二邻羟甲苯基苯基氨基磷酸酯、二苯基(甲基苯基氨基)磷酸酯、二苯基(乙基苯基氨基)磷酸酯、苄基氨基二苯基磷酸酯、吗啉基二苯基磷酸酯等。

这种二芳基氨基磷酸酯，可以象特开 2000-154277 号公报中所记载的那样，通过在有机溶剂中、在胺催化剂的存在下使二芳基偶磷氯化物与有机胺化合物反应来制得。

特别地，根据本发明，在通式(II)表示的磷酰胺中，优选 Ar_1 和 Ar_2 为苯基或甲苯基、 R_1 和 R_2 中的一个为氢原子、另一个为苯基或环己基的化合物。作为这种磷酰胺，可列举出例如苯胺基二苯基磷酸酯、二邻羟甲苯基苯基氨基磷酸酯或环己氨基二苯基磷酸酯。

在上述通式(III)表示的第三种磷酰胺、芳基二氨基磷酸酯中， Ar_1 为芳基，优选为碳原子数 6~18 的芳基。作为这种芳基，可列举出例如苯基、萘基、联苯基等，其中优选苯基。这些芳基也可以具有 1 个或更多、优选 1~3 个碳原子数 1~4 的低级烷基。作为这种具有低级烷基的芳基，可列举出例如甲苯基、二甲苯基、甲基萘基等。

在以上述通式(III)表示的芳基二氨基磷酸酯中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、烯丙基或芳烷基，或者 R_1 与 R_2 也可以相互键合、与磷原子上键合的氮原子共同形成环，而且， R_3 与 R_4 也可以相互键合、与磷原子上键合的氮原子共同形成环。

在上述通式(III)中，上述低级烷基优选为碳原子数 1~4 的烷基，为甲基、乙基、丙基或丁基。碳原子数 3 或以上的烷基可以是直链状或支链状。作为环烷基，可列举出环戊基、环己基或环庚基等，优选为环己基。芳基优选为碳原子数 6~18 的芳基，作为这种芳基，可列举出例如苯基、萘基、联苯基等，优选为苯基。这些芳基也可以具有 1 个或更多、优选 1~3 个碳原子数 1~4 的低级烷基。作为这种具有低级烷基的芳基，可列举出例如甲苯基、二甲苯基、甲基萘基等。另外，芳烷基优选为苄基或苯乙基，它们的苯基上也可以具有碳原子数 1~4 的低级烷基。

进而，在上述通式(III)中， R_1 与 R_2 也可以相互键合、与磷原

子上键合的氮原子共同形成环。该场合下，所说环通常优选为6元环，作为这种6元环，可列举出例如哌啶基、哌嗪基、吗啉基等。同样， R_3 与 R_4 也可以相互键合、与磷原子上键合的氮原子共同形成环。该场合下，所说环通常优选为6元环，作为这种6元环，可列举出例如哌啶基、哌嗪基、吗啉基等。 R_1 与 R_2 的组合和 R_3 与 R_4 的组合中，可以只有1方形成环，也可以双方都形成环。

因此，作为第三种磷酰胺的优选具体例，可列举出例如二氨基苯基磷酸酯、氨基甲基氨基苯基磷酸酯、双(甲氨基)苯基磷酸酯、氨基乙氨基苯基磷酸酯、双(乙氨基)苯基磷酸酯、氨基丙氨基苯基磷酸酯、双(丙氨基)苯基磷酸酯、氨基辛氨基苯基磷酸酯、氨基十一烷氨基苯基磷酸酯、氨基环己氨基苯基磷酸酯、双环己氨基苯基磷酸酯、双烯丙基氨基苯基磷酸酯、氨基苯胺基苯基磷酸酯、二苯胺基苯基磷酸酯、苯胺基甲氨基苯基磷酸酯、乙氨基苯基氨基苯基磷酸酯、双苄基氨基苯基磷酸酯、二吗啉基苯基磷酸酯等。

