

公告本

申請日期	87 年 7 月 27 日
案 號	87112248
類 別	10816/6303

A4
C4

446727

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	供聚合物用之具有協乘性耐火效果的組合物
	英 文	Synergistic flameproofing combination for polymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 伯恩·那斯 Nass, Bernd (2) 沃夫根·汪茲克 Wanzke, Wolfgang
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
	住、居所	(1) 德國奧格斯堡七金登邊一號 Bei den Sieben Kindeln 1, D-86152 Augsburg Germany (2) 德國梅丁根·曼朵街 11a 號 Mendelstrasse 11a, D-86405 Meitingen, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 楚德爾·柯赫斯 Kachholz, Traudel 保羅·谷勒 Guthlein, Paul
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 克萊瑞特公司 Clariant GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福緬因區布朗寧路五十號 Bruningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main Germany

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明有關一種具有協乘性耐火效果組合物，其包含次磷酸鈣、次磷酸鋁或次磷酸鋅與含氮磷酸鹽。

經常於聚合物中添加含磷或含鹵素化合物或其混合物使該聚合物具有防火性。亦經常使用含磷與含氮化合物作為防火劑。

已提出磷酸之鹼金屬鹽類作為聚酯類之防火添加劑（DE-A-2 252 258）。其用量必須高達30重量%，而且其中有些具有對於處理機器不利之促進腐蝕效果。

此外，已發現使用磷酸與鹼金屬之鹽類或與元素周期表第二或第三主要族或次要族之金屬鹽類製備防火性聚醯胺模製材料，以鋅鹽尤佳（DE-A-2 447 727）。

已經證實次磷酸鈣與次磷酸鋁在聚酯類中之特殊效果（EP-A-669 708）。不過，以工業規模製備此等次磷酸鹽類相當複雜且昂貴，因而大大地限制該產物作為塑料防火劑之可能用途。

申請案PCT/E 97/01664描述具有熱安定性有機氮化合物之不同次磷酸鹽的協乘組合物，其揮發性不強，而且在聚合物中具有尤其良好且經濟之耐火效果。

即使在有機氮化合物實施例中該協乘作用未如宣稱的好，氫氧化鋁或磷酸鋁亦可與該次磷酸鹽混合使用，作為一種防火添加劑（德國專利申請案第19708726.4號）。

（此處為說明書之注意事項，再填寫本頁）

裝

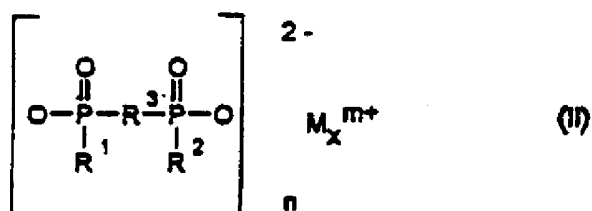
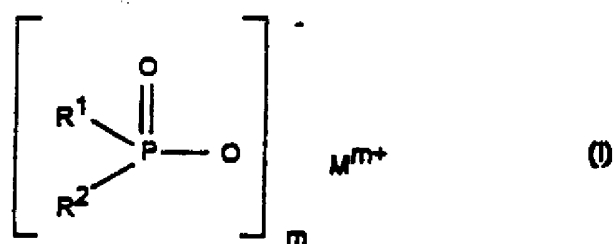
訂

人

五、發明說明(2)

令人驚異的是，與該次磷酸鹽混合之含氮純無機磷酸鹽具有同等良好作用，而且某些部分就至更佳。此外，與市售防火模製材料相較，若該耐火效果混合物與包含位阻胺型光安定劑及／或UV吸收劑，則根據本發明處理之模製材料具有高度光安定性。

因此，本發明有關一種聚合物用具有協乘性耐火效果之組合物，其包含式(I)之次磷酸鹽及／或式(II)之二次磷酸鹽及／或其聚合物作為組份A



其中

R¹與R²係直鏈或分枝C₁—C₆烷基，以C₁—C₄烷基為佳，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基或正戊基或苯基；

