[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08K 3/22
C01F 5/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96111513.0

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1117802C

[22] 申请日 1996.8.3 [21] 申请号 96111513.0

[30] 优先权

[32] 1995. 8. 3 [33] JP [31] 198786/1995

[71] 专利权人 达保化学工业株式会社

地址 日本兵库县

[72] 发明人 栗栖裕文 小谷登志一 川濑厚哉
冲 匡

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 复合金属氢氧化物及其制法和用途

[57] 摘要

本发明涉及使含有水溶性锌化合物其 Mg 离子浓度为 0.01 摩尔/公升的含镁水溶液(x)与碱性物质(y)，以特定的反应当量比反应，而生成复合金属氢氧化物；再将该生成物置于含特定氯离子浓度的含氯水性介质中，于 100－200℃的温度进行水热处理使其熟化，以制取式(1)：$Mg_{1-x}Zn_x(OH)_2$(式中，x 为 0.003≤x≤0.1 的正数)的复合金属氢氧化物：所制得的复合金属氢氧化物是均质的金属固溶体。 该方法可控制结晶形状及抑制二次凝聚的发生。 将此种复合金属氢氧化物掺配于高分子化合物中即可制出抗燃性及机械强度优良的抗燃性高分子组合物。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种复合金属氢氧化物的制造方法，其特征在于:

使含有水溶性锌化合物其镁离子浓度为 0.01-1 摩尔/公升的含镁水溶液(x)与碱性物质(y)，以反应当量比为 x: y = 1: 1.01~1: 1.20 的范围进行反应，其中基于 Mg 水溶液计，Zn 的量为 0.3 - 10 摩尔%，。

2. 根据权利要求 1 的制造方法，其特征包括:

将该制得的复合金属氢氧化物置于氯离子浓度为 0.5~2.0 摩尔/公升的含氯水性介质中，在 100~200℃的温度范围内进行水热处理。

3. 根据权利要求 2 的制造方法，其特征包括该制得的复合金属氢氧化物是在反应母液存在下，在 80~150℃的温度范围内加温后，再添加水溶性镍化合物溶液，而只将该复合金属氢氧化物的结晶表面部分以镍置换。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法制得的如下式(1)所代表的复合金属氢氧化物:

$Mg_{1-x}Zn_x(OH)_2$ ……(1)

式中，x 代表 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 的正数。

5. 根据权利要求 3 所述的方法制得的如下式(2)所代表的复合金属氢氧化物:

$Mg_{1-x-y}Zn_xNi_y(OH)$ ……(2)

式中，x 代表 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 的正数。

6. 一种抗燃性高分子组合物，其特征在于该组合物包括权利要求 4 或权利要求 5 所述的复合金属氢氧化物，基于 100 重量份乙烯 - 丙烯酸乙酯共聚物计，其量为 80 - 150 重量份。

复合金属氢氧化物及其制法和用途

本发明是有关一种均质固溶体的复合金属氢氧化物的制法，由其制得的复合金属氢氧化物，及含该等化合物的具优异抗燃性及高机械强度的抗燃性高分子组合物。

根据过去所发生的重大火灾的情况，对于树脂组合物或橡胶组合物的抗燃性要求逐年增高。

为因应此项抗燃性要求，在市面上已有多种抗燃剂供人们选用。其中，由制造上及使用上的安全性考虑，非卤素系的抗燃剂最受欢迎，但对抗燃性的要求逐渐提高，金属氢氧化物因而开始被注意。

然而金属氢氧化物中，例如氢氧化铝因脱水温度较低(约 190℃)，在成形时需将其保持在该脱水温度以下，故可适用的树脂种类受到限制。至于氢氧化镁，因其脱水开始温度约为 340℃，故可适用的树脂种类可不受限制，但为获得抗燃性，则必需大量使用。此大量使用会导致树脂原有的物理性能降低，故上述各氢氧化物在实用上仍有很多待解决的问题。

为解决上述问题，日本特开平 6-41441 号公报提供一种复合金属氢氧化物。此种复合金属氢氧化物与氢氧化镁相比，可以以较低用量发挥抗燃性效果。但是，由于锌与氢氧化镁的复合金属氢氧化物其固溶元素－锌的性质，依传统方法制造时会生成碱性盐及氧化物(氧化锌等)副产物，极难制得均质固溶体的复合金属氢氧化物，以致无法发挥所期望的特性(抗燃性及机械强度等)。

