

公告本

申請日期	85. 8. 9,
案 號	85, 09666
類 別	C08K 3/22

454026

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	複合金屬氫氧化物之製法、由該法製得之複合金屬氫 氧化物及使用它的抗燃性高分子組成物
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1)栗栖裕文 (2)小谷登志一 (3)川瀨厚哉 (4)沖 匡
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)日本國兵庫縣赤穗市木津1327-226 (2)日本國兵庫縣赤穗市鹽屋2126-1 (3)日本國兵庫縣赤穗市中廣1070-1-402 (4)日本國兵庫縣赤穗市鹽屋2124-10
三、申請人	姓 名 (名稱)	塔帝赫化學工業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國兵庫縣赤穗市加里屋字加藤974番地
	代 表 人 姓 名	半田忠彦

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1995/8/3 案號：7-198786 ，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明是有關一種均質固溶體之複合金屬氫氧化物之製法，由其製得之複合金屬氫氧化物，及含該等化合物之具優異抗燃性及高機械強度之抗燃性高分子組成物。

以過去發生之重大火災為契機，對於樹脂組成物或橡膠組成物之抗燃性要求逐年加高。

為因應此項抗燃性要求，在市面上已有多種抗燃劑供人們選用。其中，由製造上及使用上之安全性考量，非鹵素系之抗燃劑最受歡迎，但對抗燃性之要求逐漸增高，金屬氫氧化物乃開始被注意。

然而金屬氫氧化物中，例如氫氧化鋁因脫水溫度較低(約 $190^{\circ}\text{C}$ )，在成形時需將其保持在該脫水溫度以下，故可適用之樹脂種類受到限制。至於氫氧化鎂因其脫水開始溫度約 $340^{\circ}\text{C}$ ，故可適用之樹脂種類雖示殆不受限制，但為獲得抗燃性，必需大量使用，此大量使用會導致樹脂原有物理性能之低落，故上述各氫氧化物在實用上仍有諸多待解決的問題。

為上解決上述問題，例如日本特開平6-41441號公報提供一種複合金屬氫氧化物。此種複合金屬氫氧化物與氫氧化鎂相比，可以較低用量發揮抗燃性效果。但，鋅與氫氧化鎂的複合金屬氫氧化物，因其固溶元素之鋅的性質，依傳統方法製造時會生成鹼性鹽及氧化物(氧化鋅)等副生物，極難製得均質固溶體之複合金屬氫氧化物，以致無法發揮所期之特性(抗燃性及機械強度等)。

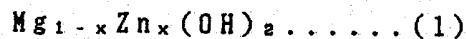
本發明有鑑於上述情況而研究所成，其目的乃在於提

## 五、發明說明(2)

供一種具有優異抗燃性且均質金屬固溶體之複合金屬氫氧化物的製法、複合金屬氫氧化物及具有高機械強度的抗燃性高分子組成物。

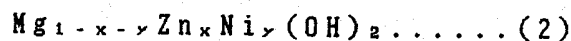
為達成上述目的，本發明之第1要旨為提供一種使含水溶性鋅化合物且鎂離子濃度0.1~1莫耳/公升的含鎂水溶液(X)與鹼性物質(Y)以 $X:Y=1:1.01\sim 1:1.20$ 範圍之反應當量比(X:Y)，反應為特徵之複合金屬氫氧化物之製法。本發明之第2要旨為使上述方法製得之複合金屬氫氧化物，在氫離子濃度0.5~2.0莫耳/公升之含氫水性媒體中加熱在100~200℃之溫度範圍內實行水熱處理為特徵之複合金屬氫氧化物之製法；本發明之第3要旨為將上述製得之複合金屬氫氧化物，於反應母液之存在下，加溫至80~150℃，並藉添加水溶性鎳化合物溶液，使上述複合金屬氫氧化物之僅結晶表面部份被鎳置換為特徵之複合金屬氫氧化物之製法。

