



(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 I506075 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：100119309

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08K7/00 (2006.01) C08K3/22 (2006.01)
 C08K3/36 (2006.01) C08K5/49 (2006.01)
 C09K21/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/07 歐洲專利局 10165101.6
 2010/06/07 美國 61/351,956

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)
 德國

(72)發明人：薛斯琦 XUE, SIQI (CN)；德雷爾景 DREHER, JING (CN)；赫伯斯特 海因斯
 HERBST, HEINZ (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 403769 CN 1221441A
 US 6846854B2

審查人員：陳彥彤

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

用於聚合物之經囊封阻燃劑

ENCAPSULATED FLAME RETARDANTS FOR POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於一種產生顆粒之方法，該等顆粒包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，其中該顆粒可為阻燃劑於核中且金屬氧化物或半金屬氧化物於殼中之核-殼顆粒，或係阻燃劑及金屬氧化物或半金屬氧化物之分佈本質上均勻之顆粒。本發明進一步係關於包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之顆粒、包括該等顆粒且包括至少一種熱塑性或熱固性聚合物之聚合物模製組合物，且亦係關於該等顆粒在聚合物模製組合物中或用於向聚合物模製組合物提供阻燃性之用途。

The present invention relates to a process for producing particles which comprise at least one halogen-free flame retardant and which comprise at least one metal oxide or semimetal oxide, where the particle can be a core-shell particle with flame retardant in the core and metal oxide or semimetal oxide in the shell, or a particle in which the distribution of flame retardant and a metal oxide or semimetal oxide is in essence homogeneous. The present invention further relates to particles comprising at least one halogen-free flame retardant and comprising at least one metal oxide or semimetal oxide, to a polymer molding composition comprising said particles and comprising at least one thermoplastic or thermoset polymer, and also to the use of said particles in polymer molding compositions or for providing flame retardancy to polymer molding compositions.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

100 119309

※申請日：

100. 6. 17

※IPC 分類：

C08K7/06(2006.01)

3/22(2006.01)

3/36(2006.01)

5/49(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於聚合物之經囊封阻燃劑

ENCAPSULATED FLAME RETARDANTS FOR POLYMERS

C09K24/12(2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種產生顆粒之方法，該等顆粒包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，其中該顆粒可為阻燃劑於核中且金屬氧化物或半金屬氧化物於殼中之核-殼顆粒，或係阻燃劑及金屬氧化物或半金屬氧化物之分佈本質上均勻之顆粒。本發明進一步係關於包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之顆粒、包括該等顆粒且包括至少一種熱塑性或熱固性聚合物之聚合物模製組合物，且亦係關於該等顆粒在聚合物模製組合物中或用於向聚合物模製組合物提供阻燃性之用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for producing particles which comprise at least one halogen-free flame retardant and which comprise at least one metal oxide or semimetal oxide, where the particle can be a core-shell particle with flame retardant in the core and metal oxide or semimetal oxide in the shell, or a particle in which the distribution of flame retardant and a metal oxide or semimetal oxide is in essence homogeneous. The present invention further relates to particles comprising at least one halogen-free flame retardant and comprising at least one metal oxide or semimetal oxide, to a polymer molding composition comprising said particles and comprising at least one thermoplastic or thermoset polymer, and also to the use of said particles in polymer molding compositions or for providing flame retardancy to polymer molding compositions.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於產生顆粒之方法，該等顆粒包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，其中該顆粒可為阻燃劑於核中且金屬氧化物或半金屬氧化物於殼中之核-殼顆粒，或係阻燃劑及金屬氧化物或半金屬氧化物之分佈本質上均勻之顆粒。本發明進一步係關於包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之顆粒、包括該等顆粒且包括至少一種熱塑性或熱固性聚合物之聚合物模製組合物，且亦係關於該等顆粒在聚合物模製組合物中或用於向聚合物模製組合物提供阻燃性之用途。

【先前技術】

先前技術中已知包括阻燃劑且包括其他材料之複合材料。

PMSE Preprints (2008), 98, 533至535揭示了具有核-殼結構之微膠囊。叁(2,6,7-三氧雜-1-磷雜雙環[2.2.2]辛烷-1-側氧基-4-甲醇)磷酸酯(三聚物)作為阻燃劑存在於該等微膠囊之核內。三聚氰胺樹脂形成該等微膠囊之殼。

JP 2000263733揭示使用酚醛樹脂漆浸漬纖維基板之方法，該等酚醛樹脂漆包括含有磷酸酯之微膠囊。

Donghua Daxue Xuebao、Ziran Kexue Ban (2007), 33(6), 701至705揭示包括水溶性甲基膦酸二甲基酯(DMMP)作為核材料及PVA與GA(戊二醛)之縮醛產物作為殼材料之核-

殼顆粒，其可經由乳化過程獲得。

先前技術並未揭示包括無鹵素、較佳地水不溶性阻燃劑與至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物(例如 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 及/或 ZnO)之組合的任一顆粒。另外，並未揭示(例如)經由溶膠-凝膠過程形成二氧化矽之製程。

【發明內容】

鑒於先前技術，因此，本發明目標係藉由使用金屬氧化物或半金屬氧化物來結合液體無鹵素阻燃劑以將該等物質轉化成自由流動之粉末。呈結合形式之液體無鹵素阻燃劑然後可有利地用於聚合物模製組合物中。

經由產生包括至少一種無鹵素阻燃劑及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之顆粒之本發明方法來達成該等目標，該方法至少包括下列步驟：

- (A) 產生水性乳液，該水性乳液包括至少一種阻燃劑及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物，
- (B) 形成核-殼顆粒，其中至少一種阻燃劑存在於核中且至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物存在於該等顆粒之殼中，及
- (C) 視需要乾燥來自步驟(B)之核-殼顆粒，
或
- (D) 產生混合物，其包括水、至少一種極性溶劑、至少一種無鹵素阻燃劑、及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物，

- (E) 將至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物轉化成至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，從而獲得包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物且包括至少一種無鹵素阻燃劑之顆粒，及
- (F) 視需要乾燥來自步驟(E)之顆粒。

【實施方式】

本發明兩種替代方法之各個步驟詳細闡釋於下文中：

本發明用於產生包括至少一種無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之顆粒的方法1至少包括下列步驟：

- (A) 產生水性乳液，該水性乳液包括至少一種阻燃劑及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物，
- (B) 形成核-殼顆粒，其中至少一種阻燃劑存在於核中且至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物存在於該等顆粒之殼中，及
- (C) 視需要乾燥來自步驟(B)之核-殼顆粒。