本发明有鉴于上述情况而进行研究，其目的在于提供一种制造一种具有优异抗燃性且均质金属固溶体的复合金属氢氧化物的方法、以

及复合金属氢氧化物及具有高机械强度的抗燃性高分子组合物。

为达到上述目的，本发明的第一要旨为提供一种使含水溶性锌化合物且镁离子浓度为 0.1-1 摩尔/公升的含镁水溶液(X)与碱性物质(Y)以 X: Y = 1: 1.01~ 1:1.20 范围的反应当量比(X: Y)的反应为特征的复合金属氢氧化物的制法。本发明的第二要旨为使上述方法制得的复合金属氢氧化物，以在氯离子浓度为 0.5-2.0 摩尔/公升的含氯水性介质中加热，在 100-200 ℃的温度范围内进行水热处理为特征的复合金属氢氧化物的制法；本发明的第三要旨为将上述制得的复合金属氢氧化物，于反应母液存在下，加温至 80-150 ℃，并藉添加水溶性镍化合物溶液，使上述复合金属氢氧化物，以其仅在结晶表面部分被镍置换为特征的复合金属氢氧化物的制法。

再者，本发明的第四要旨为，提供由上述第一或第二要旨的复合金属氢氧化物的制法所制得的下式(1)所代表的复合金属氢氧化物:

$Mg_{1-x}Zn_x(OH)_2$ …… (1)

式中， x 为 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 的正数。

本发明的第五要旨为，提供由上述第三要旨的复合金属的制法制得的下式(2)所代表的复合金属氢氧化物:

$Mg_{1-x-y}Zn_xNi_y(OH)_2$ …… (2)

式中， x 为 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 的正数； y 为 $0.01 \leq y \leq 0.05$ 的正数。

除此之外的另一要旨为提供一种在 100 重量份的高分子化合物中含有 80-150 重量份并由以上式(1)或式(2)所代表的复合金属氢氧化物为特征的抗燃性高分子组合物。

本发明人有鉴于氢氧化物的安定结晶形并非属六方晶系，无法安定地生成一种与镁(Mg)呈均质固溶体的复合金属氢氧化物，于是对获得均质固溶体的反应程序作了一连串的研究工作。首先，注意到构成 Mg 源的含 Zn 的 Mg 水溶液中的 Mg 离子浓度，及此含 Zn 的 Mg 水溶液与碱性物质反应的当量比，进而经此二点为中心反复研究。结果发现，使用含 Zn 的 Mg 水溶液其 Mg 离子浓度为 0.01-1.0 摩尔/公升范围，

且将该含 Zn 的 Mg 水溶液(x)与碱性物质(y)的反应当量比(x : y)设定为 x : y = 1: 1.01~1: 1.20，令两者反应可制得均质固溶体的由前述式(1)所代表的复合金属氢氧化物。进而，将按上述的反应当量比进行反应所得的复合金属氢氧化物置于特定的氯离子浓度的水性介质中，在 100-200 ℃温度范围实行水热处理、使其熟化，即可控制生成的复合金属氢氧化物的结晶形状，且又可抑制发生二次凝聚这一事实。再者，将上述制得的复合金属氢氧化物，于反应母液的存在下，于 80-150 ℃的温度范围加热，并添加水溶性 Ni 化合物溶液，即可制得仅结晶表面部分被 Ni 置换的前式(2)所代表的复合金属氢氧化物，从而完成了本发明。

另外，又发现令上述式(1)或(2)所代表的复合金属氢氧化物，以 80-150 重量份的范围含于 100 重量份的高分子化合物所组成的抗燃性组合物中，其含量虽比传统为低，但却表现出较高的抗燃性及具有令人满意的机械强度(例如抗张强度等)。

现将本发明详细说明于下。

本发明的复合金属氢氧化物的制法可粗略分为三个程序。即，其第 1 程序为使用具有特定的 Mg 离子浓度的含 Zn 的 Mg 水溶液，使此含 Zn 的 Mg 水溶液与碱性物质，以特定的当量比进行反应而制得以下式(1)所示的复合金属氢化物。此第 1 程序的反应最好在 10-35 ℃的温度范围内进行。

$Mg_{1-x}Zn_x(OH)_2$ ……(1)