再者，本發明之第4要旨為，提供由上述第1或第2要旨之複合金屬氫氧化物之製法所製得之下式(1)所代表的複合金屬氫氧化物：



式中，x為 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 之正數。

另本發明之第5要旨為，提供由上述第3要旨之複合金屬之製法製得之下式(2)所代表的複合金屬氫氧化物：



式中，x為 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 之正數；y為 $0.01 \leq y$

## 五、發明說明(3)

$\leq 0.05$  之正數。

再又一要旨為提供一種在100重量份之高分子化合物中含有80~150重量份之由上式(1)或式(2)所代表之複合金屬氫氧化物為特徵之抗燃性高分子組成物。

本發明人等有鑑於因為氫氧化物之安定結晶形非屬六方晶系，無法安定的生成一種與鎂(Mg)呈均質固溶體之複合金屬氫氧化物，於是對獲得均質固溶體之反應程序作一連之研究。首先，注目到構成Mg源之含Zn之Mg水溶液的Mg離子濃度，及此含Zn之Mg水溶液與鹼性物質的反應當量比，進而以此二點為中心反覆研究。結果發現，使用Mg離子濃度0.01~1.0莫耳/公升範圍之含Zn之Mg水溶液，且將該含Zn之Mg水溶液(X)與鹼性物質(Y)之反應當量比(X:Y)設定為X:Y=1:1.01~1:1.20，令兩者反應可製得均質固溶體之前述式(1)所代表之複合金屬氫氧化物。進而，將依上述之反應當量比反應所得之複合金屬氫氧化物置於特定之氫離子濃度的水性媒體中，在100~200℃溫度範圍實行水熱處理、使其熟化，即可控制生成之複合金屬氫氧化物之結晶形狀，且又可抑制發生二次凝聚之一事實。更有進者，將上述製得之複合金屬氫氧化物，於反應母液的存在下，於80~150℃之溫度範圍加溫，並添加水溶性Ni化合物溶液時，可製得僅結晶表面部份被Ni置換之前式(2)所代表之複合金屬氫氧化物，遂而完成了本發明。

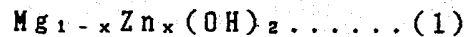
另外，又發現令上式(1)或(2)所代表之複合金屬氫氧化物，以80~150重量份之範圍含存於100重量份之高

## 五、發明說明 ( 4 )

分子化合物所組成之抗燃性組成物，其含存量雖比傳統為低，但表現較高之抗燃性及具有令人滿意之機械強度（例如抗張強度等）。

現將本發明詳細說明於下。

本發明之複合金屬氫氧化物之製法可粗略分為三個程序。即，其第1程序為使用具有特定之Mg離子濃度之含Zn之Mg水溶液，使此含Zn之Mg水溶液與鹼性物質，以特定之當量比反應而製得下式(1)所示之複合金屬氫氧化物。此第1程序之反應最好在10~35℃之溫度範圍實行。



式中，x 為  $0.003 \leq x \leq 0.1$  之正數。

於上式(1)，若x 值為0.003 以下時，固溶量不足以使複合金屬氫氧化物充份發揮所期之效果（高抗燃性）。反之，若超過0.1 時，由於鋅的離子半徑大於鎂的離子半徑，結果難形成均質之固溶體，且有鹽基性鹽及氧化物之副性。同時，結晶形狀之控制亦變為困難且易發生二次凝聚，無法發揮所期的複合金屬氫氧化物之效果。

上述之含Zn之Mg水溶液可舉例如在Mg水溶液中添加Zn化合物者。上述Mg水溶液源可為例如稀釋鹵水、海水、硝酸鎂等。Mg水溶液之Mg離子濃度需設定於0.01~1 莫耳/公升之範圍，最好為0.003~0.3 莫耳/公升之範圍。即，以稀釋鹵水或海水作為Mg水溶液源時，若Mg濃度超過1 莫耳/公升時，會有大量鹽基性鹽之副性，導致難形成均質固溶體。上述Mg離子濃度之測定並無特別限定，可使用例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

如整合滴定法或 ICP 發光分光分析法等一般用以測定溶液中之離子濃度之方法。

添加於上述 Mg 水溶液之 Zn 化合物可為例如硝酸鋅、氯化鋅等，只要是水溶性鋅化合物均可使用。對 Mg 水溶液之添加量，最好設定為對水溶液中 Mg 有 Zn 0.3~10 莫耳%，尤其是 1~7 莫耳% 範圍。即添加量在 0.3 莫耳% 以下時，固溶量不足以使複合金屬氫氧化物充份發揮所期效果（高抗燃性）。反之，若超過 10 莫耳% 時，由於鋅的離子半徑大於鎂的離子半徑，結果難形成均質之固溶體，且有鹽基性鹽及氧化物之副生。同時，結晶形狀之控制亦變為困難且易發生二次凝聚，無法發揮所期的複合金屬氫氧化物之效果。

又，用以與上述之特定 Mg 離子濃度之含 Zn 之 Mg 水溶液反應之鹼性物質為例如氫氧化鈣及氫氧化鈉等。

第 1 程序中，上述之含 Zn 之 Mg 水溶液 (X) 與鹼性物質 (Y) 之反應當量比 (X:Y) 應為  $X:Y=1:1.01\sim 1:1.20$ ，而最好為  $X:Y=1:1.03\sim 1:1.10$ 。即，上述反應當量比中，如鹼性物質 (Y) 為 1.01 以下時，將有鹽基性鹽副生，不能形成均質之固溶體，反之若鹼性物質 (Y) 超過 1.20 時，將有氧化物副生，結晶形狀之控制變為困難且發生二次凝聚。