步驟(A)：

本發明方法1之步驟(A)包括產生包括至少一種阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物之水性乳液。

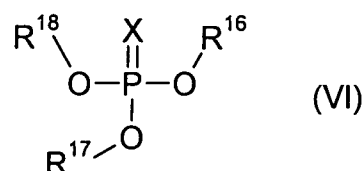
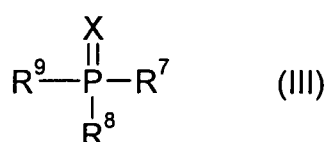
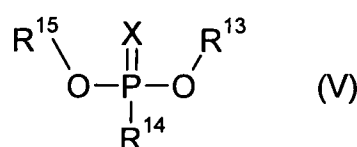
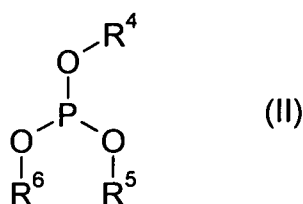
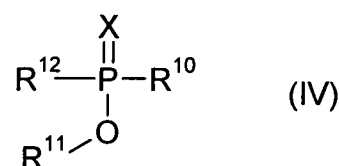
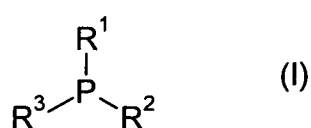
本發明使用較佳不溶於水之無鹵素阻燃劑。本發明另一較佳實施例使用在標準條件(亦即溫度為25°C且壓力為約1巴(a))下係液體之無鹵素阻燃劑。

在另一實施例中，可用於本發明中之阻燃劑在標準條件下係固體，但在低於100°C時會熔化。可用於本發明中之阻燃劑通常不溶於水。

出於本發明目的，「無鹵素」意指可用於本發明中之阻燃劑不包括選自鹵素(亦即氟、氯、溴、及碘)之原子。出於本發明目的，「無原子」意指該等原子之量低於分析之檢測限值。

本發明之較佳阻燃劑係液體無鹵素含P阻燃劑。該等阻燃劑已為熟習此項技術者所熟知。

本發明尤佳使用對應於下式(I)-(VI)之阻燃劑：



其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、及X互相獨立地如下文所述：

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸互相獨立地係氫、羥

基、或分別視需要具有官能團之芳基、烷基、及/或環烷基部分。

X互相獨立地係氧或硫。

本發明中之芳基部分係具有6至30個碳原子、較佳地6至18個碳原子之母體骨架、且由芳環或複數個縮合芳環構成的部分。適宜母體骨架之實例係苯基、萘基、蒽基、及菲基。此母體骨架可未經取代，其中所有可取代之碳原子皆由此具有氫原子，或其可在母體骨架上之一個、複數個、或所有可取代位置經取代。適宜取代基之實例係烷基部分，較佳係具有1至8個碳原子之烷基部分，尤佳係甲基、乙基、或異丙基；芳基部分，較佳係C₆-C₂₂-芳基部分，尤佳係C₆-C₁₈-芳基部分，極佳係C₆-C₁₄-芳基部分，亦即具有苯基、萘基、菲基、或蒽基母體骨架之芳基部分，其中該等部分繼而可為經取代或未經取代部分；及雜芳基部分，較佳係包括至少一個氮原子之雜芳基部分，尤佳係吡啶基部分；及烯基部分，較佳係具有雙鍵之烯基部分，尤佳係具有雙鍵且具有1至8個碳原子之烯基部分。

尤佳的芳基部分係彼等選自由以下組成之群者：苯基、經烷基取代之苯基、萘基、及經烷基取代之萘基。

本發明中之烷基部分較佳係具有1至20個碳原子、尤佳1至10個碳原子、極佳1至8個碳原子之部分。此烷基部分可為具支鏈或無支鏈部分且視需要可雜有一或多個雜原子，較佳為N、O、Si或S。此烷基部分可另外經一或多個關於芳基所述之取代基取代。同樣，烷基部分可具有一或多個

芳基。上文所列示芳基中之任一者皆適用於本文中。另外，烷基部分可帶有一或多個官能團，較佳者係羥基烷基部分或氰基烷基部分。

尤佳的烷基部分係彼等選自由以下組成之群者：甲基、乙基、丙基(例如正丙基及異丙基)、丁基(例如正丁基、異丁基、及第三丁基)、及辛基及其異構體。

本發明中之環烷基部分較佳係具有3至20個碳原子、尤佳3至10個碳原子、極佳3至8個碳原子(例如3、4、5、或6個)之環狀部分。該環烷基部分可經取代或未經取代且可視需要雜有一或多個雜原子，較佳係N、O、Si、或S。環烷基部分可經一或多個關於芳基所述之取代基取代。同樣，環烷基部分可帶有一或多個芳基。上文所列示芳基中之任一者皆適用於本文中。另外，環烷基部分可帶有一或多個官能團。

尤佳的環烷基部分係彼等選自由以下組成之群者：環丙基、環丁基、環戊基、及環己基、及該等基團之經烷基取代衍生物。

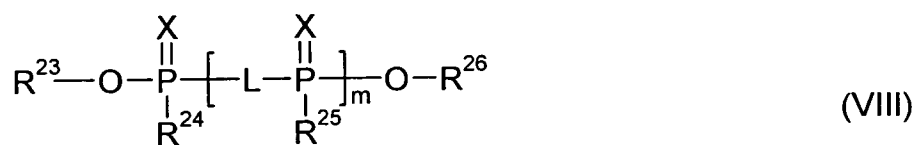
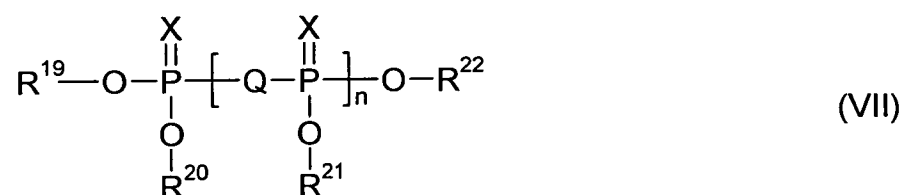
本發明中如 R^1 至 R^{18} 所述之所有部分皆可帶有官能團。

