

一种防火涂层材料

本申请要求于 2022 年 07 月 25 日提交中国专利局、申请号为 202210880106.X、发明名称为"一种防火涂层材料"的中国专利申请的优先权,其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及一种防火涂层材料,属于防火涂层技术领域。

背景技术

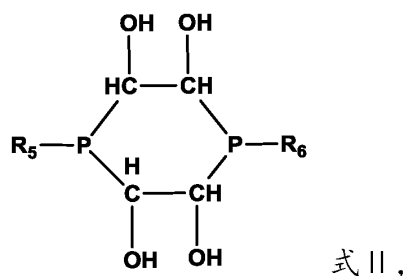
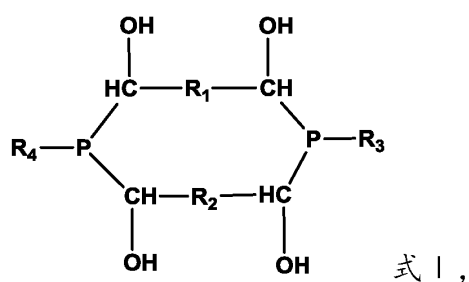
有机磷系阻燃剂因其具有良好的阻燃性,其燃烧的分解产物及其阻燃的高聚物的热裂解和燃烧产物的腐蚀性和毒性都很小,而成为近年来环保阻燃剂的研究热点。在有机磷系化合物中,由于 C-P 键键能比 C-C 键小,升温过程中,C-P 键先断裂,从而导致热分解温度降低,按磷系阻燃剂阻燃原理,C-P 断裂后,含 P 部分易于氧气生成磷酸,磷酸在高温下生成偏磷酸,在脱水过程中吸收热量,另偏磷酸以玻璃膜状覆盖在燃烧聚合物表面上隔绝氧气,阻止燃烧,同时也会夺取聚合物中的 O、H,促进聚合物脱水形成碳化层,从而阻止或减少可燃气体的产生,降低聚合物热分解速率。

防火涂层材料是用于可燃性基材表面,能降低所涂材料表面的可燃性,阻滞火灾的迅速蔓延,用以提高所涂材料耐火极限的一种特种涂料。传统的防火涂料的制备方法是将阻燃剂与胶乳通过物理共混的方式混合而成,目前水性胶乳由于其低 VOC 排放降低了对大气的污染而引起人们的广泛关注,但水性胶乳与阻燃剂的相容性、混合均匀性直接影响阻燃性能,并且,相对环保的有机磷系阻燃剂要求体系中含有大量 H、O 元素脱水形成碳化层,因而应用受到一定限制。因此,现在的阻燃剂制备的防火涂料难以满足人们的需要,亟需开发新型防火涂层材料。

发明内容

为了解决上述问题，提供了一种防火涂层材料，该阻燃剂既能有效改善现有防火涂层材料中阻燃剂与水性胶乳相容性和混合均匀性差的问题，同时又能利用阻燃剂体系中含有的 O、H 在脱水过程中形成碳化层，来隔绝氧气，阻止燃烧，提升防火性能。

根据本申请的一个方面，提供了一种防火涂层材料，按重量份数计，包括：40-80 份水性固化剂、20-50 份水和 80-200 份防火涂层材料母液，所述防火涂层材料母液由 50-80 份阻燃剂与 15-25 份分散剂和 190-220 份水组成，所述阻燃剂的分子结构式如式 I 和/或式 II 所示：



其中 R1 和 R2 分别独立的选自取代或未取代的 C1-C6 烷基、C3-C5 环烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种，R3 和 R4 分别独立的选自取代或未取代的 C1-C8 烷基、C5-C7 环烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种，R5 和 R6 分别独立的选自取代或未取代的 C1-C8 烷基、C5-C7 环烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种。

该阻燃剂中为环状结构，结构稳定，可提高自身的耐热性，含有的 C-P 键能够吸收热量，起到阻燃效果，其中含有的四个羟基，水溶性好，与水性胶乳混合时，

通过氢键作用，可以改善阻燃剂与胶乳的相容性和混合均匀性，因此能够在防火涂层材料中均匀分散，防止团聚，提高防火涂层材料自身的致密性；同时羟基可以为阻燃机理中脱水碳化步骤提供 H、O 元素，进而形成碳化层，隔绝氧气，防止火灾的蔓延，进一步提高阻燃能力。

