



(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 I488859 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：099130673

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07F9/38 (2006.01)

C07F3/00 (2006.01)

C07F13/00 (2006.01)

C08K9/02 (2006.01)

C08K5/5317 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/09 日本

2009-208502

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：諏訪剛史 SUWA, TAKESHI (JP)；林壽人 HAYASHI, HISATO (JP)；飛田將大 HIDA, MASAHIRO (JP)；小澤雅昭 OZAWA, MASA AKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200540223A

JP 2006-8588A

US 5585510

US 2005/0239938A1

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 42 頁

(54)名稱

膾酸金屬鹽之製造方法及含有膾酸金屬鹽之熱塑性樹脂組成物

METHOD FOR PRODUCING METAL PHOSPHONATE AND THERMOPLASTIC RESIN
COMPOSITION CONTAINING METAL PHOSPHONATE

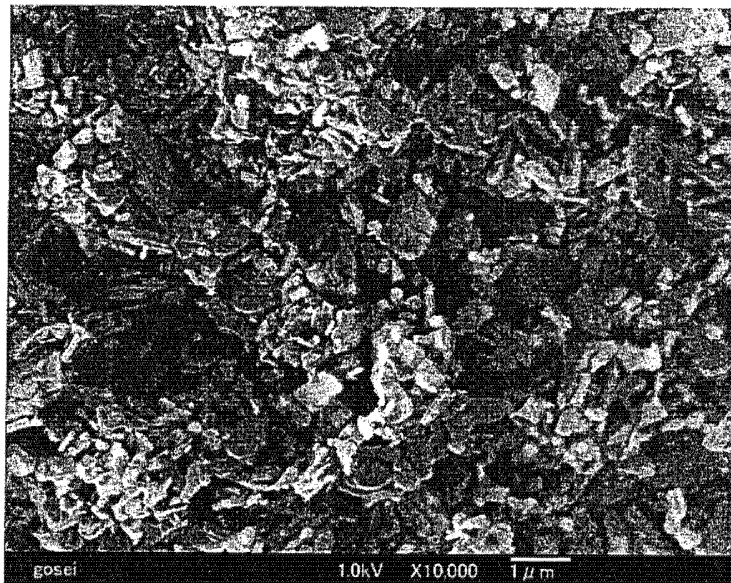
(57)摘要

本發明課題為提供一種苯基膾酸金屬鹽之製造方法，係適合用於促進熱塑性樹脂之結晶化的結晶核劑，特別適合作為使環境負荷高而且來自石油的有機成分減少的結晶核劑。

課題之解決方法為一種苯基膾酸金屬鹽之製造方法，其特徵為：使苯基膾酸化合物(a)與超過其當量之量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(b)反應；及藉由該製造方法所生成的苯基膾酸金屬鹽及含有剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物之苯基膾酸金屬鹽組成物以及含有該苯基膾酸金屬鹽組成物之熱塑性樹脂組成物。

圖 1

[合成例4]所製造的苯基膦酸鋅組成物之SEM影像



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種苯基膦酸金屬鹽之製造方法、及含有藉由該製造方法所生成的苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物的苯基膦酸金屬鹽組成物；以及含有該苯基膦酸金屬鹽組成物的熱塑性樹脂組成物。

【先前技術】

熱塑性樹脂，其中尤其是生物分解性聚酯樹脂的聚乳酸樹脂，被期待作為容器、薄膜等包裝材料、衣料、腳踏墊、汽車用內部裝潢材料等纖維材料、電氣、電子製品的筐體或零件等成形材料使用。另外，聚烯烴樹脂還被廣泛使用於生活資材、汽車內外裝潢零件等各種工業零件等，特別是作為保險桿、儀表板、門飾板、車柱等汽車內外裝潢零件，其使用範圍正在逐漸擴大。

在改善這種以聚乳酸樹脂或聚烯烴樹脂為首的熱塑性樹脂之成形加工性或耐熱性時，曾經嘗試過提高該樹脂的結晶化速度及結晶化度，其中的一個方法，已知例如添加結晶核劑的方法。結晶核劑會成為結晶性高分子的一次結晶核而促進結晶成長，其發揮作用的結果，會使結晶尺寸微細化，同時提高結晶化速度。

例如有文獻揭示出由特定粒徑以下的滑石及/或氮化硼所構成之無機粒子(專利文獻 1)；以特定化學式所表示

之醯胺化合物(專利文獻 2)；以特定化學式所表示之山梨醇衍生物(專利文獻 3)；磷酸酯金屬鹽及鹼性無機鋁化合物(專利文獻 4)；特定化學式所表示之磷化合物金屬鹽(苯基磷酸金屬鹽等)(專利文獻 5)等聚乳酸樹脂之結晶核劑。

另外還已知磷酸、亞磷酸等金屬鹽為有效的塊狀共聚醯酯之結晶核劑(專利文獻 6)。

進一步就聚烯烴用的結晶核劑而言，已有文獻提出例如安息香酸鈉、4-第三丁基安息香酸鋁、己二酸鈉、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸鈉等羧酸金屬鹽；鈉雙(4-第三丁基苯基)磷酸酯、鈉 2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)磷酸酯等磷酸酯金屬鹽；二亞苈基山梨醇、雙(甲基亞苈基)山梨醇、雙(二甲基亞苈基)山梨醇等多價醇衍生物等；芳香族磷酸、芳香族亞磷酸等金屬鹽(專利文獻 7)等。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

如上述般，使用結晶核劑可使結晶化速度變快，並能夠提高結晶化度，故為有效的方法，而近年來，為了實現高成形加工性或耐熱性，並將樹脂組成物利用在廣泛的用途，希望能夠開發出更有效的結晶核劑。

另外，在採用了上述結晶核劑之中被認為具有優異性能的磷化合物金屬鹽(例如苯基磷酸金屬鹽)的情況下，為了使環境負荷減少，會希望能夠降低結晶核劑中所含的有機成分含量(亦即苯基磷酸之含量)。

因此，本發明之目的為提供一種苯基膦酸金屬鹽之製造方法，係適合用於促進以聚乳酸樹脂或聚烯烴樹脂為首的熱塑性樹脂的結晶化的結晶核劑，特別適合作為使環境負荷高而且來自石油的有機成分減少的結晶核劑。

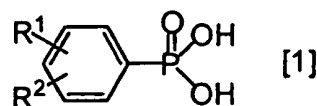
進一步而言，本發明目的為提供一種藉由上述製造方法所生成的苯基含有膦酸金屬鹽之組成物、該苯基膦酸金屬鹽組成物所構成之結晶核劑、以及包含該苯基膦酸金屬鹽組成物與熱塑性樹脂之熱塑性樹脂組成物。

[用於解決課題之方法]

