



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109824940 A

(43)申请公布日 2019.05.31

(21)申请号 201910082762.3

C09K 21/12(2006.01)

(22)申请日 2015.01.19

C09K 21/04(2006.01)

(30)优先权数据

102014001222.0 2014.01.29 DE

C08L 77/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

(62)分案原申请数据

201580006135.1 2015.01.19

(71)申请人 科莱恩国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

(72)发明人 H·鲍尔 S·赫罗德 M·西肯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 邹智弘

(51)Int.Cl.

C08K 5/5313(2006.01)

C08K 3/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书32页

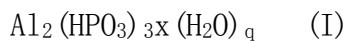
(54)发明名称

无卤固体阻燃剂混合物及其用途

(57)摘要

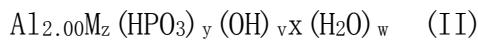
本发明涉及无卤阻燃剂混合物,其包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的组分B,其中组分A包含85至99.995重量%的金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的固体二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的不可燃添加物,和组分B为亚磷酸铝。

1. 无卤阻燃剂混合物, 其包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的组分B, 其中组分A包含85至99.995重量%的金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的固体二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的不可燃添加物, 和组分B为亚磷酸铝, 其中所述亚磷酸铝为式(I)、(II)和/或(III)的亚磷酸铝



其中

q表示0至4,



其中

M表示碱金属离子

z表示0.01至1.5

y表示2.63至3.5

v表示0至2, 和

w表示0至4,



其中

u表示2至2.99

t表示2至0.01, 并且

s表示0至4,

和/或为式(I)的亚磷酸铝与难溶性铝盐和不含氮的外来离子的混合物, 为式(III)的亚磷酸铝与铝盐的混合物, 为亚磷酸铝[Al(H₂PO₃)₃], 为仲亚磷酸铝[Al₂(HPO₃)₃], 为碱性亚磷酸铝[Al(OH)(H₂PO₃)₂*2aq], 为亚磷酸铝四水合物[Al₂(HPO₃)₃*4aq], 为膦酸铝, 为Al₇(HPO₃)₉(OH)₆(1,6-己二胺)_{1.5}*12H₂O, 为Al₂(HPO₃)₃*xAl₂O₃*nH₂O, 为Al₄H₆P₁₆O₁₈和/或为0-99.9重量%的Al₂(HPO₃)₃*nH₂O与0.1-100重量%的亚磷酸铝钠的混合物, 其中x=2.27-1; 和其中所述不可燃添加物为硫酸盐; 所述硫酸盐为硫酸钠、硫酸铝钠、明矾石、硫酸铝、硫酸钙、硫酸铈、硫酸铁、硫酸氢钾、硫酸钾、硫酸镁、硫酸锰、硫酸单锂、硫酸钛、硫酸锌、硫酸锡、硫酸锆和/或其水合物。

2. 根据权利要求1所述的无卤阻燃剂混合物, 其包含20至80重量%的组分A和20至80重量%的组分B。

3. 根据权利要求1或2所述的无卤阻燃剂混合物, 其特征在于, 组分A包含92至99.9重量%的二乙基次膦酸铝盐和0.5至8重量%的不可燃添加物。

4. 根据权利要求1至3中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物, 其特征在于, 所述亚磷酸铝为50-99重量%的Al₂(HPO₃)_{3x}(H₂O)_q和1-50重量%的亚磷酸铝钠的混合物, 其中q表示0至4。

5. 根据权利要求1至4中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物, 其特征在于, 所述亚磷酸铝为50-99重量%的Al₂(HPO₃)_{3x}(H₂O)_q和1-50重量%Al_{2.00}M_z(HPO₃)_y(OH)_{vX}(H₂O)_w(II)的混合物, 其中q表示0至4, M表示钠, z表示0.005至0.15, y表示2.8至3.1, v表示0至0.4和w表示0至4。

6. 根据权利要求1至5中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物, 其特征在于, 组分A具

有0.05至10μm的中值粒度d50和组分B具有0.05至10μm的中值粒度d50以及0.05至8重量%的残余水分。

7. 用于制备根据权利要求1至6中任一项或多项所述的阻燃剂混合物的方法,其特征在于,将组分A和B分别以粉末形式彼此混合并且任选筛分。

8. 根据权利要求1至6中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物的用途,用作进一步合成的中间产物,用作增效剂,用作粘合剂,用作环氧树脂、聚氨酯、不饱和聚酯树脂的固化中的交联剂或促进剂,用作聚合物稳定剂,用作植物保护剂,用作螯合剂,用作矿物油添加剂,用作防腐蚀剂,用于洗涤剂和清洁剂应用,用于电子应用,用于或用作阻燃剂,用作清漆和发泡涂料的阻燃剂,用于或用作木材和其它含纤维素产品的阻燃剂,用于或用作聚合物的反应性和/或非反应性阻燃剂,用于制备阻燃聚合物模塑材料,用于制备阻燃聚合物模制品和/或用于通过浸渍赋予聚酯和纤维素纯织物和混纺织物以阻燃性和/或用作其它阻燃剂混合物中的增效剂。

9. 阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其包含0.1至45重量%的根据权利要求1至6中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物,55至99.9重量%的热塑性或热固性聚合物或其混合物,0至55重量%的添加剂和0至55重量%的填料或增强材料,其中组分的总和为100重量%。

10. 阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其包含1至30重量%的根据权利要求1至6中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物,10至97重量%的热塑性或热固性聚合物或其混合物,1至30重量%的添加剂和1至30重量%的填料或增强材料,其中组分的总和为100重量%。

11. 阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其包含根据权利要求1至6中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物,其特征在于,所述聚合物为聚苯乙烯-HI(高抗冲)、聚苯醚、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯类型的热塑性聚合物和ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或PC/ABS(聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或PPE/HIPS(聚苯醚/聚苯乙烯-HI)塑料类型的共混物或聚合物共混物和/或为不饱和聚酯或环氧树脂类型的热固性聚合物。

12. 根据权利要求9至11中任一项或多项所述的阻燃热塑性或热固性聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其特征在于,所述聚合物为聚酰胺4/6(聚(四亚甲基己二酰胺)、聚-(四亚甲基-己二酸二酰胺)),为聚酰胺6(聚己内酰胺,聚-6-氨基己酸),为聚酰胺6/6(聚(N,N'-六亚甲基己二酰二胺))和/或为HTN(高温尼龙)。

无卤固体阻燃剂混合物及其用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是优先权日为2014年1月29日、申请日为2015年1月19日、申请号为201580006135.1、发明名称为“无卤固体阻燃剂混合物及其用途”的发明专利申请的分案申请。

背景技术

[0003] 将不同类型的阻燃剂混合物用于聚合物的阻燃整理。在此需要的是，在用于聚合物制备的典型方法中，待添加组分(即阻燃剂)具有良好的流动性和自由流动性，从而可以均匀分布在聚合物中，因此不会负面影响其性能。

[0004] 流动性受粒子性能(例如粒径、粒径分布、粒子表面特性、水含量或水分和不同粒子形状)的影响。根据不同尺寸的颗粒的粒径或频繁性，它们以不同的容易程度彼此滚动。具有规则表面的圆形颗粒应当比具有不规则形态的颗粒更容易流动。根据化学表面、水分或静电性能，流动性能不同。

[0005] 如果加工具有差的流动性能的粉末，则通常进行不规则的计量添加，因此造成聚合物中不均匀的组成和分布，导致模制品至模制品的不足的阻燃效果。

[0006] 根据现有技术可以通过混入分离剂和外来物升高流动性。Klein在Seifen-Öle-Fette-Wachse 94 (1968), 849中描述了以5,000至10,000ppm的量添加硬脂酸钙和气相二氧化硅作为所述目的的解决方案。在该文献中提出的用于改进自由流动性的含硅酸盐的助剂是极其细碎的。其可以被吸入并且怀疑造成肺病。

[0007] WO 2003/035736A1描述了通过粘合剂保持在一起的三聚氰胺氰尿酸盐聚集体。该文献的目的在于通过改进自由流动性来改进聚集体的均匀分布。所述术语也被称为松散物料(粉末、附聚物、粒料等)的流动性。其中通过添加1,000ppm至10重量%的有机助剂，特定尺寸的相应颗粒粘合成较大的聚集体并且因此升高自由流动性。所述有机助剂典型地为有机化合物，例如基于乙烯吡咯烷酮、乙酸乙烯酯和乙烯基己内酰胺、环氧化物、氨基甲酸酯、丙烯酸酯、酯、酰胺、硬脂酸酯、烯烃、纤维素衍生物或其混合物的聚合物或共聚物。上述聚集体尤其可以由此制得：将颗粒预先分散在水悬浊体中并且添加水溶性助剂。

[0008] EP-1522551 A1描述了具有较低堆积密度的含磷阻燃剂附聚物，所述附聚物包含次膦酸盐和/或二次膦酸盐和/或其聚合物的聚集体和/或初级粒子并且借助于助剂保持在一起。所述附聚物可通过喷雾造粒获得。

[0009] 为了使阻燃剂附聚物尽可能均匀地分布在聚合物中，致力于松散物料的特别良好的流动行为。这通过使用上述具有较低堆积密度但是具有较低尘化倾向的阻燃剂附聚物而实现。低尘化倾向是重要的，因为由于尘化倾向可以使得在混入聚合物时在挤出机中的计量添加不均匀，由此造成阻燃剂在聚合物中的不均匀分布。由于由此造成的局部剂量不足，这又不利于阻燃效果。

[0010] EP-1522551 A1仅涉及自由流动性或流动性的升高，但是不涉及自由流动性的均匀性的改进。

[0011] JP-2003138264A1和JP-2003138265A1描述了通过使用特别大的颗粒(0.8至2mm)实现含卤阻燃剂的良好流动性。

[0012] 在JP-2005171206A1中,通过组合细碎碱性金属氧化物颗粒和片状细碎、纤维状细碎或无定形细碎无机颗粒和无机阻燃剂从而获得具有良好自由流动性的阻燃剂混合物。

[0013] WO-2010075087A1描述了由液体含磷阻燃剂组成的自由流动的阻燃剂组合物,其中阻燃剂吸附在载体上。

[0014] 尤其例如通过双螺杆挤出机的侧面入口在250至310°C的温度将阻燃组分引入聚合物熔体从而制备阻燃聚合物模塑材料。玻璃纤维(如果需要的话)通过第二侧面入口添加。取出产生的均质化的聚合物束,在水浴中冷却,然后造粒。

[0015] 当阻燃组分的自由流动性不均匀时,有时可能出现填充漏斗的过度填充或者在从储料仓补给产品不足的情况下出现剂量不足。两者都是不希望的生产干扰。由此化学试剂可能溢出至操作环境。还可能造成阻燃聚合物模塑材料中的波动的产物组成。剂量不足意味着聚合物模塑材料的阻燃性不足。

发明内容

[0016] 因此,本发明所基于的目的是提供具有均匀自由流动性的阻燃剂混合物。

[0017] 本发明的另一个目的是避免制备阻燃聚合物模塑材料时的过程干扰。

[0018] 根据本发明的阻燃剂混合物不包含使粉末颗粒保持在一起形成更大聚集体的粘合剂。粘合剂只会通过任选的可燃助剂减少活性物质(即阻燃剂)的量从而降低阻燃剂的效果。