可选地，所述阻燃剂选自式 I 和式 II 的混合物，式 I 的阻燃剂和式 II 的阻燃剂的重量比为 (5-7): 1。

该阻燃剂中既包含式 I 结构，又包含式 II 结构，原因在于：式 II 结构相比于式 I 结构，环状结构小，能够填充在式 I 结构之间的缝隙内，从而降低该防火涂层材料在涂覆后的孔隙，使得所有的阻燃剂能够吸附在基底上，防止防火涂层材料的脱层与开裂对基底起到保护和阻燃的作用。上述重量比能够在保证阻燃剂阻燃效果的同时，提高与防火涂层的相容性，并且降低防火涂层材料脱层和开裂的风险。

可选地，所述 R1 和 R2 分别独立的选自取代或未取代的 C1-C4 烷基、C3-C5 环烷基中的任意一种，R3 和 R4 分别独立的选自取代或未取代的 C4-C7 烷基、C5-C7 环烷基中的任意一种，R5 和 R6 分别独立的选自取代或未取代的 C4-C7 烷基、C5-C7 环烷基中的任意一种。

可选地，所述 R1 和 R2 分别独立的选自羟基取代的 C1-C4 烷基，R3 和 R4 分别独立的选自未取代的 C4 烷基或 C6 环烷基，R5 和 R6 分别独立的选自未取代的 C4 烷基或 C6 环烷基。

R1 和 R2 采用羟基取代的烷基，可进一步增加该阻燃剂中羟基的含量，进一步提高阻燃剂在水性胶乳中的分散均匀性，以及防火涂层材料自身的阻燃性能，采用羟基取代的 C1-C4 烷基相比于未取代的 C1-C4 烷基，阻燃性能提高至少 10%。

可选地，所述阻燃剂的制备方法，包括下述步骤：

称取第一单体溶解于溶剂中，再加入第二单体，在 20-40℃ 下搅拌 4h，经过滤、

洗涤和干燥后得到所述阻燃剂，所述第一单体和第二单体的摩尔比为 1: (0.9-1.1)；

所述第一单体选自叔丁基膦、异丁基膦、一异辛基膦、环己基膦、苯基膦中的至少一种；

所述第二单体选自乙二醛、丙二醛、丁二醛、羟基丙二醛、羟基-1,4-丁二醛、2-羟基己二醛、2-环丙基丙二醛、3-甲基戊二醛、2-甲基戊二醛、2-苯基丙二醛、环己烷-1,4-二甲醛、2-溴丙二醛、2-氯丙二醛中的至少一种。

第二单体选自稍微过量，利于阻燃形成环状结构，若是超出上述范围内，则会阻碍环状阻燃剂的形成，得到的阻燃剂中含有直链的化合物，杂质较多。

可选地，所述第一单体和第二单体的摩尔比为 1: (1-1.05)。

可选地，所述第一单体选自叔丁基膦、异丁基膦、环己基膦中的至少一种；

所述第二单体选自乙二醛、丙二醛、丁二醛、羟基丙二醛、羟基-1,4-丁二醛、2-羟基己二醛中的至少一种。

可选地，所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、异丙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、乙醚、环氧乙烷中的任意一种或多种。

可选地，按重量份数计，包括 60-80 份水性固化剂、30-50 份水和 150-200 份防火涂层材料母液，所述防火涂层材料母液由 60-70 份阻燃剂、20-25 份分散剂和 200-210 份水组成。

可选地，所述防火涂层材料的制备包括下述步骤：

(1) 将阻燃剂、分散剂加入至水中搅拌均匀得到混合液，将所述混合液置于球磨机中研磨至少 50h，过滤即得所述防火涂层材料母液；

(2) 将所述水性固化剂和水混合均匀后，再加入所述防火涂层材料母液混合即得所述防火涂层材料。

可选地，所述水性固化剂选自聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯

丁二烯共聚物、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯中的至少一种。

可选地，所述分散剂选自萘磺酸钠、磺基琥珀酸二辛酯钠、醇烷氧基化物中的至少一种。

本申请的有益效果包括但不限于：

1. 根据本申请的防火涂层材料，水性固化剂与阻燃剂的相容性好，阻燃剂可均匀分散在水和水性固化剂内，从而实现防火的均匀性，同时阻燃剂能够稳定的吸附在基底表层，提高防火涂层材料的致密性。