R³係直鏈或分枝C₁—C₁₀伸烷基，以C₁—C₆伸烷基為佳，例如伸甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、正伸丁基、第三伸丁基或正伸戊基、正伸辛基或正伸十二基；

五、發明說明(3)

$C_6 - C_{10}$ 伸芳基，例如伸苯基或伸奈基，以伸苯基為佳；

烷基伸芳基，例如甲基伸苯基、乙基伸苯基、第三丁基伸苯基、甲基伸奈基、乙基伸奈基或第三丁基伸奈基；

芳基伸烷基，例如苯基伸甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基；

M 係鈣、鋁或鋅離子，以鋁離子為佳；

m 係 2 或 3；

n 係 1 或 3；

x 係 1 或 2，

且其包含符合式 $(NH_4)_y H_{3-y} PO_4$ 或

$(NH_4 PO_3)_z$ 之含氮磷酸鹽作為組份 B，其中 y 假設為 1 至 3 之數值，z 可為任何所需數字，通常亦為鏈長度分佈之平均值。

下文中，“次磷酸鹽”表示次磷酸鹽類與二次磷酸鹽類及其聚合物。

在水性介質中製備之次磷酸鹽類主要為單體化合物。聚合次磷酸鹽視反應條件而定，其亦可於特定環境下形成。

作為該次磷酸鹽類組份之適用次磷酸係例如：二甲基次磷酸、乙基甲基次磷酸、二乙基次磷酸、甲基—正伸丙基次磷酸、甲烷二（甲基次磷酸）、苯—1,4—（二甲基次磷酸）、甲基苯基次磷酸與二苯基次磷酸。

本發明之次磷酸鹽類可以習知方法製備，其詳述於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

公

五、發明說明(4)

EP-A-699 708。該次磷酸在水溶液與金屬碳酸鹽類、金屬氫氧化物或金屬氧化物反應。

本發明文中之聚合物亦描述於PCT/EP 97/01664，其於本文中提出以供參考。添加於聚合物中之通式 I 次磷酸鹽用量或通式 II 之二次磷酸鹽用量範圍極廣。一般而言，使用佔該製備聚合物化合物的 1 至 30 重量%。最適用量視該聚合物性質、組份 B 種類與所使用次磷酸鹽本身種類而定，而且容易經由實驗測得。以 3 至 20 重量%為佳，5 至 15 重量%尤佳。

視所使用聚合物與所需要性質而定，本發明之次磷酸鹽可以不同物理形式使用。因此，可以碾磨該次磷酸鹽類製得細粉狀形式，例如以得到其在聚合物中更佳之分散性。若情況需要，亦可使用不同次磷酸鹽之混合物。

本發明之次磷酸鹽具有熱安定性，該聚合物於處理期間不會分解，也不會影響該塑料模製材料之製備過程。該次磷酸鹽於聚合物之製備與處理條件下為非揮發性。

該聚合物模製材料包含式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ (單磷酸鹽類) 或 $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ (多磷酸鹽類) 之含氮磷酸鹽作為組份 B，其中 y 假設為 1 至 3 之數值， z 可為任何所需數字，通常亦為鏈長度分佈之平均值。該單磷酸鹽類與多磷酸鹽類間可能有平順的轉換作用，例如以二磷酸鹽類、三磷酸鹽類進行。 $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ 通常表示具有不同鏈長之市售多磷酸銨，其可由各種方法製備。可使用短鏈與長鏈多磷酸鹽類， z 可假設為例如 5 至

(請先閱讀說明書之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(5)

10,000之值。以鏈長>100,水溶性差且相當長鏈之多磷酸銨為佳。

添加於該聚合物之磷酸鹽類(組份B)用量範圍極廣。通常添加佔製備之聚合物化合物1至30重量%。最適用量視該聚合物性質、次磷酸鹽(組份A)種類與所使用磷酸鹽本身種類而定,而且容易經由實驗測得。以3至20重量%為佳,5至15重量%尤佳。

較佳之熱塑性聚合物係工業塑料,諸如例如HI聚苯乙烯(具有高度耐衝擊強度)、聚伸苯基醚類、聚醯胺類、聚酯類、聚碳酸酯類與摻合物或多摻合物,諸如ABS或PC/ABS。

