



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I629239 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：101142465

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl. : C01B25/163 (2006.01)

C08K3/32 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

C09K21/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/05 德國

102011120191.6

(71)申請人：克萊瑞特金融 (B V I) 有限公司 (英屬維爾京群島) CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (VG)

英屬維爾京群島

(72)發明人：布魯 海瑞德 BAUER, HARALD (DE) ; 荷洛德 賽巴斯坦 HOEROLD, SEBASTIAN (DE) ; 席肯 馬丁 SICKEN, MARTIN (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 446727

CN 1926192A

JP 4-89306A

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子的混合物，其製備方法，及其用途

MIXTURES OF ALUMINUM PHOSPHITE WITH SPARINGLY SOLUBLE ALUMINUM SALTS AND EXTRANEIOUS IONS, PROCESS FOR PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子之混合物，其包含 80 至 99.898 重量%式(I)的亞磷酸鋁 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (I)其中 x 是 0 至 4，0.1 至 10 重量%難溶性鋁鹽和 0.002 至 10 重量%不含氮的外來離子；其製備方法，及其用途。

The invention relates to mixtures of aluminum phosphite with sparingly soluble aluminum salts and nitrogen-free extraneous ions, comprising 80 to 99.898% by weight of aluminum phosphite of the formula (I) $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (I) in which x is 0 to 4, 0.1 to 10% by weight of sparingly soluble aluminum salts and 0.002 to 10% by weight of nitrogen-free extraneous ions; to a process for preparation thereof and use thereof.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子之混合物，其製備方法，及其用途。

【先前技術】

以前技術揭示純的亞磷酸鋁。這些為類似於沸石的微多孔化合物，其中鋁離子及亞磷酸根離子形成多員環的三維網絡。它們含有結晶水或損失晶體構造並因而形成無水物的結晶釋出水。其基本上藉水熱結晶法製造，即，在其自生壓力下高於水的沸點。

所用原料為鋁來源，例如易溶的鋁鹽；所用磷來源為亞磷酸鹼金屬鹽或亞磷酸。

欲有助於結晶作用 (Yang. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong(2006), 22(Suppl.), 79-81)，添加多氮化合物作為結構指向劑 - 亦稱為模板。一個缺點在於模板會降低產物的熱安定性。另一缺點在於易溶的鋁鹽和亞磷酸鹼金屬鹽須移除無可避免得到的鹼金屬鹽。

另已知者為亞磷酸鋁與氧化鋁或氫氧化鋁之混合物。

本發明的目的係提出亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子之混合物，這些混合物沒有模板。另一目的係提出不須模板或使用易溶的鋁或亞磷酸鹽之方法。

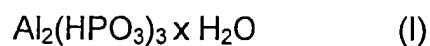
已發現，令人訝異地，本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子的混合物可作為阻燃劑的增效劑。這些阻燃

增效劑本身不必具有阻燃性，但可顯著增進阻燃劑的效能。這些阻燃增效劑與阻燃劑和其他聚合物添加劑藉由與聚合物捏和和壓出而混在一起而賦予阻燃性。所得聚合物混合物因此而成為阻燃劑。此加工操作於聚合物處於熔融形式的溫度進行且此溫度可以短時間明顯超過 320℃。增效劑必須耐得住這些溫度且未分解，以保留其作用。現訝異地發現到，本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子的混合物的熱安定性明顯優於純的亞磷酸鋁。

此外，以前技術揭示亞磷酸鋁水合物。缺點在於加熱時釋出水。此不利於增效劑加工以得到阻燃性聚合物。藉本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子的混合物達到本發明之目的，此因這些實質上無結晶水之故。

【發明內容】

因此，本發明係關於一種亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物，其包含
80 至 99.898 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁



其中 x 是 0 至 4，

0.1 至 10 重量 % 難溶性鋁鹽和

0.002 至 10 重量 % 不含氮的外來離子。

較佳地，該混合物包含

88 至 99.79 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁，其中 x 是 0 至 4，
 0.2 至 5 重量 % 難溶性鋁鹽，和
 0.01 至 7 重量 % 不含氮的外來離子。

【實施方式】

特別佳地，該混合物包含

94 至 99.4 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁，其中 x 是 0 至 0.1，
 0.3 至 3 重量 % 難溶性鋁鹽，和
 0.3 至 3 重量 % 不含氮的外來離子。

較佳地，該難溶性鋁鹽係氫氧化鋁、羥基氯化鋁、多
 鋁羥基化合物、鋁碳酸鹽、水滑石 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot x$
 $n\text{H}_2\text{O}$)、碳酸二羥基鋁鈉 ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、鋁氧化物、氧
 化鋁水合物、混合的鋁氧化物氫氧化物、鹼性硫酸鋁和 /
 或明礬石 (alunite)。

較佳地，該外來離子係氯離子、錯合氯離子、溴離
 子；氫氧離子、過氧離子、過氧水合離子、亞硫酸根離
 子、硫酸根離子、硫酸根水合離子、酸性硫酸根離子、硫
 酸氫根離子、過氧硫酸根離子、過氧二硫酸根離子；硝酸
 根離子；碳酸根離子、過碳酸根離子、錫酸根離子；硼酸
 根離子、過硼酸根離子、過硼酸根水合離子；甲酸根離
 子、乙酸根離子、丙酸根離子、乳酸根離子和 / 或抗壞血
 酸根離子；和 / 或元素 Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Pb、
 Sn、Cu、Zn、La、Ce、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 /
 或 Ni 的陽離子。

本發明亦係關於一種製造如申請專利範圍第 1 至 5 項中一或多項之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物之方法，其包含令比例為 2.5 至 3.5 莫耳的非鹽磷來源與 2 莫耳的難溶性鋁鹽在輔助酸的存在下於 50 至 180℃ 在溶劑中及固體濃度為 2 至 60% 的條件下結晶。

較佳地，該難溶性鋁鹽係氫氧化鋁、羥基氯化鋁、多鋁羥基化合物、鋁碳酸鹽、水滑石 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、碳酸二羥基鋁鈉 ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、鋁氧化物、氧化鋁水合物、混合的氧化鋁氫氧化物、鹼性硫酸鋁和/或明礬石 (alunite)，而該非鹽的磷來源係亞磷酸、三氧化磷、三氯化磷和/或次磷酸鹽。

較佳地，該輔助酸係氫氯酸、次氯酸、亞氯酸、氯酸、溴化氫、氫氟酸、碘化氫、過碘酸、過氯酸、硫酸、硫酸氫鹽、亞硫酸、亞硫酸氫鹽、過氧硫酸、過氧二硫酸；硝酸、亞硝酸、磷酸、亞磷酸、過氧磷酸、次磷酸、碳酸、矽酸、六氟矽酸、硼酸和/或羧酸。

本發明亦係關於一種如申請專利範圍第 1 至 5 項中一或多項之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物之用途，其作為用於進一步合成的中間物，作為黏合劑，在環氧樹脂、聚胺甲酸酯、不飽和聚酯樹脂之固化中作為交聯劑或加速劑，作為聚合物安定劑，作為作物保護組成物，作為螯合劑，作為礦油添加劑，作為抗蝕劑，用於清洗和清潔組成物應用及用於電子應用。