上述第 1 程序中所使用之含 Zn 之 Mg 水溶液與鹼性物質之較適組合，由生成複合金屬氫氧化物之安定性及製造成本觀點言，以使用添加有水溶性鋅化合物之氯化鋅的海水

## 五、發明說明(6)

(Mg水溶液)與鹼性物質之氫氧化鈣(石灰乳)之組合為宜。

其次說明緊接着上述第1序程之複合金屬氫氧化物之製法之後實施之第2程序亦即第2階段之製法於下。

此第2階段係使用上述第1程序之反應生成之上述式(1)所代表之複合金屬氫氧化物，將其置於特定之氫離子濃度之含氫水性媒體中，於100~200℃之溫度範圍實行水熱處理之步驟。

上述含氫水性媒體為例如氯化鈣水溶液，氯化鈉水溶液，氯化鎂水溶液及氯化鈣水溶液等。其中，由複合金屬氫氧化物之結晶形狀之控制觀點言，以氯化鈣水溶液為較可取。同時，此等含氫水性媒體中之氫離子濃度必須在0.5~2莫耳/公升之範圍，尤其是0.1~1.0莫耳/公升範圍。即，氫離子濃度在例如0.5莫耳/公升之低濃度時，不能確實控制複合金屬氫氧化物之結晶形狀，且易發生二次凝聚。反之，超過2莫耳/公升時，將有鹽基性鹽及氧化物副生，難以形成均質之固溶體。上述氫離子濃度之測定可使用螯合滴定法或ICP發光分光分析法等一般常用於測定溶液中之離子濃度之分析方法。

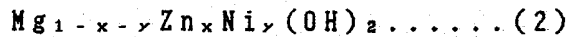
又，上述水熱處理之熱化條件為，溫度必須在100~200℃之範圍，壓力通常為0.5~10 kg/cm<sup>2</sup>。

如此製得之複合金屬氫氧化物具有如前式(1)所示構造。使其經過上述第2階段處理，其結晶可更進一步成長，並可減少二次凝聚，因此由與後述之高分子化合物之相容性、分散性、成形品之外觀、機械強度等諸特性觀點言

## 五、發明說明(7)

，實為極好之抗燃劑。

次說明繼第2階段的複合金屬氧化物之製法之後實施之第3階段的製法。依此法製得之複合金屬氫氧化物為如下式(2)所示，係Mg、Zn及Ni三種元素之固溶體：



式中，x為 $0.003 \leq x \leq 0.1$ 之正數；y為 $0.01 \leq y \leq 0.05$ 之正數。

上式(2)中，如x值為0.003以下，其固溶量不足發揮所期之複合金屬氫氧化物之效果(高抗燃性)。反之，超過0.1時，由於鋅離子之半徑大於鎂離子之半徑，難以形成均質之固溶液，而有鹽基性鹽及氧化物副生，且結晶形狀之控制困難並易發生二次凝聚，無法發揮所期之複合金屬氫氧化物之效果。y值0.01以下時，結晶表面部份之鎳置換量不足，無法充份發揮所期之複合金屬氫氧化物之效果。又，添加量超過0.05時，不但成本上昇，且結晶表面部份之鎳置換量達飽和，致使發生遊離氫氧化鎳之副生等問題。

此第3階段係使用上述第2階段之反應程序生成之前式(1)的複合金屬氫氧化物，將其於反應母液之存在下，在 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 之溫度範圍加溫，並添加水溶性鎳化合物溶液，使僅結晶表面部份被鎳置換，以生成如上述式(2)所示之複合金屬氫氧化物之反應程序。

上述水溶性鎳化合物溶液可例舉氯化鎳水溶液，硝酸鎳水溶液等。由與複合金屬氫氧化物之反應性觀點，最好

## 五、發明說明(8)

使用氯化鎳。此水溶性鎳化合物溶液之添加比例對添加對象之反應母液中之複合金屬氫氧化物言為1~5莫耳%，最好為1~3莫耳%範圍。

又，水溶性鎳化合物溶液添加時之溫度條件雖如上述，須加溫至80~150℃之範圍，但較可取之溫度條件為90~120℃範圍，如此可以限定在結晶表面部份有效的進行鎳之置換。即，設定溫度過低時會因置換不充份而副生遊離之氫氧化鎳，反之設定溫度過高時，鎳之置換會進展至結晶內部，故兩種情形均無法達成所期之效果。