这种芳基二氨基磷酸酯，可以象特开2000-154277号公报中所记载的那样，通过在有机溶剂中、在胺催化剂的存在下使芳基偶磷二氯化物与有机胺化合物反应来制得。

特别地，根据本发明，优选使用在通式(III)表示的磷酰胺中的 Ar_1 为苯基、 R_1 和 R_2 中的一个为氢原子、另一个为苯基或环己基的化合物。作为这种磷酰胺的具体例，可列举出双环己基氨基苯基磷酸酯和二苯胺基苯基磷酸酯。

本发明的聚酯系纤维品的阻燃加工剂是将上述的磷酰胺作为阻燃剂，在表面活性剂的存在下使其分散于溶剂中而成的，作为溶剂，通常使用水，但也可根据需要使用有机溶剂。

作为上述的表面活性剂，使用非离子系表面活性剂或阴离子系表面活性剂，而且，也可以将非离子系表面活性剂和阴离子系表面活性剂并用。

本发明的阻燃加工剂，优选可以通过将上述磷酰胺与上述表面活性剂一起混合入水中，用湿式粉碎机粉碎以使其微粒化来制得。

作为上述非离子系表面活性剂，可列举出例如高级醇烯化氧加成物、烷基酚烯化氧加成物、脂肪酸烯化氧加成物、多元醇脂肪族酯烯化氧加成物、高级烷基胺烯化氧加成物、脂肪酰胺烯化氧加成物等

聚氧化亚烷基型非离子系表面活性剂、以及烷基葡糖苷（アルキルグリコシド）、蔗糖脂肪酸酯等多元醇型非离子系表面活性剂。

另外，作为上述阴离子系表面活性剂，可列举出例如高级醇硫酸酯盐、高级烷基醚硫酸酯盐、硫酸化脂肪酸酯盐等硫酸酯盐、以及烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐等磺酸盐、高级醇磷酸酯盐、高级醇的烯化氧加成物磷酸酯盐、十二烷基二苯基醚磺酸钠等。

另外，作为上述的有机溶剂，可列举出例如甲苯、二甲苯、烷基萘等芳香族烃类；丙酮、丁酮等酮类；二噁烷、乙基溶纤剂等醚类；二甲基甲酰胺等酰胺类；二甲基亚砷等亚砷类；二氯甲烷、氯仿等卤代烃类。

上述表面活性剂和有机溶剂可以分别单独使用，也可以根据需要两种或两种以上组合使用。

一般来说，在利用后加工对纤维品进行阻燃加工の場合，就所使用的阻燃剂粒子的粒径而言，根据其加工的不同，对要被赋予纤维品的阻燃性能有重要影响，因此，阻燃剂粒子的粒径越小，就可以向纤维品赋予越高的阻燃性能。

因此，根据本发明，为了利用后加工而使阻燃剂充分扩散到聚酯系纤维品的内部，并使阻燃剂带来的阻燃性能具有耐久性，阻燃剂粒子的粒径通常为 0.3~20 μm 的范围，优选为 0.3~3 μm 的范围。

本发明的阻燃加工剂在用于对聚酯系纤维品进行阻燃加工时，通常稀释到水中使用。在进行稀释时，阻燃加工剂中的固形物（阻燃剂磷酸胺）优选为 1~50 重量%的范围。另外，阻燃加工剂相对于聚酯系纤维品的附着量根据纤维品的种类而异，以阻燃剂（磷酸胺）的量计，通常为 0.05~30 重量%的范围，优选为 0.5~20 重量%的范围。当阻燃加工剂中的磷酸胺在聚酯系纤维品上的附着量少于 0.05 重量%时，不能向聚酯系纤维品赋予足够的阻燃性，而当超过 30 重量%时，出现阻燃加工后的纤维品的手感变硬等的缺点。