2. 根据本申请的防火涂层材料，阻有火烧该防火涂层材料时，阻燃剂 P 元素形成保护膜，并夺取阻燃剂或水性固化剂中的 H、O 元素，促进聚合物脱水形成碳化层，使得防火涂层表面隔绝氧气，达到阻燃的目的。

3. 根据本申请的防火涂层材料，在磷含量接近的环状磷系阻燃剂中，本申请中的阻燃剂具有较高的水溶性，而其他则难溶于水，因此阻燃剂能够与水性固化剂具有更好的兼容性，制备的防火涂层的过程更方便快捷，防火涂层材料在使用过程中也更加稳定。

附图说明

此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解，构成本申请的一部分，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。在附图中：

图 1 为本申请实施例涉及的防火涂层材料 5# 按照 EN 13823 标准进行阻燃测试过程图。

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明，本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

实施例 1 阻燃剂的合成

阻燃剂 1#

称取异丁基膦溶解于四氢呋喃中，再加入乙二醛水溶液，在 25℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到阻燃剂 1#，其中异丁基膦和乙二醛的摩尔比为 1: 1.05，阻燃剂 1#的结构式为式 I 结构。

阻燃剂 2#

称取环己基膦溶解于二氯甲烷中，再加入乙二醛水溶液，在 25℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到阻燃剂 2#，其中环己基膦和乙二醛的摩尔比为 1: 1.1，阻燃剂 2#的结构式为式 I 结构。

阻燃剂 3#

称取异丁基膦溶解于四氢呋喃中，再加入丁二醛水溶液，在 25℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到阻燃剂 3#，其中异丁基膦和丁二醛的摩尔比为 1: 1.05，阻燃剂 3#的结构式为式 II 结构。

阻燃剂 4#

称取苯基膦溶解于四氢呋喃中，再加入丁二醛水溶液，在 25℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到阻燃剂 4#，其中苯基膦和丁二醛的摩尔比为 1: 0.9，阻燃剂 4#的结构式为式 II 结构。

阻燃剂 5#

称取异丁基膦溶解于四氢呋喃中，再加入羟基丙二醛水溶液，在 25℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到阻燃剂 5#，其中异丁基膦和羟基丙二醛的摩尔比为 1: 1.05，阻燃剂 5#的结构式为式 II 结构。

阻燃剂 6#

称取异丁基膦溶解于四氢呋喃中，再加入环己烷-1,4-二甲醛的三氯甲烷溶液，在 25℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到阻燃剂 6#，其中异丁基膦和环己烷-1,4-二甲醛的摩尔比为 1: 1.05，阻燃剂 6#的结构式为式 II 结构。

实施例 2 防火涂层材料

防火涂层材料 1#

(1) 将 70 份阻燃剂 2#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，

之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 1#。

防火涂层材料 2#

(1) 将 70 份阻燃剂 6#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 2#。

防火涂层材料 3#

(1) 将 58.33 份阻燃剂 3#、11.67 份阻燃剂 1#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 3#。

防火涂层材料 4#

(1) 将 61.25 份阻燃剂 4#、8.75 份阻燃剂 1#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 4#。

防火涂层材料 5#

(1) 将 60 份阻燃剂 5#、10 份阻燃剂 1#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 5#。

防火涂层材料 6#

(1) 将 10 份阻燃剂 4#、60 份阻燃剂 1#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 6#。

防火涂层材料 7#

(1) 将 60 份阻燃剂 6#、10 份阻燃剂 1#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 7#。

防火涂层材料 8#

(1) 将 60 份阻燃剂 6#、10 份阻燃剂 2#和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 8#。

防火涂层材料 9#

(1) 将 60 份阻燃剂 5#、10 份阻燃剂 1#和 15 份分散剂加入至 190 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 40 份聚氨酯水性固化剂和 20 份水混合均匀后，再加入 80 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 9#。

防火涂层材料 10#

(1) 将 60 份阻燃剂 5#、10 份阻燃剂 1#和 25 份分散剂加入至 210 份水中搅拌

均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 200 份上述防火涂层材料母液混合，即得防火涂层材料 10#。

对比防火涂层材料 D1#

(1) 将 70 份 Sandoflam 公司的阻燃剂 5060 和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得对比防火涂层材料 D1#。

对比防火涂层材料 D2#

(1) 将 70 份阻燃剂天韵 TM-02 和 20 份分散剂加入至 200 份水中搅拌均匀得到混合液，之后将混合液置于球磨机中研磨 50h，过滤后即得防火涂层材料母液；