式中， x 为 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 的正数。

于上式(1)中，假如 x 值在 0.003 以下，则固溶量不足以使复合金属氢氧化物充份发挥所预期的效果(高抗燃性)。反之，假如 x 值超过 0.1 时，由于锌的离子半径大于镁的离子半径，结果难以形成均质的固溶体，且有碱性盐及氧化物的性质。同时，要控制结晶形状亦变得困难，而且易发生二次凝聚，无法发挥所预期的复合金属氢氧化物的效果。

上述的含 Zn 的 Mg 水溶液可举出在 Mg 水溶液中添加 Zn 化合物者为例子。上述 Mg 水溶液源可以是例如稀释卤水、海水、硝酸镁等。Mg 水溶液的 Mg 离子浓度需设定于 0.01~1 摩尔/公升的范围，最好为 0.003~0.3 摩尔/公升的范围。即，以稀释卤水或海水作为 Mg 水溶液源时，若 Mg 浓度超过 1 摩尔/公升时，会有大量碱性盐的副性质，导致难以形成均质固溶体。上述 Mg 离子浓度的测定并无特别限定，可使用例如螯合滴定法或 ICP 发光分光分析法等一般用以测定溶液中的离子浓度的方法。

添加于上述 Mg 水溶液的 Zn 化合物可以是例如硝酸锌、氯化锌等，只要是水溶性锌化合物均可使用。对 Mg 水溶液的添加量，最好设定为对水溶液中的 Mg 含有 Zn 0.3~10 摩尔%，尤其是 1-7 摩尔%范围。即添加量在 0.3 摩尔%以下时，固溶量不足以使复合金属氢氧化物充份发挥所预期的效果(高抗燃性)。反之，若超过 10 摩尔%时，由于锌的离子半径大于镁的离子半径，结果难以形成均质的固溶体，且有碱性盐及氧化物副产物。同时，也难以控制结晶形状而且易发生二次凝聚，无法发挥所预期的复合金属氢氧化物的效果。

此外，用以与上述具有特定 Mg 离子浓度的含 Zn 的 Mg 水溶液反应的碱性物质为例如氢氧化钙及氢氧化钠等。

在第 1 程序中，上述的含 Zn 的 Mg 水溶液(x)与碱性物质(y)的反应当量比(x : y) 应为 x : y = 1: 1.01~ 1: 1.20，而最好为 x : y = 1: 1.03~1: 1.10。即，在上述反应当量比中，如碱性物质(y)为 1.01 以下时，将有碱性盐副产物，因而不能形成均质的固溶体，反之，若碱性物质(y)超过 1.20 时，将有氧化物副产物，对结晶形状的控制变得困难且会发生二次凝聚。

上述第 1 程序中所使用的含 Zn 的 Mg 水溶液与碱性物质的较适组合，按生成复合金属氢氧化物的安定性及制造成本观点而论，以使用添加含有水溶性锌化合物的氯化锌的海水(Mg 水溶液)与碱性物质的氢氧化钙(石灰乳)的组合为宜。

其次现将在紧接着上述第1序程的复合金属氢氧化物的制法之后实施的第2程序亦即第2阶段的制法说明如下。

在此第2阶段中使用了在上述第1程序的反应中生成的由上述式(1)所代表的复合金属氢氧化物，将其置于含有特定的氯离子浓度的含氯水性介质中，于100~200℃的温度范围进行水热处理的步骤。

上述含氯水性介质是例如氯化钙水溶液，氯化钠水溶液，氯化镁水溶液及氯化钙水溶液等。其中，以复合金属氢氧化物的结晶形状的控制观点而言，以应用氯化钙水溶液为较可取。同时，此等含氯水性介质中的氯离子浓度必须在0.5-2摩尔/公升的范围内，尤其是0.1~1.0摩尔/公升范围内。即，氯离子浓度在例如0.5摩尔/公升的低浓度时，不能确实控制复合金属氢氧化物的结晶形状，且易发生二次凝聚。反之，超过2摩尔/公升时，将有碱性盐及氧化物副产物生成，难以形成均质的固溶体。上述氯离子浓度的测定，可使用螯合滴定法或ICP发光分光分析法等一般常用于测定溶液中的离子浓度的分析方法。

再者，上述水热处理的熟化条件为，温度必须在100-200℃的范围，压力通常为0.5-10 kg/cm^2。

如此制得的复合金属氢氧化物具有如前式(1)所示的构造。使其经过上述第2阶段处理，其结晶可更进一步成长，并可减少二次凝聚，因此由与后述的高分子化合物的相溶性、分散性、成形品的外观、机械强度等诸特性观点而言，实为极好的抗燃剂。