以ABS聚合物尤佳。

可以例如在混合器中預混合粉末狀及/或顆粒狀之所有組份,將防火性組份A與B摻入塑料模製材料中,然後在一化合物裝置(例如雙螺旋擠製器)中使其均勻分佈在聚合物熔體內。通常擠製該熔體、冷卻並將其粒化。亦可經由一個計量單位將組份A與B直接分別導入該化合裝置中。

亦可以混合該防火添加劑A和B與所製備之聚合物顆粒或聚合物粉末,直接在一注模機上處理該混合物,製得成型物件。

例如在聚酯實例中,亦可於聚縮作用期間將防火添加劑A與B添加於該聚酯材料中。除了本發明包括A與B之防火性組合物外,亦可將填料與強化材料諸如玻璃纖維、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

玻璃珠或礦物諸如白堊添加於該模製材料中。除外，該模製材料亦包含其他添加劑，諸如抗氧化劑、光安定劑、潤滑劑、色料、核晶劑或抗靜電劑。可使用之添加劑之實例描述於EP-A-584 567。

該防火性塑料材料適於製造模製物、膜類、長纖維與纖維，例如以注模模製、擠製或壓模模製進行。

實施例

1. 所使用組份

習用聚合物(顆粒狀)：

ABSI ®Novodur P2X(由Bayer AG, D所製)，不含填料或強化材料

ABS II ®Novodur L3FR(由Bayer AG, D所製)，包含含溴之具有耐火效果組合物

聚醯胺6(PA 6) ®Durethan B29(由Bayer AG, D所製)
，不含填料或強化材料

聚醯胺6(PA 6-GV) ®Durethan B29(由Bayer AG, D所製)
，包含25%玻璃纖維

聚對苯二甲酸伸丁酯(PBT-GV)：

®Celanex 2300 GV1/30(由Hoechst Celanese, USA所製)，包含30%玻璃纖維

次膦酸鹽類(組份A，粉末狀)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(7)

二甲基次磷酸之鋁鹽，下文稱為 D M P A L

甲基乙基次磷酸之鋁鹽，下文稱為 M E P A L

1-甲氧基乙基甲基次磷酸之鋁鹽，下文稱為甲氧基-M E P A L

甲基丙基次磷酸之鋁鹽，下文稱為 M P P A L

磷酸銨（組份 B，粉末狀）：

®Hestflam AP 422（由 Hoechst AG, D 所製）

抗氧化劑：

AO 1：®Hostanox O 10（由 Hoechst AG, D 所製），多晶酚

AO 2：®Hostanox PAR 24（由 Hoechst AG, D 所製），亞磷酸鹽

光安定劑：

LS 1：®Hostavin N 20（由 Hoechst AG, D 所製），位阻胺，單體

LS 2：®Hostavin ARO8（由 Hoechst AG, D 所製），UV 吸收劑，二苯甲酮型

將該耐火組份（次磷酸鹽，A）和選擇性協乘劑（多磷酸銨，B）與該聚合物顆粒及可能存在之其他添加劑混合，其比率如表所示，並在一雙螺旋擠製器（Leistritz L S M 30 / 34 型）中以 190 - 225 °C 之溫度（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

製

訂

五、發明說明(8)

A B S) , 或 230 - 260 °C 之溫度 (P A 6 、 P A 6 - G V 與 P B T - G V) 結合。取出該均勻聚合物擠製物，在水槽中冷卻然後將之粒化。

充分乾燥之後，在一注模機 (Toshiba IS 100 EN) 上以 210 - 240 °C 溫度 (A B S) 直 240 - 270 °C 溫度 (P A 6 、 P A 6 - G V 與 P B T - G V) 處理該模製材料製得試樣，以 U L 9 4 試驗 (Underwriter Laboratories) 為基準進行防火試驗與分級。測量該氧指數 (根據 A S T M D 2863 - 77 之 L O I) 評估試樣之可燃性。

