



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101525353 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 05

(21) 申请号 200910026435. 2

(22) 申请日 2009. 04. 23

(73) 专利权人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 李战雄 靳福全 赵言 陈国强

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C07F 9/6593 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101407527 A, 2009. 04. 15, 说明书第 1 页第 1 段 - 第 7 页第 6 段.

聂旭文等. 一种无机有机聚合物中间体——六(甲基丙烯酸羟乙酯)三聚磷腈的合成. 《应

用化学》. 2003, 第 20 卷(第 04 期), 第 385-387 页.

陈胜等. 环状磷腈阻燃剂的研究进展. 《纺织导报》. 2004, (第 05 期), 第 92-94、96 页.

审查员 赵永江

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

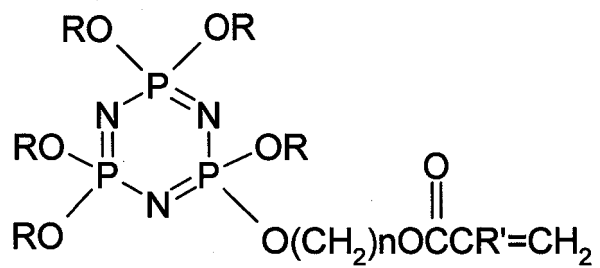
(54) 发明名称

一种环三磷腈丙烯酸酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三磷腈丙烯酸酯及其制备方法, 并以其为单体经过乳液聚合后得到乳液, 作为织物整理工作液应用于棉织物阻燃整理, 属材料化学合成和纺织品整理技术领域。本发明以脂肪醇钠为原料, 按 5 ~ 20 : 1 的量比与六氯环三磷腈进行取代反应, 再由丙烯酸羟乙酯与剩余的氯原子反应, 合成了一类五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯。通过选择合适的乳化剂, 并优化乳液配方, 将五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯衍生物和共聚单体乳化得到稳定的预乳液, 通过自由基共聚反应制得阻燃整理工作液; 采用轧 - 烘 - 焙整理工艺对棉织物进行阻燃整理, 整理后的织物具有优良的阻燃整理效果。

1. 一种环三磷腈丙烯酸酯,其特征在于:它为五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯,具有如下结构:



其中,  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$  或  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{H}$  或  $-\text{CH}_3$ ;  $n$  为 2 或 3。

## 一种环三磷腈丙烯酸酯及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及烷氧基取代环三磷腈丙烯酸酯衍生物合成,以其为单体经过乳液聚合后得到织物整理工作液,作为磷氮系阻燃剂应用于棉织物整理,属材料化学合成和纺织品整理技术领域。

### 背景技术

[0002] 磷腈系列阻燃剂的品种很多,应用领域也很广泛。它既可用于棉、麻、丝等天然纤维及织物的阻燃整理,又可用于聚酯纤维、醋酸纤维、硝基纤维等制品的阻燃整理,且在抽丝前后均可使用。在磷腈阻燃剂中,一些环状磷腈衍生物,例如,烷氧基/苯氧基环三磷腈、氨基环三磷腈、羟基环三磷腈、含不饱和双键的环三磷腈等,已经被应用于纺织品的阻燃处理。