本發明另提出一種如申請專利範圍第 1 至 5 項中一或

多項之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物之用途，其作為阻燃劑，特別是作為透明塗料和膨脹塗料的阻燃劑，作為木材和其他纖維素產品的阻燃劑，作為聚合物的反應性和/或非反應性阻燃劑，用以製造阻燃性聚合物模製組成物，用以製造阻燃性聚合物模製物和/或用以藉由浸滲而賦予聚酯及純和摻合的纖維素織品阻燃性，及作為阻燃混合物中之增效劑。

● 本發明亦係關於一種阻燃性熱塑性或熱固性聚合物模製組成物和聚合物模製物、膜、纖維和纖維，其包含 0.1 至 45 重量%如申請專利範圍第 1 至 5 項中一或多項之亞磷酸鋁和難溶性鋁鹽及不含氮的外來離子之混合物、55 至 99.9 重量%熱塑性或熱固性聚合物或其混合物、0 至 55 重量%添加劑和 0 至 55 重量%填料或強化材料，其中該等組份的和為 100 重量%。

● 本發明亦係關於一種阻燃性熱塑性或熱固性聚合物模製組成物和聚合物模製物、膜、纖維和纖維，其包含 0.1 至 45 重量%阻燃混合物(其包含 0.1 至 50 重量%如申請專利範圍第 1 至 5 項中一或多項之亞磷酸鋁和難溶性鋁鹽及不含氮的外來離子之混合物和 50 至 99.9 重量%阻燃劑)、55 至 99.9 重量%熱塑性或熱固性聚合物或其混合物、0 至 55 重量%添加劑和 0 至 55 重量%填料或強化材料，其中該等組份的和為 100 重量%。

在前述用途中之阻燃劑較佳地包含二烷基亞膦酸和/或其鹽和/或三聚氰胺的縮合產物和/或三聚氰胺與磷酸的

反應產物和/或三聚氰胺的縮合產物與聚磷酸之反應產物或其混合物；式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ 之含氮的磷酸鹽，其中 y 是 1 至 3 且 z 是 1 至 10,000；苯并胍胺、參(羥乙基)異三聚氰酸酯、乙內醯脲(allantoin)、甘脲(glycoluril)、三聚氰胺、三聚氰胺三聚氰酸酯、二氰二胺(dicyandiamide)和/或胍；氧化鎂、氧化鈣、氧化鋁、氧化鋅、氧化錳、氧化錫、氫氧化鋁、水鋁土(boehmite)、二水滑石(dihydrotalcite)、水鋁鈣石(hydrocalumite)、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋅、氧化錫水合物、氫氧化錳、硼酸鋅、鹼性矽酸鋅和/或錫酸鋅。

在前述用途中之阻燃劑更佳地包含蜜白胺(melam)、蜜勒胺(melem)、三聚二氰亞胺(melon)、二三聚氰胺焦磷酸鹽、三聚氰胺聚磷酸鹽、蜜白胺聚磷酸鹽、三聚二氰亞胺聚磷酸鹽和/或蜜勒胺聚磷酸鹽和/或其混合的聚鹽和/或磷酸氫銨、磷酸二氫銨和/或聚磷酸銨。

在前述用途中之阻燃劑較佳地亦包含次磷酸鋁、次磷酸鋅、次磷酸鈣、亞磷酸鈉、單苯基亞膦酸和其鹽、二烷基亞膦酸和其鹽及單烷基亞膦酸和其鹽的混合物、2-羧基乙基烷基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基甲基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基芳基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基苯基亞膦酸和其鹽、氧-10-磷菲(oxa-10-phosphaphenanthrene)(DOPO)和其鹽及在對-苯并醌上的加合物、或衣康酸和其鹽。

較佳地， x 亦為 0.01 至 0.1。

本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽在結晶作用的期間內

形成強制晶體 (forced crystal)。就核-殼晶體而言，難溶性鋁鹽較佳地形成結晶晶粒的核心。亞磷酸鋁形成殼。該亞磷酸鋁較佳地含有外來離子。該外來離子以化學力結合至亞磷酸鋁且無法藉純化法移除。它們因此亦不同於前述之組份彼此存在且可被分離之純的物理混合物。此與本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子之混合物的情況不同。

較佳的外來離子是 Na、K、Ca、Mg。

較佳的外來離子亦為第七主族元素的陰離子或含氧陰離子，如氯離子、錯合氯離子、溴離子、氯酸根離子和過氯酸根離子。

較佳的外來離子是第六主族元素的陰離子或含氧陰離子，如氫氧離子、過氧離子、過氧水合離子、亞硫酸根離子、硫酸根離子、硫酸根水合離子、硫酸氫根離子、過氧硫酸根離子和過氧二硫酸根離子。

較佳的外來離子是第五主族元素的陰離子或含氧陰離子，如亞磷酸氫根離子、亞磷酸根離子、次磷酸根離子、磷酸根離子、磷酸氫根離子和磷酸二氫根離子。

較佳的外來離子是第四主族元素的陰離子或含氧陰離子，如碳酸根離子、過碳酸根離子和錫酸根離子。

較佳的外來離子是第三主族元素的陰離子或含氧陰離子，如硼酸根離子、過硼酸根離子和過硼酸根水合離子。

較佳的外來離子，如羧酸的陰離子，是甲酸根離子、乙酸根離子、丙酸根離子、乳酸根離子、抗壞血酸根離子

和酒石酸根離子。

較佳地，本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮之外來離子的混合物之粒子尺寸為 0.1 至 1000 微米，整體密度(bulk density)為 80 至 800 克/升，更佳地為 200 至 700 克/升。

本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮之外來離子的混合物的 L 色值較佳地為 85 至 99.9，更佳地為 90 至 98。

本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮之外來離子的混合物的 a 色值較佳地為 -4 至 +9，更佳地為 -2 至 +6。

本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮之外來離子的混合物的 b 色值較佳地為 -2 至 +6，更佳地為 -1 至 +3。

色值示於 Hunter 系統(CIE-LAB 系統，Commission Internationale d'Eclairage)。L 值範圍由 0(黑)至 100(白)，a 值由 -a(綠)至 +a(紅)，且 b 值由 -b(藍)至 +b(黃)。

根據本發明之方法，前述鋁來源(較佳地包含難溶性鋁鹽)和非鹽磷來源在輔助酸存在下結晶。任意地，該輔助酸可被不含氮的鹼中和。

較佳的非鹽磷來源係亞磷酸或可以在方法條件下形成亞磷酸根離子的先質，例如三氧化磷(P_2O_6)(其可以在水解條件下形成亞磷酸)、三氯化磷或次磷酸(其可藉氧化反應轉化成亞磷酸)。