[0019] 本发明的另一个目的是放弃使用水溶性有机助剂来改进自由流动性,同样也不增大阻燃剂颗粒的粒径。

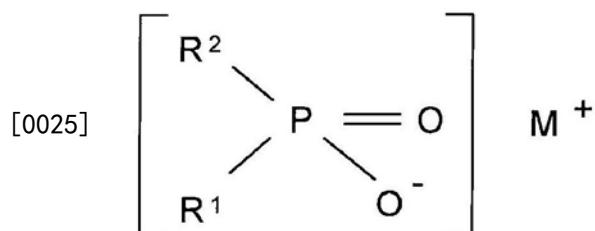
[0020] 出人意料地发现,根据本发明的无卤阻燃剂混合物具有均匀的自由流动性且同时实现良好的阻燃效果。

[0021] 因此,本发明涉及无卤阻燃剂混合物,其包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的组分B,其中组分A包含85至99.995重量%的金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的固体二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的不可燃添加物,和组分B为亚磷酸铝。

[0022] 特别优选地,无卤阻燃剂混合物包含20至80重量%的组分A和20至80重量%的组分B。

[0023] 优选地,无卤阻燃剂混合物的组分A包含92至99.9重量%的固体二乙基次膦酸铝盐和0.5至8重量%的不可燃添加物。

[0024] 优选的,所述添加物为式(IV)的二烷基次膦酸盐



[0026] 其中R¹和R²相同或不同并且彼此独立地表示乙基、丁基、己基和/或辛基,和M表示

Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱,前提是R¹和R²不同时表示乙基;和/或所述添加物为硫酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硝酸盐、氯化物、亚硫酸盐和/或乙酸盐,和所述硫酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硝酸盐、氯化物、亚硫酸盐和/或乙酸盐为具有碱金属阳离子、碱土金属阳离子、元素周期表第三主族阳离子、副族阳离子和/或质子化含氮碱的化合物。

[0027] 优选地,式(IV)的二烷基次膦酸盐为乙基-丁基次膦酸盐、丁基-丁基次膦酸盐、乙基-己基次膦酸盐、丁基-己基次膦酸盐和/或己基-己基次膦酸盐。

[0028] 优选地,阳离子为金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na和/或K的阳离子。

[0029] 优选地,质子化含氮碱为氨、伯胺、仲胺、叔胺和/或季胺。

[0030] 优选地,硫酸盐为硫酸钠、硫酸铝钠、明矾石、硫酸铝、硫酸钙、硫酸铈、硫酸铁、硫酸氢钾、硫酸钾、硫酸镁、硫酸锰、硫酸单锂、硫酸钛、硫酸锌、硫酸锡、硫酸锆和/或其水合物。

[0031] 优选地,磷酸盐为磷酸铝、磷酸氢铝、氯化磷酸铝、磷酸氢钙、磷酸镁钙、氯化磷酸钙、磷酸铝钙、碳酸磷酸钙、磷酸钙、磷酸铈、磷酸氢铈、磷酸锂、磷酸氢锂、磷酸镁、磷酸氢镁、磷酸钾、磷酸铝钾、磷酸氢钾、磷酸氢钠、水合磷酸钠、磷酸铝钠和/或其水合物。

[0032] 优选地,膦酸盐为单-(C₁₋₁₈-烷基)膦酸盐、单-(C_{6-C₁₀}-芳基)膦酸盐和/或单-(C₁₋₁₈-芳烷基)膦酸盐。

[0033] 优选地,硝酸盐为硝酸铝、硝酸钙、硝酸铈、硝酸铁、硝酸钾、硝酸锂、硝酸镁、硝酸锰、硝酸钠、硝酸钛、硝酸锌、硝酸锡和/或硝酸锆和/或其水合物。

[0034] 优选地,乙酸盐为乙酸铝、乙酸钙、乙酸铈、乙酸铁、乙酸锂、乙酸钾、乙酸钠、乙酸镁、乙酸锰、乙酸钛、乙酸锌、乙酸锡、乙酸锆、氯化乙酸铝、氯化乙酸氢钙和/或其水合物。

[0035] 优选地,亚硫酸盐为亚硫酸钾、亚硫酸氢钾、焦亚硫酸钾、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸铵和/或其水合物。

[0036] 优选地,氯化物为氯化铝、氯化乙酸铝、氯化钙、氯化铁、氯化镁铁、氯化锰铁、氯化锌铁、氯化锂、氯化镁、氯化钛、氯化锌、氯化铝锌、氯化锡、氯化锆、氢氧化氯化铝、氢氧化氯化钙、氢氧化氯化铁、氢氧化氯化锂、氢氧化氯化镁、氯化氢氧化镁、氢氧化氯化锌、氢氧化氯化锡、氯化锰、氯化钾、氯化铝钾和/或其水合物。

[0037] 优选地,所述亚磷酸铝为式(I)、(II)和/或(III)的亚磷酸铝

[0038] Al₂(HPO₃)_{3x}(H₂O)_q (I)

[0039] 其中

[0040] q表示0至4,

[0041] Al_{2.00}M_z(HPO₃)_y(OH)_v x(H₂O)_w (II)

[0042] 其中

[0043] M表示碱金属离子

[0044] z表示0.01至1.5

[0045] y表示2.63至3.5

[0046] v表示0至2,并且

[0047] w表示0至4,

[0048] $\text{Al}_{2.00}(\text{HPO}_3)_u(\text{H}_2\text{PO}_3)_t x(\text{H}_2\text{O})_s$ (III)

[0049] 其中

[0050] u 表示2至2.99

[0051] t 表示2至0.01,并且

[0052] s 表示0至4,

[0053] 和/或为式(I)的亚磷酸铝与难溶性铝盐和不含氮的外来离子的混合物,为式(III)的亚磷酸铝与铝盐的混合物,为亚磷酸铝 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$,为仲亚磷酸铝 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$,为碱性亚磷酸铝 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2*2\text{aq}]$,为亚磷酸铝四水合物 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3*4\text{aq}]$,为磷酸铝,为 $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5*12\text{H}_2\text{O}}$,为 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3*x\text{Al}_2\text{O}_3*n\text{H}_2\text{O}$,为 $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_16\text{O}_{18}$ 和/或为0-99.9重量%的 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3*n\text{H}_2\text{O}$ 与0.1-100重量%的亚磷酸铝钠的混合物,其中 $x=2.27-1$ 。

[0054] 优选地,亚磷酸铝为50-99重量%的 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3x(\text{H}_2\text{O})_q$ 和1-50重量%的亚磷酸铝钠的混合物,其中 q 表示0至4。

[0055] 优选地,亚磷酸铝也为50-99重量%的 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3x(\text{H}_2\text{O})_q$ 和1-50重量% $\text{Al}_{2.00}\text{M}_z(\text{HPO}_3)_y(\text{OH})_v x(\text{H}_2\text{O})_w$ (II)的混合物,其中 q 表示0至4, M 表示钠, z 表示0.005至0.15, y 表示2.8至3.1, v 表示0至0.4和 w 表示0至4。

[0056] 优选地,在无卤阻燃剂混合物中,组分A具有0.05至10 μm 的中值粒度d50并且组分B具有0.05至10 μm 的中值粒度d50以及0.05至8重量%的残余水分。

[0057] 本发明还涉及用于制备根据权利要求1至17中一项或多项所述的阻燃剂混合物的方法,其特征在于,将组分A和B以粉末形式彼此混合并且任选筛分。

[0058] 本发明还涉及用于制备无卤阻燃剂混合物的方法,其特征在于,将金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的二乙基次膦酸盐与不可燃添加物和组分B以粉末形式彼此混合。

[0059] 本发明同样涉及根据权利要求1至13中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物的如下用途:用作进一步合成的中间产物,用作粘合剂,用作环氧树脂、聚氨酯、不饱和聚酯树脂的固化中的交联剂或促进剂,用作聚合物稳定剂,用作植物保护剂,用作螯合剂,用作矿物油添加剂,用作防腐蚀剂,用作洗涤剂和清洁剂应用,用于电子应用。

[0060] 优选的是根据权利要求1至13中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物的如下用途:用于或用作阻燃剂,用作清漆和发泡涂料的阻燃剂,用于或用作木材和其它含纤维素产品的阻燃剂,用于或用作聚合物的反应性和/或非反应性阻燃剂,用于制备阻燃聚合物模塑材料,用于制备阻燃聚合物模制品和/或用于通过浸渍赋予聚酯和纤维素纯织物和混纺织物以阻燃性和/或用作增效剂和/或用作其它阻燃剂混合物中的增效剂。

[0061] 本发明还涉及热塑性或热固性阻燃聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其包含0.1至45重量%的根据权利要求1至13中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物,55至99.9重量%的热塑性或热固性聚合物或其混合物,0至55重量%的添加剂和0至55重量%的填料或增强材料,其中组分的总和为100重量%。

[0062] 在此优选的是阻燃的热塑性或热固性聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其包含1至30重量%的根据权利要求1至13中任一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物,10至97重量%的热塑性或热固性聚合物或其混合物,1至30重量%的

添加剂和1至30重量%的填料或增强材料,其中组分的总和为100重量%。

[0063] 本发明还涉及阻燃的热塑性或热固性聚合物模塑材料、聚合物模制品、聚合物膜、聚合物丝和/或聚合物纤维,其包含根据权利要求1至13中一项或多项所述的无卤阻燃剂混合物,其特征在于,所述聚合物为聚苯乙烯-HI(高抗冲)、聚苯醚、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯类型的热塑性聚合物和ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或PC/ABS(聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)或PPE/HIPS(聚苯醚/聚苯乙烯-HI)塑料类型的共混物或聚合物共混物和/或为不饱和聚酯或环氧树脂类型的热固性聚合物。

[0064] 特别优选地,所述聚合物为聚酰胺4/6(聚(四亚甲基己二酰胺)、聚-(四亚甲基-己二酸二酰胺)、聚酰胺6(聚己内酰胺,聚-6-氨基己酸)、聚酰胺6/6(聚(N,N'-六亚甲基己二酰二胺))和/或HTN(高温尼龙)。

[0065] 特别优选地,组分A包含99.1至99.95重量%的固体二乙基次膦酸铝和0.05至0.9重量%的不可燃添加物。

[0066] 在下文中,术语二乙基次膦酸盐始终包括金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的二乙基次膦酸盐。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,特别优选的添加物为特别是金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的二烷基次膦酸调聚物,例如乙基-丁基次膦酸盐、丁基-丁基次膦酸盐、乙基-己基次膦酸盐、丁基-己基次膦酸盐、己基-己基次膦酸盐。

[0068] 在此优选地,无卤阻燃剂混合物包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的组分B,其中组分A包含85至99.995重量%的上述金属的二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的不可燃添加物,和组分B为亚磷酸铝。

[0069] 在此还优选地,无卤阻燃剂混合物包含10至90重量%的组分A和10至90重量%的组分B,其中组分A包含85至99.995重量%的上述金属的二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的不可燃添加物,和组分B为亚磷酸铝。

[0070] 同样优选地,无卤阻燃剂混合物包含20至80重量%的组分A和20至80重量%的组分B,其中组分A包含85至99.995重量%的上述金属的二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的不可燃添加物,和组分B为亚磷酸铝。

[0071] 特别优选地,无卤阻燃剂混合物包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的组分B,其中组分A包含92至99.9重量%的上述金属的二乙基次膦酸盐和0.1至8重量%的不可燃添加物,和组分B为亚磷酸铝。