依上述方法經過第1階段或第2階段之製程製得之上述式(1)代表之複合金屬氫氧化物，或者經過第3階段之製程製得之上述式(2)代表之複合金屬氫氧化物，其結晶粒徑通常為0.2~4 $\mu\text{m}$ ，較可取者為0.2~2 $\mu\text{m}$ ，特別可取者為0.5~1.5 $\mu\text{m}$ ，而且殆無或極少二次凝聚，即其平均二次粒徑為0.2~4 $\mu\text{m}$ ，較可取為0.2~4 $\mu\text{m}$ ，特別可取為0.5~1.5 $\mu\text{m}$ ，同時其BET比表面積為1~12 $\text{m}^2/\text{g}$ 。即，本發明之複合金屬氫氧化物具有上述之數值範圍，因此使用於後述之樹脂及橡膠等高分子化合物時，可發揮優異之相溶性、分散性、成形性以及增進成型品之外觀及機械強度等諸特性。上述之平均二次粒徑係將試料粉末置於0.2%六偏磷酸鈉水溶液中經過超音波分散處理後，藉由微追蹤法測定之值而上述BET比表面積係依 $\text{N}_2$ 吸附法測定之值。

依上述方法製得之上述式(1)及式(2)所示之複合金屬氫氧化物可直接作為抗燃劑使用，亦可利用各各脂肪酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(9)

、磷酸酯及螯合劑等表面處理劑表面處理後使用。上述之表面處理劑可單獨使用亦可二種以上混合使用。

上述之脂肪酸可選自油酸、硬脂酸、棕櫚酸、月桂酸、廿二烷酸等碳原子數10以上之高級脂肪酸及其鹼金屬鹽。上述之磷酸酯可選自正磷酸與油醇或硬脂醇之單酯成二酯，或該兩者之混合物以及彼等之酸型或鹼金屬鹽及胺鹽等。

上述之螯合劑可選自乙烯基乙氧矽烷、乙烯基-三(2-甲氧基-乙氧基)矽烷、 $\gamma$ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧矽烷、 $\beta$ -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷、 $\gamma$ -甘油氧基丙基三甲氧矽烷、 $\gamma$ -硫醇基丙基三甲氧矽烷等矽烷系螯合劑；異丙基三異硬脂醯鈦酸鹽、異丙基三(二辛基焦磷酸酯)鈦酸鹽、異丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)鈦酸鹽、異丙基三癸基苯硫基鈦酸鹽等鈦酸鹽系螯合劑以及乙醯烷氧基二異丙醇鋁等鋁系螯合劑。

使用上述各種表面處理劑之複合金屬氫氧化物之表面處理並無特別限制，可任意採用習知之濕式法或乾式法實行。

依本發明以上式(1)及(2)所代表之複合金屬氫氧化物作為抗燃劑，將其添加於高分子化合物即可製得抗燃性高分子組成物。

可用之高分子化合物並無特別的限制，一般之樹脂及橡膠均可用，例如聚乙烯，乙烯與其他 $\alpha$ -烯屬烴之共聚物，乙烯與醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯之共

## 五、發明說明（10）

聚合物，聚丙烯、丙烯與其他 $\alpha$ -烯屬烴之共聚合物，聚丁烯-1，聚苯乙烯，苯乙烯與丙烯腈之共聚合物，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，聚醚及聚醯胺等熱塑性樹脂；酚樹脂，三聚氰醯胺樹脂，環氧樹脂，不飽和聚酯樹脂，醇酸樹脂等熱硬性樹脂；及乙烯-丙烯-二烯橡膠，苯乙烯-丁二烯橡膠，丙烯腈-丁二烯橡膠，丁基橡膠，異戊間二烯橡膠，氯磺酸化聚乙烯等。此等高分子化合物可依用途等適當選擇。

添加於上述高分子化合物之上述式(1)或式(2)之複合金屬氫氧化物係依高分子化合物之種類等而適當選擇。通常之添加量為對100重量份之高分子化合物添加80~150重量份範圍，更可取為100~130重量份。即，複合金屬氫氧化物之添加量在80重量份以下時，無法充份發揮抗燃性，反之超過150重量份時，會降低抗張強度等機械強度。上述之式(1)及式(2)之複合金屬氫氧化物可在上述之添加量範圍內單獨使用，亦可混合使用。

在依本發明調製之抗燃性高分子組成物中，除了上述之式(1)及式(2)之複合金屬氫氧化物之外，視需要添加其他諸如碳微粉末、紅磷等一般常用之抗燃助劑等。此外亦可添加潤滑劑、抗氧化劑、抗紫外線劑、帶電防止劑、顏料、發泡劑、可塑劑、填充劑、補強劑及交聯劑等添加劑。