(2) 将 80 份聚氨酯水性固化剂和 50 份水混合均匀后，再加入 150 份上述防火涂层材料母液混合，即得对比防火涂层材料 D2#。

测试例 1：水溶性测试

采用 Sandoflam 公司的 5060 阻燃剂与上述阻燃剂 1#-6#进行水溶性测试，在 25℃ 下，将 10 份阻燃剂加入 100 份水中，搅拌 10min 之后观察阻燃剂的溶解性能，测试结果见表 1:

表 1：磷含量与水溶性测试结果

样品	溶解度 S (g/100g 水)	水溶性	磷含量 (%)
阻燃剂 1#	5.98	可溶	20.95
阻燃剂 2#	5.48	可溶	15.05
阻燃剂 3#	5.39	可溶	17.61
阻燃剂 4#	5.31	可溶	15.81

阻燃剂 5#	5.76	可溶	15.66
阻燃剂 6#	5.24	可溶	13.48
市售阻燃剂 5060	0.008	难溶	17.89

由表 1 可知，在磷含量接近的环状磷系阻燃剂中，本发明中所选用的阻燃剂具有较高的水溶性，而市面上现有的环状磷系阻燃剂则难溶于水。原因在于本申请的阻燃剂中含有四个羟基，可以很好的与水通过氢键作用结合而分散均匀，因此，本申请的阻燃剂与水性固化剂可以有更好的兼容性，制备的防火涂层材料使用过程中更均一稳定。

测试例 2：阻燃性测试

将上述防火涂层材料 1#-10#和对比防火涂层材料 D1#-D2#用 KTQ-200 可调式涂膜器的 45 丝涂覆于 130gsm 的化纤布上，再根据欧洲常用的建筑材料及构建的检测标准 DIN EN 13501-1，根据 EN ISO 11925-2 标准和 EN 13823 标准测试参数考察阻燃性能，其中 EN ISO 11925-2 标准测试中，样品规格为 25cm*25cm，EN 13823 标准测试中，样品规格为 1.5m*1.5m，具体结果参照表 2：

表 2

测试方法 样品	EN ISO 11925-2(表面测试)		EN ISO 11925-2(边缘测试)		EN 13823		
	烧毁长度(cm)	滴落物续燃(s)	烧毁长度(cm)	滴落物续燃(s)	火焰蔓延指数(W/S)	600s 热释放量(MJ)	横向火焰蔓延长度(cm)
防火涂层材料 1#	9.2	0.5	9.8	1.5	15	0.66	44
防火涂层材料 2#	9	0.5	9.5	1.5	14	0.64	43
防火涂层材料 3#	8.5	0.5	9	1.5	13	0.62	42
防火涂层材料	6	0.5	7.5	1.5	10	0.58	38

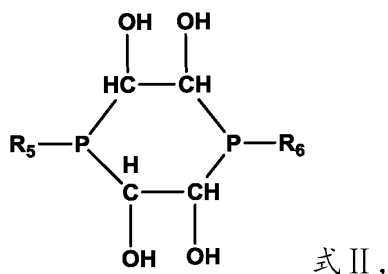
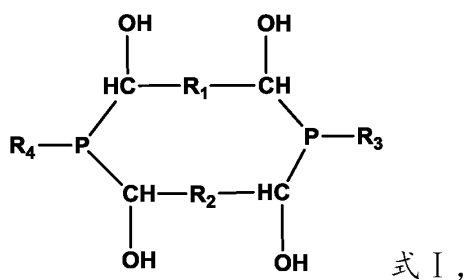
料 4#							
防火涂层材料 5#	4.5	0	6	0	4	0.5	32
防火涂层材料 6#	9.5	0.5	9.5	1.5	16	0.67	45
防火涂层材料 7#	5.8	0.5	7.2	1.5	9	1.2	38
防火涂层材料 8#	7	1	8	1.5	12	0.57	38
防火涂层材料 9#	5.5	0.5	7	1	7	0.55	38
防火涂层材料 10#	5	0.5	7	1	6	0.52	35
对比防火涂层材料 D1#	12.5	1.5	13.5	2	38	0.90	55
对比防火涂层材料 D2#	12.2	1	13.1	0	40	0.89	54