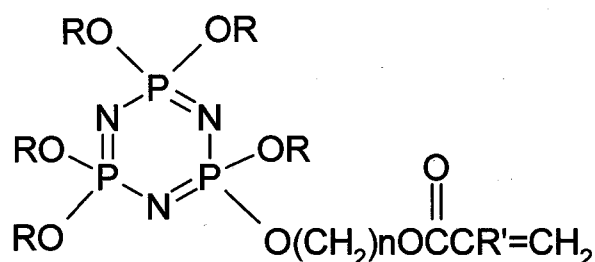
[0003] 由含不饱和双键的环三磷腈阻燃剂通过聚合可得到侧基含磷腈环结构的聚合物。例如,化合物分子中同时含环三磷腈和丙烯酸酯结构的衍生物作为一种含有不饱和双键的环状磷腈衍生物,可以通过丙烯酸酯聚合、交联得到热固性树脂。文献“一种无机有机聚合物中间体-六(甲基丙烯酸羟乙酯)三聚磷腈的合成”([J]. 应用化学,2003,20(4):385-387)中,公开了一种通过六个丙烯酸酯基光固化,得到本质阻燃的热固性树脂的方法;文献“UV 固化磷腈阻燃单体的合成与表征”([J]. 涂料工业,2006(5):22-23)中,以六氯环三磷腈作为阻燃母体,丙烯酸-2-羟丙酯作为 UV 光固化活性单体,合成了 UV 固化磷腈阻燃单体,该项研究发现,含磷腈阻燃单体的固化物的氧指数为 27,不含磷腈阻燃单体的固化物的氧指数为 23,说明合成的磷腈阻燃单体具有阻燃效果。

### 发明内容

[0004] 为了得到侧基含环三磷腈结构的线型聚合物乳液并应用于纺织品阻燃整理,本发明提供一种五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯及其制备方法,并可将其应用于制备一种纺织品阻燃整理工作液。

[0005] 本发明所采用的技术方案是:提供一种环三磷腈丙烯酸酯,它为五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯,具有如下结构:

[0006]



[0007] 其中,  $R = -CH_2CH_3$  或  $-CH_2CH_2CH_3$ ;  $R' = H$  或  $-CH_3$ ;  $n$  为 2 或 3。

[0008] 上述环三磷腈丙烯酸酯的制备方法,其步骤包括:

[0009] ①按当量比,将 5 ~ 20 份脂肪醇和 5 份金属钠加入到 6 ~ 60 份乙醚或四氢呋喃溶剂中反应,制备醇钠溶液;

[0010] ②滴加入 1 份六氯环三磷腈,反应 2 ~ 8 小时后得到白色悬浮液;

[0011] ③将上述悬浮液旋转蒸发除去溶剂后,加入到甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷或二氯乙烷溶剂中,经溶解、水洗、干燥,蒸除溶剂,得到五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯产物。

[0012] 按本发明技术方案制备的五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯,将其应用于制备侧链含磷腈环的丙烯酸酯共聚物乳液,按重量计,共聚反应混合物组成为:五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯 3 ~ 10 份、丙烯酸酯硬单体 5 ~ 10 份、丙烯酸酯软单体 5 ~ 10 份、丙烯酸酯活性单体 0.5 ~ 3 份、1 ~ 10 份乳化剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和、1 ~ 10 份乳化剂司盘-60 (Span-60)、丙烯酰胺 0.5 ~ 1 份、引发剂 0.1 ~ 0.5 份和水 75 份。其中,硬单体包括甲基丙烯酸甲酯或氰基丙烯酸甲酯,软单体包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸-2-乙基己酯,活性单体包括甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酰胺或 N-羟甲基丙烯酰胺,引发剂为过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 或过硫酸铵。

[0013] 与现有技术相比,本发明技术方案的优点在于:环状磷腈衍生物具有高磷-氮阻燃协调比例、易于功能化的特性,因此,本发明所提供的五烷氧基环三磷腈丙烯酸酯,以其为单体通过共聚制备侧链含磷腈环的线型丙烯酸酯共聚物乳液,利用磷腈本质阻燃特性,应用于纺织品的阻燃整理,可赋予织物以优良的阻燃整理功效,同时,引入的共聚硬单体和软单体可赋予整理织物良好的手感,活性单体可给织物整理效果提供耐久性。

#### 附图说明

[0014] 图 1 是按本发明实施例 1 技术方案制备的五甲氧基环三磷腈丙烯酸酯的红外光谱图;

[0015] 图 2 是按本发明实施例 2 技术方案制备的五乙氧基环三磷腈丙烯酸酯的红外光谱图;