[0072] 特别优选的不可燃添加物为金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的盐形式的二烷基次膦酸调聚物,例如乙基-丁基次膦酸盐、丁基-丁基次膦酸盐、乙基-己基次膦酸盐、丁基-己基次膦酸盐、己基-己基次膦酸盐。

[0073] 包含二烷基次膦酸调聚物作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为:

[0074] I) 包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物,其中组分A包含85至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的二烷基次膦酸调聚物。

[0075] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%的亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物,其

中组分A包含85至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的二烷基次膦酸调聚物。

[0076] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%的亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含85至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至15重量%的二烷基次膦酸调聚物。

[0077] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%的亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含92至99.9重量%的二乙基次膦酸盐和0.1至8重量%的二烷基次膦酸调聚物。

[0078] 不可燃添加物还可以优选为硫酸盐。

[0079] 优选的硫酸盐则为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子，具有第三主族元素阳离子，具有副族元素阳离子的硫酸盐。在此，特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0080] 优选的硫酸盐为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的硫酸盐。

[0081] 特别优选的硫酸盐为硫酸钠、硫酸铝钠和明矾石。

[0082] 还优选的硫酸盐为：

[0083] 硫酸铝、硫酸钙、硫酸铈(II)、硫酸铈(IV)、硫酸铈、硫酸铁(II)、硫酸铁(III)、硫酸铁、硫酸钾、硫酸氢钾、硫酸镁、硫酸镁、硫酸锰(II)、硫酸锰(III)、硫酸锰(IV)、硫酸锰、硫酸单锂、硫酸钠、硫酸钠、硫酸钛(II)、硫酸钛(III)、硫酸钛(IV)、硫酸钛、硫酸锌、硫酸锡(II)、硫酸锡(III)、硫酸锡(IV)、硫酸锡、硫酸锆(II)、硫酸锆(IV)、硫酸锆。

[0084] 优选的明矾石为：

[0085] 矾石($\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、变基矾石($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$)、偏矾石($\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、白铝矾($\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、水羟铝矾(Zaherite, $\text{Al}_{12}\text{O}_{13}(\text{SO}_4)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、氧化氢氧化硫酸铝($\text{Al}_{30}(\text{OH})_{56}\text{O}_8(\text{SO}_4)_9$)、氧化氢氧化硫酸铝水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}(\text{OH})_{2.24}(\text{SO}_4)_{0.38}$)、氧化氢氧化硫酸铝水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_3(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2$)、氧化氢氧化硫酸铝九水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$)、氧化氢氧化硫酸铝水合物、白铝矾($\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_7(\text{OH})_{17}(\text{SO}_4)_2$)、氢氧化硫酸铝十二水合物、丝铝矾($\text{Al}_{14}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、偏矾石($\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、斜方矾石($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、矾石($\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_3(\text{OH})_7(\text{SO}_4)$)、氢氧化硫酸铝水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_3(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2$)、氢氧化硫酸铝二水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot 7(\text{SO}_4)_{0.15}$)、氢氧化硫酸铝水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_{17}(\text{OH})_{17}(\text{SO}_4)_2$)、氢氧化硫酸铝水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot 7(\text{SO}_4)_{0.15}$)、氢氧化硫酸铝水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$)、氢氧化硫酸铝十水合物、斜铝矾($\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$)、氢氧化硫酸铝五水合物、氢氧化硫酸铝($\text{Al}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{SO}_4)$)、氢氧化硫酸铝水合物、羟矾石($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化硫酸铝($\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4)$)、氢氧化硫酸铝五水合物、铝碱矾($\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)、硫酸氧化铝水合物 $\text{Al}_6\text{O}_5(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、水羟铝矾-16A $\text{Al}_{12}(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_{26}$ 、氢氧化硫酸铝 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ 、水羟铝矾-18A $\text{Al}_{12}(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_{26} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、水基矾石 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化硫酸铝水合物 $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、羟矾石/斜方矾石 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、矾石 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、合成羟块铝矾 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、斜方矾石 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、合成偏矾石 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、白铝矾 $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化硫酸铝水合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、钠矾石 $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2$

(OH)₆。

[0086] 包含硫酸盐作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为：

[0087] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物,其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硫酸盐。

[0088] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物,其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硫酸盐。

[0089] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物,其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硫酸盐。

[0090] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物,其中组分A包含99.1至99.99重量%的二乙基次膦酸盐和0.01至0.9重量%的硫酸盐。

[0091] 不可燃添加物还可以优选为磷酸盐。

[0092] 优选的磷酸盐为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子,具有第三主族元素阳离子,具有副族元素阳离子的磷酸盐。在此,特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0093] 优选的磷酸盐为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的磷酸盐。

[0094] 优选的磷酸盐为磷酸铝AlPO₄、Al₂O₃*P₂O₅、Al₃P₃O₁₄、Al₁₆P₁₆O₆₄、Al₈P₈O₂₂、Al₂O₃*xP₂O₅、Al₂O₃*0.95P₂O₅、Al₂O₃*0.86P₂O₅、Al₁₂P₁₂O₄₈、Al₂P₆O₁₈,

[0095] 磷酸铝水合物Al₂P_{1.94}O_{7.85}*2H₂O、AlPO₄*xH₂O、AlPO₄*0.45H₂O、Al₃₂P₃₂O₁₂₈*xH₂O、Al₆P₆O₂₄*4H₂O、AlPO₄*1.67H₂O、Al₄(P₂O₇)₃*12H₂O、Al₂P₂O₈*3H₂O、AlP₆O₁₈*9.5H₂O、Al₆P₆O₂₁*8H₂O,

[0096] 磷酸氢铝Al(H₂PO₄)₃、H₂(AlPOPO₄)₃,

[0097] 磷酸氢铝水合物AlH₆(PO₄)₃*2H₂O、AlH₃(PO₄)₂*nH₂O、Al(HP₂O₇)*2.5H₂O、AlH₃(PO₄)₂*3H₂O,

[0098] 氯化磷酸铝Al(PO₂Cl₂)₃,

[0099] 磷酸氢钙Ca₃H₂P₄O₁₄、Ca(H₂PO₄)₂、CaH₂P₀₇、Ca₄H₂(P₃O₁₀)₂、CaPO₃(OH),

[0100] 磷酸镁钙Ca₃Mg₃(PO₄)₂、Ca₇Mg₂P₆O₂₄、CaMgP₂O₇、(Ca,Mg)₃(PO₄)₂,氯化磷酸钙Ca₂P₄O₁₁,

[0101] 磷酸钙Ca₃P₂O₇、CaP₄O₁₁、Ca₂P₆O₁₇、Ca₃(P₅O₁₄)₂、CaP₂O₆、CaP₂O₇、Ca₄P₆O₁₉、Ca₄(PO₄)₂、Ca_{x+2}P_{2x}O_{6x+2},

[0102] 磷酸铝钙Ca₉Al(PO₄)₇,

[0103] 碳酸磷酸钙Ca₁₀(PO₄)₆CO₃,

[0104] 磷酸钙水合物Ca₂P₂O₇*2H₂O、β-Ca₂(P₄O₁₂)*4H₂O、Ca₃(PO₃)₆*10H₂O、Ca₄P₈O₂₄*16H₂O、Ca₂P₂O₇*2H₂O、Ca₂(P₄O₁₂)*4H₂O、Ca₂P₂O₇*4H₂O、Ca₃(PO₄)₂*xH₂O、CaAlH(PO₄)₂*6H₂O、Ca₈H₂(PO₄)₆*5H₂O、Ca₄H(PO₄)₃*5H₂O、Ca₃H₂(P₂O₇)₂*4H₂O、Ca_{1.5}HP₂O₇*2H₂O、Ca(H₂PO₄)₂*H₂O、Ca₃H₂(P₂O₇)₂*H₂O,

[0105] 磷酸铈CePO₄、CeP₂O₇、Ca(PO₃)₄、CaP₅O₁₄、CeP₃O₉、Ce₄(P₂O₇)₃,磷酸钙α-Ca₂P₂O₇、β-Ca₂P₂O₇、γ-Ca₂P₂O₇、CaP₄O₁₁、Ca₂P₆O₁₇、α-CaP₄O₁₁、Ca₃(P₅O₁₄)₂、β-Ca(PO₃)₂、δ-Ca(PO₃)₂、γ-Ca(PO₃)₂、α-Ca-P₂O₆、β-Ca-P₂O₆、Ca₄P₆O₁₉、α-Ca₃(PO₄)₂、β-Ca₃(PO₄)₂、γ-Ca₃(PO₄)₂、Ca_{x+}

$2\text{P}_{2x}\text{O}_{6x+2}$,

[0106] 磷酸铈 CeP_0O_4 、 CeP_2O_7 、 $\text{Ca}(\text{P}_0\text{O}_3)_4$ 、 $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ 、 CeP_3O_9 、 $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ ，

[0107] 磷酸氢铈 $\text{CeH}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ，

[0108] 磷酸锂水合物 $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，

[0109] 磷酸氢锂 $\text{Li}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，

[0110] 磷酸镁水合物 $\text{Mg}_4\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{P}_0\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，

[0111] 磷酸氢镁水合物 $\text{MgHP}_0\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_0\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，

[0112] 磷酸钾水合物 $\text{K}_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_{10}\text{P}_{10}\text{O}_{30} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{P}_0\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_{10}\text{P}_6\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，

[0113] 磷酸铝钙水合物 $\text{K}_6\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{21} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，

[0114] 磷酸氢钾水合物 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4\text{HP}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KH}_3(\text{P}_0\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{HP}_0\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，磷酸氢钠水合物 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{P}_0\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{P}_0\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\beta\text{-Na}_2\text{HP}_0\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaH}_2\text{P}_0\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HP}_0\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{P}_0\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{P}_0\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HP}_0\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{HP}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HP}_0\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，

[0115] 水合磷酸钠 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NaPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_5(\text{P}_5\text{O}_{15})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NaPO}_2)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，

[0116] 磷酸铝钠水合物 $\text{Na}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{AlP}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{P}_0\text{O}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{P}_2\text{O}_{15} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

[0117] 包含磷酸盐作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为：

[0118] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的磷酸盐。

[0119] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的磷酸盐。

[0120] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的磷酸盐。

[0121] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含99.3至99.95重量%的二乙基次膦酸盐和0.05至0.7重量%的磷酸盐。

[0122] 不可燃添加物还可以优选为有机膦酸盐。

[0123] 优选的有机膦酸盐为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子，具有第三主族元素阳离子，具有副族元素阳离子的有机膦酸盐。在此，特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0124] 优选的有机膦酸盐为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的有机膦酸盐。

[0125] 优选的有机膦酸盐为例如单有机基膦酸盐例如单(C₁-18-烷基)膦酸盐、单(C₆-C₁₀-芳基)膦酸盐、单(C₇₋₁₈-芳烷基)膦酸盐、其中特别是单甲基膦酸盐、单乙基膦酸盐、单丁基膦酸盐、单己基膦酸盐、单苯基膦酸盐、单苯甲基膦酸盐等。

[0126] 包含有机膦酸盐作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为：

[0127] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的有机膦酸盐。

[0128] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的有机膦酸盐。

[0129] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的有机膦酸盐。

[0130] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含98至99.95重量%的二乙基次膦酸盐和0.05至2重量%的有机膦酸盐。