適用於本發明之官能團係(例如)彼等選自由以下組成之群者：羰基、及較佳地羧酸基團、酮基、醛基、酯基、胺基、鹽胺基、羥基、氰基、硫基、及SCN基。

本發明中通式(I)至(VI)之尤佳化合物係彼等選自由以下組成之群者：三苯基膦(式(I)，其中 R^1 、 R^2 、及 R^3 係苯基)、二苯基(鄰甲苯基)膦(式(I)、 R^1 、 R^2 係苯基， R^3 係鄰

甲苯基)、三丁基氧化膦(式(III), 其中 R^7 、 R^8 、及 R^9 係丁基, 且X係氧)、三辛基氧化膦(式(III), 其中 R^7 、 R^8 、及 R^9 係辛基, 且X係氧)、亞磷酸二苯基酯(式(V), 其中 R^{13} 及 R^{15} 係苯基, R^{14} 係氫, 且X係氧)、亞磷酸三苯基酯(式(II), 其中 R^7 、 R^8 、及 R^9 係苯基)、亞磷酸叁(壬基苯基)酯(式(II), 其中 R^7 、 R^8 、及 R^9 係壬基苯基)、甲基膦酸二甲基酯(式(V), 其中 R^{13} 、 R^{14} 、及 R^{15} 係甲基, 且X係氧)、苯基膦酸二辛基酯(式(V), 其中 R^{13} 及 R^{15} 係辛基, 且 R^{14} 係苯基, 且X係氧)、磷酸三苯基酯(式(VI), 其中 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 係苯基, 且X係氧)、磷酸三甲苯基酯(式(VI), 其中 R^{16} 、 R^{17} 、及 R^{18} 係鄰甲苯基, 且X係氧)、及其混合物。

另外, 本發明可使用(較佳地)對應於下式(VII)及/或(VIII)之阻燃劑:



其中 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、X、Q、L、n及m互相獨立地如下所述:

R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 互相獨立地係氫或視需要具有官能團之芳基、烷基及/或環烷基部分。

X互相獨立地係氧或硫。

Q及L互相獨立地係具有至少兩個羥基官能團之有機基團，其中該等基團提供P原子之鍵結或分別地至另一基團Q或各別地L之鍵結。

在本發明方法之一較佳實施例中，通式(VII)及各別地(VIII)化合物中之Q及/或L互相獨立地選自由以下組成之群：間苯二酚、對苯二酚、雙酚A、雙酚F、具有末端羥基(例如酚類基團)之聚碳酸酯鏈段、及其混合物。該等化合物中之氫原子係在至P之鍵結上裂解。此為熟習此項技術者所習知。

對於通式(VII)或(VIII)化合物中存在之芳基、烷基、及/或環烷基部分而言，適用上文關於化合物(I)至(VI)提供之資訊。

R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 較佳係苯基或經烷基取代之苯基。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、及 R^{26} 較佳係甲基、苯酚、苯基或經烷基取代之苯基。

n通常互相獨立地係1至100之整數，較佳係1至10。

m通常互相獨立地係1至1000之整數，較佳係1至25之整數。

通式(VII)及(VIII)之阻燃劑添加劑可以個別化合物或較佳地n及m具有不同值之化合物之混合物的形式存在。

本發明中通式(VI)或(VII)之尤佳化合物係彼等選自由以下組成之群者：間苯二酚雙(磷酸二苯基酯)(式(VII)，其中 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 係苯基，X係氧，Q係間苯二酚，且n

為 1 至 7)、雙酚 A 雙(磷酸二苯基酯)(式(VII)，其中 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、及 R^{22} 係苯基，X 係氧，Q 係雙酚 A，且 n 為 1 至 5)、聚(甲基膦酸間-伸苯基酯)(式(VIII)，其中 R^{23} 及 R^{26} 係苯酚， R^{24} 及 R^{25} 係甲基，L 係間苯二酚，X 係氧)、及其混合物。

在本發明中，至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物存在於所產生之顆粒中。本發明可使用彼等為熟習此項技術者所習知且適用於產生包括至少一種阻燃劑之顆粒之任一金屬氧化物或半金屬氧化物。

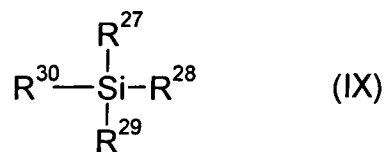
在一較佳實施例中，至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物選自分別可經由熟習此項技術者已知之溶膠-凝膠過程產生之金屬氧化物或半金屬氧化物。在一尤佳實施例中，至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物選自由 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、及其混合物組成之群。

上述金屬氧化物及半金屬氧化物之前體化合物較佳係個別單體單元，或前體化合物可由複數個單體單元構成。

在一尤佳實施例中，在本發明方法中使用 SiO_2 。

至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物係在熟習此項技術者已知之溶膠-凝膠過程中可轉化成相應金屬氧化物或半金屬氧化物的化合物。適宜化合物通常係可經由上述溶膠-凝膠過程轉化成期望金屬氧化物或半金屬氧化物之前體化合物中的任一者。

在一較佳實施例中，用於 SiO_2 之前體化合物包括通式(IX)之化合物：



其中 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、及 R^{30} 互相獨立地係氫、烷基部分、芳基部分、烷氧基部分、及/或芳氧基部分。

對於通式 (IX) 之化合物中所涉及之烷基部分及/或芳基部分而言，適用上述資訊。在本發明中，視需要存在於通式 (IX) 化合物中之烷氧基部分及/或芳氧基部分與上述烷基部分及/或芳基部分之不同之處在於其藉助氧原子連接至 Si 原子。

在通式 (IX) 之化合物中，尤佳地， R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、及 R^{30} 互相獨立地選自氫、甲基、乙基、丙基(例如正丙基或異丙基)、丁基(例如正丁基、異丁基、第三-丁基)、苯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如正丙氧基、異丙氧基)、丁氧基(例如正丁氧基、異丁氧基、或第三-丁氧基)或苯氧基。

SiO_2 之尤佳前體化合物係彼等選自由以下組成之群者：四烷氧基矽烷(例如四甲氧基矽烷(TMOS)、四乙氧基矽烷(TEOS))、甲基三烷氧基矽烷(例如甲基三甲氧基矽烷(MTMS)、甲基三乙氧基矽烷(MTES))及苯基三烷氧基矽烷(例如苯基三甲氧基矽烷(PTMS)及苯基三乙氧基矽烷(PTES))、及其混合物。本發明中之尤佳者係兩種或兩種以上上述化合物之混合物，例如四乙氧基矽烷(TEOS)及苯基三乙氧基矽烷(PTES)之混合物。此所用尤佳混合物中 TEOS 與 PTES 之定量比率為(例如)1:1至10:1、較佳地6:1至