根據本發明之方法避免使用會污染廢水或必須以高花費和不方便的方式移除，或者，當其留在產物中時，會使

得熱安定性變差的模板。

根據本發明之方法亦避免使用易溶的鋁鹽或亞磷酸鹽；取而代之的，使用難溶性鋁鹽和非鹽磷來源。此處的缺點在於轉化實際上不足，此因難溶性亞磷酸鋁以殼形式結晶於原料上並因此而阻礙了反應的進行。

令人驚訝地，根據本發明之方法，反之，藉由不溶的鋁來源之完全或部分溶解，有助於所有的反應物完全轉化。溶解的鋁可以磷來源結晶。部分溶解以催化或次化學計量的輔助酸進行。結果是，相較於使用過量的亞磷酸以達到相同的效果時，消耗較少量的原料(酸)及釋出較少量的廢料(鹽)。

較佳的輔助酸係元素週期表第 7 主族、第 6 主族、第 5 主族、或第 4 主族元素的酸和含氧酸，或羧酸。

特別適合的酸是氫氯酸、氫氟酸、氯酸、過氯酸、硫酸、亞硫酸、亞硝酸、硝酸、碳酸、甲酸、乙酸、丙酸、乳酸、抗壞血酸和酒石酸。

較佳地，該輔助酸本身於之後以次化學計量的鹼中和。

用於此目的之較佳的鹼是鹼金屬和鹼土金屬氫氧化物，例如，不同濃度的氫氧化鈉溶液和氫氧化鉀溶液、石灰乳(lime milk)、熟石灰(slaked lime)和/或氫氧化鋇溶液。

較佳的反應條件係溫度為 0 至 300℃，更佳為 50 至 170℃，及反應時間為 10^{-7} 至 10^2 小時。壓力可介於 1 和

200 MPa(=0.00001 至 200 巴)之間，較佳地介於 10 Pa 和 10 MPa 之間。

較佳地，能量輸入為 0.083 至 10 千瓦/立方米，更佳地為 0.33-1.65 千瓦/立方米。

較佳溶劑是水、甲酸、乙酸和質子有機溶劑，特別是乙醇、甲醇和丙醇。

較佳反應方式係於初時引入鋁來源、磷來源和輔助酸及，結晶作用之後，定量稱入不含氮的鹼。

較佳反應方式係於初時引入鋁來源和磷來源及於結晶作用期間內定量稱入輔助酸。

較佳反應方式係於初時引入鋁來源和磷來源，於結晶作用期間內定量稱入輔助酸，及在結晶作用之後，定量稱入不含氮的鹼。

結晶作用期間內的較佳 pH 是 0 至 7，更佳為 0.5 至 6 且最佳為 1 至 5。結晶作用期間內使用的 pH 會影響本發明之亞磷酸鋁混合物的熱安定性。

反應方式決定結晶作用期間內的反應物濃度。此決定，例如，產物的粒子尺寸和熱安定性。

較佳的固體濃度是 2 至 30 重量%，更佳為 5 至 15 重量%。

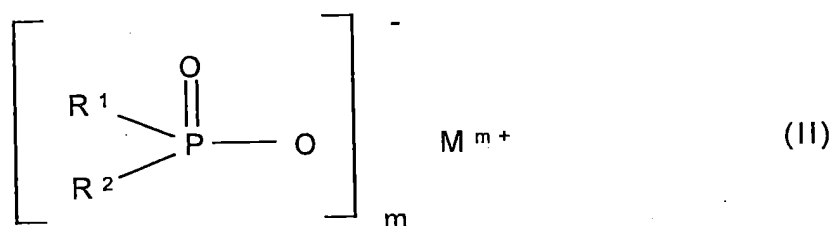
輔助酸對磷來源的較佳比例為 0.1 至 50 莫耳%/莫耳磷，更佳為 1 至 20 莫耳%，最佳為 2 至 10 莫耳%。

不含氮的鹼對磷來源的較佳比例為 0.1 至 70 莫耳%/莫耳磷，更佳為 1 至 40 莫耳%，最佳為 1 至 30 莫耳%。

磷來源對鋁來源的較佳比例為 3 莫耳 / 1 莫耳至 1 莫耳 / 3 莫耳，更佳地為 2.5 莫耳 / 2 莫耳至 3.5 莫耳 / 2 莫耳。

較佳地，使用亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物作為阻燃增效劑。

較佳的二烷基亞磷酸和 / 或其鹽係式 (II) 者



其中

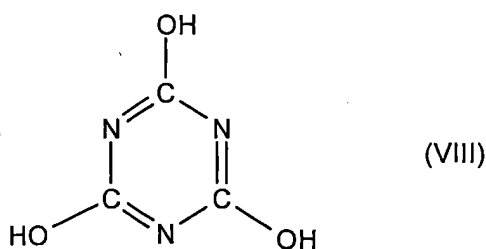
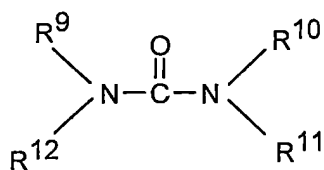
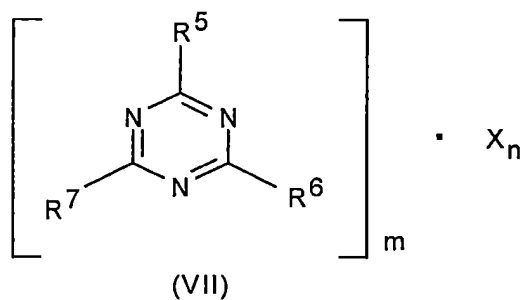
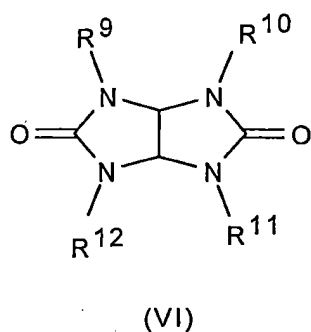
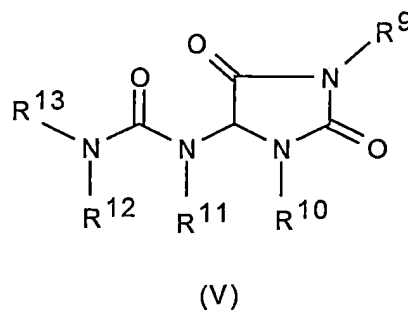
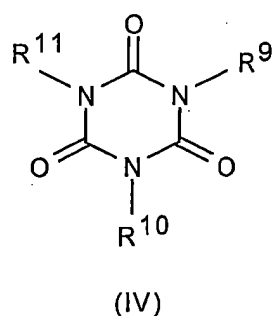
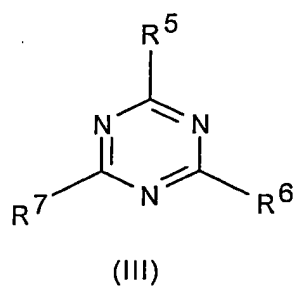
R^1 , R^2 相同或不同且各自為直鏈或支鏈 C_1 - C_6 -烷基；