现说明继第2阶段的复合金属氧化物的制法的后实施的第3阶段的制法。依此法制得的复合金属氢氧化物为如下式(2)所示，它是Mg、Zn及Ni三种元素的固溶体:

$$Mg_{1-x-y}Zn_xNi_y(OH)_2 \cdots\cdots\cdots (2)$$

式中，x为$0.003 \leq x \leq 0.1$的正数；y为$0.01 \leq y \leq 0.05$的正数。

上式(2)中，如x值为0.003以下，其固溶量不足以发挥所期望的复合金属氢氧化物的效果(高抗燃性)。反之，如X值超过0.1时，由于锌离子的半径大于镁离子的半径，难以形成均质的固溶体，而有碱性

盐及氧化物副产物生成，且难以控制其结晶形状并易发生二次凝聚，无法发挥所期望的复合金属氢氧化物的效果。y 值在 0.01 以下时，结晶表面部份的镍的置换量不足，无法充份发挥所期望的复合金属氢氧化物的效果。而在添加量超过 0.05 时，则不但成本上升，且结晶表面部份的镍置换量达饱和，以致使发生游离氢氧化镍的副产物等问题。

此第 3 阶段的反应程序是使用上述第 2 阶段的反应程序生成的式(1)的复合金属氢氧化物，将其于反应母液存在下，在 80-150 ℃温度范围加温，并添加水溶性镍化合物溶液，使之仅在结晶表面部份被镍置换，以生成如上述式(2)所示的复合金属氢氧化物的反应程序。

上述水溶性镍化合物溶液可例举氯化镍水溶液，硝酸镍水溶液等。由与复合金属氢氧化物的反应性的观点出发，最好使用氯化镍。此水溶性镍化合物溶液的添加比例，对添加对象的反应母液中的复合金属氢氧化物而言为 1-5 摩尔% 最好为 1-3 摩尔%范围。

水溶性镍化合物溶液添加时的温度条件虽如上述，需加温至 80-150 ℃的范围，但较可取的温度条件为 90-120 ℃范围，如此可以限定在结晶表面部份有效的进行镍的置换。即，设定温度过低时会因置换不充份而产生游离的氢氧化镍，反之设定温度过高时，镍的置换会进展至结晶内部，故两种情形都无法达成所期望的效果。

依上述方法经过第 1 阶段或第 2 阶段的制备过程，制得由上述式(1)代表的复合金属氢氧化物，或者经过由第 3 阶段的制备过程而制得由上述式(2)代表的复合金属氢氧化物。其结晶粒径通常为 0.2-4 μm，较可取者为 0.2-2 μm，特别可取者为 0.5-1.5 μm，而且没有或极少有二次凝聚，即其平均二次粒径为 0.2-4 μm，较可取为 0.2-4 μm，特别可取为 0.5-1.5 μm，同时其 BET 比表面积为 1-12m^2/g。即，本发明的复合金属氢氧化物具有上述数值范围，因此将产物使用于后述的树脂及橡胶等高分子化合物时，可以发挥优异的相溶性、分散性、成形性以及增进成型品之外观及机械强度等诸特性。上述的平均二次粒径是将试料粉末置于 0.2%六偏磷酸钠水溶液中经过超音波分散处理后，藉由微

追踪法测定的值。而上述 BET 比表面积则是依 N_2 吸附法测定的值。

根据上述方法制得的上述式(1)及式(2)所示的复合金属氢氧化物可直接作为抗燃剂使用。亦可在利用各脂肪酸、磷酸酯及螯合剂等表面处理剂进行表面处理之后使用。上述的表面处理剂可单独使用亦可二种以上混合使用。

上述的脂肪酸可选自油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、廿二烷酸等碳原子数在 10 以上的高级脂肪酸及其碱金属盐。上述的磷酸酯可选自正磷酸与油醇或硬脂醇的单酯或二酯，或该两者的混合物以及它们的酸或碱金属盐及胺盐等。