本發明人等為了解決上述課題潛心進行檢討，結果發現在製造作為結晶核劑有用的苯基膦酸金屬鹽時，藉由使苯基膦酸化合物與超過其當量之量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(以下亦將該等總稱為金屬源化合物)反應，能夠使所得到的(析出)金屬鹽的形狀比藉由以往製造法所得到的形狀更小，可使作為結晶核劑的活性更為提高，而完成了本發明。

亦即，本發明的第1觀點，係關於一種苯基膦酸金屬鹽之製造方法，其特徵為：使式[1]所表示之苯基膦酸化合物(a)與超過其當量之量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(b)反應，

【化1】



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立，表示氫原子、碳原子數 1 至 10 之烷基或碳原子數 1 至 10 之烷氧基羰基)。

第 2 觀點，關於第 1 觀點所記載之製造方法，其中，在對前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 而言為難溶性的溶劑中，使前述苯基膦酸化合物 (a) 與前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 反應。

第 3 觀點，關於第 1 觀點或第 2 觀點所記載之製造方法，其中，使反應原料之前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 與苯基膦酸化合物 (a)，以莫耳比 100 : 0.01 至 100 : 90 進行反應。

第 4 觀點，關於第 1 觀點至第 3 觀點之中任一項所記載之製造方法，其中，前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 之金屬種係鋅、鈣或錳。

第 5 觀點，關於第 4 觀點所記載之製造方法，其中，前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 之金屬種係鋅或鈣。

第 6 觀點，關於第 5 觀點所記載之製造方法，其中，前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 係氧化鋅或碳酸鈣。

第 7 觀點，關於一種苯基膦酸金屬鹽組成物，係含有藉由第 1 觀點至第 6 觀點之中任一項所記載之製造方法所生成的苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物。

第 8 觀點，關於第 7 觀點所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物，其中，前述苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物中之金屬種係鋅。

第 9 觀點，關於第 7 觀點所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物，其中，前述苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物中之金屬種係鈣。

第 10 觀點，關於一種結晶核劑，係由第 7 觀點至第 9 觀點之中任一項所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物所構成。

第 11 觀點，關於一種熱塑性樹脂組成物，係含有第 7 觀點至第 9 觀點之中任一項所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物及熱塑性樹脂。

第 12 觀點，關於第 11 觀點所記載之熱塑性樹脂組成物，其中，相對於前述熱塑性樹脂 100 質量份，含有第 7 觀點至第 9 觀點之中任一項所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物 0.01 至 10 質量份。

第 13 觀點，關於第 11 觀點或第 12 觀點所記載之熱塑性樹脂組成物，其中，前述熱塑性樹脂係聚乳酸樹脂。

第 14 觀點，關於第 13 觀點所記載之熱塑性樹脂組成物，其中，前述苯基膦酸金屬鹽組成物係第 8 觀點所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物。

第 15 觀點，關於第 11 觀點或第 12 觀點所記載之熱塑性樹脂組成物，其中，前述熱塑性樹脂係由聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丁烯及聚(4-甲

基-1-戊烯)所構成之群中所選出。

第 16 觀點，關於第 15 觀點所記載之熱塑性樹脂組成物，其中，前述苯基膦酸金屬鹽組成物係第 9 觀點所記載之苯基膦酸金屬鹽組成物。

[發明之效果]

依據本發明，藉由使苯基膦酸化合物與超過該化合物當量之量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物反應，特別是藉由在對前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物而言為難溶性的溶劑中進行上述反應，所得到(析出)的苯基膦酸金屬鹽的形狀明顯比藉由使苯基膦酸化合物與其當量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物反應的以往製造法所得到的形狀更微小，而能夠更進一步提升作為結晶核劑的活性。

亦即，本發明之製造方法不需要進一步進行粉碎等步驟，可製造出形狀比依照以往製造方法更加微小的苯基膦酸金屬鹽。另外，關於所得到的形狀比以往製造方法更微小的理由仍未明，然而被認為是因為例如溶劑中的金屬源化合物粒子表面附近或其他地方所生成的苯基膦酸金屬鹽，在金屬源化合物粒子的表面發生結晶化，其一部份或全部剝落，而得到更微小的形狀。

於是，藉由本發明之製造方法所產生的苯基膦酸金屬鹽，形狀比通常的製造方法所得到的苯基膦酸金屬鹽更微小。因此，在製造聚乳酸樹脂等聚酯樹脂或結晶性之聚烯

烴樹脂等熱塑性樹脂時，若使用含有該金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物的苯基膦酸金屬鹽組成物作為結晶核劑，則能夠提升促進該等樹脂的結晶化的效果，進而可提供耐熱性、成形加工性優異的熱塑性樹脂組成物。

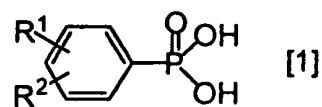
【實施方式】

本發明之苯基膦酸金屬鹽之製造方法，其特徵為：使苯基膦酸化合物與超過該化合物當量之量之金屬源化合物（金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物）反應，特別是在對前述金屬源化合物而言為難溶性的溶劑中進行上述反應。

以下，對於本發明進一步作詳細說明。

本發明之製造方法所使用的苯基膦酸化合物，係下述一般式[1]所表示之化合物。

【化2】



在上述式[1]所表示之苯基膦酸化合物之中，式中的 R^1 及 R^2 係氫原子；甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等碳原子數1至10之烷基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等碳原子數1至10之烷氧基羰基。 R^1 及 R^2 相同或相異皆可。

就上述式[1]所表示之苯基膦酸化合物之具體例而言

，可列舉苯基膦酸、4-甲基苯基膦酸、4-乙苯基膦酸、4-正丙基苯基膦酸、4-異丙基苯基膦酸、4-正丁基苯基膦酸、4-異丁基苯基膦酸、4-第三丁基苯基膦酸、3,5-二甲氧基羰基苯基膦酸、3,5-二乙氧基羰基苯基膦酸、2,5-二甲氧基羰基苯基膦酸、2,5-二乙氧基羰基苯基膦酸等。

該等化合物可適合直接使用市售品。

另外，就本發明之製造方法所使用的金屬鹽而言，並未特別受到限定，可使用硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物、碳酸鹽、醋酸鹽等。

就金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物所使用的金屬而言，可使用1價、2價及3價之金屬。在該金屬之中，該等金屬亦可將兩種以上之金屬混合使用。就金屬種之具體例而言，可列舉鋰、鈉、鉀、鎂、鋁、鈣、鋇、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅等。其中金屬種係以鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋇、錳、鐵、鈷、銅及鋅為佳，特別是以鋅或鈣為佳，具體而言以氧化鋅或碳酸鈣為佳。

該等金屬源化合物，亦即金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物，另外以及市售品，皆可直接適當地使用。