表 1 顯示對照實例之結果，其中使用次膦酸鹽類作為 A B S 、 P A 6 、 P A 6 - G V 與 P B T - G V 中唯一的耐火組份。

實施例之結果列於表 2，其中根據本發明試驗結合協乘劑之次膦酸鹽類。所有用量均以佔經耐火處理所製得聚合物之重量 % 表示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

人

五、發明說明(9)

表 1 :

對照實例。使用次磷酸之鋁鹽作為 ABS、PA 6、PA 6-GV 與 PBT-GV 中唯一的耐火組份。

聚 合 物	MEPA L (%)	DMPA L (%)	MPPA L (%)	甲 氧 基 MPPA L (%)	AO 1 (%)	AO 2 (%)	根 據 UL 9 4 分 級 (1.5 mm)	LOI (%)
ABS 1	30						無 法 分 級	52.5
ABS 1		30					V-2	51.0
ABS 1			30				V-1	38.0
ABS 1				30			V-1	46.5
PA 6	15						V-0	31.0
PA 6-G V	20						無 法 分 級	40.0
PBT-GV	15				0.15	0.20	V-1	48.5
PBT-GV	20				0.15	0.20	V-0	49.5

(請先閱讀說明書之注意事項再填寫本頁)

製

訂

2

五、發明說明(10)

表 2 :

實施例・於ABS、PA 6、PA 6-GV與
PBT-GV中併用次磷酸之鋁鹽與本發明之協乘劑・

聚合物	MEPAL (%)	DMPAL (%)	MPPAL (%)	甲氧基 MPPAL (%)	Host- flam AP 422 (%)	AO 1 (%)	AO 2 (%)	根據 UL 94 分級(1.5 mm)	LOI (%)
ABS 1	15				15			V-0	28.5
ABS 1	12.5				12.5			V-0	26.5
ABS 1	10				10			V-2	24.0
ABS 1	7.5				7.5			V-2	23.5
ABS 1		15			15			V-0	30.0
ABS 1			15		15			V-0	27.0
ABS 1				15	15			V-0	27.0
PA 6					5			V-0	n.d.
PA 6-GV	10				5			V-0	n.d.
PBT-GV	10				5	0.15	0.20	V-0	28.0

* n . d . = 無法測得

五、發明說明(11)

表3顯示在具有黑體溫度 $55^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 之 Suprax 過濾器，且上方無充氣裝置的 Suntest® 裝置（由 Heraeus 所製）內，ABS 中本發明具有協乘性耐火效果組合物及市售具有含溴耐火組合物曝光人造光下之比較結果。評估標準係變色情況，以黃化指數（YI）測量。此外，根據 UL 94 進行該試驗，並測得 LOI 值。

（請先閱讀說明面之注意事項再填寫本頁）

不

訂

五、發明說明 (12)

表 3

聚合物	MEPAL (%)	Host- flam AP 422 (%)	LS 1 (%)	LS 2 (%)	根據 UL 94分級 (1.6mm)	LOI (%)	0 h後 之 YI	500 h 後之 YI	1100 h 後之 YI	1600 h 後之 YI
ABS 1			0.5	0.5	無法 分級	19	51	39	48	65
ABS 1	12.5	12.5	0.5	0.5	V-0	26	68	50	52	55
ABS II			0.5	0.5	V-1	25.5	29	94	101	102

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

人

五、發明說明(13)

該實施例揭露以次膦酸鹽類作為協乘劑 B 之本發明組合物可以得到極佳之耐火效果。此外，包含位阻胺類（HALS = 位阻胺光安定劑）之習用光安定劑與 UV 吸收劑併用時，其耐火效果不會受到損。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

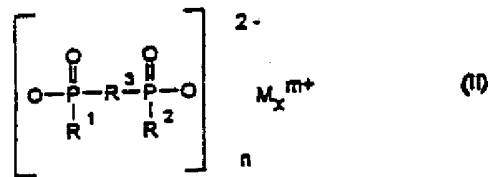
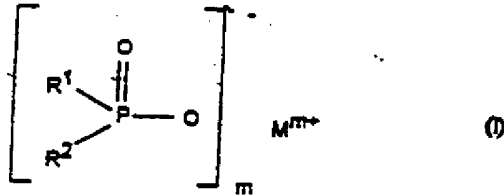
裝