上述的螯合剂可选自乙烯基乙氧硅烷、乙烯基-三(2-甲氧基一乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯氧基丙基三甲氧硅烷、γ-氨基丙基三甲氧硅烷、β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧硅烷、γ-甘油氧基丙基三甲氧硅烷、γ-硫醇基丙基三甲氧硅烷等硅烷系螯合剂；异丙基三异硬脂酰钛酸盐、异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸盐、异丙基三(N-氨乙基-氨乙基)钛酸盐、异丙基三癸基苯硫基钛酸盐等钛酸盐系螯合剂以及乙酰烷氧基二异丙醇铝等铝系螯合剂。

使用上述各种表面处理剂的复合金属氢氧化物的表面处理并无特别限制，可任意采用已知的湿式法或干式法进行。

本发明之上述式(1)及(2)所代表的复合金属氢氧化物作为抗燃剂，将其添加于高分子化合物即可制得抗燃性高分子组合物。

可用之高分子化合物并无特别的限制，一般的树脂及橡胶均可用，例如聚乙烯，乙烯与其他α-烯属烃的共聚物，乙烯与醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯的共聚物，聚丙烯、丙烯与其他α-烯属烃的共聚物，聚丁烯-I，聚苯乙烯，苯乙烯与丙烯腈的共聚物，醋酸乙烯酯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚氨基甲酸乙酯，聚酯，聚醚及聚酰胺等热塑性树脂；酚树脂，三聚氰酰胺树脂，环氧树脂，不饱和聚酯树脂，醇酸树脂等热硬性树脂；及乙烯一丙烯-二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，丙烯腈-丁二烯橡胶，丁基橡胶，异戊间二烯橡胶，氯

磺酸化聚乙烯等。这些高分子化合物可依用途作适当选择。

添加于上述高分子化合物中的上述式(1)或式(2)的复合金属氢氧化物是根据高分子化合物的种类等而作适当的选择。通常的添加量范围为对 100 重量份的高分子化合物添加 80-150 重量份，更可取为 100-130 重量份。即，复合金属氢氧化物的添加量在 80 重量份以下时，无法充份发挥抗燃性，反之，如超过 150 重量份时，则会降低抗张强度等机械强度。上述之式(1)及式(2)的复合金属氢氧化物可在上述的添加量范围内单独使用，亦可混合使用。

在根据本发明调制的抗燃性高分子组合物中，除了上述的式(1)及式(2)的复合金属氢氧化物之外，视需要而添加其他诸如碳微粉末、红磷等一般常用的抗燃助剂等。此外亦可添加润滑剂、挤氧化剂抗紫外线剂、带电防止剂、颜料、发泡剂、可塑剂、填充剂、补强剂及交联剂等添加剂。

本发明的抗燃性高分子组合物是在高分子化合物中添加所定量的式(1)及式(2)的复合金属氢氧化物，并加以混合、混捏而制得。上述的混合、混捏方法并无特别的限制，可以使用例如已知的单轴或双轴式挤压机、辊筒、高速密闭式混和机(Banbury mixer)等来进行。

由上述方法制得的抗燃性高分子组合物的成型方法并无特别的限制，即按照高分子化合物的种类、所要求的成形品的种类等适当选用成形方法，例如射出成形、挤压成形、吹气成形、压制成形、旋转成形、辊压成形、薄片成形(sheet forming)、转递成形、层压成形等。

现用以下实施例及比较例说明本发明。

实施例 1

于含离子卤水(bittern)中溶解试剂一级品的氯化锌后，以离子交换水稀释，制得 Mg 离子浓度为 0.14 摩尔/公升， Zn 离子浓度为 0.008 摩尔/公升的混合水溶液 300 公升。另调制 0.9 摩尔/公升的石灰乳 51 公升作为碱性物质。将上述混合水溶液及碱性物质两者以反应当量比，即以混合水溶液：石灰乳 = 1: 1.03 的比例量，在搅拌下连续地注

入有效容积为 30 公升的连续式反应槽进行反应。继之，使反应于氯离子浓度为 1.0 摩尔/公升的氯化钙水溶液中乳化，然后将该乳化液移入容量为 1000 公升的备有搅拌机的高压锅(autoclave)中，在 150 ℃下进行 2 小时的水热处理。随后利用压滤机过滤后，进行水洗、脱水，然后置于干燥炉中干燥，然后再将其粉碎，获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 2

于实施例 1 中，除了反应物的乳化是在氯离子浓度为 0.5 摩尔/公升的氯化钠水溶液中进行，及水热反应条件为 170 ℃ × 2 小时之外，其余的步骤皆与实施例 1 相同，结果获得目的的复合氢氧化物。