3:1。

本發明方法1之步驟(A)包括產生水性乳液，該水性乳液包括存在於至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物中之至少一種阻燃劑。

通常可藉由熟習此項技術者已知用於產生乳液之任一方法、(例如)經由適當量各種組份之組合在步驟(A)中產生乳液。

在本發明方法之步驟(A)中產生之乳液係水性乳液，且水由此係主要溶劑或存在分散介質。

在一較佳實施例中，步驟(A)之水性乳液可包括至少一種表面活性劑、尤佳地非離子型表面活性劑，例如選自由以下組成之群者：醇乙氧基化物(例如彼等基於C₁₂-醇者，例如C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂O)₆OH)、烷基酚乙氧基化物，(例如辛基酚乙氧基化物)、脂肪酸乙氧基化物(例如RCOO-(CH₂CH₂O)_nH，其中R=12至18)、及其混合物。

適於用作本發明乳液之乳化劑之典型非離子型表面活性劑係(例如)山梨醇酐酯及其乙氧基化衍生物、山梨醇酐之脂肪酸酯(以Span產品而知)及其乙氧基化衍生物(以Tween產品而知)，例如聚氧乙烯山梨醇酐之單月桂酯、聚氧乙烯山梨醇酐之單油酸酯、及聚氧乙烯山梨醇酐之單硬脂酸酯。

基於在每一情形下與水不混溶之相(此係在本發明中藉由至少一種非水溶性阻燃劑形成之相)，若本發明使用非離子型表面活性劑或非離子型表面活性劑之混合物，則其

濃度為(例如)0.05重量%至5重量%、較佳地0.5重量%至2重量%。

步驟(A)之水性乳液可進一步較佳地包括至少一種非極性溶劑。然而，若使用大部分可溶於至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之前體化合物中之阻燃劑，則無需存在非極性溶劑。

熟習此項技術者通常使用術語非極性溶劑來意指彼等介電常數小於15之溶劑。

在本發明方法之一較佳實施例中，視需要用於步驟(A)中之非極性溶劑係具有低介電常數(例如低於15)、且不與水混溶之溶劑。「不與水混溶」意指與水組合形成兩個耐久相。

較佳用於本發明中之非極性溶劑之實例係彼等選自由以下組成之群者：苯(C_6H_6)、四氯化碳(CCl_4)、二乙醚($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)、戊烷、環戊烷、己烷、環己烷、甲苯、1,4-二噁烷、氯仿、四氫呋喃、二氯甲烷、及其混合物。

通常可以任一可構想順序使本發明方法1之步驟(A)中乳液之個別組份彼此混合。

在方法1之步驟(A)之一較佳實施例中，首先將至少一種無鹵素阻燃劑溶於至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物的溶液中。然後較佳地將至少一種可選非離子型表面活性劑溶於水中，且然後將該水溶液與有機溶液組合。

通常可藉由使用熟習此項技術者已知之簡單混合器或攪拌器來混合用於產生步驟(A)之乳液之上述組份。在一較佳實施例中，藉由將乳液暴露於高剪切力來實施步驟(A)以達成組份的有效混合。在一較佳實施例中，藉由暴露於高剪切力或高剪切速率來產生步驟(A)之乳液。剪切速率較佳為5000 rpm至10000 rpm。

在另一較佳實施例中，可實施高壓勻化過程。經由高壓消耗於乳液上之能量可帶來許多不同之流變學效應，例如空化、湍流、剪切、及衝擊，其中此會促進形成具有均勻分佈之奈米液滴。

舉例而言，可藉由使用勻化閥或粉碎室，視需要暴露於高壓(例如500巴至2000巴、較佳800巴至1500巴)來實施本發明方法之步驟(A)。高壓勻化器之實例係微射流機。

步驟(B)：

在乳化步驟(A)中形成具有期望油滴尺寸之乳液後，較佳地經由確立適宜pH(例如經由添加酸或鹼)在方法之步驟(B)中之油-水相邊界處誘導溶膠-凝膠前體發生水解及縮聚。

本發明方法1之步驟(B)包括形成核-殼顆粒，其中至少一種阻燃劑存在於核中且至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物存在於該等顆粒之殼中。

通常可經由熟習此項技術者所已知方法中之任一者來實施步驟(B)，其中該等方法將用於步驟(A)中且係關於至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物轉

化成相應金屬氧化物或半金屬氧化物。

在本發明方法之一較佳實施例中，在步驟(B)中經由改變乳液中之pH來形成核-殼顆粒。

可經由添加酸或鹼來改變本發明中之pH，且此取決於初始乳液之pH。在一較佳實施例中，在步驟(B)中添加酸以提供pH為2至6之乳液。在另一實施例中，在本發明方法之步驟(B)中添加鹼以獲得pH為8至12之乳液。

可用於本發明方法1之步驟(B)中以確立pH之酸的實例係鹵酸，例如鹽酸(HCl)、氫溴酸(HBr)、氫碘酸(HI)、及其溶液。其他適宜酸係鹵素含氧酸，例如次氯酸、亞氯酸、高氯酸(HClO₄)、及高碘酸(HIO₄)。硫酸(H₂SO₄)、氟硫酸、硝酸(HNO₃)、磷酸(H₃PO₄)、氟鎂酸、氟硼酸、六氟磷酸、及鉻酸(H₂CrO₄)亦適用於本發明中。該等酸較佳用於水溶液中。

較佳鹼之實例係鹼金屬氫氧化物(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀)、鹼土金屬氫氧化物(例如氫氧化鈣)、或氨。尤佳使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、或氨。該等鹼較佳用於水溶液中。

在一較佳實施例中，本發明方法1之步驟(B)藉由使用(較佳地)至少一種上述酸或鹼之水溶液將來自步驟(A)之乳液調節至特定pH。此pH係(例如)2至12、較佳地2至6、或8至12。極佳地確立8至10之pH。

通常可在10°C至80°C之溫度下實施步驟(B)。在一較佳實施例中，將步驟(B)實施至少兩小時，例如2小時至16小

時。

在一較佳實施例中，並無其他組份與液體無鹵素阻燃劑一起存在於本發明中所產生顆粒之核中。在一尤佳實施例中，基於核之總重量，至少一種液體無鹵素阻燃劑之濃度為至少50重量%、尤佳地至少60重量%。