[0016] 图 3 是未处理棉织物和五甲氧基环三磷腈丙烯酸酯共聚物乳液处理后的棉织物的红外光谱对照图;

[0017] 图 4 是未处理棉织物和五乙氧基环三磷腈丙烯酸酯共聚物乳液处理后的棉织物的红外光谱对照图。

#### 具体实施方式

[0018] 旋转蒸发除去四氢呋喃溶剂,加入 600mL 二氯甲烷,溶解、水洗、干燥,蒸除溶剂得淡黄色液体产物为五甲氧基环三磷腈丙烯酸酯 60.5g,收率为 80.2%。

[0019] 图 1 是按上述技术方案制备的五甲氧基环三磷腈丙烯酸酯的红外光谱图。图 1 中,曲线 A 为六氯环三磷腈;曲线 B 为五甲氧基丙烯酰氧乙氧基环三磷腈,由图 1 可以看出,六氯环三磷腈单体的红外特征吸收谱带  $873.6\text{cm}^{-1}$  处为磷腈骨架中 P-N 的吸收峰, $1217\text{cm}^{-1}$  处出现了磷腈骨架中 P=N 键的特征吸收峰, $602.9\text{cm}^{-1}$  和  $525.2\text{cm}^{-1}$  处则为 P-Cl 键的吸收峰。取代反应后,在  $1741.4\text{cm}^{-1}$  处出现的 C=O 吸收峰以及  $1633.4\text{cm}^{-1}$  出现的 C=C 吸收峰,为丙烯酰氧乙基的特征吸收峰, $1040.3\text{cm}^{-1}$  处的宽峰对应与 P-O-C 键, $2848.9\text{cm}^{-1}$  处甲基醚的吸收峰证明产物分子结构中甲氧基 ( $-\text{OCH}_3$ ) 的存在。

[0020] 将所得到的产物制备侧链含五甲氧基磷腈环的线型丙烯酸酯共聚物乳液：

[0021] 在 500mL 高型烧杯中，加入 75ml 水、五甲氧基丙烯酰氧乙氧基环三磷腈 4 份、丙烯酸甲酯 10 份、丙烯酸丁酯 10 份、丙烯酰胺 0.75 份、1.5 份乳化剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 1.5 份乳化剂司盘 -60 (Span-60)。高速剪切搅拌下，乳化 20min 得到稳定性良好的乳白色共聚单体乳液。

[0022] 将上述共聚单体乳液转移至配备有加料漏斗、温度计和回流冷凝管的 250mL 三口烧瓶，升温至 75℃，滴加过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 0.2 份的 10mL 水溶液。反应 2 小时得共聚物乳液。

[0023] 以上述共聚物乳液作为整理工作液对棉织物进行整理。整理工艺为二浸二轧整理液 (轧液率为 100%)，然后 100℃预烘 3 分钟，再在 170℃焙烘 3 分钟。

[0024] 阻燃性能：对按照上述工艺整理得到的棉织物进行性能测试，阻燃棉织物续燃时间 6.3s，阴燃时间 0s，损毁炭长 7cm，断裂强力 (纬) 198.2/N，白度 80.41。

[0025] 图 3 为未处理棉织物和经上述整理剂处理的棉织物的红外光谱对照图，图中，曲线 A 为未整理棉织物，曲线 B 为整理后的棉织物。分析经共聚丙烯酸酯处理的棉织物表面红外光谱，并与未处理棉织物进行比较可知，整理后织物的红外谱图上在  $1740\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C}=\text{O}$  的强吸收峰，在  $1230\text{cm}^{-1}$  位置可以看到  $\text{P}=\text{N}$  的特征峰，这表明阻燃剂大分子已经结合到织物表面上。

[0026] 实施例 2：

[0027] 五乙氧基环三磷腈丙烯酸酯的合成：

[0028] 在配备机械搅拌装置的 1L 三口烧瓶中加入 200mL 四氢呋喃和 46g 甲醇，搅拌溶解。称取 26g 金属钠，切成小颗粒，按照每批 2g 分批加入甲醇 / 四氢呋喃溶液中，待前一批金属钠完全消失后，再加入第二批，直至所有的金属钠全部加入，继续搅拌 1 小时，使金属钠基本反应完全，得到乙醇钠的四氢呋喃溶液。