[0131] 不可燃添加物还可以优选为硝酸盐。

[0132] 优选的硝酸盐为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子，具有第三主族元素阳离子，具有副族元素阳离子的硝酸盐。在此，特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0133] 优选的硝酸盐为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的硝酸盐。

[0134] 优选的硝酸盐为硝酸铝($Al(NO_3)_3$)、硝酸钙($Ca(NO_3)_2$)、硝酸铈(II)($Ce(NO_3)_2$)、硝酸铈(III)($Ce(NO_3)_3$)、硝酸铈(IV)($Ce(NO_3)_4$)、硝酸铈($Ce(NO_3)_x$)、硝酸铁($Fe(NO_3)_x$)、硝酸铁(II)($Fe(NO_3)_2$)、硝酸铁(III)($Fe(NO_3)_3$)、硝酸钾(KNO_3)、硝酸锂($LiNO_3$)、硝酸镁($Mg_{1/2}NO_3$)、硝酸锰(II)($Mn_{1/2}NO_3$)、硝酸锰(III)($Mn_{1/3}NO_3$)、硝酸锰(IV)($Mn_{1/4}NO_3$)、硝酸钠($NaNO_3$)、硝酸钛($Ti(NO_3)_x$)、硝酸钛(II)($Ti_{1/2}NO_3$)、硝酸钛(III)($Ti_{1/3}NO_3$)、硝酸钛(IV)($Ti_{1/4}NO_3$)、硝酸锌($Zn_{1/2}NO_3$)、硝酸锡($Sn(NO_3)_x$)、硝酸锡(II)($Sn_{1/2}NO_3$)、硝酸锡(IV)($Sn_{1/4}NO_3$)、硝酸锆($Zr(NO_3)_x$)、硝酸锆(II)($Zr_{1/2}NO_3$)和/或硝酸锆(IV)($Zr_{1/4}NO_3$)。

[0135] 包含硝酸盐作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为：

[0136] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硝酸盐。

[0137] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硝酸盐。

[0138] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硝酸盐。

[0139] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物，其中组分A包含99.79至99.99重量%的二乙基次膦酸盐和0.01至0.21重量%的硝酸盐。

[0140] 不可燃添加物还可以优选为氯化物。

[0141] 优选的氯化物为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子，具有第三主族元素阳离子，具有副族元素阳离子的氯化物。在此，特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0142] 优选的氯化物为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的氯化物。

[0143] 优选的氯化物包括：

[0144] 氯化乙酸铝($C_4H_6AlClO_4$)、氯化乙酸氢铝，

[0145] 氯化铝AlCl₃、氯化铝水合物AlCl₃*nH₂O,

[0146] 乙酸氯化钙水合物C₂H₃CaCl₂*nH₂O,

[0147] 氯化钙CaCl₂, 氯化钙水合物CaCl₂*nH₂O,

[0148] 氯化铁水合物2FeCl₃*nH₂O、FeCl₃*nH₂O,

[0149] 氯化镁铁水合物FeMgCl₄*nH₂O,

[0150] 氯化锰铁水合物Mn_{0.5}Fe_{0.5}Cl₂*nH₂O,

[0151] 氯化锌铁水合物FeZnCl₄*nH₂O, 氯化锂LiCl*nH₂O,

[0152] 氯化镁水合物MgCl₂*nH₂O, 氯化钛水合物TiCl₃*nH₂O,

[0153] 氧氯化钛水合物Ti₂₉O₄₂Cl₃₂*110H₂O、Ti₂O₂Cl₄*2H₂O,

[0154] 氯化锌ZnCl₂*nH₂O,

[0155] 氯化铝锌水合物Zn₂Al(OH)₆Cl*1.8H₂O,

[0156] 氧氯化锌水合物Zn₂OCl₂*2H₂O, 氯化锡水合物SnCl₄*nH₂O、SnCl₂*nH₂O,

[0157] 氯化氧锆水合物ZrOCl₂*nH₂O,

[0158] 氢氧化氯化铝, Al₂₉(OH)₇₈Cl₉、Al₁₁(OH)₃₀Cl₃,

[0159] 氢氧化氯化铝水合物Al₁₃Cl₁₅(OH)₂₄*37.5H₂O,

[0160] 氢氧化氯化钙、氢氧化氯化铁Fe₆Cl_{2-x}(OH)_{12+x},

[0161] 氢氧化氯化锂Li₂Cl(OH), 氢氧化氯化镁MgClOH,

[0162] 氢氧化氯化镁水合物Mg₂(OH)₃Cl*4H₂O,

[0163] 氢氧化氯化锌水合物, 氢氧化氯化锡Sn₄(OH)₆Cl₂,

[0164] 氯化铁FeCl₃、FeCl₂, 氯化锂, 氯化镁, 氯化锰MnCl₂,

[0165] 氯化钾和氯化铝钾。

[0166] 包含氯化物作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为:

[0167] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的氯化物。

[0168] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的氯化物。

[0169] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的氯化物。

[0170] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含99.5至99.99重量%的二乙基次膦酸盐和0.01至0.5重量%的氯化物。

[0171] 不可燃添加物还可以优选为乙酸盐。

[0172] 优选的乙酸盐为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子, 具有第三主族元素阳离子, 具有副族元素阳离子的乙酸盐。在此, 特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0173] 优选的乙酸盐为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的乙酸盐。

[0174] 根据本发明的合适的乙酸盐为例如:

[0175] 乙酸铝(Al_{1/3}(C₂H₄O₂))、乙酸钙(Ca_{1/2}(C₂H₄O₂))、乙酸铈(II)、乙酸铈(III)(Ce_{1/3}(C₂H₄O₂))、乙酸铈(IV)(Ce_{1/4}(C₂H₄O₂))、乙酸铁(Fe_x(C₂H₄O₂))、乙酸铁(II)(Fe_{1/2}(C₂H₄O₂))、

乙酸铁 (III) ($Fe_{1/3}(C_2H_4O_2)$)、乙酸钾 ($K(C_2H_4O_2)$)、乙酸锂 ($Li(C_2H_4O_2)$)、乙酸镁 ($Mg_{1/2}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锰 ($Mn_x(C_2H_4O_2)$)、乙酸锰 (II) ($Mn_{1/2}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锰 (III) ($Mn_{1/3}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锰 (IV) ($Mn_{1/4}(C_2H_4O_2)$)、乙酸钠 ($Na(C_2H_4O_2)$)、乙酸钛、乙酸钛 (II)、乙酸钛 (III)、乙酸钛 (IV) ($Ti_{1/4}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锌 ($Zn_{1/2}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锡 (II) ($Sn_{1/2}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锡 (IV) ($Sn_{1/4}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锡 ($Sn_x(C_2H_4O_2)$)、乙酸锆 ($Zr_x(C_2H_4O_2)$)、乙酸锆 (II) ($Zr_{1/2}(C_2H_4O_2)$)、乙酸锆 (III) 和/或乙酸锆 (IV) ($Zr_{1/4}(C_2H_4O_2)$)。

[0176] 优选的根据本发明的包含乙酸盐作为不可燃添加物的无卤阻燃剂混合物为：

[0177] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的乙酸盐。

[0178] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的乙酸盐。

[0179] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的乙酸盐。

[0180] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含99.25至99.99重量%的二乙基次膦酸盐和0.01至0.75重量%的乙酸盐。

[0181] 不可燃添加物还可以优选为亚硫酸盐。

[0182] 优选的亚硫酸盐为具有碱金属阳离子以及具有质子化含氮碱(例如氨、伯胺、仲胺、叔胺和季胺)阳离子以及具有碱土金属阳离子, 具有第三主族元素阳离子, 具有副族元素阳离子的亚硫酸盐。在此, 特别优选的副族元素为钛、铁、锌及其混合物。

[0183] 优选的亚硫酸盐为具有金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K和/或质子化含氮碱的阳离子的亚硫酸盐。

[0184] 特别优选的是焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钾、亚硫酸钾、亚硫酸氢钾和硫酸氢钾。

[0185] 包含亚硫酸盐作为不可燃添加物的优选的根据本发明的无卤阻燃剂混合物为：

[0186] I) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的亚硫酸盐。

[0187] II) 包含10至90重量%组分A和10至90重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的亚硫酸盐。

[0188] III) 包含20至80重量%组分A和20至80重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的亚硫酸盐。

[0189] IV) 包含1至99重量%组分A和1至99重量%亚磷酸铝的无卤阻燃剂混合物, 其中组分A包含99.18至99.99重量%的二乙基次膦酸盐和0.01至0.82重量%的亚硫酸盐。

[0190] 总体上, 无卤阻燃剂混合物优选包含1至99重量%的组分A和1至99重量%的组分B, 其中组分A包含95至99.995重量%的二乙基次膦酸盐和0.005至5重量%的硫酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硝酸盐、氯化物、亚硫酸盐和/或乙酸盐, 和组分B为亚磷酸铝。

[0191] 在本发明的意义上, 术语“亚磷酸铝”包括一系列如下限定的化合物。

[0192] 根据本发明的亚磷酸铝包括下式的碱金属-铝混合亚磷酸盐

[0193] $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v*(H_2O)_w$ (II)

[0194] 其中

[0195] M表示碱金属离子，

[0196] z表示0.01至1.5，

[0197] y表示2.63至3.5，

[0198] v表示0至2, 和w表示0至4，

[0199] 所述根据本发明的亚磷酸铝尤其为 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中n=0-4) 和亚磷酸铝钠的混合物。亚磷酸铝钠对应于式 (II) , 例如总式 $\text{Al}_{2.0}\text{Na}_{0.6}(\text{HPO}_3)_{2.89} \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$ 。

[0200] 亚磷酸铝钠的X射线粉末数据在实施例78中给出并且用于对比的 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的X射线粉末数据在实施例82中给出。

[0201] 根据本发明的亚磷酸铝还为0-99.9重量% $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和0.1-100重量%亚磷酸铝钠的混合物。

[0202] 优选的根据本发明的亚磷酸铝为1-50重量% $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和1-50重量%亚磷酸铝钠的混合物。

[0203] 非常特别优选地, 根据本发明的亚磷酸铝为5-75重量% $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和5-25重量%亚磷酸铝钠的混合物。

[0204] 根据本发明可使用的亚磷酸铝还为根据下式的碱金属-铝混合亚磷酸盐

[0205] $\text{Al}_x\text{M}_z(\text{HPO}_3)_y(\text{OH})_v \cdot (\text{H}_2\text{O})_w$ (II)

[0206] 其中

[0207] x表示1.00至2.0，

[0208] M表示碱金属离子，

[0209] z表示0.01至2.7，

[0210] y表示2.63至3.5，

[0211] v表示0至2和w表示0至6，

[0212] 根据本发明可使用的亚磷酸铝也是如下组成的混合物：

[0213] 80-99.9重量%的 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$

[0214] 0.1-25重量%的水

[0215] 0-10重量%的硫酸盐

[0216] 0-15重量%的钠

[0217] 0-10重量%的磷酸盐

[0218] 同样地, 根据本发明可使用的亚磷酸铝是如下组成的亚磷酸铝：

[0219] 80-99.9重量%的 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$

[0220] 0.1-25重量%的水

[0221] 0-14.8重量%的硫酸钠

[0222] 0-7.4重量%的磷酸钠

[0223] 根据本发明可使用的亚磷酸铝还包括式 (III) 的亚磷酸氢铝

[0224] $\text{Al}_{2.00}(\text{HPO}_3)_u(\text{H}_2\text{PO}_3)_t \cdot (\text{H}_2\text{O})_s$ (III)