作为将本发明的阻燃加工剂赋予聚酯系纤维品以进行阻燃加工的方法，没有特别的限定，可列举出例如使阻燃加工剂附着在聚酯系纤维品上，在 170~220℃ 的温度下进行热处理，从而使阻燃剂磷酸胺被吸入到纤维内部的方法。该场合下，为了使阻燃加工剂附着在聚酯系纤维品上，可以采用例如浸染法、喷雾法、涂覆法等。另外，作为将

本发明的阻燃加工剂赋予聚酯系纤维品以进行阻燃加工的其他方法，可列举出将聚酯系纤维品浸渍到阻燃加工剂中、在 110~140℃ 的温度下进行浴中处理，从而使阻燃剂被吸入到纤维内部的方法等。

本发明的阻燃加工剂中也可以根据需要在其性能不受损害的范围内含有上述以外的表面活性剂作为分散剂。进而，根据本发明，阻燃加工剂中也可以根据需要含有用于提高其贮存稳定性的聚乙烯醇、甲基纤维素、羧甲基纤维素、淀粉糊等保护胶体剂、用于提高阻燃加工剂的阻燃性的阻燃助剂、用于提高耐光坚牢度的紫外线吸收剂、抗氧化剂等。进而，还可根据需要含有以往所知的阻燃剂。

本发明的阻燃加工剂也可以与其他的纤维加工剂并用。作为这种纤维加工剂，可列举出例如柔软剂、抗静电剂、疏水疏油剂、硬挺整理剂、手感调整剂等。

产业上的利用可能性

如上所述，通过使用本发明的阻燃加工剂，可以不污染环境地向各种聚酯系纤维品赋予高性能、耐久性的阻燃性。

实施例

下面用实施例说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限定。应予说明，在下文中，关于阻燃剂的平均粒径，使用（株）岛津制作所制的激光衍射式粒度分布测定装置 SALD-2000J 测定阻燃加工剂中的磷酸胺的粒度分布，将其中值粒径作为平均粒径。

实施例 1

（阻燃加工剂 A 的制备）

向 2L 容量的可分离烧瓶中加入二氯乙烷 600 mL、三乙胺 212.3 g 和苯胺 139.7 g，在水冷下，一边搅拌，一边花 20 分钟向其中滴入二苯基偶磷氯化物 403.0 g。滴加结束后，在液温 60℃ 下继续搅拌 6 小时，将得到的析出物过滤并水洗后，干燥，得到苯胺基二苯基磷酸酯 383 g。

将该苯胺基二苯基磷酸酯 40 重量份、二辛基磺基琥珀酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中，粉碎处理至上述磷酸胺的平均粒径达 0.526 μm 为止，然后进行调整以使在 105℃ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%，得到本发明的阻燃

加工剂 A。

实施例 2

(阻燃加工剂 B 的制备)

将实施例 1 中制备的苯胺基二苯基磷酸酯 40 重量份、壬基苯酚环氧乙烷 9 摩尔加成物 3.5 重量份、十二烷基二苯基醚磺酸钠 0.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中, 粉碎处理至上述磷酸酯的平均粒径达 $0.603\ \mu\text{m}$ 为止, 然后进行调整以使在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%, 得到本发明的阻燃加工剂 B。

实施例 3

(阻燃加工剂 C 的制备)

向 2L 容量的可分离烧瓶中加入二氯乙烷 200 mL 和环己胺 79.3 g, 在水冷下, 一边搅拌, 一边缓慢滴入苯基偶磷二氯化物 42.2 g。滴加结束后, 在液温 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续搅拌 2 小时, 将得到的析出物过滤并水洗后, 干燥, 得到双环己基氨基苯基磷酸酯 55.8 g。

将该双环己基氨基苯基磷酸酯 40 重量份、十二烷基二苯基醚磺酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中, 粉碎处理至上述磷酸酯的平均粒径达 $0.556\ \mu\text{m}$ 为止, 然后进行调整以使在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%, 得到本发明的阻燃加工剂 C。