[0029] 在配备机械搅拌装置、回流冷凝管和恒压加料漏斗的 3L 三口烧瓶内加入 500mL 四氢呋喃和 75g 六氯环三磷腈，搅拌直至六氯环三磷腈完全溶解。将上述制备的乙醇钠 / 四氢呋喃溶液通过恒压加料漏斗缓慢滴加至反应器中。滴加完毕后，继续反应 3 小时，得到白色悬浮液，过滤除去白色副产物盐。再加入 25g 丙烯酸羟乙酯，继续反应 3 小时，得到白色悬浮液，过滤除去白色副产物盐。旋转蒸发除去四氢呋喃溶剂，加入 600mL 二氯甲烷，溶解、水洗、干燥，蒸除溶剂得淡黄色液体产物为五乙氧基环三磷腈丙烯酸酯 71.2g，收率为 75.1%。

[0030] 图 2 是按上述技术方案制备的五乙氧基环三磷腈丙烯酸酯的红外光谱图，图中，曲线 A 为六氯环三磷腈，曲线 B 为五乙氧基丙烯酰氧乙氧基环三磷腈；由附图 3 可见，六氯环三磷腈单体的红外特征吸收谱带  $873.6\text{cm}^{-1}$  处为磷腈骨架中  $\text{P}-\text{N}$  的吸收峰， $1217\text{cm}^{-1}$  处出现了磷腈骨架中  $\text{P}=\text{N}$  键的特征吸收峰， $602.9\text{cm}^{-1}$  和  $525.2\text{cm}^{-1}$  处则为  $\text{P}-\text{Cl}$  键的吸收峰。取代反应后，产物红外吸收中除保持了磷腈环骨架的特征吸收峰以外， $\text{P}-\text{Cl}$  键的强吸收峰基本消失，这表明取代反应已经完成。 $1737.2\text{cm}^{-1}$  处出现的  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰以及  $1634.9\text{cm}^{-1}$  出现的  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰，为丙烯酸羟乙酯的特征吸收峰， $1035.5\text{cm}^{-1}$  处的宽峰对应于  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  键，结合  $2983.5\text{cm}^{-1}(\text{CH}_2-\text{O})$  的吸收峰，证明将乙氧基成功引入环三磷腈衍生物分子结构中。

[0031] 侧链含五乙氧基磷腈环的线型丙烯酸酯共聚物乳液制备：

[0032] 在 500mL 高型烧杯中,加入 75ml 水、五乙氧基丙烯酰氧乙氧基环三磷腈 5 份、丙烯酸甲酯 11 份、丙烯酸丁酯 11 份、丙烯酸羟乙酯 1.2 份、1.5 份乳化剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 1.5 份乳化剂司盘-60 (Span-60)。高速剪切搅拌下,乳化 20min 得到稳定性良好的乳白色共聚单体乳液。

[0033] 将上述共聚单体乳液转移至配备有加料漏斗、温度计和回流冷凝管的 250mL 三口烧瓶,升温至 80℃,滴加过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 0.2 份的 10mL 水溶液。反应 2 小时得共聚物乳液。

[0034] 以上述共聚物乳液作为整理工作液对棉织物进行整理。整理工艺为二浸二轧整理液 (轧液率为 100%),然后 100℃预烘 3 分钟,再在 170℃焙烘 3 分钟。

[0035] 阻燃性能:对按照上述工艺整理得到的棉织物进行性能测试,阻燃棉织物续燃时间 8.9s,阴燃时间 0s,损毁炭长 25cm,断裂强力 (纬) 198.2/N,白度 75.89。