前述苯基膦酸化合物與前述金屬源化合物之反應，係在適當的溶媒中，使用超過該苯基膦酸化合物當量之量之該金屬源化合物而進行。

就此處所使用的溶媒而言，並未特別受到限定，而反應效率方面考量，可溶解原料的苯基膦酸化合物為佳。另外，若考慮到最終產物的回收，則以對作為原料的金屬源

化合物及苯基磷酸金屬鹽而言為難溶的溶劑為佳。

就如此的溶劑而言，可列舉例如水；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；乙腈等腈類；四氫呋喃等醚類；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等醯胺類；二甲亞砷等亞砷類等。該等溶劑可單獨使用一種或混合兩種以上使用皆可。在該等之中，尤其以水、醇類為佳，若考慮使用的方便性或經濟性，則以使用水為較佳。

在上述反應之中，前述溶媒的總裝填量，係以相對於前述苯基磷酸化合物(a)及前述金屬源化合物(b)總裝填質量的0.001至1,000倍量為佳。溶媒的總裝填量下限較佳為相對於前述苯基磷酸化合物(a)及前述金屬源化合物(b)之總裝填質量的0.002倍量，特佳為0.01倍量。另外，溶媒的總裝填量上限，較佳為相對於前述苯基磷酸化合物(a)及前述金屬源化合物(b)的總裝填質量的200倍量，特佳為100倍量，更佳為50倍量。

另外，亦可不使用溶媒，而將前述苯基磷酸化合物(a)及前述金屬源化合物(b)混合，而此情況下，反應的進行變得極為遲緩，在工業方面為不利的。另一方面，在所使用的溶媒量為過多的情況，容積效率變差，在工業方面仍然是不利的。

在上述反應之中，前述苯基磷酸化合物與前述金屬源化合物的裝填量，係以前述金屬源化合物(b)：苯基磷酸化合物(a)的莫耳比 = 100 : 0.01 至 100 : 90 為佳。苯基磷

酸化合物 (a) 的裝填量上限較佳為前述金屬源化合物 (b) : 苯基膦酸化合物 (a) 的莫耳比 = 100 : 80 , 特佳為 (b) : (a) = 100 : 70 。另外 , 苯基膦酸化合物 (a) 的裝填量下限 , 較佳為前述金屬源化合物 (b) : 苯基膦酸化合物 (a) 的莫耳比 = 100 : 0.1 , 特佳為 (b) : (a) = 100 : 1 , 最佳為 (b) : (a) = 100 : 2 。

就上述反應在實際情況中的順序而言 , 可依照例如在含有作為原料的上述金屬源化合物的泥漿添加前述苯基膦酸化合物溶液的方法 ; 在上述金屬源化合物添加前述苯基膦酸化合物溶液的方法 ; 在上述金屬源化合物及前述苯基膦酸化合物之混合物添加溶劑的方法等而進行。就此處泥漿或苯基膦酸化合物溶液所使用的溶劑及添加的溶劑而言 , 可列舉前述的溶媒。

另外 , 就反應裝置而言 , 除了裝設有攪拌翼的反應槽之外 , 還有均質攪拌機、Henschel 混合機、Loedige 混合機等各種混合機、球磨機、珠磨機、Ultimaizer 等各種粉碎機等 , 只要是能夠將反應系統充分攪動的裝置 , 可不特別受限地使用。其中尤其是在使用粉體的混合能力優異 , 且可同時或依序進行混合、加熱等步驟的混合機 , 例如 Henschel 混合機或 Loedige 混合機等的情況 , 能夠使反應所使用的溶媒量大幅降低 , 而謀求容積效率的提升 , 不僅如此 , 還能以相同裝置進行反應及後述乾燥 , 在工業方面為有利的。

為了得到使所產生的苯基膦酸金屬鹽均勻分散於剩餘

的原料金屬源化合物的粉末，係以將前述泥漿、前述金屬源化合物或前述混合物攪拌翼等加以攪拌，同時滴下或一括添加前述溶液或前述溶劑為佳。

另外，此時的反應溫度會對所產生的苯基磷酸金屬鹽之大小造成影響。亦即，反應溫度愈高溫，所析出的苯基磷酸金屬鹽的溶解度變得愈高，這與再結晶時的尺寸增大有關。因此，為了得到微小形狀的苯基磷酸金屬鹽以達成本發明之目的，上述反應溫度希望保持在 30°C 以下。

上述反應結束後，將溶媒過濾或餾除，然後藉由乾燥可得到含苯基磷酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物(以下亦稱為剩餘金屬源化合物)之苯基磷酸金屬鹽組成物。另外，此處前述苯基磷酸金屬鹽組成物，會呈所謂作為原料的金屬源化合物粒子群中分散有苯基磷酸金屬鹽的粒子的狀態，亦即分散有苯基磷酸金屬鹽的金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物之結晶性粉末的狀態，另外還可含有苯基磷酸金屬鹽附著在金屬源化合物粒子全部或一部份表面的複合物。

就此時的乾燥溫度而言，可依照溶媒種類適當地選擇，另外，亦適合使用減壓條件。

使用水作為溶媒的情況，係以常壓下的乾燥溫度為 100 至 500°C 為佳，較佳為 120 至 200°C。在溫度低於 100°C 的情況，無法除去結晶水而成為苯基磷酸金屬鹽的一水合物的形態，不適合作為怕遭受水解的樹脂(例如聚酯樹脂等)的結晶核劑，故為不佳。另外，在溫度高於 500°C

的情況下會有引發苯基膦酸金屬鹽分解的顧慮。

經由上述製造方法所得到本發明之苯基膦酸金屬鹽，會具有非常微小的形狀。例如苯基膦酸鋅的情況形狀會是微小的粒狀，其平均粒徑為 0.05 至 1 μ m，宜為 0.05 至 0.5 μ m。另外，在苯基膦酸鈣的情況形狀會是微小的針狀，其平均粗細為 0.05 至 1 μ m，宜為 0.05 至 0.5 μ m。

另外，以如此的方式所得到分散有苯基膦酸金屬鹽的金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物可因應必要使用均質攪拌機、Henschel 混合機、Loedige 混合機等具有剪應力的混合機，或球磨機、銷釘式盤磨機(Pin disk mill)、磨粉機(Pulverizer)、Inomizer、逆流式噴射磨機(Counter jet mill)等粉碎機而製成更微小的形狀。另外，還可藉著採用水、可與水混合的有機溶劑及該等混合溶液的球磨機、珠磨機、砂輪機、攪磨機(Attritor)、Ultimaizer 等濕式粉碎機而製成更微小的形狀。

進一步而言，本發明還關於一種苯基膦酸金屬鹽組成物所構成結晶核劑，係含有藉由前述製造方法所生成的苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物。

另外，本發明還關於一種熱塑性樹脂組成物，包含：含有藉由前述製造方法所生成的苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物的苯基膦酸金屬鹽組成物、與熱塑性樹脂。