本發明之抗燃性高分子組成物係於高分子化合物中添加所定量之式(1)及式(2)之複合金屬氫氧化物，並加以

## 五、發明說明(11)

混合、混捏而製得。上述之混合、混捏方法並無特別的限制，可以使用例如習知之單軸或雙軸式擠壓機、棍筒、高速密閉式混和機(Banbury mixer)等實施。

由上述方法製得之抗燃性高分子組成物之成型方法並無特別的限制，即依高分子化合物之種類、所要求之成品之種類等適當選用成型方法，例如射出成型、擠壓成型、吹氣成型、壓製成型、旋轉成型、棍壓成型、薄片成型(sheet forming)、轉遞成型、層壓成型等。

以下依實施例及比較例說明本發明。

## 實施例 1

於含離子鹵水(bittern)中溶解試藥一級品之氯化鋅後，以離子交換水稀釋，製得Mg離子濃度0.14莫耳/公升，Zn離子濃度0.008莫耳/公升之混合水溶液300公升。另調製0.9莫耳/公升之石灰乳51公升作為鹼性物質。將上述混合水溶液及鹼性物質兩者以反應當量比，即混合水溶液：石灰乳=1：<sup>CaCO<sub>3</sub> calcium carbonate</sup>1.03之比例量，在攪拌下連續的注入有效容積30公升之連續式反應槽中進行反應。繼之，使反應物於氯離子濃度1.0莫耳/公升之氯化鈣水溶液中乳化，然後將該乳化液移入容量1000公升之備有攪拌機之高壓鍋(autoclave)中，在150℃下實施2小時之水熱處理。隨後利用壓濾機過濾後，水洗、脫水，然後置於乾燥爐中乾燥後將其粉碎，獲得目的之複合金屬氫氧化物。

## 實施例 2

於實施例1中，除了反應物之乳化是在氯離子濃度

## 五、發明說明(12)

0.5 莫耳/公升之氯化鈉水溶液中實行，及水熱反應條件為  $170^{\circ}\text{C} \times 2$  小時之外，其餘皆與實施例 1 同樣實施，結果獲得目的之複合金屬氫氧化物。

### 實施例 3

於含離子鹵水(bittern)中溶解試藥一級品之氯化鋅後，以離子交換水稀釋，製得 Mg 離子濃度 1.0 莫耳/公升，Zn 離子濃度 0.003 莫耳/公升之混合水溶液 50 公升。另調製 1.0 莫耳/公升之石灰乳 52 公升作為鹼性物質。將上述混合水溶液及鹼性物質兩者以反應當量比，即混合水溶液：石灰乳 = 1 : 1.04 之比例量，在攪拌下連續的注入有效容積 10 公升之連續式反應槽中進行反應。繼之，使反應物於氯離子濃度 2.0 莫耳/公升之鈉水溶液中乳化，然後將該乳化液移入容量 100 公升之備有攪拌機之高壓鍋 (autoclave) 中，在  $150^{\circ}\text{C}$  下實施 2 小時之水熱處理。隨後利用壓濾機過濾後，水洗、脫水，然後置於乾燥爐中乾燥後將其粉碎，獲得目的之複合金屬氫氧化物。

### 實施例 4

於實施例 3 中，除了混合水溶液及石灰乳之反應當量比改為混合水溶液：石灰乳 = 1 : 1.20 以外，其餘皆與實施例 3 同樣實施，結果獲得目的之複合金屬氫氧化物。

### 實施例 5

將試藥一級品之硝酸鎂及硝酸鋅溶解於離子交換水中，調製 Mg 離子濃度 0.9 莫耳/公升，Zn 離子濃度 0.1 莫耳/公升之混合水溶液 1 公升。另調製 2.04 莫耳/公升之氫氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(13)

化鈉水溶液 1 公升作為鹼性物質，而將其攪拌下滴加於上述之混合水溶液中實行反應。繼之，使反應物乳化於氯離子濃度 1 莫耳/公升之氯化鈉水溶液中後，放入容積 3 公升之備有攪拌機之高壓鍋中，在 150℃ 下實施 2 小時之水熱處理。然後利用真空過濾機過濾後，水洗、過濾，並於乾燥爐中乾燥後將其粉碎，獲得目的之複合金屬氫氧化物。