[0225] 其中

[0226] u表示2至2.99，

[0227] t表示2至0.01, 并且

[0228] s表示0至4。

[0229] 根据本发明可使用的亚磷酸铝还是亚磷酸铝与难溶性铝盐和不含氮的外来离子的混合物,所述混合物包含80至99.898重量%的式(I)的亚磷酸铝

[0230] $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)

[0231] 其中

[0232] x表示0至4,

[0233] 0.1至10重量%的难溶性铝盐,和

[0234] 0.002至10重量%的不含氮的外来离子。

[0235] 优选地,难溶的铝盐为氢氧化铝、氢氧化氯化铝、聚氢氧化铝化合物、碳酸铝、水滑石($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、二羟基碳酸钠铝($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、氧化铝、氧化铝水合物、混合氢氧化铝、碱性硫酸铝和/或明矾石。

[0236] 优选地,不含氮的外来离子为氯化物、复合氯化物、溴化物;氢氧化物、过氧化物、过氧化物水合物、亚硫酸盐、硫酸盐、硫酸盐水合物、酸性硫酸盐、硫酸氢盐、过硫酸盐、过硫酸氢盐;为硝酸盐;为碳酸盐、过碳酸盐、锡酸盐;为硼酸盐、过硼酸盐、过硼酸盐水合物;为甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、乳酸盐和/或抗坏血酸盐和/或为元素Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Pb、Sn、Cu、Zn、La、Ce、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co和/或Ni的阳离子。

[0237] 根据本发明可使用的亚磷酸铝还是式(III)亚磷酸氢铝与铝盐的混合物

[0238] $\text{Al}_{2.00}(\text{HPO}_3)_u(\text{H}_2\text{PO}_3)_t \cdot (\text{H}_2\text{O})_s$ (III)

[0239] 所述混合物包含

[0240] 91至99.9%的式(III)亚磷酸氢铝

[0241] 0.1至9%的铝盐,和

[0242] 0至50%的(结晶)水

[0243] 其中在式(III)中

[0244] u表示2至2.99,

[0245] t表示2至0.01,并且

[0246] s表示0至4。

[0247] 根据本发明可使用的亚磷酸铝特别包括亚磷酸铝($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3$)、仲亚磷酸铝、碱性亚磷酸铝($\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$)、亚磷酸铝四水合物($\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}$)、 $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6-\text{己二胺})_{1,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和/或 $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$,其中x=2.27-1。

[0248] 优选地,根据本发明的无卤阻燃剂混合物的残余水分为0.01至10重量%,特别是0.1至2重量%。

[0249] 优选地,根据本发明的无卤阻燃剂混合物的中值粒度 d_{50} 为0.1至1,000 μm ,特别是10至100 μm 。

[0250] 优选地,根据本发明的无卤阻燃剂混合物的堆积密度为80至800g/1,特别是200至700g/1。

[0251] 根据本发明的无卤阻燃剂混合物的自由流动性根据Pfrelengle(DIN ISO 4324Tenside, Pulver und Granulate, Bestimmung des Schüttwinkels, 1983年12月,柏林Beuth出版社)确定。

[0252] 根据所述标准通过确定粉末或颗粒的锥体的高度或锥体半径与锥体高度的比例确定上述自由流动性。通过特定漏斗将一定量的待研究的物质堆积至限定装置中从而形成

锥体。通过堆积锥体直至产物在从底部突出的圆形板上流动从而形成限定的锥体半径。板的半径固定。漏斗具有10mm的内径。板具有50mm的半径。进行5次确定并且取平均。用从板出发直至锥体顶端的标尺测量以毫米计的高度。由平均值计算锥体半径(50mm)与锥体高度的比例。

[0253] 对于根据现有技术的无卤阻燃剂混合物,确定对应于20mm跨度的29.9至49.9mm的堆积锥体高度和对应于0.67跨度的1.67至1.00的半径与高度的比例(=cota)。

[0254] 根据本发明的无卤阻燃剂混合物也可以根据不同方法制得。

[0255] 优选地,将二乙基次膦酸铝与不可燃添加物和亚磷酸铝直接混合。

[0256] 还优选地,将包含不可燃添加物的二乙基次膦酸铝与亚磷酸铝混合。

[0257] 根据本发明,通过使二乙基次膦酸盐与单质金属或金属盐在0至300℃下反应0.01至1小时从而制得包含不可燃添加物的二乙基次膦酸铝。

[0258] 在此,优选的金属盐为金属氧化物、混合的金属-氧化物-氢氧化物、氢氧化物等。

[0259] 在另一个根据本发明的实施方案中,通过使二乙基次膦酸与游离碱在0至300℃下反应0.01至1小时从而制得包含不可燃添加物的二乙基次膦酸铝。

[0260] 在另一个实施方案中,通过使碱金属盐形式的二乙基次膦酸与所期望的阳离子的盐在0至300℃下反应0.01至1小时从而制得包含不可燃添加物的二乙基次膦酸铝。

[0261] 优选的碱金属盐为钠盐和钾盐。

[0262] 在此,提供所期望的阳离子的优选的盐为乙酸盐、羟乙酸盐、氯化物、羟氯化物、硝酸盐、硫酸盐、羟硫酸盐、膦酸盐和亚磷酸盐。优选地,其在水溶液中的浓度为5至95% (无水固体),特别优选20至50重量%。

[0263] 在另一个实施方案中,通过使反应性衍生物形式的二乙基次膦酸与所期望的阳离子的衍生物在0至300℃下反应0.01至1小时从而制得包含不可燃添加物的二乙基次膦酸铝。优选的二乙基次膦酸衍生物为二乙基次膦酸酯、二乙基次膦酸焦酯、二乙基次膦酸氯化物、二乙基次膦酸磷酸盐、二乙基次膦酸乙酸盐、二乙基次膦酸酚盐等。

[0264] 在二乙基次膦酸铝包含二烷基次膦酸调聚物作为不可燃添加物的实施方案中,二烷基次膦酸调聚物含量为50ppm至15重量%,特别优选1000ppm至8重量%。

[0265] 在二乙基次膦酸铝包含硫酸盐作为不可燃添加物的实施方案中,硫酸盐含量为50ppm至5重量%,特别优选100ppm至9000ppm。

[0266] 在二乙基次膦酸铝包含磷酸盐作为不可燃添加物的实施方案中,磷酸盐含量为50ppm至5重量%,特别优选500ppm至7000ppm。

[0267] 在二乙基次膦酸铝包含有机基膦酸盐作为不可燃添加物的实施方案中,有机基膦酸盐含量为50ppm至5重量%,特别优选500ppm至2重量%。

[0268] 在二乙基次膦酸铝包含硝酸盐作为不可燃添加物的实施方案中,硝酸盐含量为50ppm至5重量%,特别优选100ppm至2100ppm。

[0269] 在二乙基次膦酸铝包含氯化物作为不可燃添加物的实施方案中,氯化物含量为50ppm至5重量%,特别优选100ppm至5000ppm。

[0270] 在二乙基次膦酸铝包含乙酸盐作为不可燃添加物的实施方案中,乙酸盐含量为50ppm至5重量%,特别优选100ppm至7500ppm。

[0271] 在二乙基次膦酸铝包含亚硫酸盐作为不可燃添加物的实施方案中,亚硫酸盐含量

为50ppm至5重量%，特别优选100ppm至8200ppm。

[0272] 本发明还包括包含如下的阻燃聚合物模塑材料

[0273] 1至50重量%的根据本发明的无卤阻燃剂混合物

[0274] 1至99重量%的聚合物或聚合物混合物，

[0275] 0至60重量%的添加剂，和

[0276] 0至60重量%的填料。

[0277] 本发明优选包括包含如下的阻燃聚合物模塑材料

[0278] 5至30重量%的根据本发明的无卤阻燃剂混合物

[0279] 15至85重量%的聚合物或聚合物混合物，

[0280] 5至40重量%的添加剂，和

[0281] 5至40重量%的填料。

[0282] 优选地，聚合物源自热塑性聚合物例如聚酯、聚苯乙烯或聚酰胺和/或热固性聚合物。

[0283] 优选地，聚合物为单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基-戊烯-1、聚异戊二烯或聚丁二烯以及环状烯烃(例如环戊烯或降冰片烯)的聚合物；还有聚乙烯(任选可以交联)，例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、支化低密度聚乙烯(VLDPE)、及其混合物。

[0284] 优选地，聚合物为单烯烃和二烯烃与彼此或与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯-丙烯-共聚物、线性低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯-丁烯-1-共聚物、丙烯-异丁烯-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、异丁烯-异戊二烯-共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯-共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯-共聚物及其与一氧化碳的共聚物、或乙烯-丙烯酸-共聚物及其盐(离子聚合物)、以及乙烯与丙烯和二烯(例如己二烯、二环戊二烯或乙叉降冰片烯)的三元聚合物；还有所述共聚物与彼此的混合物，例如聚丙烯/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-共聚物和交替或无规结构的聚烯烃/一氧化碳-共聚物及其与其它聚合物(例如聚酰胺)的混合物。

[0285] 优选地，聚合物为烃类树脂(例如C₅-C₉)，包括其氢化改性形式(例如增粘树脂)以及聚烯烃和淀粉的混合物。

[0286] 优选地，聚合物为聚苯乙烯(聚苯乙烯143E(BASF)、聚-(对甲基苯乙烯)、聚-(α -甲基苯乙烯))。

[0287] 优选地，聚合物为苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酰基衍生物的共聚物，例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯和苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯-马来酸酐、苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯；苯乙烯-共聚物和其它聚合物(例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯-三元聚合物)的高抗冲击性的混合物；以及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯。

[0288] 优选地，聚合物为苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝聚合物，例如苯乙烯接枝在聚丁

二烯上、苯乙烯接枝在聚丁二烯-苯乙烯-共聚物或聚丁二烯-丙烯腈-共聚物上、苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐接枝在聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酸酰亚胺接枝在聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酰亚胺接枝在聚丁二烯上、苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝在聚丁二烯上、苯乙烯和丙烯腈接枝在乙烯-丙烯-二烯-三元聚合物上、苯乙烯和丙烯腈接枝在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上、苯乙烯和丙烯腈接枝在丙烯酸酯-丁二烯-共聚物上，及其混合物，例如所谓的ABS-聚合物、MBS-聚合物、ASA-聚合物或AES-聚合物。

[0289] 优选地，聚合物为含卤素聚合物，例如聚氯丁烯、氯定橡胶、异丁二烯-异戊二烯的氯化和溴化共聚物(卤化丁基橡胶)、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、表氯醇均聚物和表氯醇共聚物，特别是含卤素乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯；及其共聚物，例如氯乙烯-偏二氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯。

[0290] 优选地，聚合物为源自 α -， β -不饱和酸及其衍生物的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、用丙烯酸丁酯抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈，和所述单体与彼此或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈-丁二烯-共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷基酯-共聚物、丙烯腈-丙烯酸烷基酯-共聚物、丙烯腈-乙烯基卤化物-共聚物或丙烯腈-甲基丙烯酸烷基酯-丁二烯-三元聚合物。

[0291] 优选地，聚合物为源自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物，例如聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚邻苯二甲酸烯丙酯、聚烯丙基三聚氰胺；及其与烯烃的共聚物。

[0292] 优选地，聚合物为环状醚的均聚物和共聚物，例如聚亚烷基二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或其与二缩水甘油醚的共聚物。