M 是 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Fe 、 Zr 、 Zn 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K 、 H 和 / 或質子化的氮鹼；

m 是 1 至 4。

較佳的二烷基亞磷酸鹽是參二乙基亞磷酸鋁、參甲基乙基亞磷酸鋁、雙二乙基亞磷酸鈦、肆二乙基亞磷酸鈦、雙甲基乙基亞磷酸鈦、肆甲基乙基亞磷酸鈦、雙二乙基亞磷酸鋅、雙甲基乙基亞磷酸鋅和其混合物。

適當的其他阻燃劑亦特別地為氮化合物 (DE-A-196 14 424、DE-A-197 34 347 和 DE-A-197 37 727)。這些較佳地為對應於式 (III) 至 (VIII) 者或其混合物



其中

R^5 至 R^7 各自為氫、 C_1 - C_8 -烷基、 C_5 - C_{16} -環烷基或-烷基環烷基，其可能經羥基官能性或 C_1 - C_4 -羥烷基官能性取代， C_2 - C_8 -烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-鹽基、-鹽氧基、 C_6 - C_{12} -芳基或-芳烷基、- OR^8 和 - $N(R^8)R^9$ ，二者為 N-脂環族和 N-芳族，

R^8 是氫、 C_1 - C_8 -烷基、 C_5 - C_{16} -環烷基或-烷基環烷基，其可能經羥基官能性或 C_1 - C_4 -羥烷基官能性取代、 C_2 - C_8 -烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-鹽基、-鹽氧基或 C_6 - C_{12} -芳基或-芳烷基，

R^9 至 R^{13} 與 R^8 相同，且亦為 $-O-R^8$ ，

m 和 n 各自獨立地為 1、2、3 或 4，

X 代表酸，其為與三吡化合物(III)的加合物；

或參(羥乙基)異三聚氰酸酯與芳族多元羧酸之低聚酯。

本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物的剩餘濕分含量為 0.01 至 9%，較佳地為 0.05 至 0.5%。

用於阻燃性聚合物模製組成物和聚合物模製物之適當的聚合物添加劑係 UV 吸收劑、光安定劑、潤滑劑、著色劑、抗靜電劑、成核劑、強化劑、填料和/或增效劑。

本發明亦係關於聚合物模製物、膜、纖維和纖維，其包含

1 至 50 重量%本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物

50 至 99 重量%以聚苯乙烯為基礎的聚合物或其混合物

0 至 60 重量%聚合物添加劑

0 至 60 重量%填料。

較佳地，根據本發明，使用本發明之阻燃性聚合物模製物作為燈組件，如燈配件和燈座、插頭和多孔插座延長線、筒管、用於電容器或開關的座槽、和電路斷路器、繼電器殼和反射器。

本發明亦係關於膨脹阻燃性塗料，其包含 1 至 50 重量%本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物、和 50 至 99 重量%聚磷酸銨、黏合劑、泡沫形

成劑、填料、二烷基亞膦酸鹽和/或聚合物添加劑。

該聚合物較佳地源自於熱塑性聚合物，如聚酯、聚苯乙烯或聚醯胺、和/或熱固性聚合物。

該聚合物較佳地為單-和二烯烴之聚合物，例如聚丙烯、聚異丁烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚異戊二烯 (polyisoprene) 或聚丁二烯，及環烯烴 (例如環戊烯或降冰片烯 (norbornene)) 的加成聚合物；及聚乙烯 (其可任意地經交聯)，如高密度聚乙烯 (HDPE)、高密度高分子量聚乙烯 (HDPE-HMW)、高密度超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、直鏈低密度聚乙烯 (LLDPE)、支鏈低密度聚乙烯 (BLDPE)、和其混合物。

該聚合物較佳地為單-和二烯烴彼此或與其他乙烯基單體之共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物、直鏈低密度聚乙烯 (LLDPE) 和其與低密度聚乙烯 (LDPE) 之混合物、丙烯-丁烯-1 共聚物、丙烯-異丁烯共聚物、乙烯-丁烯-1 共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-甲基戊烯共聚物、乙烯-庚烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、丙烯-丁二烯共聚物、異丁烯-異戊二烯共聚物、乙烯-丙烯酸烷酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其與一氧化碳之共聚物、或乙烯-丙烯酸共聚物和其鹽 (離聚物)、及乙烯與丙烯和二烯 (如己二烯、二環戊二烯或亞乙基降冰片烯) 的三聚物；及此共聚物彼此之混合物，如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、LDPE/乙烯-丙烯

酸共聚物、LLDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、LLDPE/乙烯-丙烯酸共聚物和交替或無規聚亞烴(polyalkylene)/一氧化碳共聚物和其與另一聚合物(例如聚醯胺)之混合物。

該聚合物較佳地為烴樹脂(如 C_5-C_9)，包括其氫化的改質物(如發黏樹脂)及聚亞烴和澱粉之混合物。該聚合物較佳地為聚苯乙烯(Polystyrene 143E(BASF))、聚(對-甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

該聚合物較佳地為苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與二烯或丙烯酸系衍生物之共聚物，例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸和甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯-順丁烯二酸酐、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯；苯乙烯共聚物和其他聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯三聚物)之更耐衝擊的混合物；及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯。

該聚合物較佳地為苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯於聚丁二烯上、苯乙烯於聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上、苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)於聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯於聚丁二烯上；苯乙烯和順丁烯二酸酐於聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和順丁烯二酸酐或順丁二烯醯亞胺於聚丁二烯上；苯乙烯和順丁二烯醯亞胺於聚丁二烯上、苯乙烯和丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯於聚丁二烯上、苯乙烯和

丙烯腈於乙烯-丙烯-二烯三聚物上、苯乙烯和丙烯腈於聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯上、苯乙烯和丙烯腈於丙烯酸酯-丁二烯共聚物上、及其混合物，其被稱為，例如，ABS、MBS、ASA或AES聚合物。

該苯乙烯聚合物較佳地為相對粗孔泡沫，如EPS(膨脹的聚苯乙烯)，如Styropor(BASF)和/或具相對小孔的泡沫，如XPS(壓出的剛性聚苯乙烯泡沫)，如Styrodur®(BASF)。較佳者係聚苯乙烯泡沫，例如Austrotherm® XPS、Styrofoam®(Dow Chemical)、Floormate®、Jackodur®、Lustron®、Roofmate®、Styropor®、Styrodur®、Styrofoam®、Sagex®和Telgopor®。

該聚合物較佳地為經鹵化的聚合物，例如聚氯平(polychloroprene)、氯橡膠、異丁烯-異戊二烯之氯化和溴化的共聚物(鹵丁基橡膠)、氯化或氯磺酸化的聚乙烯、乙烯和氯化的乙烯之共聚物、表氯醇均-和共聚物，特別是鹵化的乙烯基化合物之聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯；和其共聚物，如氯乙烯-偏二氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯。

該聚合物較佳地為自 α,β -不飽和酸和其衍生物衍生者，如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯醯胺和衝擊性經丙烯酸丁酯改質的聚丙烯腈、及所述單體彼此或與其他不飽和單體之共聚物(例如丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷酯共聚物、丙烯腈-丙