就上述熱塑性樹脂而言，可列舉泛用的熱塑性樹脂、

泛用的熱塑性工程塑膠、以聚乳酸樹脂為首的生物分解性樹脂等。

就泛用的熱塑性樹脂的例子而言，可列舉聚乙烯(PE)、聚乙烯共聚物、聚丙烯(PP)、聚丙烯共聚物、聚丁烯(PB)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、聚(4-甲基-1-戊烯)等聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯(PS)、高衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等聚苯乙烯系樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚胺甲酸乙酯樹脂、酚樹脂、環氧樹脂、胺基樹脂、不飽和聚酯樹脂等。

就泛用的工程塑膠的例子而言，可列舉聚醯胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯醚樹脂、變性聚苯醚樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)等聚酯樹脂、聚縮醛樹脂、聚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醯亞胺樹脂等。

在上述聚乳酸樹脂中含有聚乳酸的同元聚合物或共聚物。聚乳酸樹脂為共聚物的情況，共聚物的排列方式為隨機共聚物、交互共聚物、塊狀共聚物、接枝共聚物之任一者皆可。另外還可為以聚乳酸的同元聚合物或共聚物為主體而與其他樹脂的共混聚合物。其他樹脂可列舉後述聚乳酸樹脂以外的生物分解性樹脂、前述泛用的熱塑性樹脂、泛用的熱塑性工程塑膠等。

就聚乳酸樹脂而言，並未受到特別限定，而可列舉例如使丙交酯開環聚合而得的物質，或使乳酸的D體、L體

、消旋體等直接聚縮合而得的物質。聚乳酸樹脂之數量平均分子量一般而言為 10,000~500,000 左右。另外，利用熱、光、放射線等並以交聯劑使聚乳酸樹脂交聯的物質亦可使用。

另外，就聚乳酸樹脂以外的生物分解性樹脂的例子而言，可列舉聚-3-羥基酪酸、3-羥基酪酸與 3-羥基己酸的共聚物等聚羥基烷酸、聚己內酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸/己二酸共聚丁二酯、聚丁二酸/碳酸共聚丁二酯、聚丁二酸乙二酯、聚丁二酸/己二酸共聚乙二酯、聚乙烯醇、聚羥乙酸、變性澱粉、醋酸纖維素、幾丁質、幾丁聚糖、木質素等。

上述熱塑性樹脂組成物中，含有苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物的苯基膦酸金屬鹽組成物之添加量，係以相對於熱塑性樹脂 100 質量份的 0.01~10 質量份為佳。較佳為 0.02~5 質量份、更佳為 0.03~2 質量份。在前述苯基膦酸金屬鹽組成物之添加量未達 0.01 質量份的情況，變得難以充分提高熱塑性樹脂之結晶化速度。另外，超過 10 質量份雖然可得到結晶化速度快的熱塑性樹脂，然而並不會得到更高的結晶化速度。

在本發明中，於熱塑性樹脂摻合含苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬源化合物(剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物)的苯基膦酸金屬鹽組成物的方法並未特別受到限制，可藉由周知的方法進行。例如將熱塑性樹脂與

含有苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬源化合物的苯基膦酸金屬鹽組成物分別以各種混合機加以混合，使用單軸或雙軸押出機等加以混練即可。混練通常是在 150~220℃ 左右的溫度進行。另外，先產生含有高濃度苯基膦酸金屬鹽組成物(含苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬源化合物)的母料(masterbatch)，然後將其添加於熱塑性樹脂的方法亦可。

另外還可在熱塑性樹脂的聚合階段，添加含有苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬源化合物的苯基膦酸金屬鹽組成物。

本發明之熱塑性樹脂組成物，可使用周知的無機充填劑。可列舉例如玻璃纖維、碳纖維、滑石、雲母、二氧化矽、高嶺土、黏土、矽灰石(Wollastonite)、玻璃珠、玻璃片、鈦酸鉀、碳酸鈣、硫酸鎂、氧化鈦等。該等無機充填劑的形狀為纖維狀、粒狀、板狀、針狀、球狀、粉末的任一者皆可。該等無機充填劑可在相對於熱塑性樹脂 100 質量份而言的 300 質量份以內使用。

本發明之熱塑性樹脂組成物可使用周知的阻燃劑。可列舉例如溴系或氯系等鹵素系阻燃劑、三氧化銻、五氧化銻等銻系阻燃劑、氫氧化鋁或氫氧化鎂、聚矽氧系化合物等無機系阻燃劑、紅磷、磷酸酯類、聚磷酸銨、磷腈等磷系阻燃劑、三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、三聚二氰乙腈、三聚氰胺氰尿酸酯、磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺·蜜白胺·蜜勒胺複鹽、烷基膦酸三聚氰胺、苯基膦酸三聚氰胺、硫酸三聚氰胺、甲磺酸蜜白胺等三聚氰胺系阻燃劑、PTFE 等氟樹脂等。

該等阻燃劑可在相對於熱塑性樹脂 100 質量份而言的 200 質量份以內使用。

另外在上述成分以外，還可併用熱安定劑、光安定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、防震性改良劑、抗靜電劑、顏料、著色劑、離型劑、滑劑、可塑劑、相容劑 (compatibilizer)、發泡劑、香料、抗菌防黴劑、矽烷系、鈦系、鋁系等各種偶合劑、其他各種充填劑、其他結晶核劑等一般在合成樹脂之製造時通常所使用的各種添加劑。

另外，本發明之熱塑性樹脂組成物可適用於一般的射出成形、吹塑成形、真空成形、壓縮成形等成形方法，經由該等成形可輕易得到各種成形品。

[實施例]

以下藉由實施例對於本發明進一步作具體說明，而本發明並不受其限定。

[合成例 1]

在裝設有攪拌機、容量 300ml 的反應燒瓶裝入氧化鋅 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)] 10.0g (123 mmol) 與水 90.0g，調製出氧化鋅與水的泥漿。在室溫 (大概 25°C) 以及攪拌下，於此泥漿緩慢滴入使苯基膦酸 [日產化學工業股份有限公司製] 13.6g (86 mmol) 溶於 77.0g 水的水溶液，並使其反應 1 小時。其後，將泥漿過濾，並以水充分沖洗濕濾餅。然後在 120°C 乾燥 12 小時以上，藉此

得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 2 至 8]

除了使用由表 1 所記載的量之苯基膦酸(PPA)及水所得到的物質作為苯基膦酸水溶液以外，係以與合成例 1 相同的方式進行合成，得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

另外，將合成例 4 所製造的含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末的掃描式電子顯微鏡(SEM：日本電子股份有限公司製，場發射掃描式電子顯微鏡「JSM-7400F」)照片表示於圖 1。

[比較合成例 1]