在一較佳實施例中，本發明中所產生顆粒之核係液體核，且該核極佳地係液體油性核。

在每一情形下基於整個顆粒，存在於本發明中擬產生核-殼顆粒之核中之至少一種液體阻燃劑的較佳量為佔該顆粒之50重量%至99重量%、尤其60重量%至90重量%。在每一情形下基於整個顆粒，存在於本發明中擬產生核-殼顆粒之核中之至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物的較佳量為佔該顆粒之1重量%至50重量%、尤其10重量%至40重量%。在一較佳實施例中，至少一種阻燃劑與至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之總量為100重量%。

在步驟B)之後，可實施熟習此項技術者已知之製程步驟，例如離心、過濾、蒸發、在水性介質中再懸浮、或透析。製程之該等可選步驟用於將所得核-殼顆粒與本發明乳液之液體組份分離。

步驟(C)：

本發明方法1之可選步驟(C)包括乾燥來自步驟(B)之核-殼顆粒。

較佳地，在自步驟(B)獲得之核-殼顆粒中水或其他有機溶劑之比例過高而難以進一步處理(例如用於產生聚合物

模製組合物)時，實施本發明之可選步驟(C)。

在本發明中，可藉由使用熟習此項技術者已知方法中之任一者(例如噴霧乾燥)來實施步驟(C)。

經由本發明中之方法1產生之顆粒的直徑為(例如)0.1 μm 至100 μm 、較佳地0.2 μm 至20 μm 、尤佳地0.5 μm 至5 μm 。在本發明中，直徑意指本發明中所產生顆粒內之最大距離。

本發明亦提供方法2，其至少包括步驟(D)、(E)、及(F)。該等步驟詳細闡釋於下文中：

步驟(D)：

步驟(D)包括產生混合物，該混合物包括水、至少一種極性溶劑、至少一種無鹵素阻燃劑、及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物。

本發明之步驟(D)使用至少一種極性溶劑。本發明可使用熟習此項技術者已知極性溶劑中之任一者。本發明中之極性溶劑係介電常數大於15之溶劑。

在本發明方法之一尤佳實施例中，步驟(D)中之至少一種極性溶劑係至少一種醇。

適宜醇係彼等選自由以下組成之群者：甲醇、乙醇、丙醇(例如正丙醇、異丙醇)、丁醇(例如正丁醇、異丁醇、第三-丁醇)、戊醇(例如正戊醇、異戊醇、第三-戊醇、甲基戊醇)、正己醇、二甲基丁醇、乙基丁醇、正庚醇、正辛基醇、正壬基醇、正癸基醇等。

在每一情形下基於整個混合物，混合物中存在之至少一

種極性溶劑之量通常為10重量%至60重量%、較佳地20重量%至50重量%、尤佳地30重量%至40重量%。

水亦存在於本發明方法2之步驟(D)中提供之混合物中。在每一情形下基於整個混合物，水之存在量通常為5重量%，至35重量%、較佳地10重量%至30重量%、尤佳地15重量%至25重量%。

對於所涉及之至少一種無鹵素阻燃劑而言，且對於所涉及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物而言，與方法1之步驟(A)有關之上述資訊同樣適用。

在每一情形下基於整個混合物，混合物中存在之至少一種無鹵素阻燃劑的量通常為5重量%至40重量%、較佳地10重量%至30重量%、尤佳地15重量%至25重量%。

在每一情形下基於整個混合物，混合物中存在之至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物的量通常為10重量%至60重量%、較佳地20重量%至50重量%、尤佳地30重量%至40重量%。

本發明方法2之步驟(D)混合物中存在之組份的量總計為100重量%。

在一較佳實施例中，在本發明方法2之步驟(D)中產生之混合物可包括緩衝溶液。

出於本發明目的，緩衝溶液係弱酸與其共軛鹼、或弱鹼與其共軛酸之混合物。在使用緩衝溶液時，pH變化(在添加少量強酸或鹼時)可僅為較小。使用緩衝溶液以將溶液之pH保持於基本恆定值。緩衝溶液之實例係以下水溶液：

鹽酸與檸檬酸鈉、檸檬酸與檸檬酸鈉、乙酸與乙酸鈉、 K_2HPO_4 與 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 與 NaH_2PO_4 、及硼砂與氫氧化鈉、較佳地硼砂與氫氧化鈉。

可以熟習此項技術者已知之方式(例如藉由使用磁力攪拌器)使本發明方法2之步驟(D)混合物中存在之所有組份彼此混合。

攪拌器速度通常為100 rpm至600 rpm、較佳地200 rpm至500 rpm、尤佳地約300 rpm。攪拌時間應足夠長，例如2分鐘至10分鐘。

步驟(E)：

本發明方法2之步驟(E)包括將至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物轉化成至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，從而獲得包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物且包括至少一種無鹵素阻燃劑之顆粒。

在本發明方法之步驟(E)中，可藉由熟習此項技術者已知方法中之任一者將至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物轉化成至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物。

在一較佳實施例中，經由加熱來自步驟(D)之混合物來實施步驟(E)。在此實施例中，通常將混合物加熱至溫度為30°C至100°C、較佳地40°C至80°C。加熱過程可在熟習此項技術者已知反應器中之任一者中進行，例如在熟習此項技術者已知之攪拌熱板中。步驟(E)中之加熱方法較佳地容許逸出溶劑，亦即水及/或極性溶劑。

步驟(E)中之加熱較佳地自液體混合物形成凝膠。

形成凝膠後，亦可在本發明方法2之步驟(E)中實施乾燥。較佳實施該乾燥以自顆粒去除存在之溶劑，亦即水及/或極性溶劑。在實施該可選乾燥過程時，凝膠亦發生陳化，從而形成顆粒。乾燥過程通常在100°C至200°C之溫度下於(例如)噴霧乾燥器中進行。

因本發明方法之步驟(D)產生本質上均勻之混合物，故步驟(E)會形成包括至少一種無鹵素阻燃劑及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物且本質上均勻分佈之顆粒。