訂

夾

四、中文發明摘要 (發明之名稱：供聚合物用之具有協乘性耐火效果之組合物)

本發明有關一種供聚合物用具有協乘性耐火效果之組合物，其包含作為組份 A 之式 (I) 次膦酸鹽及 / 或式 (II) 二次膦酸鹽及 / 或其聚合物



其中

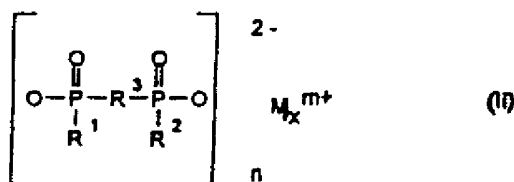
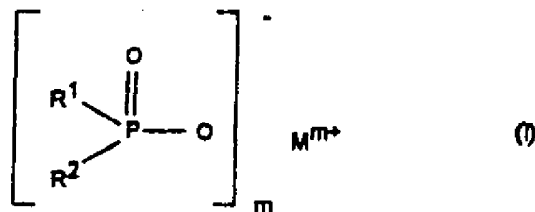
R^1 與 R^2 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基或苯基，

R^3 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 伸烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ 伸芳基或芳基伸烷基，

M 係鈣、鋁或鋅離子，

英文發明摘要 (發明之名稱：Synergistic flameproofing combination for polymers)

The present invention relates to a synergistic flameproofing combination for polymers, containing, as component A, a phosphinic acid salt of the formula (I) and/or a diphosphinic acid salt of the formula (II) and/or polymers thereof



in which

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

m 係 2 或 3 ;

n 係 1 或 3 ;

x 係 1 或 2 ,

及作為組份 B 之式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ 或

$(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ 之含氮磷酸鹽

其中

y 係 1 至 3 , 且

z 係為從 5 至 10,000 之任何所需數字, 其中組份 A 與 B 之使用濃度各佔所製備聚合物化合物 1 至 30 重量 %

。

英文發明摘要(發明之名稱:)

R^1 and R^2 are linear or branched C_1 - C_{10} -alkyl or phenyl;

R^1 is linear or branched C_1 - C_{10} -alkylene, C_1 - C_{10} -arylene or alkylarylene or arylalkylene,

M is a calcium, aluminum or zinc ion,

m is 2 or 3;

n is 1 or 3;

x is 1 or 2,

and, as component B, a nitrogen-containing

phosphate of the formulae $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ or $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$,

in which

y is from 1 to 3 and

z is any desired number from 5 to 10,000, wherein components

A and B, independently of one another, are each

used in a concentration of from 1 to 30% by

weight, based on the prepared polymer compound.

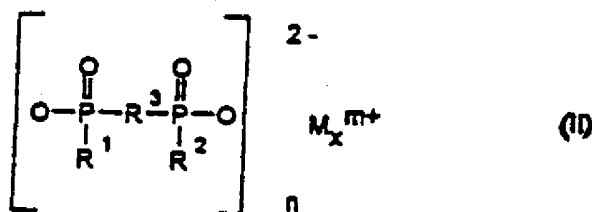
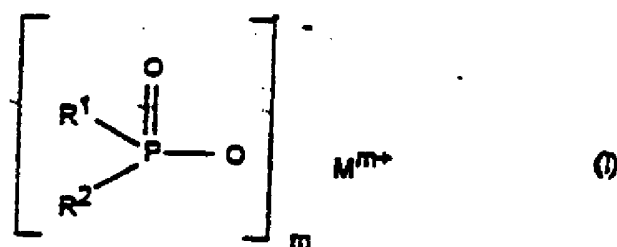
六、申請專利範圍

附件 - a : 第 8 7 1 1 2 2 4 8 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 9 0 年 1 月修正

1. 一種聚合物用具有協乘性耐火效果之組合物，其包含作為組份 A 之式 (I) 次磷酸鹽及 / 或式 (I I) 二次磷酸鹽及 / 或其聚合物



其中

R^1 與 R^2 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基或苯基，

R^3 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 伸烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ 伸芳基或芳基伸烷基，