实施例 4

(阻燃加工剂 D 的制备)

向 2L 容量的可分离烧瓶中加入 1,4-二噁烷 1000 mL、三乙胺 80.8 g 和吡嗪 34.4 g, 在水冷下, 一边搅拌, 一边缓慢滴入二苯基偶磷氯化物 214.8 g。滴加结束后, 在液温 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续搅拌 4 小时。将得到的反应混合物冷却后, 转移至 5L 烧杯中, 向其中加入 3L 水。将得到的析出物过滤并水洗后, 干燥, 得到 1,4-吡嗪二基双(二苯基磷酸酯) 212 g。

将该 1,4-吡嗪二基双(二苯基磷酸酯) 40 重量份、二辛基磺基琥珀酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的

水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中，粉碎处理至上述磷酸胺的平均粒径达 0.522 μm 为止，然后进行调整以使在 105 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%，得到本发明的阻燃加工剂 D。

实施例 5

(阻燃加工剂 E 的制备)

向装备有搅拌机、温度计、回流冷却器和滴液漏斗的烧瓶中加入三乙胺 354 g、二乙胺 182.5 g 和二氯乙烷 2L，一边冷却以使内温保持在 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下一边进行搅拌，花 30 分钟滴入二苯基偶磷氯化物 671.5 g，然后在室温下继续搅拌 3 小时。然后，再将内温升至 85 $^{\circ}\text{C}$ ，搅拌 1 小时。将得到的反应混合物冷却，并将得到的析出物过滤并水洗，然后干燥，得到熔点 51~53 $^{\circ}\text{C}$ 、为白色粉末状结晶的二苯基二乙基氨基磷酸酯 610 g (收率 80%)。

将该二苯基二乙基氨基磷酸酯 40 重量份、十二烷基二苯基醚磺酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中，粉碎处理至上述磷酸胺的平均粒径达 0.747 μm 为止，然后进行调整以使在 105 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%，得到本发明的阻燃加工剂 E。

实施例 6

(阻燃加工剂 F 的制备)

在水冷下，一边搅拌一边花 3 小时将按照常规方法使氧氯化磷与邻甲酚反应获得的二邻甲苯基磷酸氯 296.7 g 滴入苯胺 93.1 g 和三乙胺 120 g 的二氯乙烷 (2L) 溶液中。滴加结束后，将得到的析出物过滤并水洗，然后干燥，得到熔点 127~129 $^{\circ}\text{C}$ 、为白色粉末状结晶的二邻甲苯基苯基氨基磷酸酯 282 g (收率 80%)。

将该二邻甲苯基苯基氨基磷酸酯 40 重量份、二辛基磺基琥珀酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.5 mm 的玻璃珠的磨机中，粉碎处理至上述磷酸胺的平均粒径达 0.339 μm 为止，然后进行调整以使在 105 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%，得到本发明的阻燃加工剂 F。

实施例 7

(阻燃加工剂 G 的制备)

在水冷下,一边搅拌一边花 3 小时将按照常规方法使氧氯化磷与苯酚以等摩尔比反应获得的苯基偶磷二氯化物 210 g 滴入苯胺 232.5 g 和三乙胺 252.5 g 的二氯乙烷 (2L) 溶液中。滴加结束后,将得到的析出物过滤并水洗,然后干燥,得到熔点 176~178℃、为白色粉末状结晶的二苯胺基苯基磷酸酯 237 g (收率 73%)。

将该二苯胺基苯基磷酸酯 40 重量份、十二烷基二苯基醚磺酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中,粉碎处理至上述磷酸酯的平均粒径达 0.551 μm 为止,然后进行调整以使在 105℃ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%,得到本发明的阻燃加工剂 G。

比较例 1

(阻燃加工剂 H 的制备)