步驟(F)：

本發明方法之可選步驟(F)包括乾燥來自步驟(E)之顆粒。

在本發明方法之一較佳實施例中，實施步驟(F)。

較佳地，在步驟(F)中，將來自步驟(E)之各別樣品分別首先噴霧乾燥以去除水，其係藉由使用B-290小型噴霧乾燥器(Büchi, Switzerland)來去除水。用於噴霧乾燥過程之條件較佳如下所述：入口溫度為(例如)約80°C至150°C、較佳地110°C至130°C，例如120°C；出口溫度為(例如)約40°C至65°C、較佳地45°C至60°C，例如55°C。較佳使用雙流體噴嘴。另外，較佳使用氮作為噴霧氣體。

在步驟(F)中獲得之精細粉末之粒徑為(例如)0.1 μm 至50 μm 、較佳地0.5 μm 至20 μm 、尤佳地1 μm 至5 μm 。

本發明亦提供包括至少一種無鹵素阻燃劑及一種金屬氧化物或半金屬氧化物之顆粒，該金屬氧化物或半金屬氧化

物選自由以下組成之群： SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、及其混合物。

對於所涉及之無鹵素阻燃劑及上述金屬氧化物或半金屬氧化物，適用上文關於本發明之方法1及2給出之資訊。在一尤佳實施例中，至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物係 SiO_2 。至少一種無鹵素阻燃劑尤佳係選自由以下組成之群者：三苯基膦、二苯基(鄰甲苯基)膦、三丁基氧化膦、三辛基氧化膦、亞磷酸二苯基酯、亞磷酸三苯基酯、亞磷酸叁(壬基苯基)酯、甲基膦酸二甲基酯、苯基膦酸二辛基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、間苯二酚雙(磷酸二苯基酯)、雙酚A雙(磷酸二苯基酯)、聚(甲基膦酸間伸苯基酯)(式(VIII))、及其混合物。

在一較佳實施例中，本申請案亦提供本發明顆粒，該顆粒係核-殼顆粒，其中至少一種無鹵素阻燃劑存在於核中且至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物存在於殼中。在此實施例中，在每一情形下基於整個顆粒，顆粒中之至少一種無鹵素阻燃劑之量較佳地大於50重量%、尤佳地大於70重量%。

殼之平均厚度與膠囊之平均直徑的比率較佳為1:20至1:200、尤佳地1:50至1:100。

在另一較佳實施例中，本發明亦提供本發明顆粒，其中所包括之至少一種無鹵素阻燃劑及至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物本質上均勻分散。在此實施例中，較佳地，在每一情形下基於整個顆粒，顆粒中之至少一種無鹵素阻

燃劑之量大於70重量%。

在本發明中產生之顆粒之優點在於，對於製程技術而言，其較使用液體阻燃劑時可更易於納入聚合模製組合物中。舉例而言，使用本發明顆粒可避免對於用於產生模製組合物之工具的黏著效應。另一優點在於，在將本發明顆粒用於聚合模製組合物中時，可避免阻燃劑之不期望增塑效應，此乃因該等阻燃劑係以與金屬氧化物或半金屬氧化物結合之形式、而非液體形式使用。另外，所用阻燃劑之阻燃作用在呈本發明形式時較游離形式時更有效。本發明另外可免於成為在使用液體阻燃劑時可發生之阻燃劑自聚合物模製組合物浸出的類型。

本發明亦提供聚合物模製組合物，其包括本發明顆粒且包括至少一種熱塑性或熱固性聚合物。

熟習此項技術者已知聚合物中之任一者皆可存在於本發明之聚合物模製組合物中，例如彼等選自由以下組成之群者：聚酯(例如聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚(對苯二甲酸丙二酯)、聚(聚對苯二甲酸環己二甲酯)、或衍生自烷基二酸(例如己二酸)之聚酯)、聚醯胺(例如耐綸-6、耐綸-6,6、或其他類型聚醯胺)、聚烯烴(例如聚乙烯、聚丙烯、聚(氯乙烯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯))、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、環氧樹脂、視需要交聯之不飽和聚酯、及該等聚合物之混合物及各別地摻合物。

在每一情形下基於整個聚合物模製組合物，本發明聚合物模製組合物中通常存在之本發明顆粒的量為1重量%至50重量%、較佳地1重量%至30重量%。

含氮增效劑可視需要存在於本發明之聚合物模製組合物中，例如三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、氰尿酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、磷酸銨、焦磷酸銨、聚磷酸銨、及其混合物。在每一情形下基於整個聚合物模製組合物，該等含氮增效劑之存在量較佳為0至50重量%、較佳地1重量%至50重量%、尤佳地1重量%至30重量%。

抗滴落劑可視需要存在於本發明之聚合物模製組合物中，亦可存在其他增效劑，例如聚(四氟乙烯)、氧化鋅、硼酸鋅、二氧化矽、矽酸鹽、環氧化物、及其混合物。在每一情形下基於整個聚合物模製組合物，該等添加劑之存在量較佳為0至10重量%、較佳地0.2重量%至10重量%、尤佳地0.2重量%至4重量%。

其他無鹵素阻燃劑可視需要存在於本發明之聚合物模製組合物中。該等其他視需要存在之無鹵素阻燃劑之量為(例如)0至30重量%、較佳地0至20重量%。舉例而言，該等阻燃劑係金屬次膦酸鹽或金屬氫氧化物。

其他聚合物添加劑可視需要存在於本發明之聚合物模製組合物中以(例如)改良阻燃效應、機械性質、電性質、或化學及水解性質等。該等聚合物包括(例如)環氧聚合物、聚丙烯酸酯、橡膠、聚矽氧、經馬來酸酐修飾之聚合物等。在每一情形下基於整個聚合物模製組合物，該等添加

劑之較佳存在量為0至50重量%、較佳地1重量%至50重量%、尤佳地5重量%至20重量%。

玻璃纖維亦可視需要存在於本發明之聚合物模製組合物中。在每一情形下基於整個聚合物模製組合物，該等玻璃纖維之較佳存在量為0至80重量%、較佳地15重量%至30重量%。

其他視需要存在之添加劑係彼等選自由以下組成之群者：潤滑劑、成核劑、穩定劑、交聯劑等。

本發明亦提供經由混合顆粒及至少一種熱塑性或熱固性聚合物來產生本發明之聚合物模製組合物的方法。

在使用熱塑性聚合物時，混合過程通常可使用熟習此項技術者已知過程中之任一者，例如以熔體形式進行混合。可使用熟習此項技術者已知之混合器、捏合機、擠出機、及摻和器，較佳係擠出機。可使用具有不同直徑及容量之單-或雙螺杆擠出機。較佳使各種組份以熔體形式彼此混合。然後可(例如)藉由短切將所得熱塑性模製組合物轉化成丸劑。在本發明，可自該等丸劑(例如)經由注射模製產生模製物。該等方法為熟習此項技術者所習知。