烯酸烷氧基烷酯共聚物、丙烯腈-鹵乙烯共聚物或丙烯腈-甲基丙烯酸烷酯-丁二烯三聚物)。

該聚合物較佳地為自不飽和醇和胺衍生者或其鹽基衍生物或縮醛，如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、硬脂酸酯、苯甲酸酯或順丁烯二酸酯、聚乙炔基丁縮醛、聚酞酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺；及其與烯烴之共聚物。

該聚合物較佳地為環狀醚的均-和共聚物，如聚烷二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其與雙環氧丙醚之共聚物。

該聚合物較佳地為聚縮醛，如聚甲醛，和含有共聚單體(例如環氧乙烷)的聚甲醛；經熱塑性聚胺甲酸酯、丙烯酸酯或 MBS 改質的聚縮醛。

該聚合物較佳地為聚苯醚和聚苯硫醚及其與苯乙烯聚合物或聚醯胺之混合物。

該聚合物較佳地為自具有兩個末端羥基的聚醚、聚酯和聚丁二烯及脂族或芳族聚異氰酸酯和其先質衍生的聚胺甲酸酯。

該聚合物較佳地為聚醯胺和共聚醯胺，其衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自胺基羧酸或對應的內醯胺，如尼龍 2/12、

尼龍 4(聚-4-胺基丁酸、Nylon[®] 4，得自 DuPont)、

尼龍 4/6(聚(伸丁基己二醯二胺)，尼龍[®] 4/6，得自 DuPont)、

尼龍 6(聚己內醯胺，聚-6-胺基己酸，Nylon[®] 6，得自

DuPont, Akulon[®] K122, 得自 DSM; Zytel[®] 7301, 得自 DuPont; Durethan[®] B 29, 得自 Bayer)、

尼龍 6/6((聚(N,N'-伸己基己二醯胺), Nylon[®] 6/6, 得自 DuPont, Zytel[®] 101, 得自 DuPont; Durethan[®] A30、Durethan[®] AKV、Durethan[®] AM, 得自 Bayer; Ultramid[®] A3, 得自 BASF)、

尼龍 6/9(聚(伸己基壬醯胺), Nylon[®] 6/9, 得自 DuPont)、

尼龍 6/10(聚(伸己基癸二醯胺)、Nylon[®] 6/10, 得自 DuPont)、

尼龍 6/12(聚(伸己基十二烷二醯胺), Nylon[®] 6/12, 得自 DuPont)、

尼龍 6/66(聚(伸己基癸二醯胺-共-己內醯胺), Nylon[®] 6/66, 得自 DuPont)、

尼龍 7(聚-7-胺基庚酸, Nylon[®] 7, 得自 DuPont)、

尼龍 7,7(聚伸庚基庚二醯胺, Nylon[®] 7,7, 得自 DuPont)、

尼龍 8(聚-8-胺基辛酸, Nylon[®] 8, 得自 DuPont)、

尼龍 8,8(聚伸辛基辛二醯胺, Nylon[®] 8,8, 得自 DuPont)、

尼龍 9(聚-9-胺基壬酸, Nylon[®] 9, 得自 DuPont)、

尼龍 9,9(聚伸壬基壬二醯胺, Nylon[®] 9,9, 得自 DuPont)、

尼龍 10(聚-10-胺基癸酸, Nylon[®] 10, 得自 DuPont)、

尼龍 10,9(聚(伸癸基癸二醯胺), Nylon[®] 10,9, 得自

DuPont)、

尼龍 10,10(聚伸癸基癸二醯胺, Nylon[®] 10,10, 得自 DuPont)、

尼龍 11(聚-11-胺基十一烷酸, Nylon[®] 11, 得自 DuPont)、

尼龍 12(聚月桂基內醯胺, Nylon[®] 12, 得自 DuPont, Grilamid[®] L20, 得自 Ems Chemie)、

出於間-二甲苯、二胺和己二酸的芳族聚醯胺;製自己二胺和異-和/或對酞酸的聚醯胺(聚伸己基異酞醯胺、聚伸己基對酞醯胺)和任意地彈性體作為改質劑(如聚-2,4,4-三甲基伸己基對酞醯胺或聚-間-伸苯基異酞醯胺)之聚醯胺;前述聚醯胺與聚烯烴之嵌段共聚物、烯烴共聚物、離聚物或化學鍵結的或接枝的彈性體;或與聚醚(例如與聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇)之嵌段共聚物。此外,經乙烯-丙烯-二烯橡膠-(EPDM-)或 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)改質的聚醯胺或共聚醯胺;和在加工期間內縮合的聚醯胺(“RIM 聚醯胺系統”)。

該聚合物較佳地為聚脲、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺、聚尿囊素和聚苯并咪唑。

該聚合物較佳地為自二羧酸和二醇和/或自羥基羧酸或對應的內酯(如聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯(Celanex[®] 2500, Celanex[®] 2002, 得自 Celanese; Ultradur[®], 得自 BASF)、聚-1,4-二羥甲基環己烷對酞酸酯、聚羥基苯甲酸酯)衍生的聚酯,和自具有羥基末端基團的聚醚衍生的嵌段聚醚酯;及經聚碳酸酯或 MBS 改質的聚酯。

該聚合物較佳地為聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

該聚合物較佳地為聚砵、聚醚砵和聚醚酮。

較佳地，該聚合物係交聯聚合物，其一方面衍生自醛，而另一方面衍生自酚、脲或三聚氰胺，如酚-甲醛、脲-甲醛和三聚氰胺-甲醛樹脂。

該聚合物較佳地為乾燥和非乾燥的醇酸樹脂。

該聚合物較佳地為不飽和聚酯樹脂，其衍生自飽和和不飽和二羧酸與多羟基醇的共聚酯，且乙烯基化合物作為交聯劑，亦可為其經鹵化的阻燃改質物。

該聚合物較佳地包含可交聯的丙烯酸系樹脂，其衍生自經取代的丙烯酸系酯類，例如衍生自環氧基丙烯酸酯、胺甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

較佳地，該聚合物為醇酸樹脂、聚酯樹脂和丙烯酸酯樹脂，其經三聚氰胺樹脂、脲樹脂、異氰酸酯、三聚異氰酸酯、聚異氰酸酯或環氧樹脂交聯。

該聚合物較佳地為經交聯的環氧樹脂，其衍生自脂族、環脂族、雜環狀或芳族環氧丙基化合物，例如雙酚 A 二環氧丙醚、雙酚 F 二環氧丙醚的產物，其經慣用硬化劑(例如酞或胺)有或無加速劑地交聯。

該聚合物較佳地為前述聚合物之混合物(聚摻合物)，例如，PP/EPDM(聚丙烯/乙烯-丙烯-二烯橡膠)、聚醯胺/EPDM 或 ABS(聚醯胺/乙烯-丙烯-二烯橡膠或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、PVC/EVA(聚氯乙烯/乙烯-乙酸乙酯)、PVC/ABS(聚氯乙烯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、