在裝設有攪拌機、容量 300ml 的反應燒瓶裝入氧化鋅[HakusuiTech 股份有限公司製，兩種(JIS 規格)]10.0g(123mmol)與水 90.0g，調製出氧化鋅與水的泥漿。在室溫(大概 25℃)以及攪拌下，於此泥漿緩慢滴入使苯基膦酸[日產化學工業股份有限公司製]19.4g(123mmol)溶於 110.0g 水的水溶液，並使其反應 5 小時。其後，將泥漿過濾，並以水充分沖洗濕濾餅。然後在 120℃ 乾燥 12 小時以上，藉此得到苯基膦酸鋅白色粉末。另外，將所得到的苯基膦酸鋅白色粉末之掃描式電子顯微鏡(SEM：日本電子股份有限公司製，場發射掃描式電子顯微鏡「JSM-7400F」)照片表示於圖 2。

將合成例 1 至 8 及比較合成例 1 中所使用的苯基膦酸 (PPA) 水溶液及苯基膦酸 / 氧化鋅的裝填莫耳比揭示於表 1

[表 1]

| | PPA 水溶液 | | PPA/ZnO 裝填莫耳比 |
|---------|------------|-------------------------|------------------|
| | PPA 使用量(g) | H ₂ O 使用量(g) | |
| 合成例 1 | 13.6 | 77.0 | 70/100 |
| 合成例 2 | 9.7 | 55.0 | 50/100 |
| 合成例 3 | 5.8 | 33.0 | 30/100 |
| 合成例 4 | 1.9 | 11.0 | 10/100 |
| 合成例 5 | 1.4 | 7.7 | 7/100 |
| 合成例 6 | 1.0 | 5.5 | 5/100 |
| 合成例 7 | 0.6 | 3.3 | 3/100 |
| 合成例 8 | 0.2 | 1.1 | 1/100 |
| 比較合成例 1 | 19.4 | 110.0 | 100/100 |

[合成例 17]

在裝設有攪拌機、容量 300ml 的反應燒瓶裝入氧化鋅 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)] 10.0g (123mmol) 與 50 質量%乙醇水溶液 90.0g，而調製出氧化鋅與乙醇水溶液的泥漿。在室溫 (大概 25℃) 以及攪拌下，於此泥漿緩慢滴入使苯基膦酸 [日產化學工業股份有限公司製] 1.9g (12mmol) 溶於 50 質量%乙醇水溶液 11.0g 的溶液，反應 1 小時。其後，將泥漿過濾，並以乙醇充分沖洗濕濾餅。其後，藉著使其在 120℃ 乾燥 12 小時以上，得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 18]

除了將 50 質量%乙醇水溶液變更爲 75 質量%乙醇水溶液以外，係以與合成例 17 相同的方式進行合成，得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 19]

除了將 50 質量%乙醇水溶液變更爲 90 質量%乙醇水溶液以外，係以與合成例 17 相同的方式進行合成，得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 20]

除了將 50 質量%乙醇水溶液變更爲乙醇以外，係以與合成例 17 相同的方式進行合成，得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 21]

在裝設有攪拌機、容量 300ml 的反應燒瓶裝入氧化鋅 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)]10.0g (123mmol)、與 50 質量%甲醇水溶液 90.0g，調製出氧化鋅與甲醇水溶液的泥漿。在室溫 (大概 25℃) 以及攪拌下，於此泥漿緩慢滴入使苯基膦酸 [日產化學工業股份有限公司製]1.9g (12mmol) 溶於 50 質量%甲醇水溶液 11.0g 的溶液，並使其反應 1 小時。其後，將泥漿過濾，並以甲醇充分

沖洗濕濾餅。然後在 120°C 乾燥 12 小時以上，藉此得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 22]

在 Loedige 混合機 [Loedige 公司製，M-20 型 (總容量 20L)] 倒入氧化鋅粉末 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)] 5.67kg (70mol) 及苯基膦酸粉末 [日產化學工業股份有限公司製] 1.11kg (7mol)。將該等粉末混合的時候，花費 1 分鐘噴水 0.72kg (使全混合物中的固體成分濃度為 90 質量%)，進一步混合 5 分鐘。其後，使 150°C 水蒸氣流通於裝置外層的夾套同時持續混合，並乾燥 90 分鐘，藉此得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 23]

在 Loedige 混合機 [Loedige 公司製，M-20 型 (總容量 20L)] 倒入氧化鋅粉末 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)] 8.51kg (105mol)。於其中加入使苯基膦酸 [日產化學工業股份有限公司製] 1.67kg (10.5mol) 溶於 9.43kg 水的水溶液 (使全混合物中的固體成分濃度為 52 質量%)，並將該等混合物混合 5 分鐘。其後，使 150°C 水蒸氣流通於裝置外層的夾套同時持續混合，並乾燥 60 分鐘，進一步減壓乾燥 70 分鐘，藉此得到含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末。

[合成例 9]

在裝設有攪拌機、容量 300ml 的反應燒瓶裝入碳酸鈣 [三共製粉股份有限公司製「Escaron #2300(平均粒徑 1.7 μm)」]10.0g(100mmol)、與水 90.0g，調製出碳酸鈣與水的泥漿。在室溫(大概 25 $^{\circ}\text{C}$)以及攪拌下，於此泥漿緩慢滴入使苯基膦酸 [日產化學工業股份有限公司製]11.1g(70mmol)溶於 62.7g 水的水溶液，並使其反應 1 小時。其後，將泥漿過濾，並以水充分沖洗濕濾餅。然後在 200 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 12 小時以上，藉此得到含苯基膦酸鈣的碳酸鈣白色粉末。

[合成例 10 至 16]

除了使用由表 2 所記載之量之苯基膦酸(PPA)及水所得到的物質作為苯基膦酸水溶液以外，係以與合成例 9 相同的方式進行合成，得到含苯基膦酸鈣的碳酸鈣白色粉末。

另外，將合成例 12 所製造的含苯基膦酸鈣的碳酸鈣白色粉末之掃描式電子顯微鏡(SEM：日本電子股份有限公司製，場發射掃描式電子顯微鏡「JSM-7400F」)照片表示於圖 3。

[比較合成例 2]

在裝設有攪拌機、容量 300ml 的反應燒瓶裝入碳酸鈣 [三共製粉股份有限公司製「Escaron #2300(平均粒徑

1.7 μm)」]10.0g(100mmol)、與水 90.0g，調製出碳酸鈣與水的泥漿。在室溫(大概 25 $^{\circ}\text{C}$)以及攪拌下，於此泥漿緩慢滴入使苯基膦酸[日產化學工業股份有限公司製]15.8g(100mmol)溶於 89.5g 水的水溶液，並使其反應 1 小時。其後，將泥漿過濾，並以水充分沖洗濕濾餅。然後在 200 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 12 小時以上，藉此得到苯基膦酸鈣白色粉末。