由表 2 和图 1 可知，通过本申请制备的防火涂层材料各项阻止燃烧的性能明显优于其他有机磷系杂环化合物材料，烧毁长度短、滴落物续燃时间短、火焰蔓延指数小、热释放量低，说明该防火涂层材料脱水碳化层覆盖均匀，隔氧、隔热性能好，能够阻止聚合物进一步热解及热解产物进入气相参与燃烧，因此，本申请的防火涂层材料均一稳定，且具有良好的阻燃性能。

以上所述，仅为本申请的实施例而已，本申请的保护范围并不受这些具体实施例的限制，而是由本申请的权利要求书来确定。对于本领域技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的技术思想和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1.一种防火涂层材料,其特征在于,按重量份数计,包括:40-80份水性固化剂、20-50份水和80-200份防火涂层材料母液,所述防火涂层材料母液由50-80份阻燃剂与15-25份分散剂和190-220份水组成,所述阻燃剂的分子结构式如式I和/或式II所示:



其中 R_1 和 R_2 分别独立的选自取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_5 环烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种, R_3 和 R_4 分别独立的选自取代或未取代的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种, R_5 和 R_6 分别独立的选自取代或未取代的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种。

2.根据权利要求1所述的防火涂层材料,其特征在于,所述 R_1 和 R_2 分别独立的选自取代或未取代的 C_1 - C_4 烷基、 C_3 - C_5 环烷基中的任意一种, R_3 和 R_4 分别独立的选自取代或未取代的 C_4 - C_7 烷基、 C_5 - C_7 环烷基中的任意一种, R_5 和 R_6 分别独立的选自取代或未取代的 C_4 - C_7 烷基、 C_5 - C_7 环烷基中的任意一种。

3.根据权利要求2所述的防火涂层材料,其特征在于,所述 R_1 和 R_2 分别独立的选自羟基取代的 C_1 - C_4 烷基, R_3 和 R_4 分别独立的选自未取代的 C_4 烷基或 C_6 环烷基, R_5 和 R_6 分别独立的选自未取代的 C_4 烷基或 C_6 环烷基。

4.根据权利要求1-3任一项所述的防火涂层材料,其特征在于,所述阻燃剂的制

备方法，包括下述步骤：

称取第一单体溶解于溶剂中，再加入第二单体，在 20-40℃下搅拌 4h，经过滤、洗涤和干燥后得到所述阻燃剂，所述第一单体和第二单体的摩尔比为 1: (0.9-1.1)；

所述第一单体选自叔丁基膦、异丁基膦、一异辛基膦、环己基膦、苯基膦中的至少一种；

所述第二单体选自乙二醛、丙二醛、丁二醛、羟基丙二醛、羟基-1,4-丁二醛、2-羟基己二醛、2-环丙基丙二醛、3-甲基戊二醛、2-甲基戊二醛、2-苯基丙二醛、环己烷-1,4-二甲醛、2-溴丙二醛、2-氯丙二醛中的至少一种。

5.根据权利要求 4 所述的防火涂层材料，其特征在于，所述第一单体和第二单体的摩尔比为 1: (1-1.05)。

6.根据权利要求 4 所述的防火涂层材料，其特征在于，所述第一单体选自叔丁基膦、异丁基膦、环己基膦中的至少一种；

所述第二单体选自乙二醛、丙二醛、丁二醛、羟基丙二醛、羟基-1,4-丁二醛、2-羟基己二醛中的至少一种。

7.根据权利要求 1-3 任一项所述的防火涂层材料，其特征在于，按重量份数计，包括 60-80 份水性固化剂、30-50 份水和 150-200 份防火涂层材料母液，所述防火涂层材料母液由 60-70 份阻燃剂、20-25 份分散剂和 200-210 份水组成。

8.根据权利要求 1 所述的防火涂层材料，其特征在于，所述防火涂层材料的制备包括下述步骤：

(1) 将阻燃剂、分散剂加入至水中搅拌均匀得到混合液，将所述混合液置于球磨机中研磨至少 50h，过滤即得所述防火涂层材料母液；

(2) 将所述水性固化剂和水混合均匀后，再加入所述防火涂层材料母液混合即得所述防火涂层材料。

9.根据权利要求 8 所述的防火涂层材料，其特征在于，所述水性固化剂选自聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯共聚物、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯中的至少一种。

10.根据权利要求 8 所述的防火涂层材料，其特征在于，所述分散剂选自萘磺酸钠、磺基琥珀酸二辛酯钠、醇烷氧基化物中的至少一种。