PVC/MBS(聚氯乙炔/甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙炔)、PC/ABS(聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙炔)、PBTP/ABS(聚對酞酸丁二酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙炔)、PC/ASA(聚碳酸酯/丙烯酸酯-苯乙炔-丙烯腈)、PC/PBT(聚碳酸酯/聚對酞酸丁二酯)、PVC/CPE(聚氯乙炔/氯化的聚乙炔)、PVC/丙烯酸酯(聚氯乙炔/丙烯酸酯)、POM/熱塑性 PUR(聚甲醚/熱塑性聚胺甲酸酯)、PC/熱塑性 PUR(聚碳酸酯/熱塑性聚胺甲酸酯)、POM/丙烯酸酯(聚甲醚/丙烯酸酯)、POM/MBS(聚甲醚/甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙炔)、PPO/HIPS(聚苯醚/高衝擊性聚苯乙炔)、PPO/PA 6,6(聚苯醚/尼龍 6,6)和共聚物、PA/HDPE(聚醯胺/高密度聚乙炔)、PA/PP(聚醯胺/聚乙炔)、PA/PPO(聚醯胺/聚苯醚)、PBT/PC/ABS(聚對酞酸丁二酯/聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙炔)和/或 PBT/PET/PC(聚對酞酸丁二酯/聚對酞酸乙二酯/聚碳酸酯)。

製造聚合物模製組成物之適當的混合單元係單軸壓出機或單螺桿壓出機，例如得自 Berstorff GmbH, Hanover 和/或 Leistritz, Nuremberg 者，及具有三區螺桿和/或短壓縮螺桿的多區螺桿壓出機，及雙螺桿壓出機，例如得自 Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart (ZSK 25, ZSK 30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGA compounder 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) 和/或得自 Berstorff GmbH, Hanover, Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg 者。

在單軸壓出機或單螺桿壓出機的情況中，本發明的有

效螺桿長度為 20 至 40D，在多區螺桿壓出機(輸入區($L=10D$)，過渡區($L=6D$)，射出區($L=9D$))的情況中為，例如，25D，而在雙螺桿壓出機的情況中為 8 至 48D。

適當的混合單元亦為共捏和機(例如得自 Coperion Buss Compounding Systems, Pratteln, 瑞士者，如 MDK/E46-11D)和/或實驗室捏和機(MDK 46，得自 Buss，瑞士，其有效螺桿長度 $L=11D$)。

可用的混合單元亦可為具有逆轉雙螺桿的混合機，例如 Krauss-Maffei Berstorff 的 Compex 37 和 70 型，及環壓出機，例如得自 3+Extruder GmbH, Laufen 者，其具有 3 至 12 個小螺桿繞著靜態核心旋轉的環，和/或行星式傳動壓出機，例如得自 Entex, Bochum 者，和/或抽氣式壓出機和/或分段壓出機和/或 Maillefer 螺桿。

阻燃性聚合物模製組成物及聚合物模製物之製造、加工和測試

阻燃劑組份與聚合物粒和任何添加劑混合並在雙螺桿壓出機(型號：Leistritz LSM 30/34)中於溫度 230 至 260°C (PBT-GR)或 260 至 280°C (PA 66-GR)摻合。排放均質化的聚合物條，在水浴中冷卻並於之後粒化。

充分乾燥之後，模製組成物在射出模製機(型號：Aarburg Allrounder)上於溫度為 240 至 270°C (PBT-GR)或 260 至 290°C (PA 66-GR)加工以得到試樣。

各混合物的試樣以 1.5 毫米厚的試樣進行 UL 94 燃燒

分級(Underwriter Laboratories)。UL 94 燃燒分級如下：

V-0：火燄施用終了之後，續燃時間(afterflame time)不會超過 10 秒，10 次施燄的總續燃時間不超過 50 秒，沒有火燄掉落，試樣未完全耗盡，試樣的餘燼時間(afterglow time)不會超過 30 秒。

V-1：火燄施用終了之後，續燃時間不會超過 30 秒，10 次施燄的總續燃時間不超過 250 秒，火燄施用終了之後，試樣的餘燼時間不會超過 60 秒，其他標準如同 V-0。

V-2：棉指示劑被掉落的火燄點燃，其他標準如同 V-1。

無法分級(ncl)：無法符合 V-2 等級。

熱安定性和磷形成之試驗

本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物之熱安定性的重要標準係發生分解反應並形成毒性磷(PH_3)的溫度。必須在阻燃性聚合物的製造期間內絕對避免其釋出。用於測定，材料樣品在管狀爐中於流動氮(30 升/克)下，藉由逐步提高溫度的方式加熱。將 Dräger 偵測管可偵測到超過 1 ppm PH_3 (用於硫化氫的短期管)時，視為達到分解溫度。

結晶水含量(殘留的濕分含量)之測定

試樣在 Nabetherm 電爐中加熱至 300°C 15 分鐘至恆重。殘餘物質質量相對於起始重量，以百分比計算並自 100 扣除，得到重量損失。

藉以下實例說明本發明。其他數據(起始重量，條件，產率和分析)可見於表 1 和 2。

實例 1

674 克氫氧化鋁、1511 克 70 重量%亞磷酸、361 克 25 重量%硫酸和 11067 克去礦質水於初時引入 16 升高壓攪拌槽(得自 Pfaudler)中，加熱至 150°C 並攪拌 3 小時。所得懸浮液經排放和於 80°C 以可加熱的 Seitz 壓力濾器過濾並以去礦質水清洗，再分散並再度清洗，之後於 220°C 乾燥。以極高產率得到本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物，其熱安定性極高(360°C 開始形式 PH_3)。

實例 2

如同實例 1，氫氧化鋁、70 重量%亞磷酸、25 重量%硫酸和 11067 克去礦質水於初時引入，加熱至 150°C 並攪拌 23 小時，之後添加 688 克 25 重量%氫氧化鈉溶液且此混合物攪拌 1 小時。如同實例 1，此懸浮液經排放，過濾，清洗和乾燥。以極高產率得到本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物，其熱安定性極高(380°C 開始形式 PH_3)。

實例 3

如同實例 1，氫氧化鋁、70 重量%亞磷酸和去礦質水

於初時引入，加熱至 120°C 並攪拌 6 小時。藉由添加 1237 克 25 重量 % 硫酸，使得反應期間內，溶液的 pH 維持於 $\text{pH}=1$ 。反應接近終了時，添加 1054 克 25 重量 % 氫氧化鈉溶液。如同實例 1，此懸浮液經排放，過濾，清洗和乾燥。以極高產率得到本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物，其熱安定性極高 (380°C 開始形式 PH_3)。

實例 4

如同實例 1，氫氧化鋁、70 重量 % 亞磷酸和去礦質水於初時引入，加熱至 100°C 並攪拌 24 小時。藉由添加 361 克 25 重量 % 硫酸，使得反應期間內，溶液的 pH 維持於 $\text{pH}=1.5$ 。如同實例 1，此懸浮液經排放，過濾，清洗和乾燥。以極高產率得到本發明之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物，其熱安定性極高 (380°C 開始形式 PH_3)。