实施例 3

于含离子卤水(bittern)中溶解试剂一级品的氯化锌后，以离子交换水稀释，制得 Mg 离子浓度为 1.0 摩尔/公升， Zn 离子浓度为 0.003 摩尔/公升的混合水溶液 50 公升。另调制 1.0 摩尔/公升的石灰乳 52 公升作为碱性物质。将上述混合水溶液及碱性物质两者以反应当量比，即以混合水溶液：石灰乳 = 1: 1.04 之比例量，在搅拌下连续的注入有效容积为 10 公升的连续式反应槽中进行反应。继之，使反应物于氯离子浓度为 2.0 摩尔/公升的钠水溶液中乳化，然后将该乳化液移入容量为 100 公升的备有搅拌机的高压锅(autoclave)中，在 150 ℃下进行 2 小时的水热处理。随后利用压滤机过滤后，进行水洗、脱水，然后置于干燥炉中干燥后将其粉碎，获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 4

于实施例 3 中，除了混合水溶液及石灰乳的反应当量之比改为混合水溶液：石灰乳 = 1: 1.20 以外，其余步骤皆与实施例 3 相同，结果获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 5

将试剂一级品的硝酸镁及硝酸锌溶解于离子交换水中，调制 Mg 离子浓度为 0.9 摩尔/公升， Zn 离子浓度为 0.1 摩尔/公升的混合水溶液

1 公升。另调制 2.04 摩尔/公升的氢氧化钠水溶液 1 公升作为碱性物质，而将其在搅拌下滴加于上述的混合水溶液中进行反应。继之，使反应物乳化于氯离子浓度为 1 摩尔/公升的氯化钠水溶液中之后，放入容积为 3 公升的备有搅拌机的高压锅中，在 150 ℃进行 2 小时的水热处理。然后利用真空过滤机过滤后，进行水洗、过滤，并于干燥炉中干燥后将其粉碎，获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 6

于脱碳酸处理过的海水 1530 公升(Mg 离子浓度 0.032 摩尔/公升)中添加硝酸锌，以调制 Zn 离子浓度为 0.002 摩尔/公升的合成海水。另调制碱离子浓度为 1.07 摩尔/公升的石灰乳 51 公升作为碱性物质。将上述合成海水及碱性物质两者以反应当量比，即以合成海水：石灰乳 = 1: 1.05 的比例量，在搅拌下连续的注入有效容积为 250 公升的连续式反应槽中进行反应。继之，使反应物乳化于氯离子浓度为 1.2 摩尔/公升的氯化钙水溶液中，然后将该乳化液移入容量为 100 公升的备有搅拌机的高压锅中，在 150 ℃下进行 2 小时的水热处理。随后利用压滤机过滤后，进行水洗、脱水，然后置于干燥炉中干燥后将其粉碎，获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 7

于实施例 6 中，除了将在 150 ℃水热处理 2 小时后的反应母液冷却至 100 ℃，并在搅拌下，于其中添加 Ni 离子浓度为 0.3 摩尔/公升氯化镍水溶液 3.5 公升及在 100 ℃下进行 30 分钟的加热熟化处理以外，其余步骤皆与实施例 6 相同，结果获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 8

于实施例 7 中，除了对生成的复合金属氢氧化物以 1 摩尔%的比例添加氯化镍水溶液之外，其余步骤皆与实施例 7 相同，结果获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 9

于实施例 7 中，除了对生成的复合金属氢氧化物以 5 摩尔%的比

例添加氯化镍水溶液及在 115 ℃下进行 30 分钟的加热熟化处理之外，其余步骤皆与实施例 7 相同，结果获得目的的复合金属氢氧化物。

实施例 10

在实施例 3 中，除将 150 ℃热水处理 2 小时后之反应母液冷却至 100 ℃后，在搅拌下添加 Ni 离子浓度为 0.4 摩尔/公升的氯化镍水溶液 3.9 公升，继之在 100 ℃进行 30 分钟的加温熟化处理以外，其余步骤皆与实施例 3 相同，结果获得目的的复合金属氢氧化物。