## 實施例 6

於脫碳酸處理過之海水 1530 公升 (Mg 離子濃度 0.032 莫耳/公升) 中添加硝酸鋅，以調製 Zn 離子濃度 0.002 莫耳/公升之合成海水。另調製鹼離子濃度 1.07 莫耳/公升之石灰乳 51 公升作為鹼性物質。將上述合成水及鹼性物質兩者以反應當量比，即合成海水：石灰乳 = 1：1.05 之比例量，在攪拌下連續的注入有效容積 250 公升之連續式反應槽中進行反應。繼之，使反應物乳化於氯離子濃度 1.2 莫耳/公升之氯化鈣水溶液中，然後將該乳化液移入容量 100 公升之備有攪拌機之高壓鍋中，在 150℃ 下實施 2 小時之水熱處理。隨後利用壓濾機過濾後，水洗、脫水，然後置於乾燥爐中乾燥後將其粉碎，獲得目的之複合金屬氫氧化物。

## 實施例 7

於實施例 6 中，除了將在 150℃ 下水熱處理 2 小時後之反應母液冷卻至 100℃，並在攪拌下，於其中添加 Ni 離子濃度 0.3 莫耳/公升之氯化鎳水溶液 3.5 公升及在 100℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(14)

下實行30分鐘之加熱熟化處理以外，其餘皆與實施例6同樣實施，結果獲得目的之複合金屬氫氧化物。

### 實施例8

於實施例7中，除了對生成之複合金屬氫氧化物以1莫耳%之比例添加氯化鎳水溶液之外，其餘皆與實施例7同樣實施，結果獲得目的之複合金屬氫氧化物。

### 實施例9

於實施例7中，除了對生成之複合金屬氫氧化物以5莫耳%之比例添加氯化鎳水溶液及在115℃下實行30分鐘，之加熱熟化處理之外，其餘皆與實施例7同樣實施，結果獲得目的之複合金屬氫氧化物。

### 實施例10

在實施例3中，除將150℃熱水處理2小時後之反應母液冷卻至100℃後，在攪拌下添加Ni離子濃度0.4莫耳/公升之氯化鎳水溶液3.9公升，繼之在100℃實行30分鐘之加溫熟化處理以外，其他皆依實施例3實施，結果獲得複合金屬氫氧化物。

### 比較例1

於鹵水(bitter)中溶解試藥一級品之氯化鋅以調製Mg離子濃度1.7莫耳/公升、Zn離子濃度0.085莫耳/公升之混合水溶液30公升。另調製鹼離子濃度1.0莫耳/公升之石灰乳46公升作為鹼性物質。將上述混合水溶液及鹼性物質兩者以反應當量比，即混合水溶液：石灰乳=1：0.9之比例量，在攪拌下連續的注入有效容積2.5公升之連續

## 五、發明說明(15)

式反應槽中進行反應。繼之，將反應物置於容量100公升之備有攪拌機之高壓鍋中，在150℃下實施2小時之水熱處理。隨後利用壓濾機過濾後，水洗、脫水，然後置於乾燥爐中乾燥後將其粉碎，獲得反應生成物。

## 比較例2

除了將混合水溶液與石灰乳之反應當量比，改為混合水溶液：石灰乳=1：1.05之外，其餘皆與比較例1同樣實施，獲得反應生成物。

## 比較例3

除了將混合水溶液與氫氧化鈉之反應當量比改為混合水溶液：氫氧化鈉=1：1.25之外，其餘皆與實施例5同樣實施，獲得反應生成物。

## 比較例4

除了將混合水溶液與氫氧化鈉之反應當量比改為混合水溶液：氫氧化鈉=1：1.00之外，其餘皆與實施例同樣實施，獲得反應生成物。

## 比較例5

除了調製Mg離子濃度1.1莫耳/公升、Zn離子濃度0.055莫耳/公升之混合水溶液及將混合水溶液與石灰乳之反應當量比改為混合水溶液：石灰乳=1：1.05之外，其餘皆與比較例1同樣實施，獲得反應生成物。

## 比較例6

除了調製Mg離子濃度0.14莫耳/公升、Zn離子濃度0.019莫耳/公升之混合水溶液之外，其餘皆與實施例1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(16)

同樣實施，獲得反應生成物。

### 比較例 7

除了調製 Mg 離子濃度 0.88 莫耳/公升、Zn 離子濃度 0.12 莫耳/公升之混合水溶液之外，其餘皆與實施例 1 同樣實施，獲得反應生成物。

對於上述製得之各複合金屬氫氧化物分析其化學組成並測定其平均二次粒徑及 BET 比表面積。結果以下表 1 及表 2 所示。

化學組成係藉螢光 X 射線分析法及將複合金屬氫氧化物溶解於鹽酸中藉螯合滴定法或 ICP 發光分光分析法等定量含有元素量，並利用 X 射線繞射法 (X-ray diffraction method) 實行結晶之核對 (identification) 及格子定數之測定以判定是否已均勻固溶化。