在使用熱固性聚合物時，實例係環氧樹脂或視需要交聯之不飽和聚酯，可在標準過程(包括混合及固化)、或其他已知過程中使各組份彼此反應。上述方法為熟習此項技術者所習知。

本發明亦提供本發明顆粒在聚合物模製組合物中之用途。

本發明亦提供本發明顆粒在向聚合物模製組合物提供阻燃性中之用途。

對於所涉及之本發明用途而言，上文關於本發明顆粒及關於本發明之模製組合物給出之資訊同樣適用。

實例：

在該等實例中使用下列縮寫：

TEOS	四乙氧基矽烷，
PTES	苯基三乙氧基矽烷，
RDP	雙(磷酸二苯基酯)，
PMP	聚(甲基膦酸間伸苯基酯)，
PC	聚碳酸酯，
SAN	聚苯乙烯-丙烯腈，包括76重量%之苯乙烯及24重量%之丙烯腈，
ABS	聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)，包括38重量%之苯乙烯、12重量%之丙烯腈、及50重量%之丁二烯，
PTFE	聚(四氟乙烯)，
Ultradur B4300 G6	聚(對苯二甲酸丁二酯)樹脂，包括30重量%之玻璃纖維。此樹脂之固有黏度為130 mL/g，其係針對存於苯酚/鄰二氯苯(1:1混合物)中之0.5重量%濃度的溶液所量測，
MC	氰尿酸三聚氰胺，

使用氣溶膠8200作為二氧化矽。

實例 1：核-殼結構中 RDP 之囊封

在室溫下，將 12 g RDP 溶於 12 g TEOS 溶液中。將 0.6 g Tween 80 溶於 144 g 水中。使用高壓勻化器 (M-110 F 微射流機，Mikrofluidix) 在 500 巴之壓力下利用水相將油相勻化一分鐘。將最終乳液轉移至配備有磁力攪拌器 (300 rpm) 之 1 L 玻璃燒杯中。添加 8 g 檸檬酸-氫氧化鈉溶液-氯化鈉緩衝溶液 (pH 4) 作為觸媒，且將乳液攪拌 10 小時。藉助噴霧乾燥器來乾燥懸浮液，且獲得精細粉末。

使用 Bluewave (Microtrack S3500 Bluewave, Microtrack) 量測粒徑分佈，實驗值為：D50=0.5 μm ，D90=1.0 μm 。

將產物在 280°C 下於真空中煅燒 20 分鐘以去除殘餘水分及表面活性劑。使用最終產物作為下列實例中之化合物 A。煅燒後，化合物 A 包括 7.9 重量 % 之磷，此表明 RDP 載量為 73 重量 %。

實例 2：核-殼結構中 RDP 之囊封

在室溫下，將 12 g RDP 溶於 9 g TEOS 溶液及 3 g PTES 溶液中。將 0.6 g Tween 80 溶於 144 g 水中。使用高壓勻化器 (M-110 F 微射流機，Mikrofluidix) 在 500 巴之壓力下利用水相將油相勻化一分鐘。將最終乳液轉移至配備有磁力攪拌器 (300 rpm) 之 1 L 玻璃燒杯中。添加 8 g 檸檬酸-氫氧化鈉溶液-氯化鈉緩衝溶液 (pH 4) 作為觸媒，且將乳液攪拌 16 小時。藉助噴霧乾燥器來乾燥懸浮液，且獲得精細粉末。

使用 Bluewave (Microtrack S3500 Bluewave, Microtrack) 量測粒徑分佈，實驗值為：D50=0.6 μm ，D90=1.2 μm 。

實例3：基質結構中RDP之囊封

在室溫下，將20 g RDP溶於30 g TEOS溶液及10 g PTES溶液中。將混合物溶於20 g乙醇中。將油相添加至20 g檸檬酸-氫氧化鈉-氯化鈉緩衝溶液(pH 4)中。使用磁力攪拌器(300 rpm)將溶液攪拌2分鐘。將溶液轉移至使用40°C溫度之攪拌熱板中並保持10小時。藉助噴霧乾燥器來乾燥懸浮液，且獲得精細粉末。使用Bluewave (Microtrack S2500 Bluewave, Microtrack)量測粒徑分佈，實驗值為：D50=1.0 μm ，D90=1.6 μm 。

實例4：基質結構中PMP之囊封

在60°C下將13 g PMP溶於10 g TEOS溶液及3 g PTES溶液中。將混合物立即添加至乙醇中。將60 g檸檬酸-氫氧化鈉-氯化鈉緩衝溶液(pH 4)加熱至60°C。將油相在60°C下與水相混合，且將混合物攪拌兩分鐘。將溶液轉移至使用80°C溫度之攪拌熱板中並保持10小時。藉助噴霧乾燥器來乾燥懸浮液，且獲得精細粉末。使用Bluewave (Microtrack S3500 Bluewave, Microtrack)量測粒徑分佈，實驗值為：D50=1.5 μm ，D90=2.5 μm 。

將產物在280°C下於真空中煅燒20分鐘以去除殘餘水分及表面活性劑。使用最終產物作為下列實例中之化合物B。煅燒後，化合物B包括12.9重量%之磷，此表明PMP載量為72重量%。

實例5：RDP在FR PC/ABS中之應用(對比)

表1展示FR PC/ABS組合物。使用80 rpm之螺杆旋轉速

率在280℃下於17 mL小型擠出機中將材料混合三分鐘，且然後在注射模製過程中在15巴之壓力下澆鑄至注射模具中以產生UL 94樣品(量測值為1.6 mm)。根據UL 94條件(依序施加兩次火焰並持續10秒)來測試所得樣品，且藉由達成自熄滅且無熔滴來符合V-0要求。在混合過程中，RDP黏附至給料器且難以計量。測試樣品之熱變形溫度較低(85℃)，且此表明了RDP之增塑劑效應。

實例 6：具有核-殼結構之經囊封 RDP(化合物 A)FR PC/ABS之應用

如實例1中所述產生化合物A。表1展示FR PC/ABS組合物。處理及測試材料之方法與實例5中相同。使用粉末形式之化合物A且易於計量。樣品發生自熄滅且無熔滴並可歸類為V-0。測試樣品之熱變形溫度為92℃，且此表明囊封可減小液體RDP之增塑劑效應。