比较例 1

于卤水(bitter)中溶解试剂一级品的氯化锌以调制 Mg 离子浓度为 1.7 摩尔/公升、Zn 离子浓度为 0.085 摩尔/公升的混合水溶液 30 公升。另调制碱离子浓度为 1.0 摩尔/公升的石灰乳 46 公升作为碱性物质。将上述混合水溶液及碱性物质两者以反应当量比，即以混合水溶液：石灰乳 = 1: 0.9 的比例量，在搅拌下连续的注入有效容积为 2.5 公升的连续式反应槽中进行反应。继之，将反应物置于容量为 100 公升的备有搅拌机的高压锅中，在 150 ℃下进行 2 小时的水热处理。随后利用压滤机过滤后，进行水洗、脱水，然后置于干燥炉中干燥后将其粉碎，获得反应生成物。

比较例 2

除了将混合水溶液与石灰乳的反应当量比，改为以混合水溶液：石灰乳 = 1: 1.05 之外，其余步骤皆与比较例 1 相同，获得反应生成物。

比较例 3

除了将混合水溶液与氢氧化钠的反应当量比，改为以混合水溶液：氢氧化钠 = 1: 1.25 之外，其余步骤皆与实施例 5 相同，获得反应生成物。

比较例 4

除了将混合水溶液与氢氧化钠的反应当量比，改为以混合水溶液：氢氧化钠 = 1: 1.00 之外，其余步骤皆与实施例 5 相同，获得反应生成物。

比较例 5

除了调制 Mg 离子浓度为 1.1 摩尔/公升、 Zn 离子浓度 0.055 摩尔/公升的混合水溶液及将混合水溶液与石灰乳的反应当量比改为以混合水溶液: 石灰乳 = 1: 1.05 之外，其余步骤皆与比较例 1 相同，获得反应生成物。

比较例 6

除了调制 Mg 离子浓度为 0.14 摩尔/公升、 Zn 离子浓度 0.019 摩尔/公升的混合水溶液之外，其余步骤皆与实施例 1 相同，获得反应生成物。

比较例 7

除了调制 Mg 离子浓度为 0.88 摩尔/公升、 Zn 离子浓度 0.12 摩尔/公升的混合水溶液之外，其余步骤皆与实施例 1 相同，获得反应生成物。

分析以上制得的各复合金属氢氧化的化学组成并测定其平均二次粒径及 BET 比表面积。结果如以下表 1 及表 2 所示。

化学组成是藉萤光X射线分析法及将复合金属氢氧化物溶解于盐酸中藉螯合滴定法、式 ICP 发光分光分析法等对所含有的元素进行定量分析，并利用 X 射线绕射法(X-ray diffraction method)进行对结晶的鉴定(identification)及格子定数的测定以判定是否已均匀固溶化。

对于平均二次粒径是利用超音波分散在 0.2%六偏磷酸钠水溶液中的试样粉末后，藉微追踪法测定。

BET 比较面积系是应用 N_2 吸附法测定。

由以下所示的表 1 及表 2 可知，各实施例均可制得均质的目的固溶体。

表 1

化学组成		
实施例	1	$Mg_{0.95}Zn_{0.05}(OH)_2$
	2	$Mg_{0.95}Zn_{0.05}(OH)_2$
	3	$Mg_{0.997}Zn_{0.003}(OH)_2$
	4	$Mg_{0.997}Zn_{0.003}(OH)_2$
	5	$Mg_{0.9}Zn_{0.1}(OH)_2$
	6	$Mg_{0.94}Zn_{0.06}(OH)_2$
	7	$Mg_{0.92}Zn_{0.06}Ni_{0.02}(OH)_2$
	8	$Mg_{0.93}Zn_{0.06}Ni_{0.01}(OH)_2$
	9	$Mg_{0.89}Zn_{0.06}Ni_{0.05}(OH)_2$
	10	$Mg_{0.967}Zn_{0.003}Ni_{0.03}(OH)_2$
比较例	1	$Mg(OH)_2 + Zn(OH)Cl$
	2	$Mg(OH)_2 + Zn(OH)Cl$
	3	$Mg(OH)_2 + ZnO$
	4	$Mg(OH)_2 + Zn(OH)Cl$
	5	$Mg(OH)_2 + Zn(OH)Cl$
	6	$Mg(OH)_2 + Zn(OH)Cl$
	7	$Mg(OH)_2 + ZnO$