将阻燃剂 1, 2, 5, 6, 9, 10-六溴环十二烷 40 重量份、二辛基磺基琥珀酸钠 3.5 重量份和硅酮系消泡剂 0.1 重量份混合到 25 重量份的水中。将该混合物加入到填充有直径 0.8 mm 的玻璃珠的磨机中,粉碎处理至上述阻燃剂的平均粒径达 0.415 μm 为止,然后进行调整以使在 105℃ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%,得到比较例的阻燃加工剂 H。

比较例 2

(阻燃加工剂 I 的制备)

将脱水山梨糖醇单硬脂酸酯的环氧乙烷 20 摩尔加成物 3.5 重量份作为乳化剂,将阻燃剂四苯基-间亚苯基磷酸酯 40 重量份与硅酮系消泡剂一起乳化并分散到 50 重量份的水中,然后进行调整以使在 105℃ 温度下干燥 30 分钟时的不挥发成分浓度为 40 重量%,得到比较例的阻燃加工剂 I。该阻燃加工剂中的上述阻燃剂的平均粒径为 6.476 μm 。

实施例 8 和比较例 3

使用本发明的阻燃加工剂 A~G 和作为比较例的阻燃加工剂 H、I,对被处理布帛 (聚酯薄型外衣织物 (单位面积重量: 140 g/m^2)) 进行

处理，得到本发明的阻燃加工聚酯系纤维品和作为比较例的聚酯系纤维品。对它们进行阻燃性能试验，试验结果示于表1和表2中。

(试验方法)

染浴由分散染料3%owf、染料分散剂(阴离子系分散剂)0.5g/L、本发明的阻燃加工剂或作为比较例的阻燃加工剂15%owf配合而成，用醋酸将pH值调整至4.6~4.8，使浴比为1:15。

将被处理布帛投入染浴中，以每分钟2℃的升温速度从50℃升温至130℃，在该温度下保持60分钟，在浴中进行吸尽处理，经水洗、干燥后，在180℃下热处理1分钟，按照JIS L 1091 D法(考依鲁法(コイル法)，点火次数在3次或以上时为合格)，评价阻燃性能。

(水洗)

按照JIS K 3371的方法，按1g/L的比例使用弱碱性第1种洗剂，使浴比为1:40，在 60 ± 2 ℃下水洗15分钟后，在 40 ± 2 ℃下进行3次5分钟洗涤，进行2分钟离心脱水，然后在 60 ± 5 ℃下进行热风干燥。以上述处理为1个循环，进行5个循环。

(干洗)

对于每1g试样，使用四氯乙烯12.6mL、恰吉索普(チャージソープ)0.265g(恰吉索普的重量组成为，非离子系表面活性剂/阴离子系表面活性剂/水=10/10/1)，在 30 ± 2 ℃下干洗15分钟，以上述处理为1个循环，进行6个循环。

(染色坚牢度)

采用JIS L 0846的对水的染色坚牢度试验方法B法进行试验，按照污染用灰色分级卡(グレースケール)进行判定。

(摩擦坚牢度)

采用JIS L 0849的对摩擦的染色坚牢度试验方法进行试验，按照污染用灰色分级卡进行判定。

(耐光坚牢度)