[0293] 优选地，聚合物为聚缩醛，例如聚甲醛，以及包含共聚单体(例如氧化乙烯)的聚甲醛；用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

[0294] 优选地，聚合物为聚苯氧醚和聚苯硫醚及其与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

[0295] 优选地，聚合物为一方面源自具有末端羟基的聚醚、聚酯和聚丁二烯并且另一方面源自脂族或芳族多异氰酸酯的聚氨酯，及其前体。

[0296] 优选地，聚合物为源自二胺和二羧酸和/或氨基羧酸或相应的内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，例如聚酰胺2/12、聚酰胺4(聚-4-氨基丁酸，**Nylon[®] 4**，DuPont公司)、聚酰胺4/6

(聚(四亚甲基-己二酰胺)、聚-(四亚甲基-己二酸二酰胺)，**Nylon[®] 4/6**，DuPont公司)、聚酰胺6(聚己内酰胺、聚-6-氨基己酸，**Nylon[®] 6**，DuPont公司，**Akulon[®] K122**，DSM公司；

Zytel[®] 7301，DuPont公司；**Durethan[®] B 29**，Bayer公司)、聚酰胺6/6(聚(N,N'-六亚甲基己二酰二胺)，**Nylon[®] 6/6**，DuPont公司，**Zytel[®] 101**，DuPont公司；**Durethan[®] A30**，**Durethan[®] AKV**，**Durethan[®] AM**，Bayer公司；**Ultramid[®] A3**，BASF公司)、聚酰胺6/

9(聚(六亚甲基壬二酰胺), **Nylon**[®] 6/9,DuPont公司)、聚酰胺6/10(聚(六亚甲基癸二酰胺), **Nylon**[®] 6/10,DuPont公司)、聚酰胺6/12(聚(六亚甲基十二烷二酰胺), **Nylon**[®] 6/12,DuPont公司)、聚酰胺6/66(聚(六亚甲基己二酰胺-共-己内酰胺), **Nylon**[®] 6/66,DuPont公司)、聚酰胺7(聚-7-氨基庚酸, **Nylon**[®] 7,DuPont公司)、聚酰胺7/7(聚七亚甲基庚二酰胺, **Nylon**[®] 7/7,DuPont公司)、聚酰胺8(聚-8-氨基辛酸, **Nylon**[®] 8,DuPont公司)、聚酰胺8/8(聚八亚甲基辛二酰胺, **Nylon**[®] 8/8,DuPont公司)、聚酰胺9(聚-9-氨基壬酸, **Nylon**[®] 9,DuPont公司)、聚酰胺9/9(聚九亚甲基壬二酰胺, **Nylon**[®] 9/9,DuPont公司)、聚酰胺10(聚-10-氨基-癸酸, **Nylon**[®] 10,DuPont公司)、聚酰胺10/9(聚(十亚甲基壬二酰胺), **Nylon**[®] 10/9,DuPont公司)、聚酰胺10/10(聚十亚甲基癸二酰胺, **Nylon**[®] 10/10,DuPont公司)、聚酰胺11(聚-11-氨基十一烷酸, **Nylon**[®] 11,DuPont公司)、聚酰胺12(聚月桂基内酰胺, **Nylon**[®] 12,DuPont公司, **Grillamid**[®] L20,Ems Chemie公司)、源自间二甲苯、二胺和己二酸的芳族聚酰胺;由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和/或对苯二甲酸制得的聚酰胺(聚六亚甲基间苯二甲酰胺、聚六亚甲基对苯二甲酰胺)和任选作为改性剂的弹性体,例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚-间亚苯基间苯二甲酰胺。上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离子聚合物或化学结合或接枝的弹性体的嵌段共聚物;或与聚醚(例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇)的嵌段共聚物。还有用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺;以及在加工过程中缩合的聚酰胺(“RIM-聚酰胺体系”)。

[0297] 还可以使用芳族聚酰胺例如PA4T、PA6T、PA9T、PA10T、PA11T和/或MXD6,无定形聚酰胺例如6I/X和TPE-A“硬质”和“软质”。

[0298] 优选地,聚合物还为聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

[0299] 优选地,聚合物为源自二羧酸和二醇和/或源自羟基羧酸或相应的内酯的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯(**Celanex**[®] 2500, **Celanex**[®] 2002, Celanese公司; **Ultradur**[®], BASF公司),聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯,聚羟基苯甲酸酯,以及源自具有羟基端基的聚醚的嵌段聚醚酯;还有用聚碳酸酯或MBS改性的聚酯。

[0300] 优选地,聚合物为聚碳酸酯和聚酯碳酸酯以及为聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

[0301] 优选地,聚合物为经交联聚合物,所述经交联聚合物一方面源自醛,另一方面源自苯酚、脲或三聚氰胺,例如苯酚-甲醛-树脂,脲-甲醛-树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。

[0302] 优选地,聚合物为干燥和非干燥的醇酸树脂。

[0303] 优选地,聚合物为源自饱和和不饱和二羧酸与多元醇的共聚酯以及作为交联剂的乙烯基化合物的不饱和聚酯树脂,及其含卤素的阻燃改性形式。

[0304] 优选地,聚合物为源自取代的丙烯酸酯的可交联的丙烯酸系树脂,例如环氧丙烯

酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

[0305] 优选地，聚合物为用三聚氰胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

[0306] 优选地，聚合物为源自通过常见固化剂(例如酸酐或胺)使用或不使用促进剂交联的脂族、脂环族、杂环族或芳族缩水甘油基化合物的经交联环氧树脂，例如双酚-A-二缩水甘油醚、双酚-F-二缩水甘油醚的产物。

[0307] 优选地，聚合物为上述聚合物的混合物(混聚物)，例如PP/EPDM、聚酰胺/EPDM或ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/热塑性PUR、PC/热塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6和共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS或PBT/PET/PC。

[0308] 用于根据本发明的无卤阻燃剂混合物的优选添加剂为例如增效剂。

[0309] 根据本发明，优选作为增效剂的是磷酸三聚氰铵、磷酸二三聚氰铵、三磷酸五三聚氰铵、二磷酸三三聚氰铵、三磷酸四三聚氰铵、五磷酸六三聚氰铵、二磷酸三聚氰铵、四磷酸三聚氰铵、焦磷酸三聚氰铵、聚磷酸三聚氰铵、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸蜜勒胺和/或聚磷酸氰尿酰胺。

[0310] 还优选作为增效剂的是三聚氰胺缩合产物，例如蜜白胺、蜜勒胺和/或氰尿酰胺。

[0311] 根据本发明还优选作为增效剂的是三(羟基乙基)异氰尿酸酯与芳族聚羧酸、苯并胍胺、三(羟基乙基)异氰尿酸酯、尿囊素、甘脲、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、脲氰尿酸盐、二氰胺和/或胍的低聚酯。

[0312] 根据本发明优选作为增效剂的还有式 $(NH_4)_yH_{3-y}PO_4$ 或 $(NH_4PO_3)_z$ 的含氮磷酸盐，其中y等于1至3并且z等于1至10,000。

[0313] 根据本发明的阻燃剂组合物中的优选的其它添加剂为锌化合物，例如氧化锌、氢氧化锌、氧化锡水合物、碳酸锌、锡酸锌、羟基锡酸锌、碱性硅酸锌、磷酸锌、硼酸锌、钼酸锌或硫化锌。

[0314] 根据本发明的阻燃剂组合物中的优选的其它添加剂选自碳二亚胺和/或(多)异氰酸酯。

[0315] 优选的其它添加剂选自位阻酚(例如**Hostanox[®]** OSP 1)、位阻胺和光稳定剂(例如**Chimasorb[®]** 944, **Hostavin[®]**型)、亚膦酸盐和抗氧化剂(例如Clariant公司的**Sandostab[®]** P-EPQ)和分离剂(Clariant公司的**Licomont[®]**型)。

[0316] 在根据本发明的阻燃剂组合物中，优选的其它填料为硅的氧化物，镁化合物，例如元素周期表的第二主族的金属的金属碳酸盐，氧化镁，氢氧化镁，水滑石，二水滑石，碳酸镁或碳酸钙镁，钙化合物，例如氢氧化钙，氧化钙，水铝钙石，铝化合物，例如氧化铝，氢氧化铝，勃姆石，三水铝矿或磷酸铝，红磷，锌化合物或铝化合物；以及玻璃纤维和玻璃珠。

[0317] 根据本发明可使用的混合装置为具有三区域螺杆和/或短压缩螺杆的多区域螺杆挤出机；包括例如来自瑞士普拉特恩Coperion Buss Compounding Systems公司的共捏合机，例如MDK/E46-11D和/或实验室捏合机(瑞士Buss公司的MDK 46,L=11D)。

[0318] 根据本发明可使用的混合装置还有例如斯图加特Coperion Werner&Pfleiderer GmbH&Co.KG公司(ZSK 25、ZSK30、ZSK 40、ZSK 58、ZSK MEGAc compounder 40、50、58、70、92、

119、177、250、320、350、380) 和/或汉诺威Berstorff GmbH公司、纽伦堡Leistritz Extrusionstechnik GmbH公司的双螺杆挤出机。

[0319] 根据本发明可使用的混合装置为例如劳芬3+Extruder GmbH公司的具有3至12个围绕静止芯旋转的小螺杆的环的环形挤出机和/或例如波鸿Entex公司的行星辊挤出机和/或排气挤出机和/或级联挤出机和/或Maillefer螺杆。

[0320] 根据本发明可使用的混合装置为例如KraussMaffei Berstorff公司的Compex 37或70型的具有逆向双螺杆的混合机。

[0321] 在单轴挤出机或单螺杆挤出机的情况下,根据本发明的有效螺杆长度为20至40D。

[0322] 在多区域螺杆挤出机的情况下,根据本发明的有效螺杆长度 (L) 为例如25D,包括进入区域 (L=10D)、过渡区域 (L=6D)、排出区域 (L=9D)。

[0323] 在双螺杆挤出机的情况下,根据本发明的有效螺杆长度为8至48D。

[0324] 阻燃聚合物模塑材料和塑料模制品的制备、加工和试验。

[0325] 混合阻燃剂组分与聚合物粒料和可能的添加剂,并且通过双螺杆挤出机 (Leistritz ZSE 27/44D型) 的侧面入口在230至260°C的温度下引入玻璃纤维增强的PBT,在260–310°C下引入PA 6.6或在250–275°C下引入PA 6。通过第二个侧面入口添加玻璃纤维。取出均质化的聚合物束,在水浴中冷却然后造粒。

[0326] 在充分干燥之后,在注塑机 (Arburg 320C Allrounder型) 上在240至300°C的物料温度下将模塑材料加工成试样,并且根据UL 94–试验 (Underwriter Laboratories) 测试阻燃性并进行分级。

[0327] 调聚物的鉴定及其含量的测定:

[0328] 用Jeol JNM-ECS-400仪器 (来自JEOL (德国) GmbH的400MHz NMR仪器) 测量³¹P-NMR光谱。通过将样品轻微加热至约40°C从而将100–150mg样品溶解在2ml 10重量%的NaOD/D₂O中。以{¹H}去耦模式使用2048扫描进行测量。