平均二次粒徑係利用超音波分散，0.2% 六偏磷酸鈉水溶液中之試樣粉末後，藉微追蹤法測定。

BET 比表面積係藉 N<sub>2</sub> 吸附法測定。

由上示表 1 及表 2 可知，各實施例均可製得均質之目的固溶體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(17)

表 1

化 學 組 成		
實 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 較 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	$Mg(OH)_2 + ZnO$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(18)

表 2

		平均二次粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
實 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 較 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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(19)

## 實施例 11-15

將下表 3 所示之各複合金屬氫氧化物(實施例品)分別懸浮於水中，並在攪拌下加溫至 70℃ 後，將預先溶解之油酸鈉，對複合金屬氫氧化物添加 2 重量% (以油酸計) 以實施表面處理，然後脫水、水洗後置於乾燥爐中乾燥。

## 試片之製作

對乙烯-丙烯酸乙酯共聚合物(丙烯酸乙酯含量為 15 重量%，日本石油化學公司製) 100 重量份添加抗老化劑 (age resistor) 0.2 重量份及表 3 中所示比例(重量份)之表面處理後的各複合金屬氫氧化物(實施例品)。然後利用混合機混合後，再利用雙軸式輥機在 130℃ 下混捏後，在 160℃ 下模壓成為厚度 1mm 及 3.2mm (約 1/8 吋) 之板。繼之，由該板衝壓取得啞鈴狀及短條狀之試片。

## 試驗方法

依 JIS C3005 之抗張試驗法對各試片測定抗張強度，同時依 UL 94 VE 法實施抗燃試驗。

訂

## 五、發明說明(20)

表 3

(重量份)

		實 施 例			
		10	11	12	13
複 合 金 屬 氫 氧 化 物	實施例 3 品	130	-	-	-
	實施例 5 品	-	120	-	-
	實施例 7 品	-	-	110	-
	實施例 9 品	-	-	-	100
	實施例 10 品	-	-	-	120

## 比較例 8-11

除了使用下表 4 所示比例之各反應生成物(比較例品)及  $Mg(OH)_2$  之外, 其他皆與上述實施例 11-15 同樣實施。試驗方法亦相同。

表 4

(重量份)

		實 施 例			
		8	9	10	11
複 合 金 屬 氫 氧 化 物	比較例 1 品	140	-	-	-
	比較例 7 品	-	140	-	-
	$Mg(OH)_2$	-	-	140	150

## 五、發明說明(21)

使用上述試片實行之抗燃試驗及抗張試驗結果分別示於表5及表6中。(抗燃試驗評估：v-0代表合格，B代表不合格)。

表 5

	實 施 例				
	11	12	13	13	15
抗燃試驗：UL94VE (1/8吋厚)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
抗張強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	0.97	1.03	1.15	1.21	1.13

表 6

	比 較 例			
	8	9	10	11
抗燃試驗：UL94VE (1/8吋厚)	B	B	B	v-0
抗張強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	0.89	1.78	0.89	0.79

由上表5及表6之試驗結果可知，比較例品之抗張強度皆偏低，顯示其機械強度差。比較例8-10之抗燃試驗結果顯示，抗燃性不佳。對此，實施例品皆在抗燃試驗表現良好之抗燃性。又，實施例品之抗張強度皆高於比較例品且實施例品皆具有較高之抗燃性及較優之機械強度。

## 五、發明說明(22)

由上面之說明可知，本發明係使特定之Mg離子濃度之含Zn的Mg水溶液與鹼性物質，以所定之反應當量比反應而製造上式(1)代表之複合金屬氫氧化物。因此可以製得以往所無法製得之均質固溶體之Zn固溶Mg系之複合金屬氫氧化物。進而再將該種由特定反應當量比製得之複合金屬氫氧化物置於特定之氯離子濃度之水性媒體中，在所定之溫度條件下熱化而得之式(1)所示複合金屬氫氧化物則可控制其結晶形狀，從而抑制二次凝聚之發生。

再說，將上述式(1)之複合金屬氫氧化物置於反應母液的存在及在所定之溫度條件下添加水溶性Ni化合物溶液，則可使只有結晶表面部份由Ni置換而製得式(2)所示之複合金屬氫氧化物。如此製得之複合金屬氫氧化物係均質之固溶體，即Zn、Ni固溶系之複合金屬氫氧化物。因此，使上式(1)、或(2)代表之複合金屬氫氧化物以所定量添加於高分子化合物即可調製成抗燃性高分子組成物；其添加量雖比傳統為低，但可表現較高之抗燃性且較優異之機械強度。