5

表 2

		平均二次粒径(μ m)	BET 比表面积(m^2/g)
实施例	1	0.72	10.9
	2	0.75	7.9
	3	0.86	6.0
	4	0.71	9.8
	5	0.66	11.9
	6	0.83	7.0
	7	0.80	7.6
	8	0.80	7.6
	9	0.79	6.9
	10	0.85	6.6
比较例	1	0.74	8.6
	2	0.74	8.9
	3	0.61	15.5
	4	0.81	6.9
	5	0.72	7.8
	6	0.78	7.3
	7	0.57	16.5

实施例 11-15

将下表 3 所示的各复合金属氢氧化物(实施例制成品)分别悬浮于水中，并在搅拌下加温至 70 ℃后，将预先溶解的油酸钠，对复合金属氢氧化物添加 2 重量%(以油酸计)以进行表面处理，然后脱水、水洗后置于干燥炉中干燥。

试片的制作

在乙烯－丙烯酸乙酯共聚物(丙烯酸乙烯酯含量为 15 重量%，日本石油化学公司制)的 100 重量份中，添加抗老化剂(age resistor)0.2 重量份以及表 3 中所示比例(重量份)之表面处理后的各复合金属氢氧化物(实施例制成品)。然后利用混合机混合后，再利用双轴式辊机在 130 ℃下混捏后，在 160 ℃模压成为厚度为 1mm 及 3.2mm(约 1/8 吋)之板。继之，由冲压该板取得哑铃状及短条状的试片。

试验方法

按照 JIS C3005 的抗张试验法对各试片进行抗张强度测定，同时依 UL 94 VE 法进行抗燃试验。

表 3

(重量份)

		实 施 例			
		10	11	12	13
复合金属氢氧化物	实施例 3 品	130	-	-	-
	实施例 5 品	-	120	-	-
	实施例 7 品	-	-	110	-
	实施例 9 品	-	-	-	100
	实施例 10 品	-	-	-	120

比较例 8-11

除了使用下表 4 所示比例的各反应生成物(比较例制成品)及 $Mg(OH)_2$ 之外,其他步骤皆与上述实施例 11-15 相同,试验方法亦相同。

表 4

(重量份)

		实施例			
		8	9	10	11
复合金属氢氧化物	比较例 1 制成品	140	-	-	-
	比较例 7 制成品	-	140	-	-
	$Mg(OH)_2$	-	-	140	150

使用上述试片进行的抗燃试验及抗张试验结果分别示于表 5 及表 6 中。(抗燃试验评估: v-0 代表合格, B 代表不合格)。

表 5

	实施例				
	11	12	13	13	15
抗燃试验:UL94VE (1/8 吋厚)	v-0	v-0	v-0	v-0	v-0
抗张强度(kgf/mm^2)	0.97	1.03	1.15	1.21	1.13

表 6

	比较例			
	8	9	10	11
抗燃试验:UL94VE (1/8 吋厚)	B	B	B	v-0
抗张强度(kgf/mm^2)	0.89	1.78	0.89	0.79

由以上表5及表6的试验结果可知，比较例品的抗张强度皆偏低，显示其机械强度差。比较例 8-10 的抗燃试验结果显示，抗燃性不佳。对此，实施例之产品皆具有抗燃试验表现良好的抗燃性。实施例之产品的抗张强度皆高于比较例之产品，且实施例之产品皆具有较高的抗燃性及较优的机械强度。

由上面的说明可知，本发明是使用特定的 Mg 离子浓度的含 Zn 的 Mg 水溶液与碱性物质，以所定的反应当量比进行反应，而制造上述式(1)代表的复合金属氢氧化物。因此可以制得以往所无法制得的均质固溶体的 Zn 固溶 Mg 系的复合金属氢氧化物。进而再将该种由特定反应当量比制得的复合金属氢氧化物置于特定的氯离子浓度的水性介质中，在所定的温度条件下熟化而得到由式(1)所示的复合金属氢氧化物，从而可控制其结晶形状，并抑制二次凝聚的发生。

再者，将上述式(1)的复合金属氢氧化物置于反应母液中及在所定的温度条件下添加水溶性 Ni 化合物溶液，则可使只有结晶表面部份被 Ni 置换，而制得式(2)所示的复合金属氢氧化物。如此制得的复合金属氢氧化物是均质的固溶体，即 Zn 、 Ni 固溶系的复合金属氢氧化物。因此，使上式(1)、或(2)代表的复合金属氢氧化物以定量添加于高分子化合物中即可调制成抗燃性高分子组合物；其添加量虽比传统为低，但可表现较高的抗燃性和较优异的机械强度。