

七洲企業股份有限公司

環保型無鹵素含磷耐燃劑之合成及防火織物開發

●計畫執行目標

本計畫執行期間自96年4月1日起至97年11月30日止、計畫至96年12月底之執行目標計有：

- 一、完成反應型有機磷系(苯亞磷酸二)-之合成及小量500克至一公斤試產。
- 二、添加型有機磷系(甲基亞磷酸二甲酯)-之合成。
- 三、環保樹脂配方調整。
- 四、經編格網織物設計與織物及包覆材合成開發技術。
- 五、質量化樹脂包覆材配方與織物合成技術。

●新產品簡介

- 一、環保型無鹵素含磷耐燃劑：它是近年來研發出來的一種含磷耐燃劑，反應型含磷耐燃劑係利用磷酸、磷酸酯類與環氧基反應進入環氧樹脂之網狀結構內或製成含磷硬化劑及含磷環氧樹脂，由於其是以固相阻燃可降低發煙量，且不會產生有毒的鹵化氫氣體。
- 二、防火織物：係以環保型含磷耐燃劑樹脂與添加劑配方設計，加上透過紗線結構設計如合股及撚度配置；經編組織結構設計，如經緯紗設置排列，經緯強度設計；織前準備控制與織造製程相關設備改善，最後再透過含浸、烘乾、定型以及裁剪等連續式一貫化製程技術完成防火織物。產品除具有強化抗酸鹼值強度，尺寸安定性佳，潛變收斂效果佳，壓力分配均勻，同時也滿足加勁織物需求，如抗紫外線、吸能耐震與優越抗拉強度等。

●計畫創新重點

一、本計畫開發環保型含磷有機磷系具有反應官能基之添加型環氧樹脂和水性Pu-環氧樹脂-壓克力混成樹脂或反應型環氧樹脂和水性Pu-環氧樹脂-壓克力混成樹脂之創新技術為

- (1)添加型有機磷系(環氧樹脂型)-之合成
- (2)反應型有機磷系(環氧樹脂型)-之合成
- (3)添加型阻燃性水性Pu-環氧樹脂-壓克力混成樹脂或反應型環氧樹脂和水性Pu-環氧樹脂-壓克力混成樹

脂之合成

- (4)反應型有機磷單體合成：苯亞磷酸二(2-羥基)乙酯
- 二、環保型無鹵素含磷耐燃劑之合成及防火織物開發具有三大創新特色：
 - (1)經編結構設計與織造技術：
 - (2)加工助劑的配方創新：
 - (3)一貫化含浸、烘乾製程設備改良：

●公司研究發展能量及研究發展制度之效益說明

本公司以往之研發重點在格網製程改善、設備改善以及成本改善、近年來環保意識的抬頭、體會到環保的重要性、於是開始找尋符合環保之包覆材、也試了多項材質、包括Pu、Acrylic、EVA、及EPOXY等、但都無法有效突破技術瓶頸、此次藉著本計畫之執行、獲得學術單位及研究單位、人力、物力之協助、讓我們學到了實驗步驟、流程及實驗操作方法、及實驗儀器之正確使用方法、同時也藉此添購了一些實驗設備、包括攪拌機、粘度計、PH計等、將來計劃再添購抽風櫃、小型PADDER等讓實驗設備更完善、有助研究工作之推動。

●產學研各界之技術移轉及合作效益說明

- 一、技術與形象提昇：本計畫為創新的研發技術，拓展含磷耐燃及環保樹脂之合成劑應用於織物產品市場開發，如戶外用之成品的內裡、或是屋頂建材、農業用水土保持及大地應用之產品，藉以增加產品的附加價值，提升營運競爭能力，除此之外也可藉由生產技術提昇國際地位，並且帶動優良產業發展環境。
- 二、有效整合相關製程技術，建立環保型無鹵素含磷耐燃劑之合成及防火織物開發之製造研發技術，使參與該計畫之人員學習到相關技術。
- 三、開發品質優良之產品，增加產品多元化。
- 四、減低生產過程或成品使用時所造成之環境汙染，符合環保要求。