另外，將所得到的苯基膦酸鈣白色粉末之掃描式電子顯微鏡(SEM：日本電子股份有限公司製，場發射掃描式電子顯微鏡「JSM-7400F」)照片表示於圖 4。

將合成例 9 至 16 及比較合成例 2 中所使用的苯基膦酸(PPA)水溶液及苯基膦酸/碳酸鈣的裝填莫耳比揭示於表 2。

[表 2]

| | PPA 水溶液 | | PPA/CaCO ₃ 裝填莫耳比 |
|---------|------------|-------------------------|--------------------------------|
| | PPA 使用量(g) | H ₂ O 使用量(g) | |
| 合成例 9 | 11.1 | 62.7 | 70/100 |
| 合成例 10 | 7.9 | 44.8 | 50/100 |
| 合成例 11 | 4.7 | 26.9 | 30/100 |
| 合成例 12 | 1.6 | 9.0 | 10/100 |
| 合成例 13 | 1.1 | 6.3 | 7/100 |
| 合成例 14 | 0.8 | 4.5 | 5/100 |
| 合成例 15 | 0.5 | 2.7 | 3/100 |
| 合成例 16 | 0.2 | 0.9 | 1/100 |
| 比較合成例 2 | 15.8 | 89.5 | 100/100 |

[實施例 1 至 8、30 及 31]

相對於聚乳酸樹脂 [TOYOTA 自動車股份有限公司製「U'z S-09」]100 質量份而言，添加氯仿 1,900 質量份使其溶解，調製出 5 質量%聚乳酸溶液。相對於該溶液(全量)，添加合成例 1 至 8、22 及 23 所得到的含苯基膦酸鋅的氧化鋅 1 質量份作為核劑，實施超音波處理 30 分鐘，攪拌 3 小時之後，再度實施超音波處理 30 分鐘，以使核劑分散於溶液。將此溶液澆在培養皿上，並在 50℃ 熱板上除去溶劑，得到分散有核劑的聚乳酸薄膜。將此試樣切成小片，進行示差掃描熱量測定(DSC)[Rigaku 股份有限公司製「Thermo Plus2 DSC8230」]。測定係以 10℃/分鐘昇溫至 200℃，在這個狀態保持 5 分鐘，然後以 5℃/分鐘冷卻。由冷卻時所觀測到的聚乳酸結晶化所產生的發熱峰頂點之溫度，測得結晶化溫度 T_c 。將結果揭示於表 3。

[比較例 1]

除了使用氧化鋅 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)]1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 1 相同的方式得到聚乳酸薄膜，測定結晶化溫度。將結果揭示於表 3。

[比較例 2]

除了使用比較合成例 1 所得到的苯基膦酸鋅 1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 1 相同的方式得到聚乳酸薄膜，測定結晶化溫度。將結果揭示於表 3。

[比較例 3]

除了使用比較合成例 1 所得到的苯基膦酸鋅 0.23 質量份作為核劑以外，係以與實施例 1 相同的方式得到聚乳酸薄膜，測定結晶化溫度。將結果揭示於表 3。

[比較例 4]

除了使用將比較合成例 1 所得到的苯基膦酸鋅 0.23 質量份與氧化鋅 [HakusuiTech 股份有限公司製，兩種 (JIS 規格)]0.77 質量份混合的粉末作為核劑以外，係以與實施例 1 相同得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 3。

[比較例 5]

除了並未添加核劑以外，係以與實施例 1 相同的方式得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 3。

[表 3]

| | 核劑 | | PPA-Zn/ZnO 莫耳比 | PPA-Zn 含量(質量份) | 結晶化溫度 Tc(°C) |
|--------|---------|--------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | 種類 | 添加量 (質量份) | | | |
| 實施例 1 | 合成例 1 | 1 | 70/30 | 0.86 | 135.8 |
| 實施例 2 | 合成例 2 | 1 | 50/50 | 0.73 | 136.0 |
| 實施例 3 | 合成例 3 | 1 | 30/70 | 0.54 | 135.8 |
| 實施例 4 | 合成例 4 | 1 | 10/90 | 0.23 | 135.9 |
| 實施例 5 | 合成例 5 | 1 | 7/93 | 0.17 | 135.3 |
| 實施例 6 | 合成例 6 | 1 | 5/95 | 0.13 | 135.0 |
| 實施例 7 | 合成例 7 | 1 | 3/97 | 0.08 | 134.2 |
| 實施例 8 | 合成例 8 | 1 | 1/99 | 0.03 | 133.5 |
| 實施例 30 | 合成例 22 | 1 | 10/90 | 0.23 | 135.4 |
| 實施例 31 | 合成例 23 | 1 | 10/90 | 0.23 | 135.5 |
| 比較例 1 | 氧化鋅 | 1 | 0/100 | - | 120.6 |
| 比較例 2 | 比較合成例 1 | 1 | 100/0 | 1.00 | 134.6 |
| 比較例 3 | 比較合成例 1 | 0.23 | 100/0 | 0.23 | 133.8 |
| 比較例 4 | 比較合成例 1 | 0.23 | 10/90 | 0.23 | 134.0 |
| | 氧化鋅 | 0.77 | | | |
| 比較例 5 | 無 | - | - | - | 109.2 |

[實施例 25 至 29]

除了使用合成例 17 至 21 所得到的含苯基膦酸鋅的氧化鋅 1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 1 相同的方式得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 4。

[表 4]

| | 核劑 | | PPA-Zn/ZnO 莫耳比 | 結晶化溫度 Tc(°C) |
|------------|--------|-------------|-------------------|-----------------|
| | 種類 | 合成時使用的溶劑 | | |
| 實施例 25 | 合成例 17 | 50 質量%乙醇水溶液 | 10/90 | 135.7 |
| 實施例 26 | 合成例 18 | 75 質量%乙醇水溶液 | 10/90 | 135.5 |
| 實施例 27 | 合成例 19 | 90 質量%乙醇水溶液 | 10/90 | 135.4 |
| 實施例 28 | 合成例 20 | 乙醇 | 10/90 | 133.3 |
| 實施例 29 | 合成例 21 | 50 質量%甲醇水溶液 | 10/90 | 135.5 |
| 實施例 4(再揭示) | 合成例 4 | 水 | 10/90 | 135.9 |

[實施例 9 至 實施例 16]

相對於聚乳酸樹脂 [TOYOTA 自動車股份有限公司製「U'z S-09」] 100 質量份，添加氯仿 1,900 質量份並使其溶解，調製出 5 質量%聚乳酸溶液。相對於該溶液(全量)，添加合成例 9 至 16 所得到的含苯基磷酸鈣的碳酸鈣 1 質量份作為核劑，實施超音波處理 30 分鐘，攪拌 3 小時之後，再度實施超音波處理 30 分鐘，以使核劑分散於溶液。將此溶液澆在培養皿上，並在 50°C 熱板上除去溶劑，得到分散有核劑的聚乳酸薄膜。將此試樣切成小片，進行示差掃描熱量測定 (DSC) [PerkinElmer 製「Diamond DSC」]。測定係以 10°C /分鐘昇溫至 200°C，在這個狀態保持 5 分鐘，然後以 5°C /分鐘冷卻。由冷卻時所觀測到聚乳酸的結晶化所產生的發熱峰頂點溫度，測得結晶化溫度 Tc。將結果揭示於表 5。