[0036] 图 4 为未处理棉织物和整理剂处理的棉织物的红外光谱对照图。在图中,曲线 A 为未整理棉织物,曲线 B 为整理后的棉织物,参见附图 4,分析经共聚丙烯酸酯处理的棉织物表面红外光谱,并与未处理棉织物进行比较可知,整理后织物的红外谱图上在  $1740\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{-C=O}$  的强吸收峰,在  $1230\text{cm}^{-1}$  位置可以看到  $\text{P=N}$  的特征峰,这表明阻燃剂大分子已经结合到织物表面上。

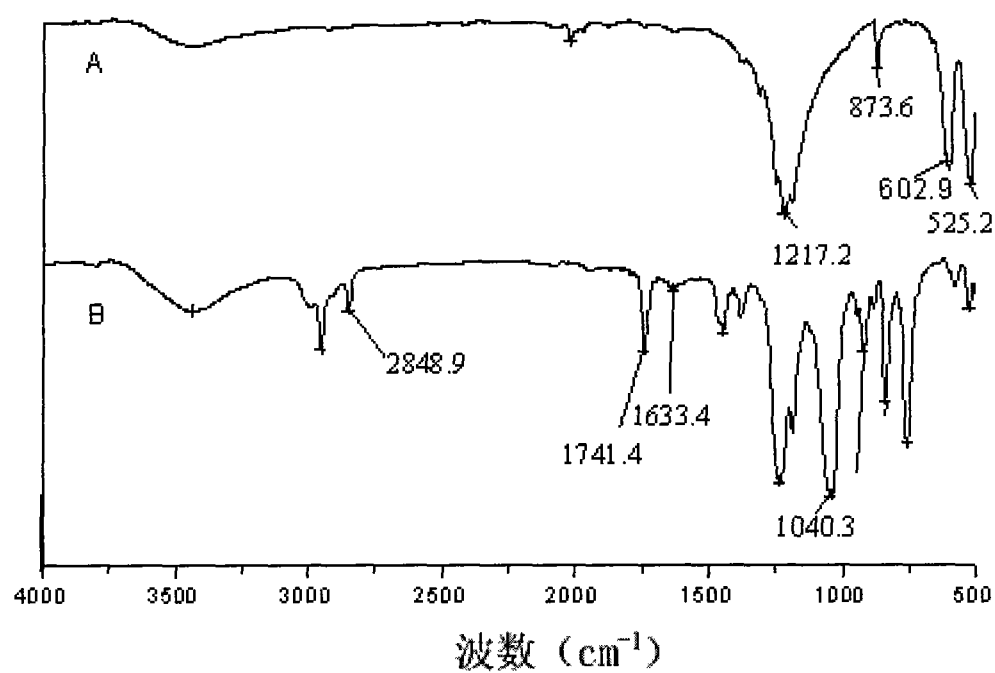


图 1

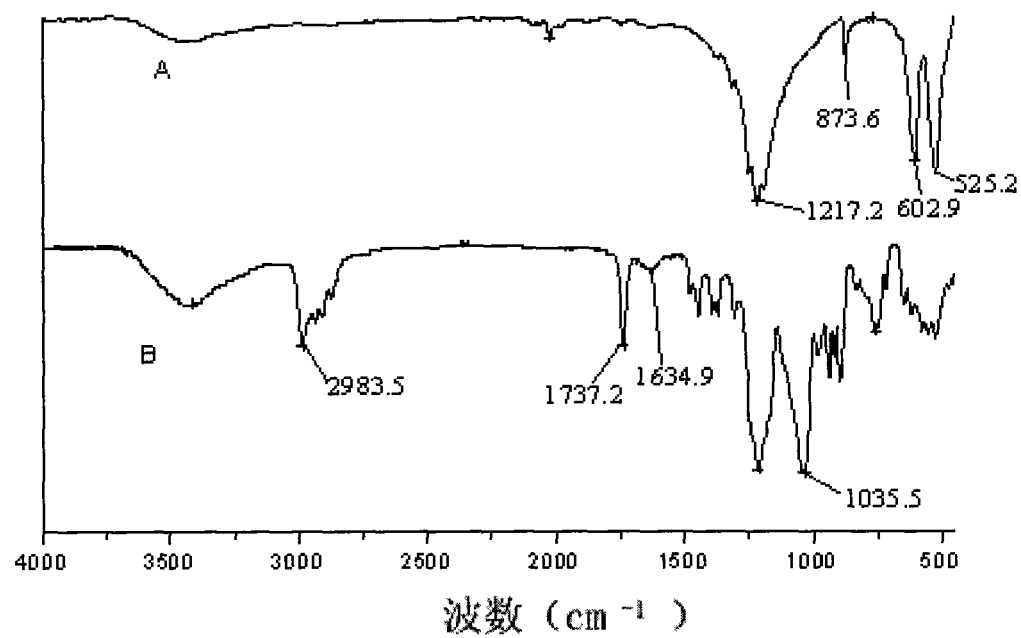


图 2

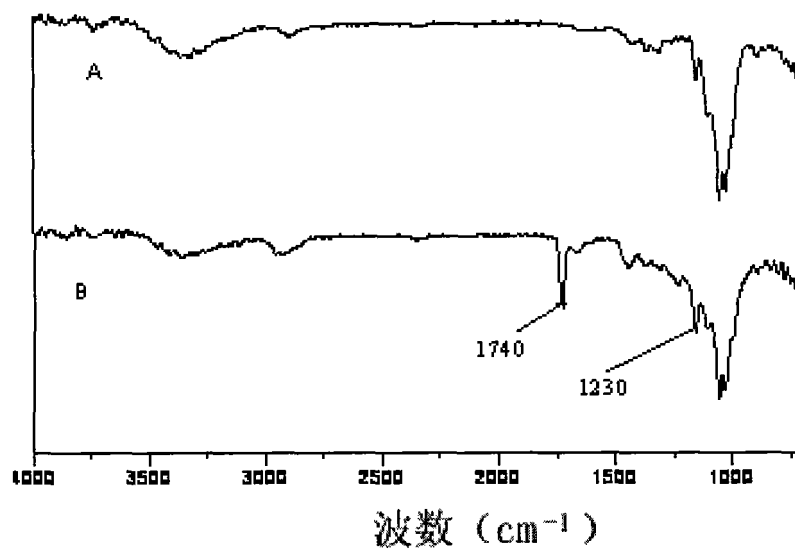


图 3

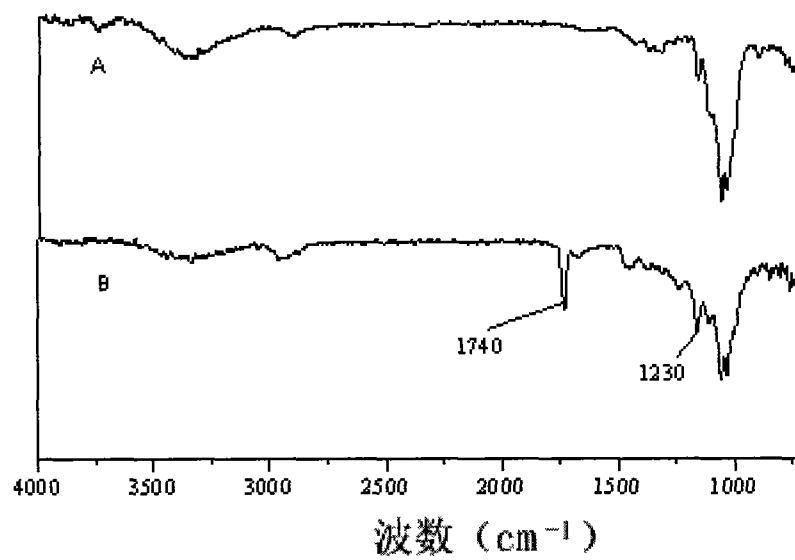


图 4