●新產品創造之技術效益及市場效益說明

- 一、有效整合相關製程技術，建立環保型無鹵素含磷耐燃劑之合成及防火製造技術，使參與該計畫之人員學習到相關技術。

二、對上、下游產業在技術、品質上的改良提升，拓展國內聚烯用途，創造化學塑膠業者另一項商機。

三、新技術及新產品的開發，一貫式生產，可降低製造成本，淨利率可望提升15~20%。創新的研發技術有助於拓展加勁織物產品市場開發，提升營運競爭能力，預估防火窗簾布及耐燃地毯每年約有五千萬~一億元之商機，另外礦坑及垃圾掩埋場防火格網亦有八千萬的市場。

計畫完成後對提升我國產業水準及競爭優勢說明

- 一、產業用紡織品開發目前已列為2008年國家發漲重點，開發計畫未來透過本項技術產品開發，對於提升紡織品高附加價值當有莫大助益，同時可帶動國家另一項經濟發展。
- 二、新產品屬革命性突破，未來應用性將大幅增加，三年內預估將可提升全球市場佔有率2%。

專案執行重要心得

1911年環氧樹脂被商業化後，因環氧樹脂具有優良的溶劑性、機械強度、電器絕緣性質和良好的尺寸安定性、且加工容易、已被廣泛的應用在塗料、電絕緣材料、印刷電路板、電子封裝、土木和建築材料、航太工業及接著劑等用途上、然而一般環氧樹脂之耐熱性質不佳、且容易燃燒、此為應用上之主要缺點、近年來隨著電子工業的蓬勃發展、對環氧樹脂的耐熱及難燃燒的需求日益增高、所以如何改善環氧樹脂的難燃及耐熱性質為一重要課題

環氧樹脂是一高性能的熱固性樹脂、為了達到各種不同之難燃特性最早的方法是以磷酸酯17-20、有機鹵素等難燃添加劑或填充物來達成、但添加型難燃劑隨時增長而漏失及阻燃效果較低的缺點、所以便發展出一套化學方法來修飾環氧樹脂或硬化劑、將氫取代成鹵素以氣相抑燃方法

以達難燃要求、含鹵素樹脂對於環境影響甚大、當材料燃燒時利用鹵素離子捕捉自由基來中斷裂解反應、但反應同時會產生戴奧辛等化學性有毒物質、且發量大、隨著世界環保意識抬頭、工業傷害及環境污染事件日益受到重視、故近年來發展含磷耐燃劑、反應型含磷耐燃劑、如利用磷酸、磷酸酯類與環氧基反應、進入環氧樹脂之網狀結構內、或製成含磷硬化劑及含磷環氧樹脂，均能有效的提升環氧樹脂之耐燃程度，由於其主要是以固相阻燃，可降低發煙量且不會產生有毒的鹵化氫，所以成為最近的研究趨勢。

然而聯合國禁止化學武器公約(CWC)列管化學品法案之實施，已有上千項特用化學品被限制不得輸出非締約國，其中多項為製造我國高功能性化學品不可或缺的基礎原料。它們廣泛應用於醫藥、樹脂、塑膠、紡織、建材及資訊光電等高科技之產品。近年來有機磷系阻燃化學品應用於PET作為防火阻燃劑等關鍵性特用化學品等，中間體等原料皆為CWC乙類列管相關之化學品較不易進口。然而由於歐盟ROHS法案將禁止使用溴化阻燃劑等多項有毒物質，多方面顯示對我國民生工業發展會造成莫大的影響，因此開發有機磷系特用化學品是刻不容緩之事，含磷氮系難燃劑具有毒性低、加工性佳、添加量少、發煙量小且與環氧樹脂的相容性好等優點，為未來發展的趨勢。1986年王春山博士成功合成含磷環氧樹脂DOPO，依據實驗室測試結果，發覺此類環氧樹脂在磷含量2%時即可達到UL-94-V-0級的規格，並且具有高的玻璃轉換溫度(約200°C)，且熱安定性好，高溫裂解溫度不會產生有毒或腐蝕性氣體，所以合成有機磷系之單體不僅可以符合環保趨勢，更可以達到阻燃的效果，並符合歐盟ROHS法規，對爾後之市場擴展更具效益。