[比較例 6]

除了使用碳酸鈣[三共製粉股份有限公司製「Escaron #2300(平均粒徑 1.7 μ m)»]1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 9 相同的方式得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 5。

[比較例 7]

除了使用比較合成例 2 所得到的苯基膦酸鈣 1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 9 相同的方式得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 5。

[比較例 8]

除了使用比較合成例 2 所得到的苯基膦酸鈣 0.18 質量份作為核劑以外，係以與實施例 9 相同的方式得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 5。

[比較例 9]

除了使用將比較合成例 2 所得到的苯基膦酸鈣 0.18 質量份與碳酸鈣[三共製粉股份有限公司製「Escaron #2300(平均粒徑 1.7 μ m)»]0.82 質量份混合的粉末作為核劑以外，係以與實施例 9 相同的方式得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 5。

[比較例 10]

除了並未添加核劑以外，係以與實施例 9 相同的方式

得到聚乳酸薄膜，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 5。

[表 5]

| | 核劑 | | PPA-Ca/CaCO ₃ 莫耳比 | PPA-Ca 含量(質量份) | 結晶化溫度 (°C) |
|--------|---------|--------------|---------------------------------|-------------------|---------------|
| | 種類 | 添加量 (質量份) | | | |
| 實施例 9 | 合成例 9 | 1 | 70/30 | 0.82 | 127.3 |
| 實施例 10 | 合成例 10 | 1 | 50/50 | 0.66 | 128.8 |
| 實施例 11 | 合成例 11 | 1 | 30/70 | 0.46 | 129.1 |
| 實施例 12 | 合成例 12 | 1 | 10/90 | 0.18 | 130.9 |
| 實施例 13 | 合成例 13 | 1 | 7/93 | 0.13 | 126.1 |
| 實施例 14 | 合成例 14 | 1 | 5/95 | 0.09 | 125.1 |
| 實施例 15 | 合成例 15 | 1 | 3/97 | 0.06 | 125.1 |
| 實施例 16 | 合成例 16 | 1 | 1/99 | 0.02 | 122.3 |
| 比較例 6 | 碳酸鈣 | 1 | 0/100 | - | 119.2 |
| 比較例 7 | 比較合成例 2 | 1 | 100/0 | 1.0 | 132.3 |
| 比較例 8 | 比較合成例 2 | 0.18 | 100/0 | 0.18 | 123.4 |
| 比較例 9 | 比較合成例 2 | 0.18 | 10/90 | 0.18 | 123.8 |
| | 碳酸鈣 | 0.82 | | | |
| 比較例 10 | 無 | - | - | - | 113.3 |

[實施例 17 至 24]

相對於同排聚丙烯[日本 Polypro 股份有限公司製「NOVATECMA3」]100 質量份，添加合成例 9 至 16 所得到的含苯基膦酸鈣的碳酸鈣 1 質量份作為核劑，使用東洋精機製作所股份有限公司製「Labo Plastomill μ 」，在 185°C 熔融混練 5 分鐘，藉此使核劑分散於聚丙烯樹脂中。將此

試樣切成小片，進行示差掃描熱量測定(DSC)[PerkinElmer製「Diamond DSC」]。測定係以 10°C /分鐘昇溫至 200°C，在這個狀態保持 5 分鐘，然後以 5°C /分鐘冷卻。由冷卻時所觀測到的聚丙烯結晶化所產生的發熱峰頂點溫度，測得定結晶化溫度 T_c 。將結果揭示於表 6。

[比較例 11]

除了使用碳酸鈣[三共製粉股份有限公司製「Escaron #2300(平均粒徑 1.7 μ m)」]1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 17 相同的方式得到聚丙烯試樣，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 6。

[比較例 12]

除了使用比較合成例 2 所得到的苯基膦酸鈣 1 質量份作為核劑以外，係以與實施例 17 相同的方式得到聚丙烯試樣，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 6。

[比較例 13]

除了使用比較合成例 2 所得到的苯基膦酸鈣 0.18 質量份作為核劑以外，係以與實施例 17 相同的方式得到聚丙烯試樣，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 6。

[比較例 14]

除了使用將比較合成例 2 所得到的苯基膦酸鈣 0.18

質量份與碳酸鈣 [三共製粉股份有限公司製「Escaron #2300(平均粒徑 1.7 μ m)」]0.82 質量份混合的粉末作為核劑以外，係以與實施例 17 相同的方式得到聚丙烯試樣，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 6。

[比較例 15]

除了並未添加核劑以外，係以與實施例 17 相同的方式得到聚丙烯試樣，並測定結晶化溫度。將結果揭示於表 6。

[表 6]

| | 核劑 | | PPA-Ca/CaCO ₃ 莫耳比 | PPA-Ca 含量(質量份) | 結晶化溫度 (°C) |
|--------|---------|--------------|---------------------------------|-------------------|---------------|
| | 種類 | 添加量 (質量份) | | | |
| 實施例 17 | 合成例 9 | 1 | 70/30 | 0.82 | 133.1 |
| 實施例 18 | 合成例 10 | 1 | 50/50 | 0.66 | 132.8 |
| 實施例 19 | 合成例 11 | 1 | 30/70 | 0.46 | 133.4 |
| 實施例 20 | 合成例 12 | 1 | 10/90 | 0.18 | 133.2 |
| 實施例 21 | 合成例 13 | 1 | 7/93 | 0.13 | 133.0 |
| 實施例 22 | 合成例 14 | 1 | 5/95 | 0.09 | 132.4 |
| 實施例 23 | 合成例 15 | 1 | 3/97 | 0.06 | 131.6 |
| 實施例 24 | 合成例 16 | 1 | 1/99 | 0.02 | 129.9 |
| 比較例 11 | 碳酸鈣 | 1 | 0/100 | - | 124.6 |
| 比較例 12 | 比較合成例 2 | 1 | 100/0 | 1.0 | 134.2 |
| 比較例 13 | 比較合成例 2 | 0.18 | 100/0 | 0.18 | 131.5 |
| 比較例 14 | 比較合成例 2 | 0.18 | 10/90 | 0.18 | 131.6 |
| | 碳酸鈣 | 0.82 | | | |
| 比較例 15 | 無 | - | - | - | 123.4 |

如圖 1 及圖 2、圖 3 及圖 4 所表示般，可確認藉由本發明之製造方法所得到的含苯基膦酸鋅的氧化鋅(圖 1)以及含苯基膦酸鈣的碳酸鈣(圖 3)，具有比使以往苯基膦酸化合物與其當量之金屬鹽或金屬氧化物反應所得到的苯基膦酸鋅(圖 2)以及苯基膦酸鈣(圖 4)更加微小的形狀。