表 1：FR PC/ABS之組成及性質

	實例5(對比)	實例6
PC	73.8	69.6
SAN	9	8.5
ABS	6.7	6.4
PTFE	0.5	0.5
RDP	10	-
化合物A	-	15
UL 94	V-0	V-0
燃燒行為	自熄滅	自熄滅
HDT/A(℃)	85	92

實例 7：PMP在FR PBT中之應用(對比)

表2展示FR PBT組合物。使用80 rpm之螺杆旋轉速率在260°C下於17 mL小型擠出機中將材料混合三分鐘，且然後在注射模製過程中在15巴之壓力下澆鑄至注射模具中以產生UL 94樣品(量測值為1.6 mm)。在混合過程中，PMP往往會黏附至給料器，且難以計量。在注射過程期間，熔體中之模具填充率為60%。根據UL 94來測試產生之樣品且實施完全燃燒，相應UL 94等級為V--。由於PMP之增塑劑效應，複合物之玻璃轉變溫度為27°C，其顯著低於標準PBT(40°C)。

實例8：PMP在FR PBT中之應用(對比)

表2展示二氧化矽及PMP載量如實例9中所述之FR PBT組合物。處理及測試材料之程度與實例7中相同。在混合過程中，PMP往往會黏附至給料器，且難以計量。在注射過程期間，熔體中之模具填充率為50%，此小於實例7中，且此表明存在二氧化矽會增加聚合物之熔體黏度。根據UL 94來測試產生之樣品且達成自熄滅而無任何熔滴，由此達成V-0等級。複合物之玻璃轉變溫度為30°C。

實例9：具有基質結構之經囊封PMP(化合物B)在FR PBT中之應用

如實例5中所述產生化合物B。表2展示FR PBT組合物。處理及測試材料之方法與實例7中相同。化合物B為粉狀且易於計量。模具填充率為60%，此與實例7中相同，但高於實例8中，且此表明經囊封PMP之熔體黏度並無變化。根據UL 94來測試產生之樣品且達成自熄滅而無任何熔

滴，由此達成 V-0 等級，該結果遠優於實例 7 中。經囊封 PMP 係優於液體 PMP 之阻燃劑。複合物之玻璃轉變溫度為 36°C，此高於實例 7 及 8 中，此乃因囊封 PMP 可減小其增塑效應。

表 2：FR PBT 之組成及性質

	實例7 (對比)	實例8 (對比)	實例9
PBT Ultrador B6400 G6	75	70	70
MC	15	15	15
PMP	10	11	-
二氧化矽	-	4	-
化合物B	-	-	15
UL 94 1.6 mm	V--	V-0	V-0
燃燒行為	完全燃燒	自熄滅	自熄滅
熔滴	有	無	無
熔體模具填充率	60%	50%	60%
玻璃轉變溫度(°C)	27	30	36

七、申請專利範圍：

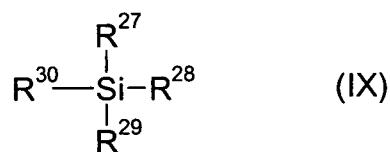
1. 一種產生顆粒之方法，該等顆粒包括至少一種在標準條件下係液體之無鹵素阻燃劑且包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，該方法至少包括下列步驟：
 - (A) 產生水性乳液，該水性乳液包括該至少一種阻燃劑及該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物，
 - (B) 形成核-殼顆粒，其中該至少一種阻燃劑存在於該等顆粒之該核中且該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物存在於該殼中，及
 - (C) 視需要乾燥來自步驟(B)之該等核-殼顆粒，
或
 - (D) 產生混合物，其包括水、至少一種極性溶劑、至少一種無鹵素阻燃劑、及該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之至少一種前體化合物，
 - (E) 將該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之該至少一種前體化合物轉化成該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物，從而獲得包括至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物且包括至少一種無鹵素阻燃劑之顆粒，及
 - (F) 視需要乾燥來自步驟(E)之該等顆粒。
2. 如請求項1之方法，其中該至少一種無鹵素阻燃劑係選自由以下組成之群：三苯基膦、二苯基(鄰甲苯基)膦、三丁基氧化膦、三辛基氧化膦、亞磷酸二苯基酯、亞磷

酸三苯基酯、亞磷酸叁(壬基苯基)酯、甲基膦酸二甲基酯、苯基膦酸二辛基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、及其混合物，

或

係選自由以下組成之群：間苯二酚雙(磷酸二苯基酯)、雙酚A雙(磷酸二苯基酯)、聚(甲基膦酸間伸苯基酯)、及其混合物。

3. 如請求項1或2之方法，其中該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物係選自由以下組成之群：SiO₂、TiO₂、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃、及其混合物。
4. 如請求項3之方法，其中用於SiO₂化合物之該等前體化合物包括通式(IX)之化合物



其中R²⁷、R²⁸、R²⁹、及R³⁰互相獨立地係氫、烷基部分、芳基部分、烷氧基部分、及/或芳氧基部分。

5. 如請求項1或2之方法，其中在步驟(B)中，經由改變該乳液之pH來形成核-殼顆粒。
6. 如請求項1或2之方法，其中步驟(D)中之該至少一種極性溶劑係至少一種醇。
7. 一種顆粒，其包括至少一種在標準條件下係液體之無鹵素阻燃劑及一種金屬氧化物或半金屬氧化物，該金屬氧化物或半金屬氧化物係選自由以下組成之群：SiO₂、

TiO₂、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃、及其混合物。

8. 如請求項7之顆粒，其係核-殼顆粒，其中該至少一種無鹵素阻燃劑係存在於該核中且該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物係存在於該殼中。
9. 如請求項7之顆粒，其中所包括之該至少一種無鹵素阻燃劑及所包括之該至少一種金屬氧化物或半金屬氧化物之分佈本質上係均勻的。
10. 如請求項7或8之顆粒，其中基於該顆粒之總重量，該核材料之濃度係高於50重量%。
11. 一種聚合物模製組合物，其包括如請求項7或8之顆粒及至少一種熱塑性或熱固性聚合物。
12. 一種產生如請求項11之聚合物模製組合物之方法，其係經由混合該等顆粒及該至少一種熱塑性或熱固性聚合物來產生。
13. 一種於聚合物模製組合物中使用如請求項7或8之顆粒之方法。
14. 一種使用如請求項7或8之顆粒於向聚合物模製組合物提供阻燃性之方法。