采用JIS L 0842的方法，按照变褪色用灰色分级卡判定在63℃下40小时后和80小时后的耐光坚牢度。

表1

	实 例 8				
	A	B	C	D	E
阻燃加工剂					
不挥发成分 (重量%)	40	40	40	40	40
阻燃剂含量 (重量%)	36.8	36.4	36.8	36.8	36.8
阻燃剂平均粒径 (μm)	0.526	0.603	0.556	0.522	0.747
阻燃加工					
阻燃加工剂添加量 (% o w f)	15	15	15	15	15
阻燃加工处理布帛					
阻燃剂附着量 (% o w f)	2.7	2.1	2.0	2.0	2.3
手感	良好	良好	良好	良好	良好
染色牢度	5级	4级	4~5级	4~5级	4级
棉	4~5级	4级	4级	4级	4级
聚酯	5级	4~5级	5级	5级	4级
1小时	4级	4级	4~5级	4级	4级
16小时	4~5级	4级	4级	4级	4级
1小时	4级	4级	4级	4级	4级
16小时	4~5级	4级	4级	4级	4级
摩擦坚牢度	4级	4级	4级	4级	4级
干燥试验	4~5级	4级	4级	4级	4级
湿润试验	4~5级	4级	4级	4级	4级
耐光坚牢度 (63℃)	4~5级	4级	5级	4级	4级
40小时	4级	4级	4~5级	4级	4级
80小时	4~5级	4级	4~5级	4级	4级
阻燃性能 [点火次数 (n=5)]					
初期	4, 5, 5, 4, 4	5, 5, 4, 4, 4	3, 4, 4, 4, 4	4, 4, 4, 4, 4	3, 3, 4, 4, 4
水洗后	4, 4, 4, 5, 5, 4	5, 5, 5, 4, 4	4, 5, 4, 4, 5	5, 4, 4, 5, 5	4, 4, 4, 3, 4
干洗后	5, 4, 4, 4, 4	4, 4, 4, 4, 3	3, 4, 4, 4, 4	4, 3, 3, 3, 4	3, 3, 3, 3, 3

表2

	实 施 例		比 较 例	
	F	G	H	I
阻燃加工剂				
不挥发成分 (重量%)	40	40	40	40
阻燃剂含量 (重量%)	36.8	36.8	36.8	36.8
阻燃剂平均粒径 (μm)	0.339	0.551	0.415	6.476
阻燃加工				
阻燃加工剂添加量 (% o w f)	15	15	15	15
阻燃加工处理布帛				
阻燃剂附着量 (% o w f)	2.8	2.1	2.7	4.1
手感	良好	良好	良好	有滑感
染色坚牢度				
棉	5级	5级	4~5级	4级
	5级	4~5级	4级	3级
	5级	5级	5级	4级
	4~5级	4级	4级	3~4级
聚酯	4级	4级	4级	1级
	4~5级	4~5级	4~5级	1~2级
摩擦坚牢度	4级	4级	4级	3级
干燥试验	4级	3~4级	3级	2级
湿润试验	4级	4级	4级	3级
耐光坚牢度 (63℃)				
40小时	5, 5, 4, 4, 4	3, 4, 3, 4, 4	5, 4, 4, 4, 4	3, 4, 4, 3, 3
80小时	5, 5, 5, 4, 5	4, 4, 5, 4, 3	5, 5, 5, 5, 4	5, 4, 4, 4, 3
阻燃性能 [点火次数 (n=5)]	4, 4, 4, 4, 4	3, 4, 3, 3, 4	3, 4, 4, 4, 4	3, 2, 3, 2, 1
初期				
水洗后				
干洗后				

实施例 9 和比较例 4

将被处理布帛预先投入浴比 1:15、分散染料 3% owf、染料分散剂（阴离子系分散剂）0.5 g/L、pH 值用醋酸调整至 4.6~4.8 的染浴中，以每分钟 2℃ 的升温速度从 50℃ 升温至 130℃，在该温度下保持 60 分钟，进行染色处理，经水洗、干燥后，在 180℃ 下热处理 1 分钟，制成被处理布帛。配制本发明的阻燃加工剂或作为比较例的阻燃加工剂，使固形物浓度为 150 g/L，用其对上述被处理布帛进行浸染处理，在 100℃ 下干燥 3 分钟，在 180℃ 下热处理 1 分钟，用 80℃ 的温水洗涤，干燥后，在 180℃ 下热处理 1 分钟，按照 JIS L 1091 D 法评价阻燃性能。水洗和干洗与上述同样地进行，染色坚牢度、摩擦坚牢度和耐光坚牢度也与上述同样地进行判定。结果示于表 3 和表 4 中。