[0329] 借助于表9可以从³¹P-NMR光谱获得调聚物的³¹P-NMR信号。³¹P-NMR积分值给出以样品中所有³¹P核计的³¹P核的百分比含量。对于每种物质,这些值与独立因数 (f = MG (A1盐的调聚物) 除以3*AG (磷)) 相乘 [MG: 分子量; AG: 原子量]。所有这些值和二乙基次膦酸盐的值相加并且因此确定总和。每种异构体的值乘以100并且除以所述总和得到单位为重量%的调聚物含量。

[0330] 可以通过组合³¹P-NMR和a) 具有LC/MS的信号的强度 (液相色谱和质谱分析的组合), b) 通过针对性地合成调聚物并且用获得的参照材料强化³¹P样品,或c) 通过组合³¹P-NMR和¹³C-NMR光谱将调聚物的化学结构分配至³¹P-NMR信号。

[0331] 分子量为122g/mol的二乙基次膦酸根是LC-MS和³¹P-NMR中的最强峰。122的分子量仅允许二乙基次膦酸根的结构,发现的³¹P-NMR化学位移列于表9。LC-MS中的正丁基乙基次膦酸根和仲丁基乙基次膦酸根具有150g/mol的分子量。所述分子量仅允许“正丁基乙基次膦酸根”和“仲丁基乙基次膦酸根”的结构。LC/MS和³¹P-NMR中的正丁基比仲丁基更强烈。因此正丁基乙基次膦酸根的信号 (二乙基右侧) 更强烈,仲丁基乙基次膦酸根的信号 (二乙基左侧) 不太强烈。发现的信号列于表9。

[0332] 在化学上在多个步骤中通过次膦酸上的丁基加成,然后进行乙基沉积,与氢氧化钠溶液形成丁基乙基次膦酸钠盐并且与硫酸铝水溶液反应从而制备三(正丁基乙基次膦

酸)铝。所述产物可以通过强化用于鉴定未知样品中的正丁基乙基次膦酸盐。通过原料的选择明确地预先确定烷基一致性。

[0333] 可以通过记录¹³C-NMR和DEPT-135-光谱鉴定仲丁基乙基次膦酸盐。“DEPT”表示无畸变极化转移增益法。其为在CH、CH₂和CH₃基团之间进行区分的有用方法。

[0334] 仲丁基(-CH(-CH₃)-CH₂-CH₃)的特征性CH基团在33.7ppm处产生信号(¹J_{PC}耦合为91Hz)。¹J_{PC}耦合定义为磷核通过共价键与最接近的碳核耦合。

[0335] 表9:调聚物的³¹P-NMR化学位移(chemical shift)

[0336]

二烷基次膦酸铝盐	³¹ P-NMR,化学位移[ppm]
三(二乙基次膦酸)铝	50.435-49.785
三(异丁基乙基次膦酸)铝	51.830-51.752
三(仲丁基乙基次膦酸)铝	49.031-48.866
三(正己基乙基次膦酸)铝	48.693-48.693
三(仲己基乙基次膦酸)铝	约51.72
三(二正丁基次膦酸)铝	47.696-47.622
三(二仲丁基次膦酸)铝	52.861-52.861
三(正辛基乙基次膦酸)铝	46.795-46.795

实施例

[0337] 实施例1

[0338] 通过将2.2kg(20.7摩尔)次磷酸钠一水合物溶解在8kg(7.62 l)乙酸中并且将其预置在16 l双层夹套钢搪瓷压力反应器中从而制备包含调聚物作为添加物的二乙基次膦酸铝。将反应混合物加热至85°C之后通过调节至7bar的减压阀导入乙烯直至反应器中饱和。伴随持续搅拌通过计量添加56g(1摩尔%)2,2'-氮杂双(2-脒基丙烷)二盐酸盐在250ml水中的溶液开始反应,并且通过自由基引发剂的计量添加速率控制反应,使得在80°C的夹套温度下伴随持续供应乙烯在约7bar的中等压力下反应器中的反应温度不超过95°C。计量添加时间总共为3小时。然后再在85°C下后反应3h。反应器泄压并且冷却至室温。

[0339] 获得的溶液在旋转蒸发器上基本上除去溶剂乙酸然后与15.91水混合。在三小时内引入具有4.3重量%Al含量的4333g(6.9摩尔Al)的硫酸铝水溶液。然后过滤获得的固体,分别用21水先后洗涤2次并且在130°C下真空干燥。

[0340] 产物包含15.9重量%的丁基乙基次膦酸铝和0.2重量%的残余水分。

[0341] 实施例2

[0342] 根据实施例1,使用3bar乙烯压力和95.2g过氧二硫酸钠进行加工。产物包含5.8重量的乙基膦酸铝。

[0343] 实施例3

[0344] 在减压和冷却之后用2500ml乙酸稀释如实施例1获得的800g溶液然后添加42g(0.54摩尔)氢氧化铝。然后伴随回流加热约4小时,冷却并且过滤。获得的固体用1升乙酸洗涤然后在130°C下真空干燥。产物包含5.8重量%的乙酸铝。

[0345] 实施例4(对比)

[0346] 在聚乙烯瓶中称重二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝(表1中的量),从而得到约1kg的阻燃混合物。在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。

[0347] 实施例5至13

[0348] 在聚乙烯瓶中称重包含调聚物添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝(表1中的量),从而分别得到约1kg的阻燃混合物,在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明相比于对比实施例4的不具有添加物的产物,实施例5至13的产物具有更均匀的自由流动性。丁基乙基次膦酸铝和仲亚磷酸铝(实施例6)的组合或丁基乙基次膦酸铝和碱金属-铝-混合亚磷酸盐(实施例12)的组合显示出特别良好的结果。

[0349] 实施例14和15

[0350] 在聚乙烯瓶中称重包含调聚物添加物的二乙基次膦酸铝和 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和实施例80或81的亚磷酸铝钠的混合物(预先在220°C下干燥至0.5重量%的残余水分),从而得到约1kg的阻燃混合物,在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。

[0351] 实施例16至24

[0352] 在聚乙烯瓶中称重包含硫酸盐添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝,从而得到约1kg的阻燃混合物,在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明相比于对比实施例4的不具有添加物的产物,实施例16至24的产物具有更均匀的自由流动性。

[0353] 实施例25至33

[0354] 在聚乙烯瓶中称重包含磷酸盐添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝,从而得到约1kg的阻燃混合物,在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明相比于对比实施例4的不具有添加物的产物,实施例25至33的产物具有更均匀的自由流动性。

[0355] 实施例34至42

[0356] 在聚乙烯瓶中称重包含膦酸盐添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝,从而得到约1kg的阻燃混合物。在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明比对比实施例4的不具有添加物的产物更均匀的自由流动性。

[0357] 实施例43至51

[0358] 在聚乙烯瓶中称重包含硝酸盐添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝,从而得到约1kg的阻燃混合物。在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明比对比实施例4的不具有添加物的产物更均匀的自由流动性。

[0359] 实施例52至60

[0360] 在聚乙烯瓶中称重包含氯化物添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝,从而得到约1kg的阻燃混合物。在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明比对比实施例4的不具有添加物的产物更均匀的自由流动性。

[0361] 实施例61至69

[0362] 在聚乙烯瓶中称重包含乙酸盐添加物的二乙基次膦酸铝和亚磷酸铝,从而得到约1kg的阻燃混合物。在顶置式混合器中混合所述混合物约2小时直至达到均匀。试验表明比对比实施例4的不具有添加物的产物更均匀的自由流动性。

[0363] 实施例70

[0364] 根据一般步骤将50重量%聚酰胺6.6、实施例12的20重量%无卤阻燃剂混合物和30重量%的玻璃纤维的混合物加工成阻燃聚合物模塑材料。干燥之后在注塑机上将模塑材

料加工成聚合物模制品。确定V-0的UL-94等级。

[0365] 实施例71至77

[0366] 根据实施例70加工基于聚酰胺6、聚酰胺4.6和聚对苯二甲酸丁二醇酯的阻燃聚合物模塑材料。干燥之后在注塑机上将模塑材料加工成聚合物模制品。确定V-0的UL-94等级。

表 1: 二乙基次膦酸盐、调聚物和亚磷酸铝的阻燃剂混合物

[0367]

实施例	4 对比	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
二乙基次膦酸盐 [重量%]	80	99	99	1	90	90	10	80	80	50	80	80	
添加物	-	丁基乙基次膦酸铝	丁基乙基次膦酸铝	丁基乙基次膦酸铝	二丁基次膦酸铝	己基乙基次膦酸铝	二丁基次膦酸铝	己基乙基次膦酸铝	丁基乙基次膦酸铝	丁基乙基次膦酸铝	丁基乙基次膦酸铝	丁基乙基次膦酸铝	
同上, 量 [重量%]	15.90	8.48		15.9	8.41			12.6	8.5		5.3	3.2	
同上, 量 [重量%]				53			53			53			
亚磷酸铝	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	碱性亚磷酸铝 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	与难溶性 铝盐和不 溶性 铝盐 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	亚磷酸氢 铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	亚磷酸氢 铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	仲亚磷酸 铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	碱金属-铝 混合亚磷 酸盐 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	亚磷酸氢 铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	81 的亚磷 酸铝钠的 混合物	干燥 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和实施例 80 的亚磷 酸铝钠的 混合物	干燥 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和实施例 80 的亚磷 酸铝钠的 混合物
同上, 量 [重量%]	20	1	1	99	10	10	90	20	20	50	20	20	
Pfengle 特征值													
半径/高度比 例的跨度 ($=\cot \alpha$)	0.67	0.48	0.39	0.5	0.48	0.39	0.5	0.48	0.35	0.5	0.39	0.35	
堆积锥体高度 的跨度 [mm]	20	12	9	13	12	9	13	12	8	13	9	8	

表 2: 二乙基膦酸盐、硫酸盐和亚磷酸铝的阻燃剂混合物

[0368]

实施例	16	17	18	19	20	21	22	23	24
二乙基膦酸盐 [重量%]	99	99	1	90	90	10	80	80	50
添加物 Na ₂ SO ₄	硫酸钠 Na ₂ SO ₄	硫酸钠 Na ₂ SO ₄	硫酸钠 Na ₂ SO ₄	硫酸钠 Na ₂ SO ₄	NaAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Al ₄ (OH) ₁₀ SO *5H ₂ O	硫酸钠 Na ₂ SO ₄	NaAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Al ₄ (OH) ₁₀ SO *5H ₂ O
同上, 量 [重量%]	7.4			7.4		7.4		7.4	
同上, 量 [ppm]	13308	74			7874	242		7874	242
亚磷酸铝 Al(OH)(H ₂ PO ₃) ₂ *2H ₂ O	碱性亚磷酸铝 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O			Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O 与溶 性铝盐和不 含氮的外来 离子的混合 物	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃	碱金属-铝混 合亚磷酸盐 Al ₂ (HPO ₃) ₃	亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃
同上, 量 [重量%]	1	1	99	10	10	90	20	20	50
Pfengle 特征值									
半径/高度比例的跨 度(=cot α)	0.5	0.42	0.5	0.5	0.42	0.56	0.48	0.42	0.5
堆积锥体高度的跨 度 [mm]	13	10	13	13	10	15	12	10	13

表 3: 二乙基次膦酸盐、磷酸盐和亚磷酸盐的阻燃剂混合物

[0369]