M 係鈣、鋁或鋅離子，

m 係 2 或 3；

n 係 1 或 3；

x 係 1 或 2，

及作為組份 B 之式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫此頁)

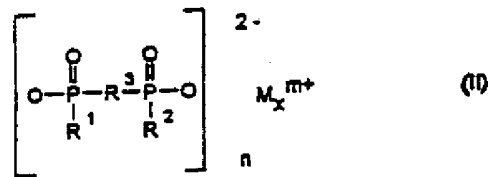
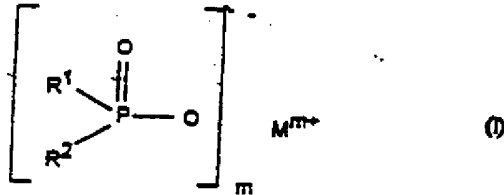
裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：供聚合物用之具有協乘性耐火效果之組合物)

本發明有關一種供聚合物用具有協乘性耐火效果之組合物，其包含作為組份 A 之式 (I) 次膦酸鹽及 / 或式 (II) 二次膦酸鹽及 / 或其聚合物



其中

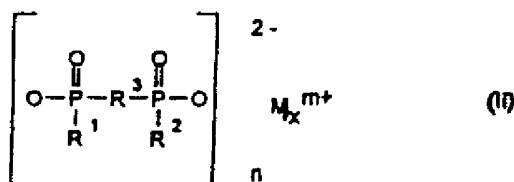
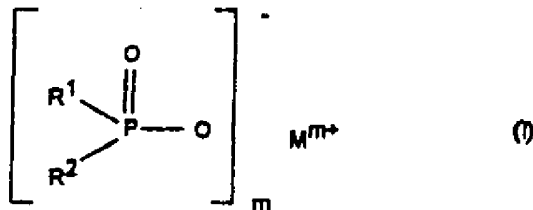
R^1 與 R^2 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基或苯基，

R^3 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 伸烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ 伸芳基或芳基伸烷基，

M 係鈣、鋁或鋅離子，

英文發明摘要 (發明之名稱：Synergistic flameproofing combination for polymers)

The present invention relates to a synergistic flameproofing combination for polymers, containing, as component A, a phosphinic acid salt of the formula (I) and/or a diphosphinic acid salt of the formula (II) and/or polymers thereof



in which

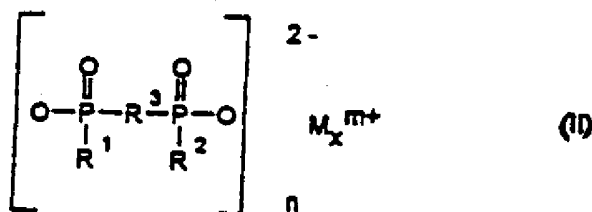
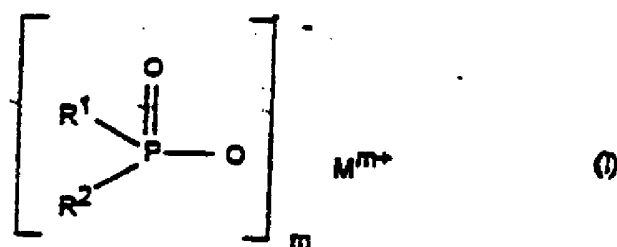
六、申請專利範圍

附件 - a : 第 8 7 1 1 2 2 4 8 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 9 0 年 1 月修正

1. 一種聚合物用具有協乘性耐火效果之組合物，其包含作為組份 A 之式 (I) 次磷酸鹽及 / 或式 (I I) 二次磷酸鹽及 / 或其聚合物



其中

R^1 與 R^2 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基或苯基，

R^3 係直鏈或分枝 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 伸烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ 伸芳基或芳基伸烷基，

M 係鈣、鋁或鋅離子，

m 係 2 或 3；

n 係 1 或 3；

x 係 1 或 2，

及作為組份 B 之式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫此頁)

裝

訂

線