表3

实 施 例 9					
	A	B	C	D	E
阻燃加工剂					
不挥发成分 (重量%)	40	40	40	40	40
阻燃剂含量 (重量%)	36.8	36.4	36.8	36.8	36.8
阻燃剂平均粒径 (μm)	0.526	0.603	0.556	0.522	0.747
阻燃加工					
阻燃加工剂添加量 (g/L)	150	150	150	150	150
轧液率 (% o w f)	87.8	84.6	82.8	84.8	83.1
阻燃加工处理布帛					
阻燃剂附着量 (% o w f)	2.3	2.1	1.9	2.4	2.5
手感	良好	良好	良好	良好	良好
染色牢度	5级	4~5级	4~5级	4~5级	4级
棉	4~5级	4级	4级	4级	4级
聚酯	4~5级	5级	5级	4~5级	3~4级
1小时	4~5级	4级	4级	4级	3~4级
16小时	4~5级	4级	4级	4级	3~4级
1小时	4~5级	4级	4级	4级	3~4级
16小时	4~5级	4级	4级	4级	3~4级
摩擦坚牢度	4级	4级	3~4级	4级	4级
干燥试验	4级	4级	4级	4级	4级
湿润试验	4~5级	5级	4~5级	5级	4级
耐光坚牢度 (63℃)	4~5级	4~5级	4~5级	4~5级	4级
40小时	4级	4~5级	4级	4~5级	4级
80小时	4级	4~5级	4级	4~5级	4级
阻燃性能 [点火次数 (n=5)]	4, 4, 5, 4, 4	5, 4, 4, 4, 4	3, 4, 3, 4, 4	4, 4, 4, 4, 4	5, 3, 4, 5, 4
初期	4, 4, 5, 4, 5	5, 5, 5, 4, 5	4, 5, 4, 4, 4	4, 5, 4, 4, 4	4, 4, 4, 4, 4
水洗后	3, 3, 3, 3, 4	4, 3, 3, 4, 3	3, 4, 3, 3, 4	3, 4, 3, 3, 3	3, 3, 3, 3, 4
干洗后					

表4

	实 施 例			比 较 例
	F	G	H	
阻燃加工剂				I
不挥发成分 (重量%)	40	40	40	40
阻燃剂含量 (重量%)	36.8	36.8	36.8	36.8
阻燃剂平均粒径 (μm)	0.339	0.551	0.415	6.476
阻燃加工				
阻燃加工剂添加量 (g/L)	150	150	150	150
轧液率 (% o w f)	83.7	83.4	83.8	85.0
阻燃加工处理布帛				
阻燃剂附着量 (% o w f)	2.4	2.0	2.3	3.3
手感	良好	良好	良好	有滑感
染色坚牢度				
棉	1 小时			
	1 6 小时	4~5 级	4~5 级	4 级
聚酯	1 小时	4 级	5 级	3~4 级
	1 6 小时	4~5 级	4 级	3~4 级
摩擦坚牢度				
干燥试验	4 级	4 级	3~4 级	1 级
湿润试验	4 级	4 级	4 级	1~2 级
耐光坚牢度 (63℃)				
4 0 小时	4 级	4 级	3~4 级	5 级
8 0 小时	3~4 级	3~4 级	3 级	4~5 级
阻燃性能 [点火次数 (n=5)]				
初期	5, 4, 4, 5, 4	3, 4, 3, 4, 4	4, 4, 4, 4, 4	3, 4, 3, 3, 3
水洗后	5, 5, 5, 5, 4	4, 3, 3, 4, 3	4, 5, 4, 5, 5	3, 3, 3, 4, 3
干洗后	4, 4, 3, 4, 3	3, 3, 4, 4, 3	3, 4, 3, 3, 4	1, 1, 1, 1, 2