实施例	25	26	27	28	29	30	31	32	33
二乙基次膦酸盐 [重量%]	99	99	1	90	90	10	80	80	50
添加物 AlPO ₄	磷酸铝 AlPO ₄	磷酸铝 AlPO ₄	磷酸铝 AlPO ₄	磷酸二氢钠 NaH ₂ PO ₄	磷酸二氢铝 (Al(H ₂ PO ₄)) ₃	磷酸铝 AlPO ₄	磷酸二氢钠 NaH ₂ PO ₄	磷酸二氢铝 (Al(H ₂ PO ₄)) ₃	
同上, 量 [重量%]	6.4			6.4		6.4			
同上, 量 [ppm]	8989	64		8843	56		8843	56	
亚磷酸铝 Al(OH)(H ₂ PO ₃) ₂ * 2H ₂ O	碱性亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ 4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 4H ₂ O	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃	4H ₂ O 与难溶 性铝盐和不 含氮的外来 离子的混合 物	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 4H ₂ O	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃	仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃	碱金属-铝混 合亚磷酸盐 亚磷酸氢铝
同上, 量 [重量%]	1	1	99	10	10	90	20	20	50
Pfengle 特征值									
半径/高度比例的跨 度(=cot α)	0.48	0.35	0.53	0.45	0.35	0.53	0.48	0.32	0.53
堆积锥体高度的跨 度 [mm]	12	8	14	11	8	14	12	7	14

表 4: 二乙基膦酸盐、有机膦酸盐和亚磷酸铝的阻燃剂混合物

[0370]

实施例	34	35	36	37	38	39	40	41	42
二乙基膦酸盐 [重量%]	99	99	1	90	90	10	80	80	50
添加物	乙基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{EtPO}_3)_3$	乙基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{EtPO}_3)_3$	乙基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{EtPO}_3)_3$	乙基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{EtPO}_3)_3$	乙基膦酸二钠 $\text{Na}_2(\text{EtPO}_3)_3$	苯基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$	乙基膦酸二钠 $\text{Na}_2(\text{EtPO}_3)_3$	乙基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{EtPO}_3)_3$	苯基膦酸铝 $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$
同上, 量[重量%]	5.8			5.8			8		
同上, 量[ppm]	23330	58		9812	56		4666	29	
亚磷酸铝 碱性亚磷酸 铝	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	H_2O 与难溶性 铝盐和不含氮 的外来离子的 混合物	亚磷酸氢铝和 铝盐	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	亚磷酸氢铝和 铝盐	碱金属-铝- 混合亚磷酸 盐
同上, 量[重量%]	1	1	99	10	10	90	20	20	50
Pfengle 特征值									
半径/高度比例的跨 度($=\cot a$)	0.48	0.42	0.48	0.48	0.39	0.48	0.45	0.39	0.5
堆积锥体高度的跨 度[mm]	12	10	12	12	9	12	11	9	13

表 5: 二乙基膦酸盐、硝酸盐和亚磷酸铝的阻燃剂混合物

[0371]

实施例	43	44	45	46	47	48	49	50	51
二乙基膦酸盐 [重量%]	99	99	1	90	90	10	80	80	50
添加物	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	硝酸钠 NaNO_3	碱性硝酸铝 $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$	硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	硝酸钠 NaNO_3	碱性硝酸铝 $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$
同上, 量[重量%]	5.7			5.7			6		
同上, 量[ppm]		2405	57		2879	68		2879	68
亚磷酸铝	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	碱性亚磷酸铝 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	仲亚磷酸铝 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	H_2O 与难溶性 亚磷酸铝和不含氮 的外来离子的 混合物	亚磷酸铝和 铝盐 的外来离子的 混合物	$\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$ 仲亚磷酸铝 混合 酸盐	碱金属-铝- 混合 亚磷 酸盐
同上, 量[重量%]	1	1	99	10	10	90	20	20	20
Pirengle 特征值									
半径/高度比例的跨 度($=\cot \alpha$)	0.5	0.39	0.5	0.53	0.42	0.5	0.5	0.39	0.5
堆积锥体高度的跨 度[mm]	13	9	13	14	10	13	13	9	13

表 6: 二乙基膦酸盐、氯化物和亚磷酸铝的阻燃剂混合物

[0372]

实施例	52	53	54	55	56	57	58	59	60
二乙基膦酸铝	99	99	1	90	90	10	80	80	50
添加物	Al(Cl) ₃	氯化铝	氯化铝	氯化铝	氯化钠	碱性氯化铝	氯化铝	氯化钠	碱性氯化铝
同上, 量[重量%]	6.3	Al(Cl) ₃	Al(Cl) ₃	Al(Cl) ₃	NaCl	Al(OH)Cl ₂	Al(Cl) ₃	NaCl	Al(OH)Cl ₂
同上, 量[ppm]						6.3			
亚磷酸铝	Al(OH)(H ₂ PO ₃) ₂ *2H ₂ O	碱性亚磷酸铝 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₃) ₃ 仲亚磷酸铝 Al ₂ (HPO ₃) ₃ *4H ₂ O
同上, 量[重量%]	1	1	1	10	10	90	20	20	50
Pfengle 特征值									
半径/高度比例的跨 度(=cot α)	0.45	0.35	0.48	0.5	0.42	0.53	0.48	0.39	0.5
堆积锥体高度的跨 度[mm]	11	8	12	13	10	14	12	9	13

表 7: 二乙基次膦酸盐、乙酸盐和亚磷酸铝的阻燃剂混合物

[0373]

实施例	61	62	63	64	65	66	67	68	69
二乙基次膦酸铝	99	99	1	90	90	10	80	80	50
添加物	乙 酸 铝	乙 酸 铝	乙 酸 铝	乙 酸 铝	乙 酸 钠	碱 性 乙 酸 铝	乙 酸 铝	乙 酸 钠	碱 性 乙 酸 铝
	Al(CH ₃ CO ₂) ₃	Al(CH ₃ CO ₂) ₃	Al(CH ₃ CO ₂) ₃	Al(CH ₃ CO ₂) ₃	NaCH ₃ CO ₂	Al(OH)(CH ₃ C ₆ H ₅ O ₂) ₃	NaCH ₃ CO ₂	Al(OH)(CH ₃ CO ₂) ₃	Al(OH)(CH ₃ CO ₂) ₂
同上, 量[重量%]	5.8			5.8			5.8		
同上, 量[ppm]	8642	58			3890	69		3890	69
亚磷酸铝	碱性亚磷酸铝	仲亚磷酸铝	Al ₂ (HPO ₄) ₃ *	仲亚磷酸铝	Al ₂ (HPO ₄) ₃	亚磷酸氢铝和	仲亚磷酸铝	碱金属-铝-亚磷酸氢铝	
	Al(OH)(H ₂ PO ₃) ₂ *2H ₂ O	Al ₂ (HPO ₄) ₃	4H ₂ O	Al ₂ (HPO ₄) ₃	*4H ₂ O 与难溶性铝盐	Al ₂ (HPO ₄) ₃	Al ₂ (HPO ₄) ₃	混合亚磷酸盐	
同上, 量[重量%]	1	1	99	10	99	90	90	20	20
Pfengle特征值									
半径/高度比例的跨 度(=cot α)	0.5	0.48	0.53	0.5	0.48	0.53	0.5	0.42	0.48
堆积锥体高度的跨 度[mm]	13	12	14	13	12	14	13	10	12

[0374] 表8: 阻燃聚合物模塑材料的组成和阻燃聚合物模制品的UL 94阻燃测试

实施例		70	71	72	73	74	75	76	77
聚酰胺 6.6	[重量%]	50	50				50		
聚酰胺 6	[重量%]			50				50	
聚酰胺 4.6	[重量%]				50				50
聚对苯二甲酸丁二醇酯	[重量%]					50			
玻璃纤维 PA	[重量%]	30	30	30			30	30	
玻璃纤维 PA 46	[重量%]				30				30
玻璃纤维 PBT	[重量%]					30			
实施例 12 的阻燃剂	[重量%]	20							
实施例 23 的阻燃剂	[重量%]			20					
实施例 41 的阻燃剂	[重量%]				20				
实施例 31 的阻燃剂	[重量%]					20			
实施例 50 的阻燃剂	[重量%]						20		
实施例 56 的阻燃剂	[重量%]							20	
实施例 65 的阻燃剂	[重量%]								20
实施例 15 的阻燃剂	[重量%]		20						
UL 94 0.8mm	[-]	V-0							

[0375] 聚对苯二甲酸丁二醇酯: **Celanex**[®] 2500, Ticona公司

[0376] 聚酰胺6.6: **Ultramid**[®] A3, BASF公司

[0377] 聚酰胺6: **Zytel**[®] 7301, Du Pont公司

[0378] 聚酰胺4.6: **Stanyl**[®] PA 46, DSM公司

[0379] 玻璃纤维PBT: **Vetrotex**[®] EC 10 983, Saint-Gobain公司

[0380] 玻璃纤维PA: PPG 3540, PPG Industries, Inc公司

[0381] 玻璃纤维PA 46: **Vetrotex**[®] 995, Saint-Gobain公司

[0382] 实施例78

[0383] 3摩尔Na₂HP0₃溶液和2摩尔A1₂(S0₄)₃溶液在水溶液中在150℃和pH=6.1下在3h内结晶,过滤并且空气干燥。对亚磷酸铝钠进行X射线粉末衍射研究。化学计量为Al_{2.0}Na_{0.6}(HP0₃)_{2.89}*0.28H₂O。

[0384] 实施例78:

[0385] 亚磷酸铝钠的X射线粉末数据

角度 [$^{\circ}2\text{Th}$]	反射高度 [cts]
9.7557	297.79
12.6394	253.3
16.3439	2427.07
16.6964	1030.74
17.3912	580.89
18.7844	603.35
19.3678	650.66
23.7489	875.42
26.5675	1631.28
26.9505	966.58
27.2826	1227.78
30.3357	943.17
30.8885	769.05
31.9389	660.8
33.1695	1875.34
33.7547	556.79
34.1478	956.04

[0386]

[0387] 实施例79

[0388] 3摩尔 Na_2HPo_3 溶液和2摩尔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液在水溶液中在150℃和pH=3.5下在3h内结晶,过滤并且空气干燥。

[0389] 实施例80

[0390] 3摩尔 Na_2HPo_3 溶液和2摩尔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液在水溶液中在150℃和pH=3.5下在3h内结晶,过滤并且空气干燥。

[0391] 实施例81

[0392] 3摩尔 Na_2HPo_3 溶液和2.01摩尔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液在水溶液中在150℃和pH=2.5下在3h内结晶,过滤并且空气干燥。

[0393] 实施例82

[0394] 3摩尔 Na_2HPo_3 溶液和2.1摩尔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液在水溶液中在150℃和pH=1下在6h内结晶,过滤并且空气干燥。

[0395] 实施例82:

[0396] $\text{Al}_2(\text{HPo}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的X射线粉末数据

[0397]

角度 [°2Th]	高度 [cts]
11.7777	345.54
13.6143	1270.15
14.7988	993.31
15.3862	494.47
16.2983	596.21
20.2051	1455.68
22.5312	1405.43
32.9021	1440.39

[0398] 实施例78至82:

[0399] $\text{Al}_2(\text{HPo}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和亚磷酸铝钠的混合物的X射线粉末数据

[0400]

实施例	9.7557°2Th 下的反射高度 [cts]	亚磷酸铝钠含量 [重量%]	钠含量 [重量%]
78	297.79	100.0	4.1
79	152.76	51.3	2.1
80	44.67	15.0	0.6
81	14.89	5.0	0.2
82(对比)	0	0.0	0.0