



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109503887 A

(43)申请公布日 2019.03.22

(21)申请号 201710858504.0

(22)申请日 2017.09.14

(71)申请人 衢州市中通化工有限公司

地址 324004 浙江省衢州市巨化厂二北路8  
号衢州市中通化工有限公司

(72)发明人 许益生 吴哥德 王琪宇

(51)Int.Cl.

C08K 7/20(2006.01)

C08K 9/08(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08L 27/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种硅烷阻燃剂的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种硅烷阻燃剂的制备方法，加入100份玻璃微珠，乙烯基三乙氧基硅烷、以及4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶，4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮，2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪，以及聚合助剂，在70℃-90℃反应10-18h，过滤，烘干后得到产品。

1. 一种硅烷阻燃剂的制备方法,其特征在于制备步骤包括:

在反应釜中,按重量份计加入100份玻璃微珠,1000-3000份水,1-4份聚乙烯醇,0.5-2份过氧化苯甲酰,1-5份乙烯基三乙氧基硅烷、以及4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,在70°C-90°C反应10-18h,过滤,烘干后得到产品。

2. 权利要求1所述的一种硅烷阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪加量为1-5份。

3. 权利要求1所述的一种硅烷阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶加量为0.01-0.1份。

4. 权利要求1所述的一种硅烷阻燃剂的制备方法,其特征在于:所述4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮加量为0.01-0.1份。

## 一种硅烷阻燃剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻燃剂的制备方法,尤其是一种硅烷阻燃剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 含磷化合物具有较大的毒性,在合成阻燃改性的过程中含磷化合物会危害操作人员的身体健康,且此种制备方法工艺复杂,制备成本相对比较高;若能提供一种能够减小对耐热性能、抗氧化性能等造成的负面影响,并使得成品易从反应体系中分离的硅烷阻燃剂的制备方法,将具有非常重要的意义。

[0003] CN105038819A涉及一种新型硅烷阻燃剂的制备方法,包括以下步骤,1)、以硅氧烷为原料,将硅氧烷溶于有机溶剂中,加入氢氧化钾催化剂,搅拌均匀后,加热回流15-30分钟,得钠络合物;2)、稍冷后,加入三氯化磷取代,再回流25-40分钟,将钠络合物转换成磷络合物;3)、冷却后,过滤,将滤液浓缩后,再冷却至-5℃,白色晶体生成;4)、将步骤3)所得的白色晶体用甲醇冲洗,然后置于室温的真空烘箱中干燥0.6-1.5小时,即得硅烷阻燃剂;本发明同现有技术相比,不仅反应条件温和,反应温度适中,所得成品能够很容易地从反应体系中分离,而且能够有效地提高阻燃性能和抗氧化性能,同时力学、绝缘、耐热性能均不受影响。

[0004] CN103319514B涉及一种阻燃剂二(二溴丙氧基)二(三溴苯氧基)硅烷化合物及其制备方法,制备方法为:8℃下向四氯化硅的有机溶液中滴加等摩尔的二溴丙醇,在35℃保温反应1h,再加入两倍摩尔的三溴苯酚,在60-90℃保温反应4-6h,再滴加等摩尔的二溴丙醇,在70-95℃保温反应5-7h,减压蒸馏除去溶剂,得产品二(二溴丙氧基)二(三溴苯氧基)硅烷。该产品是优异的阻燃增塑剂,具有成炭防滴落作用,可用作聚氯乙烯、不饱和聚酯、聚氨酯和环氧树脂等材料的阻燃剂;其原料价廉易得,生产成本低,设备投资少,生产工艺简单,易于规模化生产。

[0005] CN103319516B涉及一种阻燃剂三溴苯氧基三(二氯丙氧基)硅烷化合物及其制备方法,制备方法为:向四氯化硅的有机溶液中滴加等摩尔的二氯丙醇,在35℃反应1h,再加入等摩尔的三溴苯酚,在50-80℃反应2-5h,再滴加两倍摩尔的二氯丙醇,在50-70℃反应3-6h,减压蒸馏除去溶剂,得产品三溴苯氧基三(二氯丙氧基)硅烷。该产品是优良的阻燃增塑剂,具有成炭防滴落作用,可用作聚氯乙烯、不饱和聚酯、聚氨酯和环氧树脂等材料的阻燃剂;其原料价廉易得,生产成本低,设备投资少,生产工艺简单,易于规模化生产。