實例 5(比較例)

非本發明的市售亞磷酸鋁反應展現較低的熱安定性 (320°C 開始形成 PH_3)。

阻燃性聚合物模製組成物和聚合物模製物

根據形成 UL-94 試樣之指定用以製造阻燃性聚合物模製物和阻燃性聚合物模製物的一般方法，使用 50 重量 % 尼

龍 6,6 聚合物、30 重量 % 玻璃纖維、3.6 重量 % 根據實例 3 之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物和 16.4 重量 % Exolit® OP1230 二乙基亞膦酸鋁 (得自 Clariant)。UL-94 試驗分級為 V-0 等級。

根據形成 UL-94 試樣之指定用以製造阻燃性聚合物模製物和阻燃性聚合物模製物的一般方法，使用 50 重量 % 聚對酞酸丁二酯、30 重量 % 玻璃纖維、3.6 重量 % 根據實例 3 之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物和 16.4 重量 % Exolit® OP1240 二乙基亞膦酸鋁 (得自 Clariant)。UL-94 試驗分級為 V-0 等級。

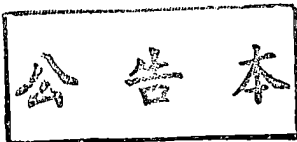
表1 起始重量和反應條件

實例	起始重量					條件	
	水 [克]	亞磷酸 [克]	氫氧化鋁 [克]	硫酸25% [克] [g]	氫氧化鈉 溶液25% [克]	溫度 [°C]	反應 時間 [小時]
1	11067	1511	674	361	-	150	3
2	11067	1511	674	361	688	150	24
3	11067	1511	674	1237	1054	120	6
4	11067	1511	674	361	-	100	24
5 (比較例)	亞磷酸鋁						

氫氧化鋁：Hydral® 710，得自Caldic

表2 分析結果、本發明產物之組成、試驗結果

實例	分析				添加亞磷酸鋁混合物				重量損失 (重量%, 300°C)	PH ₃ 形成	產率
	鋁 [%]	磷 [%]	鈉 [%]	硫酸根 [%]	亞磷酸鋁 [%]	氫氧化鋁 [%]	鈉 [%]	硫酸根 [%]			
1	18.3	30.6	0.007	0.993	96.7	1.4	0.007	0.093	1.27	360	95.3
2	18.7	30.3	0.340	0.087	95.8	3.0	0.340	0.087	0.60	380	97.8
3	17.2	29.5	5.000	0.190	93.2	0.1	5.000	0.190	0.82	380	95.1
4	18.4	29.2	0.003	3.000	92.3	4.0	0.003	3.000	0.60	360	94.7
5 (比較例)					96.0	4.0				320	



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101142465

※申請日：101 年 11 月 14 日

※IPC 分類：

C01B²⁵/₁₆₃ (2006.01)
C01K³/₃₂ (2006.01)
3/₁₀ (2006.01)
C01K²¹/₀₆ (2005.01)

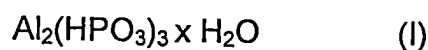
一、發明名稱：(中文／英文)

亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和外來離子的混合物，其製備方法，及其用途

Mixtures of aluminum phosphite with sparingly soluble aluminum salts and extraneous ions, process for preparation thereof and use thereof

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子之混合物，其包含
80 至 99.898 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁



其中 x 是 0 至 4，

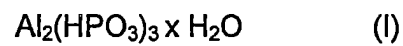
0.1 至 10 重量 % 難溶性鋁鹽和

0.002 至 10 重量 % 不含氮的外來離子；其製備方法，及其用途。

三、英文發明摘要：

Mixtures of aluminum phosphite with sparingly soluble aluminum salts and extraneous ions, process for preparation thereof and use thereof

The invention relates to mixtures of aluminum phosphite with sparingly soluble aluminum salts and nitrogen-free extraneous ions, comprising 80 to 99.898% by weight of aluminum phosphite of the formula (I)



in which x is 0 to 4,

0.1 to 10% by weight of sparingly soluble aluminum salts and

0.002 to 10% by weight of nitrogen-free extraneous ions; to a process for preparation thereof and use thereof.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

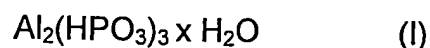
(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

七、申請專利範圍：

1. 一種亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮之外來離子的混合物，其包含

80 至 99.898 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁



其中 x 是 0 至 4，

0.1 至 10 重量 % 難溶性鋁鹽和

0.002 至 10 重量 % 不含氮的外來離子，

其中該難溶性鋁鹽係氫氧化鋁、水滑石 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$)、碳酸二羥基鋁鈉 ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、鋁氧化物、混合的鋁氧化物氫氧化物和 / 或鹼性硫酸鋁，且

其中該外來離子係氫氧離子、過氧離子、硫酸根離子、硫酸根水合離子、硫酸氫根離子、過氧硫酸根離子、過氧二硫酸根離子；硝酸根離子；碳酸根離子、過碳酸根離子、錫酸根離子、硼酸根離子、過硼酸根離子；和 / 或元素 Na、K、Mg 和 / 或 Ca 的陽離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之混合物，其包含
88 至 99.79 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁，其中 x 是 0 至 4，
0.2 至 5 重量 % 難溶性鋁鹽，和
0.01 至 7 重量 % 不含氮的外來離子。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之混合物，其包含

94 至 99.4 重量 % 式 (I) 的亞磷酸鋁，其中 x 是 0 至 0.1，
0.3 至 3 重量 % 難溶性鋁鹽，和
0.3 至 3 重量 % 不含氮的外來離子。

4. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物之方法，其包含令比例為 2.5 至 3.5 莫耳的非鹽磷來源與 2 莫耳的難溶性鋁鹽在輔助酸的存在下於 50 至 180°C 在溶劑中及固體濃度為 2 至 60% 的條件下結晶，

其中該難溶性鋁鹽係氫氧化鋁、水滑石 ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$)、碳酸二羥基鋁鈉 ($NaAl(OH)_2CO_3$)、鋁氧化物、混合的氧化鋁氫氧化物和/或鹼性硫酸鋁，而該非鹽的磷來源係亞磷酸、三氧化磷、三氯化磷和/或次磷酸鹽，且

其中該外來離子係氫氧離子、過氧離子、硫酸根離子、硫酸根水合離子、硫酸氫根離子、過氧硫酸根離子、過氧二硫酸根離子；硝酸根離子；碳酸根離子、過碳酸根離子、錫酸根離子、硼酸根離子、過硼酸根離子；和/或元素 Na、K、Mg 和/或 Ca 的陽離子。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該輔助酸係氫氯酸、次氯酸、亞氯酸、氯酸、溴化氫、氫氟酸、碘化氫、過碘酸、過氯酸、硫酸、硫酸氫鹽、亞硫酸、亞硫酸氫鹽、過氧硫酸、過氧二硫酸；硝酸、亞硝酸、磷酸、亞磷酸、過氧磷酸、次磷酸、碳酸、矽酸、六氟矽酸、硼酸和/或羧酸。