另外，如表 3 至表 6 所示，使用藉由本發明之製造方法所得到的含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末的聚乳酸薄膜(實施例 1 至 8)、使用含苯基膦酸鈣的碳酸鈣白色粉末的聚乳酸薄膜(實施例 9 至 16)、或聚丙烯試樣(實施例 17 至 24)，若與苯基膦酸鋅或苯基膦酸鈣的實際含量作比較，則即使含量與各比較例相同或更低，也能表現出與比較例相比較高的結晶化溫度。另外，實施例 25 至 27、29 的聚乳酸薄膜使用了在合成時以乙醇水溶液或甲醇水溶液作為溶劑所得到的含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末，也能表現出與比較例相比更高的結晶化溫度，在實施例 28 的聚乳酸薄膜之中，使用了溶劑為乙醇時所得到的含苯基膦酸鋅的氧化鋅白色粉末，也會表現出與比較例相同程度的結晶化溫度。

另外從結果還可知，使用單純地將苯基膦酸金屬鹽與金屬鹽或金屬氧化物加以混合的粉末所製造的聚乳酸薄膜(比較例 4 或比較例 9)或聚丙烯試樣(比較例 14)，其結晶化溫度不及本發明之製造方法所得到的苯基含有膦酸金屬鹽之金屬鹽或金屬氧化物(實施例 4、12、20)的結晶化溫度。

亦即，結果可知該等實施例所使用的含苯基膦酸鋅的氧化鋅，或含苯基膦酸鈣的碳酸鈣作為結晶核劑，具有比使以往苯基膦酸化合物與其當量之金屬鹽或金屬氧化物反應所得到的化合物更優異的性能。

由以上所述的結果可知本發明之製造方法能夠減少來自石油的成分(例如：苯基膦酸)，同時還可提供生產性高的結晶核劑。

因此，藉由以添加含有苯基膦酸金屬鹽及剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物的組成物(分散有苯基膦酸金屬鹽的金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物)作為結晶核劑，可期待提供一種熱塑性樹脂組成物，能提高熱塑性樹脂結晶化速度、耐熱性、成形加工性優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開平 8-3432 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 10-87975 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 10-158369 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2003-192883 號公報

[專利文獻 5]國際公開第 2005/97894 號小冊子

[專利文獻 6]日本特開昭 58-108249 號公報

[專利文獻 7]日本特開昭 46-21939 號公報

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示合成例 4 所製造的含苯基膦酸鋅的氧化鋅

(莫耳比： $\text{PPA-Zn/ZnO} = 10/90$)白色粉末之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片之圖。

圖 2 係表示比較合成例 1 所製造的苯基膦酸鋅白色粉末之掃描式顯微鏡(SEM)照片之圖。

圖 3 係表示合成例 12 所製造的含苯基膦酸鈣的碳酸鈣(莫耳比： $\text{PPA-Ca/CaCO}_3 = 10/90$)白色粉末之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片之圖。

圖 4 係表示比較合成例 2 所製造的苯基膦酸鈣白色粉末之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片之圖。

778946

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：099130673

※申請日：099年09月09日

※IPC分類：

C07F 3/38 (2006.01)
 3/60 (2006.01)
 13/60 (2006.01)
 C08K 5/02 (2006.01)
 5/517 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

磷酸金屬鹽之製造方法及含有磷酸金屬鹽之熱塑性樹脂組成物

Method for producing metal phosphonate and thermoplastic resin composition
 containing metal phosphonate

二、中文發明摘要：

本發明課題為提供一種苯基磷酸金屬鹽之製造方法，係適合用於促進熱塑性樹脂之結晶化的結晶核劑，特別適合作為使環境負荷高而且來自石油的有機成分減少的結晶核劑。

課題之解決方法為一種苯基磷酸金屬鹽之製造方法，其特徵為：使苯基磷酸化合物(a)與超過其當量之量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(b)反應；及藉由該製造方法所生成的苯基磷酸金屬鹽及含有剩餘金屬鹽、剩餘金屬氧化物或剩餘金屬氫氧化物之苯基磷酸金屬鹽組成物以及含有該苯基磷酸金屬鹽組成物之熱塑性樹脂組成物。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

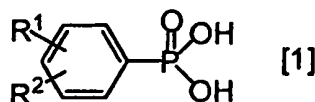
(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

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. 一種苯基磷酸金屬鹽組成物之製造方法，其係苯基磷酸金屬鹽分散於成爲剩餘的原料之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物的粒子群中之苯基磷酸金屬鹽組成物的製造方法，其特徵係爲：使式 [1] 所表示之苯基磷酸化合物 (a) 與超過其當量之量之金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 反應，

【化 1】



(式中，R¹ 及 R² 各自獨立，表示氫原子、碳原子數 1 至 10 之烷基或碳原子數 1 至 10 之烷氧基羰基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，在對前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 而言爲從水；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；乙腈等腈類；四氫呋喃等醚類；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等醯胺類；二甲亞砜等亞砜類所選出之難溶性的溶劑中，使前述苯基磷酸化合物 (a) 與前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 反應。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中，使反應原料之前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物 (b) 與苯基磷酸化合物 (a)，以莫耳比 100 : 0.01 至 100 : 90 進行

反應。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中，前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(b)之金屬種係鋅、鈣或錳。

5.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中，前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(b)之金屬種係鋅或鈣。

6.如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中，前述金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物(b)係氧化鋅或碳酸鈣。

7.一種結晶核劑，其係為：藉由如申請專利範圍第 1 ~ 6 項中任一項之製造方法生成的苯基膦酸金屬鹽組成物所構成。

8.一種熱塑性樹脂組成物，其係為：含有藉如申請專利範圍第 1 ~ 6 項中任一項之製造方法生成的苯基膦酸金屬鹽組成物及熱塑性樹脂。

9.如申請專利範圍第 8 項之熱塑性樹脂組成物，其中，相對於前述熱塑性樹脂 100 質量份，含有藉如申請專利範圍第 1 ~ 6 項中任一項之製造方法生成的苯基膦酸金屬鹽組成物 0.01 至 10 質量份。

10.如申請專利範圍第 8 或 9 項之熱塑性樹脂組成物，其中，前述熱塑性樹脂係聚乳酸樹脂。

11.如申請專利範圍第 10 項之熱塑性樹脂組成物，其中，前述苯基膦酸金屬鹽，及成為剩餘之原料的金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物中之金屬種係鋅。

12.如申請專利範圍第 8 或 9 項之熱塑性樹脂組成

物，其中，前述熱塑性樹脂係由聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丁烯及聚(4-甲基-1-戊烯)所構成之群中所選出。

13.如申請專利範圍第 12 項之熱塑性樹脂組成物，其中，前述苯基膦酸金屬鹽，及成爲剩餘之原料的金屬鹽、金屬氧化物或金屬氫氧化物中之金屬種係鈣。