[0006] 现有技术中的有机硅阻燃剂制备技术生产工艺较为复杂,燃烧后产生有毒有害气体较多,阻燃性能仍有上升空间,需要开发新型高效阻燃剂进行改进。

### 发明内容

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:一种硅烷阻燃剂的制备方法,其特征在于制备步骤包括:

[0008] 在反应釜中,按重量份计加入100份玻璃微珠,1000-3000份水,1-4份聚乙烯醇,

0.5-2份过氧化苯甲酰,1-5份乙烯基三乙氧基硅烷、以及4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,在70℃-90℃反应10-18h,过滤,烘干后得到产品。

[0009] 所述2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪加量为1-5份;所述4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶加量为0.01-0.1份;所述4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮加量为0.01-0.1份。

[0010] 所述的2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,乙烯基三乙氧基硅烷,4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,玻璃微珠,均为市售产品。

[0011] 本发明的有益效果:

[0012] 采用本专利所用玻璃微珠,2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,经过改性处理,加入4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,得到本发明的阻燃剂产品,极限氧指数增加量也非常显著,比现有技术的纳米有机硅阻燃剂提高30%以上。

### 具体实施方式

[0013] 以下实例仅仅是进一步说明本发明,并不是限制本发明保护的范围。

[0014] 所述纳米有机硅阻燃剂为市售产品。

[0015] 实施例1:

[0016] 在5000L反应釜中,加入100Kg玻璃微珠,2Kg2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,3Kg乙烯基三乙氧基硅烷、0.03Kg4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,0.05Kg4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,2000Kg水,2Kg聚乙烯醇,1Kg过氧化苯甲酰,在85℃条件下反应12h,过滤,烘干后得到产品。产品编号W-1。

[0017] 实施例2:

[0018] 在5000L反应釜中,加入100Kg玻璃微珠,1Kg2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,1Kg乙烯基三乙氧基硅烷、0.01Kg4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,0.01Kg4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,1000Kg水,1Kg聚乙烯醇,0.5Kg过氧化苯甲酰,在70℃条件下反应18h,过滤,烘干后得到产品。产品编号W-2。

[0019] 实施例3:

[0020] 在5000L反应釜中,加入100Kg玻璃微珠,5Kg2,4,6-三(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪,5Kg乙烯基三乙氧基硅烷、0.1Kg4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶,0.1Kg4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮,3000Kg水,4Kg聚乙烯醇,2Kg过氧化苯甲酰,在90℃条件下反应10h,过滤,烘干后得到产品。产品编号W-3。

[0021] 比较例1:

[0022] 乙烯基三乙氧基硅烷不加入,其它同实施例1。所得产品编号为W-4。

[0023] 比较例2:

[0024] 4-(3-CBZ-氨基-3-甲酸甲酯烯丙基)-1-N-BOC-哌啶不加入,其它同实施例1。所得产品编号为W-5。

[0025] 比较例3:

[0026] 4-四氢-1H-吡咯-1-基戊-3-烯-2-酮不加入,其它同实施例1。所得产品编号为W-6。

[0027] 比较例4:

[0028] 使用纳米有机硅阻燃剂作为对比,编号为W-7。

[0029] 实施例4:

[0030] 参照:GB/T2406-2008《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》测试产物在聚氯乙烯中的阻燃性能。90份邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、5份Sb2O3、100份聚氯乙烯(PVC)、5份实施例1-3以及对比例1-4的阻燃剂,以比例混合均匀后用挤出机挤出,并制成长12cW,直径为3WW的样条并对其阻燃和物理性能进行了测试,试验结果如表1所示:

[0031] 表1不同工艺做出的试验样品阻燃性能的比较

[0032]

编号	极限氧指数%
W-1	42.2
W-2	41.5
W-3	44.6
W-4	35.1
W-5	35.8
W-6	37.6
W-7	30.2
未添加阻燃剂	23.8