6.一種如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽和不含氮的外來離子的混合物之用途，其作為透明塗層和膨脹塗料的阻燃劑，作為木材和其他纖維素產品的阻燃劑，作為聚合物的反應性和/或非反應性阻燃劑，用以製造阻燃性聚合物模製組成物，用以製造阻燃性聚合物模製物和/或用以藉由浸滲而賦予聚酯及純和摻合的纖維素織品阻燃性，及作為阻燃混合物中之增效劑。

7.一種阻燃性熱塑性或熱固性聚合物模製組成物，其包含 0.1 至 45 重量%如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之亞磷酸鋁和難溶性鋁鹽及不含氮的外來離子之混合物、55 至 99.9 重量%熱塑性或熱固性聚合物或其混合物、0 至 55 重量%添加劑和 0 至 55 重量%填料或強化材料，其中該等組份的和為 100 重量%。

8.一種阻燃性聚合物模製物、膜、纖維或纖維，其包含 0.1 至 45 重量%如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之亞磷酸鋁和難溶性鋁鹽及不含氮的外來離子之混合物、55 至 99.9 重量%熱塑性或熱固性聚合物或其混合物、0 至 55 重量%添加劑和 0 至 55 重量%填料或強化材料，其中該等組份的和為 100 重量%。

9.一種阻燃性熱塑性或熱固性聚合物模製組成物，其包含 0.1 至 45 重量%阻燃混合物(其包含 0.1 至 50 重量%如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之亞磷酸鋁和難溶性鋁鹽及不含氮的外來離子之混合物和 50 至 99.9 重量%阻燃劑)、55 至 99.9 重量%熱塑性或熱固性聚合物或其混合

物、0 至 55 重量%添加劑和 0 至 55 重量%填料或強化材料，其中該等組份的和為 100 重量%。

10.一種阻燃性聚合物模製物、膜、纖維或纖維，其包含 0.1 至 45 重量%阻燃混合物(其包含 0.1 至 50 重量%如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之亞磷酸鋁和難溶性鋁鹽及不含氮的外來離子之混合物和 50 至 99.9 重量%阻燃劑)、55 至 99.9 重量%熱塑性或熱固性聚合物或其混合物、0 至 55 重量%添加劑和 0 至 55 重量%填料或強化材料，其中該等組份的和為 100 重量%。

11.如申請專利範圍第 7 或 9 項之阻燃性熱塑性或熱固性聚合物模製組成物，其中該阻燃劑包含二烷基亞磷酸和/或其鹽；三聚氰胺的縮合產物和/或三聚氰胺與磷酸的反應產物和/或三聚氰胺的縮合產物與聚磷酸之反應產物或其混合物；式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ 之含氮的磷酸鹽，其中 y 是 1 至 3 且 z 是 1 至 10,000；苯并胍胺、參(羥乙基)異三聚氰酸酯、乙內醯脲(allantoin)、甘脲(glycoluril)、三聚氰胺、三聚氰胺三聚氰酸酯、二氰二胺(dicyandiamide)和/或胍；氧化鎂、氧化鈣、氧化鋁、氧化鋅、氧化錳、氧化錫、氫氧化鋁、水鋁土(boehmite)、二水滑石(dihydrotalcite)、水鋁鈣石(hydrocalumite)、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋅、氧化錫水合物、氫氧化錳、硼酸鋅、鹼性矽酸鋅和/或錫酸鋅。

12.如申請專利範圍第 8 或 10 項之阻燃性聚合物模製物、膜、纖維或纖維，其中該阻燃劑包含二烷基亞磷酸和

/或其鹽；三聚氰胺的縮合產物和/或三聚氰胺與磷酸的反應產物和/或三聚氰胺的縮合產物與聚磷酸之反應產物或其混合物；式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ 之含氮的磷酸鹽，其中 y 是 1 至 3 且 z 是 1 至 10,000；苯并胍胺、參(羥乙基)異三聚氰酸酯、乙內醯脲(allantoin)、甘脲(glycoluril)、三聚氰胺、三聚氰胺三聚氰酸酯、二氰二胺(dicyandiamide)和/或胍；氧化鎂、氧化鈣、氧化鋁、氧化鋅、氧化錳、氧化錫、氫氧化鋁、水鋁土(boehmite)、二水滑石(dihydrotalcite)、水鋁鈣石(hydrocalumite)、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋅、氧化錫水合物、氫氧化錳、硼酸鋅、鹼性矽酸鋅和/或錫酸鋅。

13.如申請專利範圍第 7 或 9 項之阻燃性熱塑性或熱固性聚合物模製組成物，其中該阻燃劑包含蜜白胺(melam)、蜜勒胺(melem)、三聚二氰亞胺(melon)、二三聚氰胺焦磷酸鹽、三聚氰胺聚磷酸鹽、蜜白胺聚磷酸鹽、三聚二氰亞胺聚磷酸鹽和/或蜜勒胺聚磷酸鹽和/或其混合的聚鹽和/或磷酸氫銨、磷酸二氫銨和/或聚磷酸銨。

14.如申請專利範圍第 8 或 10 項之阻燃性聚合物模製物、膜、纖維或纖維，其中該阻燃劑包含蜜白胺(melam)、蜜勒胺(melem)、三聚二氰亞胺(melon)、二三聚氰胺焦磷酸鹽、三聚氰胺聚磷酸鹽、蜜白胺聚磷酸鹽、三聚二氰亞胺聚磷酸鹽和/或蜜勒胺聚磷酸鹽和/或其混合的聚鹽和/或磷酸氫銨、磷酸二氫銨和/或聚磷酸銨。

15.如申請專利範圍第 7 或 9 項之阻燃性熱塑性或熱固

性聚合物模製組成物，其中該阻燃劑包含次磷酸鋁、次磷酸鋅、次磷酸鈣、亞磷酸鈉、單苯基亞膦酸和其鹽、二烷基亞膦酸和其鹽及單烷基亞膦酸和其鹽的混合物、2-羧基乙基烷基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基甲基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基芳基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基苯基亞膦酸和其鹽、氧-10-磷菲(oxa-10-phosphaphenanthrene)(DOPO)和其鹽及在對-苯并醌上的加合物、或衣康酸和其鹽。

16.如申請專利範圍第8或10項之阻燃性聚合物模製物、膜、纖維或纖維，其中該阻燃劑包含次磷酸鋁、次磷酸鋅、次磷酸鈣、亞磷酸鈉、單苯基亞膦酸和其鹽、二烷基亞膦酸和其鹽及單烷基亞膦酸和其鹽的混合物、2-羧基乙基烷基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基甲基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基芳基亞膦酸和其鹽、2-羧基乙基苯基亞膦酸和其鹽、氧-10-磷菲(oxa-10-phosphaphenanthrene)(DOPO)和其鹽及在對-苯并醌上的加合物、或衣康酸和其鹽。