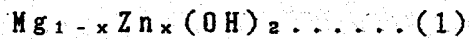
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 複合金屬氫氧化物之製法、由該法 )  
製得之複合金屬氫氧化物及使用它  
的抗燃性高分子組成物

本發明係關於一種使含有水溶性鋅化合物之 Mg 離子濃度 0.01 莫耳/公升之含鎂水溶液(X)與鹼性物質(Y)，以特定之反應當量比反應生成複合金屬氫氧化物；進而將上述生成之複合金屬氫氧化物置於特定之氯離子濃度之含氯水性媒體中，於 100~200℃ 之溫度範圍實施水熱處理而使其熱化製取如下式(1)所示複合金屬氫氧化物：



(式中，x 為  $0.003 \leq x \leq 0.1$  之正數)

經上述一連串之程序製得之複合金屬氫氧化物乃為一種均質之金屬固溶體，且可以控制結晶形狀及抑制二次凝聚之發生。將此種複合金屬氫氧化物摻配於高分子化合物即可製出抗燃性及機械強度俱改良之抗燃性高分子組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告奉

修正  
補充  
本件於2月2日

附件

(3)

第85109666號專利申請案

民國88年2月12日呈

修正申請專利範圍

請注意：本件係修正申請專利範圍，其內容是否變更原實質內容

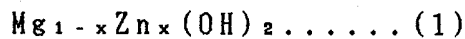
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

1. 一種複合金屬氫氧化物之製造方法，係以：  
使含有水溶性鋅化合物之鎂離子濃度0.01~10莫耳/  
公升之含鎂水溶液(X)與鹼性物質(Y)，以反應當量比X:Y  
=1:1.01~1:1.20之範圍反應為其特徵。

2. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其特徵包括：  
將該製得之複合金屬氫氧化物置於氯離子濃度0.5~  
2.0莫耳/公升之含氯水性媒體中，在100~200℃之溫度  
範圍內實行水熱處理。

3. 如申請專利範圍第2項之製造方法，其中該製得  
之複合金屬氫氧化物係在反應母液之存在下，在80~150  
℃之溫度範圍內加溫後添加水溶性鎳化合物溶液而只將該  
複合金屬氫氧化物之結晶表面部份以鎳取代為特徵。

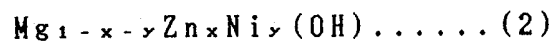
4. 一種如下式(1)所示之均勻固溶體複合金屬氫氧  
化物：



式中，x代表  $0.003 \leq x \leq 0.1$  之正數。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

5. 一種如下式(2)所示之固溶體複合金屬氫氧化物：



式中， $x$  代表  $0.003 \leq x \leq 0.1$  之正數，

$y$  代表  $0.01 \leq y \leq 0.05$  之正數；

其特徵為該複合氫氧化物係上述式(1)之複合金屬氫氧化物之只有表面附近被Ni取代之部份固溶體。

6. 一種抗燃性高分子組成物，係由：

高分子化合物100重量份及申請專利範圍第4項所述之複合金屬氫氧化物或申請專利範圍第5項所述之複合金屬氫氧化物80~150重量份組成為特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

公告奉

修正  
補充  
本件於2月2日

附件

(3)

第 85109666 號專利申請案

民國 88 年 2 月 12 日 呈

修正申請專利範圍

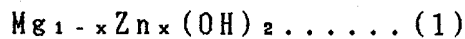
請先閱讀背面之注意事項再行繪製

1. 一種複合金屬氫氧化物之製造方法，係以：  
使含有水溶性鋅化合物之鎂離子濃度 0.01~10 莫耳/  
公升之含鎂水溶液 (X) 與鹼性物質 (Y)，以反應當量比 X:Y  
=1:1.01~1:1.20 之範圍反應為其特徵。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其特徵包括：  
將該製得之複合金屬氫氧化物置於氯離子濃度 0.5~  
2.0 莫耳/公升之含氯水性媒體中，在 100~200℃ 之溫度  
範圍內實行水熱處理。

3. 如申請專利範圍第 2 項之製造方法，其中該製得  
之複合金屬氫氧化物係在反應母液之存在下，在 80~150  
℃ 之溫度範圍內加溫後添加水溶性鎳化合物溶液而只將該  
複合金屬氫氧化物之結晶表面部份以鎳取代為特徵。

4. 一種如下式 (1) 所示之均勻固溶體複合金屬氫氧  
化物：



式中，x 代表  $0.003 \leq x \leq 0.1$  之正數。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝訂線