



(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 I585133 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：103106064

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08K13/02 (2006.01)

C08K13/04 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

C08L77/06 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/08 德國

102013004046.9

(71)申請人：克萊瑞特國際股份有限公司(瑞士) CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (CH)
瑞士(72)發明人：荷洛德 賽巴斯坦 HOEROLD, SEBASTIAN (DE)；布魯 海瑞德 BAUER,
HARALD (DE)；席肯 馬丁 SICKEN, MARTIN (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2006-52318A

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 44 頁

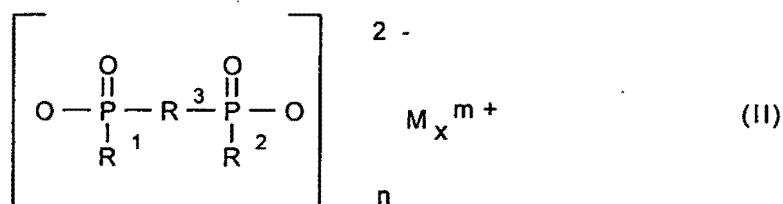
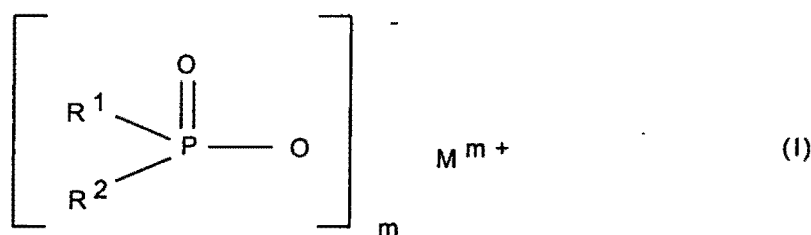
(54)名稱

阻燃性聚醯胺組成物

FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION

(57)摘要

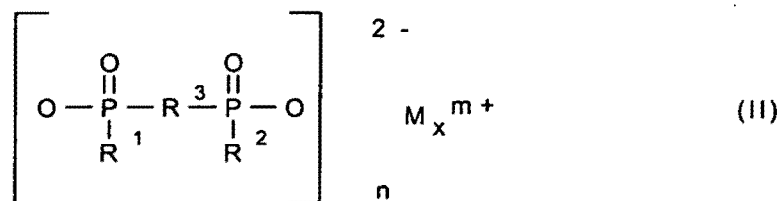
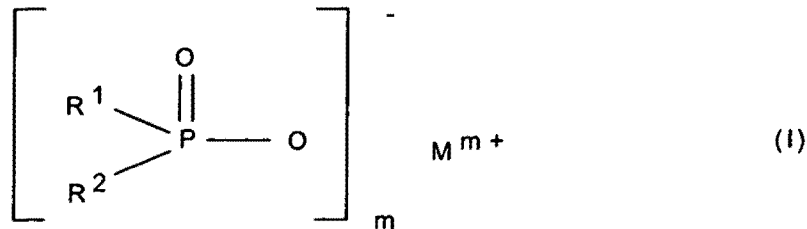
本發明係關於一種阻燃性聚醯胺組成物，其含有：1 至 96 重量%之一或多種熱塑性聚醯胺作為成份 A，2 至 25 重量%之式(I)的二烷基亞膦酸鹽(dialkylphosphinic acid salt)及/或式(II)的二亞膦酸鹽(diphosphinic acid salt)及/或其聚合物作為成份 B，



其中 R^1 、 R^2 係相同或不同且各自是線性或分枝之 C_1 - C_6 -烷基、或 H； R^3 是線性或分枝之 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳香基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳香基或 C_7 - C_{20} -芳香基伸烷基；M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 及/或質子化氮鹼；m 是 1 至 4；n 是 1 至 4；x 是 1 至 4，1 至 20 重量%之亞磷酸的鹽(salt of phosphorous acid)作為成份 C，1 至

50 重量%之填料或強化材料作為成份 D，0 至 2 重量%之羧酸酯醯胺作為成份 E，0 至 1 重量%之亞膦酸酯(phosphonite)或亞膦酸酯與亞磷酸酯(phosphite)之混合物作為成份 F，及 0 至 1 重量%之一般具有 C₁₄ 至 C₄₀ 之鏈長度的長鏈脂族羧酸(脂肪酸)之酯或鹽作為成份 G，其中各成份和總是 100 重量%。

The invention relates to a flame-retardant polyamide composition containing from 1 to 96% by weight of one or more thermoplastic polyamides as component A, from 2 to 25% by weight of a dialkylphosphinic acid salt of the formula (I) and/or a diphosphinic acid salt of the formula (II) and/or polymers thereof,



where R¹, R² are identical or different and are each C₁-C₆-alkyl, linear or branched, or H; R³ is C₁-C₁₀-alkylene, linear or branched, C₆-C₁₀-arylene, C₇-C₂₀-alkylarylene or C₇-C₂₀-arylalkylene; M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K and/or a protonated nitrogen base; m is from 1 to 4; n is from 1 to 4; x is from 1 to 4, as component B, from 1 to 20% by weight of a salt of phosphorous acid as component C, from 1 to 50% by weight of filler or reinforcing material as component D, from 0 to 2% by weight of a carboxylic ester amide as component E, from 0 to 1% by weight of a phosphonite or a mixture of a phosphonite and a phosphite as component F and from 0 to 1% by weight of an ester or salt of long-chain aliphatic carboxylic acids (fatty acids), which typically have chain lengths of from C₁₄ to C₄₀, as component G, where the sum of the components is always 100% by weight.

第 103106064 號

民國 105 年 11 月 25 日修正

中華民國 105 年 11 月 25 日修正

公告本

發明摘要

C08K 13/02 (2006.01)

※申請案號：103106064

※申請日：103 年 02 月 24 日

※IPC 分類：

13/04

5/5713

【發明名稱】(中文/英文)

C01L 17/06

阻燃性聚醯胺組成物

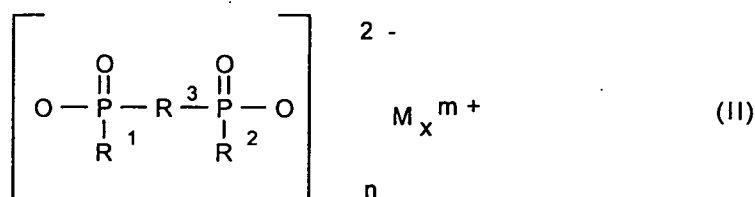
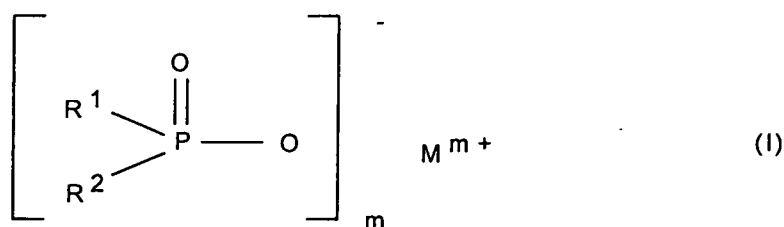
Flame-retardant polyamide composition

【中文】

本發明係關於一種阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

1 至 96 重量%之一或多種熱塑性聚醯胺作為成份 A，

2 至 25 重量%之式 (I) 的二烷基亞磷酸鹽
(dialkylphosphinic acid salt) 及/或式 (II) 的二亞磷酸鹽
(diphosphinic acid salt) 及/或其聚合物作為成份 B，



其中

R^1 、 R^2 係相同或不同且各自是線性或分枝之 C_1 - C_6 -烷基、或 H；

R^3 是線性或分枝之 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳香基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳香基或 C_7 - C_{20} -芳香基伸烷基；

M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 及/或質子化氮鹼；

m 是 1 至 4；

n 是 1 至 4；

x 是 1 至 4，

1 至 20 重量%之亞磷酸的鹽(salt of phosphorous acid)作為成份 C，

1 至 50 重量%之填料或強化材料作為成份 D，

0 至 2 重量%之羧酸酯醯胺作為成份 E，

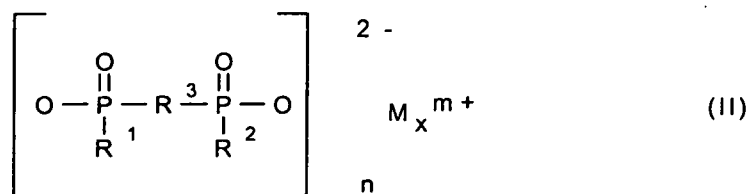
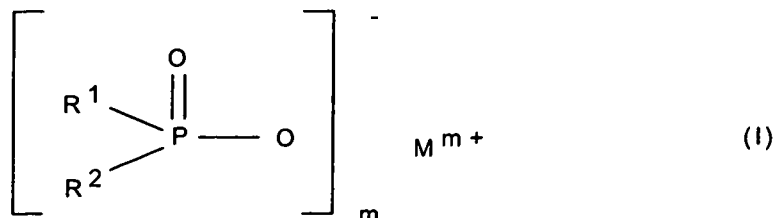
0 至 1 重量%之亞磷酸酯(phosphonite)或亞磷酸酯與亞磷酸酯(phosphite)之混合物作為成份 F，及

0 至 1 重量%之一般具有 C_{14} 至 C_{40} 之鏈長度的長鏈脂族羧酸（脂肪酸）之酯或鹽作為成份 G，

其中各成份和總是 100 重量%。

【英文】

The invention relates to a flame-retardant polyamide composition containing from 1 to 96% by weight of one or more thermoplastic polyamides as component A, from 2 to 25% by weight of a dialkylphosphinic acid salt of the formula (I) and/or a diphosphinic acid salt of the formula (II) and/or polymers thereof,



where

R^1, R^2 are identical or different and are each $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, linear or branched, or H:

R^3 is $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkylene, linear or branched, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -arylene, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -alkylarylene or $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -arylalkylene;

M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K and/or a protonated nitrogen base;

m is from 1 to 4;

n is from 1 to 4;

x is from 1 to 4,

as component B,

from 1 to 20% by weight of a salt of phosphorous acid as component C,

from 1 to 50% by weight of filler or reinforcing material as component D,

from 0 to 2% by weight of a carboxylic ester amide as component E,

from 0 to 1% by weight of a phosphonite or a mixture of a phosphonite and a phosphite as component F and

from 0 to 1% by weight of an ester or salt of long-chain aliphatic carboxylic acids (fatty acids), which typically have chain lengths of from C_{14} to C_{40} , as component G, where the sum of the components is always 100% by weight.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

阻燃性聚醯胺組成物

Flame-retardant polyamide composition

【技術領域】

本發明係關於阻燃性聚醯胺組成物以及含該阻燃性聚醯胺組成物之成形體。

【先前技術】

很多塑膠由於其化學組成，是可容易燃燒的。為要能達成由塑膠加工者及部分由立法者所具體指定的高防火要求，塑膠通常必須含有阻燃劑。很多不同的阻燃劑及阻燃增效劑已知是用於此目的的且也是市售的。由於煙密度及煙組成相關之更有利的二次火燒現象（secondary fire phenomena）及生態理由，有段時間曾較佳使用非鹵化阻燃劑系統。

在非鹵化阻燃劑中，已發現亞膦酸之鹽(salts of phosphinic acids)（亞膦酸鹽(phosphinates)）尤其對熱塑性聚合物特別有效（DE-A-2 252 258 及 DE-A-2 447 727）。在此，此類阻燃劑之某些衍生物是特別有價值的，由於其對該熱塑性模製組成物之機械性的不良影響小。

此外，已發現亞膦酸鹽與特別之含氮化合物（尤其是與三聚氰胺衍生物）之增效組合物，其在廣泛之聚合物中比單獨之該亞膦酸鹽是更有效的阻燃劑（WO-A-2002/28953、WO-A-97/01664 以及 DE-A-197 34 437 及 DE-A-197 37 727）。

也已發現：在熱塑性聚合物中該不同的亞膦酸鹽之阻燃效果也可藉由添加小量之不含任何氮的無機或礦物化合物明顯改良且所提及之添加劑也可改良與含氮增效劑結合之亞膦酸鹽的阻燃效果（EP-A-0 024 167、WO-A-2004/016684）。

當使用含亞膦酸鹽之阻燃劑系統時，特別是在 300℃ 以上之加工溫度下，在加工期間起初部分聚合物降解、該聚合物之褪色及煙形成。然而，這些困難可藉由添加鹼性或兩性氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、矽酸鹽、硼酸鹽或錫酸鹽而降低（WO-A-2004/022640）。

熱塑性聚合物之加工主要以熔體狀態進行。極少塑膠可以承受相關結構改變及狀態改變而無改變其化學結構。可能結果是交聯、氧化、分子量改變及因此之物理與技術性質之改變。為要降低在加工期間該等聚合物之應力，依照塑膠使用不同添加劑。

經常，各自表現特別功能的不同添加劑同時被使用。因此，使用抗氧化劑及穩定劑以使塑膠可承受加工而無化學破壞且隨後長期穩定不受外部影響諸如熱、UV 光、風化及氧（空氣）。除了改良流動行為以外，潤滑劑防止該

聚合物熔體對熱的機器零件之過度沾黏且作為顏料、填料及強化材料之分散劑。

在加工期間呈熔體狀態之塑膠的穩定性可受阻燃劑之使用的影響。阻燃劑屢屢必須大比例地被添加，以確保具有依照國際標準之充分的塑膠耐燃性。由於其對於在高溫之阻燃效果所需之化學反應性，阻燃劑可能不利地影響塑膠之加工穩定性。例如，可能增加聚合物降解、交聯反應、脫氣或褪色。

聚醯胺藉由例如小量鹵化銅以及芳香族胺和位阻酚穩定化，而在高連續使用溫度下達成長期穩定性是首要的問題（H. Zweifel (ed.) : "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2000, 80 至 84 頁）。

特別是在使用含磷之阻燃劑於聚醯胺中之時，迄今所描述之穩定劑的效果據發現是不令人滿意的，尤其是關於抑制加工期間所發生之效果，諸如褪色及分子量降低。

【發明內容】

因此本發明之目的是要提供一種以含亞膦酸鹽之阻燃劑系統為底質之不含鹵素的阻燃性熱塑性聚醯胺組成物（模製組成物），該組成物具有高的熱穩定性且不顯出任何移動效果，同時具有良好可流動性及極高的電值（CTI>550V）且提供良好的防火作用（UL94 VO 至 0.4 毫米）。

令人驚訝地已發現：當該模製組成物除了含有該亞膦酸鹽（成份 B）之外還含有亞磷酸(phosphorous acid)（也稱為膦酸（phosphonic acid））的鹽作為成份 C 時，含亞膦酸鹽之阻燃性熱塑性聚醯胺的熱穩定性可明顯地改良且該移動傾向可被降低。在此特定組合中，

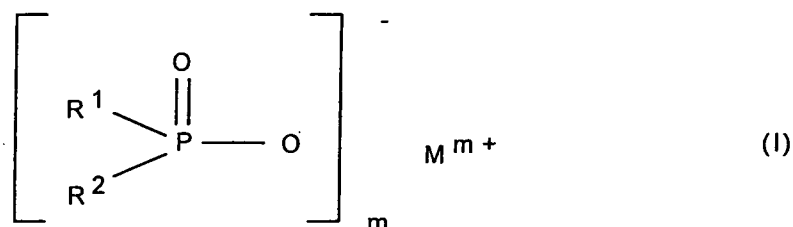
該聚醯胺在電及機械性方面的平衡性質輪廓也被維持。此外，該聚醯胺組成物（模製組成物）含有填料及/或強化材料作為成份 D。此外，本發明之聚醯胺組成物可含有羧酸（酯）醯胺作為成份 E。

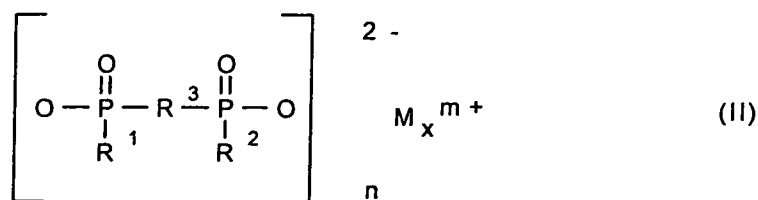
另外，本發明之聚醯胺組成物可含有亞膦酸酯(phosphonite)或亞膦酸酯與亞磷酸酯(phosphite)之混合物作為成份 F，及一般具有 C₁₄ 至 C₄₀ 之鏈長度的長鏈脂族羧酸（脂肪酸）之酯或鹽作為成份 G。

本發明因此提供一種阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

1 至 96 重量%之一或多種熱塑性聚醯胺作為成份 A，

2 至 25 重量%之式 (I) 的二烷基亞膦酸鹽及/或式 (II) 的二亞膦酸鹽及/或其聚合物作為成份 B，





其中

R^1 、 R^2 係相同或不同且各自是線性或分枝之 C_1 - C_6 -烷基、或 H；

R^3 是線性或分枝之 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳香基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳香基或 C_7 - C_{20} -芳香基伸烷基；

M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 及/或質子化氮鹼；

m 是 1 至 4；

n 是 1 至 4；

x 是 1 至 4，

1 至 20 重量%之亞磷酸的鹽作為成份 C，

1 至 50 重量%之填料或強化材料作為成份 D，

0 至 2 重量%之羧酸酯醯胺作為成份 E，

0 至 1 重量%之亞磷酸酯或亞磷酸酯與亞磷酸酯之混合物作為成份 F，及

0 至 1 重量%之一般具有 C_{14} 至 C_{40} 之鏈長度的長鏈脂族羧酸（脂肪酸）之酯或鹽作為成份 G，

其中各成份和總是 100 重量%。

該阻燃性聚醯胺組成物較佳含有：

15 至 91.9 重量%之成份 A，

5 至 20 重量%之成份 B，

2 至 10 重量%之成份 C，
1 至 50 重量%之成份 D，
0 至 2 重量%之成份 E，
0 至 2 重量%之成份 F，及
0.1 至 1 重量%之成份 G。

該阻燃性聚醯胺組成物特佳含有：

16 至 91.8 重量%之成份 A，
5 至 20 重量%之成份 B，
2 至 10 重量%之成份 C，
1 至 50 重量%之成份 D，
0 至 2 重量%之成份 E，
0.1 至 1 重量%之成份 F，及
0.1 至 1 重量%之成份 G。

尤其，該阻燃性聚醯胺組成物含有：

16 至 82.7 重量%之成份 A，
5 至 20 重量%之成份 B，
2 至 10 重量%之成份 C，
10 至 50 重量%之成份 D，
0.1 至 2 重量%之成份 E，
0.1 至 1 重量%之成份 F，及
0.1 至 1 重量%之成份 G。

另外較佳之阻燃性聚醯胺組成物含有：

26 至 72.7 重量%之成份 A，
5 至 20 重量%之成份 B，

- 2 至 10 重量%之成份 C，
- 20 至 40 重量%之成份 D，
- 0.1 至 2 重量%之成份 E，
- 0.1 至 1 重量%之成份 F，及
- 0.1 至 1 重量%之成份 G。

該阻燃性聚醯胺組成物較佳具有依照國際電子技術委員會標準 IEC-60112/3 大於 550 伏特的比較追蹤指數。

另外，該阻燃性聚醯胺組成物達成依照 UL-94 之 3.2 毫米至 0.4 毫米厚度的 V0 等級。

該阻燃性聚醯胺組成物依照 IEC-60695-2-12，在 0.75-3 毫米厚度下，較佳聚有 960℃ 之灼熱電線可燃指數。

該聚醯胺（PA）較佳係選自 PA 6、PA 6,6、PA 4,6、PA 12、PA 6,10、PA 6T/66、PA 6T/6、PA4T、PA 9T、PA 10T、聚醯胺共聚物、聚醯胺摻合物及其混合物。

成份 A 較佳是聚醯胺 66 或為聚醯胺 66 與聚醯胺 6 之共聚物或聚合物摻合物。

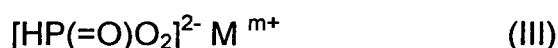
成份 A 包含至少 75 重量%之聚醯胺 66 及不多於 25 重量%之聚醯胺 6。

較佳是聚醯胺 66 與非晶型之部份芳香族的聚醯胺的摻合物。

在成份 B 中， R^1 、 R^2 較佳是相同或不同的且各自是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基及/或苯基。

在成份 B 中， R^3 較佳是伸甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第三丁基、伸正戊基、伸正辛基或伸正十二基；伸苯基或伸萘基；甲基伸苯基、乙基伸苯基、第三丁基伸苯基、甲基伸萘基、乙基伸萘基或第三丁基伸萘基；苯基伸甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。

亞磷酸的鹽（成份 C）較佳係如通式（III）所示：



其中 M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 及/或 K。

該亞磷酸的鹽（成份 C）較佳是亞磷酸鋁〔 $Al(H_2PO_3)_3$ 〕、亞磷酸氫鋁 (secondary aluminum phosphite) 〔 $Al_2(HPO_3)_3$ 〕、鹼式亞磷酸鋁〔 $Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq$ 〕、亞磷酸鋁四水合物〔 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq$ 〕、磷酸鋁、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ （其中 $x=2.27\text{-}1$ ）及/或 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 。

該亞磷酸的鹽（成份 C）較佳係通式（I）、（II）及/或（III）之亞磷酸鋁，其中

式（I）包含 $Al_2(HPO_3)_3 x(H_2O)_q$ ，且 q 是 0 至 4；

式（II）包含 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v x(H_2O)_w$ ，且

M 是鹼金屬離子， z 是 0.01 至 1.5，且 y 是 2.63 至 3.5，且 v 是 0 至 2，且 w 是 0 至 4；

式 (III) 包含 $\text{Al}_{2.00}(\text{HPO}_3)_u(\text{H}_2\text{PO}_3)_t \times (\text{H}_2\text{O})_s$ ，且 u 是 2 至 2.99，且 t 是 2 至 0.01，且 s 是 0 至 4；

及/或式 (I) 之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽及不含氮之外來離子之混合物，是式 (III) 之亞磷酸鋁與鋁鹽之混合物，是亞磷酸鋁 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$ ，是亞磷酸氫鋁 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ ，是鹼式亞磷酸鋁 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$ ，是亞磷酸鋁四水合物 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$ 、是磷酸鋁、是 $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、是 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 $x=2.27-1$) 及/或 $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$ 。

該成份 C 較佳具有 0.2 至 100 微米之平均粒子尺寸。

該強化材料較佳是玻璃纖維。

該成份 E 較佳是芳香族二羧酸或三羧酸 (酯) 醯胺之衍生物。

成份 E 特佳是 N,N'-雙哌啶基-1,3-苯二甲醯胺及/或 N,N'-雙 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3-苯二甲醯胺。

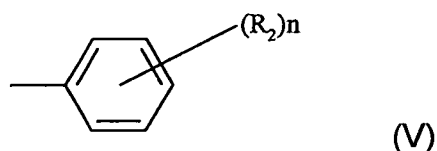
該亞磷酸酯 (成份 F) 較佳是具有以下一般結構之亞磷酸酯



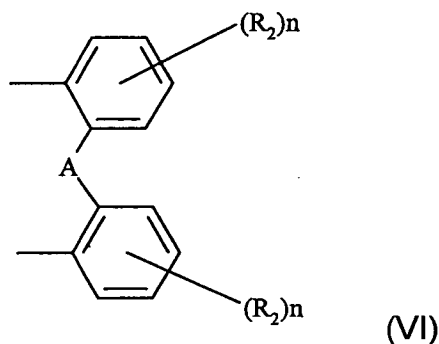
其中

R 是單價或多價脂族、芳香族或雜芳香族有機基團，
且

R_1 是具有結構 (V) 之化合物



或二個基團 R_1 形成具有結構 (VI) 之橋接基團



其中

A 是直接鍵、O、S、 C_1 - C_{18} -伸烷基（線性或分枝的）或 C_1 - C_{18} -亞烷基（線性或分枝的），

且

基團 R_2 彼此獨立，各自是 C_1 - C_{12} -烷基（線性或分枝的）、 C_1 - C_{12} -烷氧基及/或 C_5 - C_{12} -環烷基，且 n 是 0 至 5，且 m 是 1 至 4。

該成份 G 較佳是具有 14 至 40 個碳原子之長鏈脂肪酸的鹼金屬、鹼土金屬、鋁及/或鋅鹽，及/或具有 14 至 40 個碳原子之長鏈脂肪酸與多元醇（諸如乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷及/或季戊四醇）之反應產物。

本發明也提供一種三維物件，其包含如申請專利範圍第 1 至 23 項中之一或多項的阻燃性聚醯胺組成物，其中該三維物件是成形物體、射出成形零件、擠出組成物或經擠出之零件。

令人驚訝地已發現：本發明之阻燃性聚醯胺組成物具有良好之阻燃效果，且結合改良之熱及水解穩定性。羧酸酯醯胺之添加改良加工。聚合物降解被防止或極大幅地被降低且在該塑模中並無沉積物或無粉化被觀察到。本發明之阻燃性聚醯胺組成物另外在以熔體狀態加工期間僅顯出些微的褪色。

依照本發明，該組成物含有至少一種熱塑性聚醯胺作為成份 A。

熱塑性聚醯胺根據 Hans Domininghaus 於 "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 第 5 版 (1998), 第 14 頁，是分子鏈不具有側分枝或數目不同之多少有點長之側分枝且其在熱時軟化並可被模製成實際上任何形狀之聚醯胺。

依照本發明之較佳的聚醯胺可藉由不同方法製備，且由不同之建構嵌段合成，且對於特定應用而言係可單獨被使用或與加工助劑、穩定劑或聚合型合膠伴體 (partner, 較佳是彈料) 結合使用，以產生具有特別設定之性質組合的材料。具有某些比例之其他聚合物 (較佳是聚乙烯、聚丙烯、ABS) 且可隨意地使用一或多種相容劑的摻合物也是適合的。該聚醯胺之性質 (例如與耐衝擊韌性相關者) 可藉由添加彈料改良，特別是在該聚醯胺是經強化的聚醯胺時。很多可能的組合使可能獲得極大數目之具有廣泛不同性質的產物。

很多製備聚醯胺之方法已變為已知，而不同單體建構

嵌段、用於設定所要分子量之不同的鏈轉移劑或具有反應基團以供稍後所欲之後處理的單體係依照所要之成品被使用。

製備聚醯胺之工業相關的方法經常憑藉在熔體狀態中之聚縮合而進行。在本背景中，內醯胺之水解聚合也包括在聚縮合一詞中。

較佳被使用以作為成份 A 之聚醯胺是部分結晶之聚醯胺，其可由二胺與二羧酸及/或具有至少 5 個環原子的內醯胺或對應之胺基酸製備。

可能之原料是脂族及/或芳香族二羧酸（較佳是己二酸、2,2,4-及 2,4,4-三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸），脂族及/或芳香族二胺（較佳是四伸甲基二胺、六伸甲基二胺、1,9-壬二胺、2,2,4-及 2,4,4-三甲基六伸甲基二胺、異構之二胺基二環己基甲烷、二胺基二環己基丙烷、雙胺基甲基環己烷、伸苯基二胺、伸苯二甲基二胺），胺基羧酸（較佳是胺基己酸）或對應之內醯胺。多種所述單體之共聚醯胺被包括。特佳是使用己內醯胺，而極特佳是使用 $[\epsilon]$ -己內醯胺。

另外，大部分之以 PA6、PA66 及其他脂族及/或芳香族聚醯胺或共聚醯胺（其中在該聚合物鏈中每個聚醯胺基有 3 至 11 個伸甲基）為底質之組成物是特別有用的。

該聚醯胺及共聚醯胺較佳是聚醯胺 12、聚醯胺 4、聚醯胺 4,6、聚醯胺 6、聚醯胺 6,6、聚醯胺 6,9、聚醯胺 6,10、聚醯胺 6,12、聚醯胺 6,66、聚醯胺 7,7、聚醯胺

8,8、聚醯胺 9,9、聚醯胺 10,9、聚醯胺 10,10、聚醯胺 11、聚醯胺 12 等。這些是已知的，例如得自 DuPont 之 Nylon®、得自 BASF 之 Ultramid®、得自 DSM 之 Akulon® K122、得自 DuPont 之 Zytel®7301、得自 Bayer 之 Durethan® B29 及得自 Ems Chemie 之 Grillamid®。

另外特別適合之聚醯胺是由間-二甲苯、二胺與己二酸所衍生之芳香族聚醯胺；由六伸甲基二胺與異苯二甲酸及/或對苯二甲酸及隨意之作為改質劑的彈料所製備之聚醯胺，諸如聚-2,4,4-三甲基六伸甲基對苯二甲醯胺或聚-間-伸苯基異苯二甲醯胺，上述聚醯胺與聚烯烴、烯烴共聚物、離子聚合物或化學鍵結或接枝彈料或與聚醚（諸如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四伸甲基二醇）之共聚物；以 EPDM 或 ABS 改質之聚醯胺或共聚醯胺；及在加工期間縮合之聚醯胺（"RIM-聚醯胺系統"）。

在較佳具體例中，本發明之組成物除了含有依照本發明所要用之該熱塑性聚醯胺之外，還含有至少一種另外的熱塑性聚合物，特佳是至少一種其他的聚醯胺。

較佳是脂族聚醯胺，特別是 PA6 及 PA66 及 PA6T/66 及 PA 6T/6。極特佳是聚醯胺 66 與聚醯胺 6 之混合物，其較佳包含>50%之聚醯胺 66 與<50%之聚醯胺 6，及特佳地<25%之聚醯胺 6，在每一情況中是基於聚醯胺之總量。

聚醯胺 66 與一或多種部分芳香族之非晶型聚醯胺的摻合物也是較佳的。

慣用之添加劑，尤其是脫模劑、穩定劑及/或流動改

良劑可混入該熔體或施加至該等在該熱塑性聚醯胺以外所要用於較佳具體例中之聚合物的表面。該成份 A 之熱塑性聚醯胺的原料可以是由例如石化原料所合成衍生的及/或經由可再生原料之化學或生化方法所合成衍生的。

也可能使用在本文中未特別提及的其他阻燃劑或阻燃性增效劑。特別地，可能添加含氮之阻燃劑諸如三聚氰胺三聚氰酸鹽、縮合之三聚氰胺（蜜勒胺或鯨蠟）或三聚氰胺磷酸鹽及三聚氰胺多磷酸鹽。另外之磷阻燃劑諸如磷酸芳香酯、紅磷或膦氮烯也可被使用。另外，可能使用脂族及芳香族磺酸及礦物質阻燃性添加劑諸如氫氧化鋁及/或氫氧化鎂、Ca-Mg 碳酸鹽水合物（例如 DE-A 4 236 122）。並且也討論由含氧、氮及硫之金屬化合物所構成之族群的阻燃性增效劑，較佳是氧化鋅、硼酸鋅、錫酸鋅、羥基錫酸鋅、硫化鋅、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鎂、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鈣、氮化鈦、氮化硼、氮化鎂、氮化鋅、磷酸鋅、磷酸鈣、硼酸鈣、硼酸鎂或其混合物。

另外較佳之阻燃性添加劑是碳形成劑，特佳是苯酚-甲醛樹脂、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚砜、聚醚砜或聚醚酮，以及阻滴劑，特別是四氟乙烯聚合物。

該阻燃劑可以純型或經由母料或壓製品方式被添加。

成份 B 較佳是二乙基亞膦酸之鋁或鋅鹽。

在式 (I) 之亞磷酸鋁中， q 較佳是 0.01 至 0.1。

在式 (II) 之亞磷酸鋁中，較佳是： z 為 0.15 至 0.4； y 為 2.80 至 3； v 為 0.1 至 0.4，且 w 為 0.01 至

0.1。

在式 (III) 之亞磷酸鋁中，較佳是： u 為 2.834 至 2.99； t 為 0.332 至 0.03，且 s 為 0.01 至 0.1。

在另一較佳具體例中，該阻燃性聚醯胺組成物可含有至少一種填料或強化材料作為成份 D。

在此情況中，也可能使用二或多種不同之較佳以滑石、雲母、矽酸鹽、石英、二氧化鈦、矽灰石、高嶺石、非晶型矽石、奈米尺寸的礦物質（特佳是蒙脫石或奈米水鋁石）、碳酸鎂、白堊、長石、硫酸鋇、玻璃球體為底質的填料及/或強化材料及/或以碳纖維及/或玻璃纖維為底質之纖維填料及/或強化材料的混合物。較佳是使用以滑石、雲母、矽酸鹽、石英、二氧化鈦、矽灰石、高嶺石、非晶型矽石、碳酸鎂、白堊、長石、硫酸鋇為底質之粒狀礦物質填料/或玻璃纖維。特佳是使用以滑石、矽灰石、高嶺石為底質之粒狀礦物質填料及/或玻璃纖維，以玻璃纖維為極特佳的。

另外，針狀礦物質填料特佳被使用。為供本發明之目的，針狀礦物質填料是具有極顯著之針狀特徵的礦物質填料。較佳是針狀矽灰石。該礦物質所具有之長度對直徑比率較佳是 2:1 至 35:1，特佳是 3:1 至 19:1；尤其是 4:1 至 12:1。依照本發明之針狀礦物質的平均粒子尺寸，藉由 CILAS 粒度計所測定的，較佳是小於 20 微米，特佳小於 15 微米，尤其是小於 10 微米。

在一較佳具體例中，該填料及/或強化材料可以是較

佳以黏合劑或黏合劑系統（特佳是以矽烷為底質者）表面改質的。然而，該預處理並非絕對必須。特別是在使用玻璃纖維時，除了使用矽烷，也可使用聚合物分散液、膜形成劑、分枝劑及/或玻璃纖維處理助劑。

依照本發明，極特佳被使用以作為成份 D 之玻璃纖維（其通常具有 7 至 18 微米，較佳 9 至 15 微米範圍的纖維直徑）係以連續纖維或以短玻璃纖維或研磨的玻璃纖維型式被添加。這些纖維可含有適合之膠料系統及黏合劑或黏合劑系統，較佳是以矽烷為底質者。

本發明之組成物也可含有另外的添加劑。供本發明之目的較佳添加劑是抗氧化劑、UV 穩定劑、 γ 射線穩定劑、水解穩定劑、抗靜電劑、乳化劑、成核劑、塑化劑、加工助劑、衝擊改良劑、染料及顏料。該添加劑可單獨或以混合物形式或以母料形式被使用。

適合之抗氧化劑是例如烷化單苯酚，例如 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚；烷基硫基甲基苯酚，例如 2,4-二辛基硫基甲基-6-第三丁基苯酚；氫醌及烷化氫醌，例如 2,6-二-第三丁基-4-甲氧基苯酚；生育酚，例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚及其混合物（維生素 E）；羥化二苯基硫醚，例如 2,2'-硫基雙（6-第三丁基-4-甲基苯酚）、2,2'-硫基雙（4-辛基苯酚）、4,4'-硫基雙（6-第三丁基-3-甲基苯酚）、4,4'-硫基雙（6-第三丁基-2-甲基苯酚）、4,4'-硫基雙（3,6-二-第二戊基苯酚）、雙（2,6-二甲基-4-羥基苯基）4,4'-二硫化物；亞烷基雙酚，例如

2,2'-伸甲基雙（6-第三丁基-4-甲基苯酚）；O-、N-及 S-苄基化合物，例如雙（3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基）醚；羥基苄化之丙二酸酯，例如 2,2-雙（3,5-二-第三丁基）-2-羥基苄基）丙二酸二-十八酯；羥基苄基芳香族，例如 1,3,5-三（3,5-二-第三丁基）-4-羥基苄基）-2,4,6-三甲基苯、1,4-雙（3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基）-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三（3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基）苯酚；三嗪化合物，例如 2,4-雙辛基巯基-6-（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯胺基）-1,3,5-三嗪；苄基膦酸酯，例如 2,5-二-第三丁基-4-羥基苄基膦酸二甲酯；醯基胺基苯酚、4-羥基月桂醯胺、4-羥基硬脂醯胺苯、N-（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基）胺甲酸辛酯； β -（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基）丙酸與一元或多元醇之酯； β -（5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基）丙酸與一元或多元醇之酯； β -（3,5-二環己基-4-羥基苯基）丙酸與一元或多元醇之酯；3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基乙酸與一元或多元醇之酯； β -（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基）丙酸之醯胺，例如 N,N'-雙（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基）六伸甲基二胺、N,N'-雙（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基）三伸甲基二胺、N,N'-雙（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基）肼。

特佳是使用單獨或與亞磷酸酯結合之位阻苯酚，以使用 N,N'-雙〔3-（3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基）丙醯基〕六伸甲基二胺（例如得自 BASF SE, Ludwigshafen, Germany 之 Irganox®1098）為極特佳的。

適合之 UV 吸收劑及光穩定劑是例如 2-(2'-羥基苯基) 苯并三唑，諸如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基) 苯并三唑；2-羥基二苯甲酮，諸如 4-羥基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4-三羥基、2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物；隨意經取代之苯甲酸之酯，例如柳酸 4-第三丁基苯酯、柳酸苯酯、柳酸辛基苯酯、二苯醯基間苯二酚、雙(4-第三丁基苯醯基) 間苯二酚、苯醯基間苯二酚、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸 2,4-二-第三丁基苯酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸十六烷酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸十八烷酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸 2-甲基-4,6-二-第三丁基苯酯；丙烯酸酯諸如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯或異辛酯、 α -甲氧甲醯基桂皮酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基桂皮酸甲酯或丁酯、 α -甲氧甲醯基-p-甲氧基桂皮酸甲酯、N-(β -甲氧甲醯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

較佳使用無機顏料，尤其是二氧化鈦、群青藍、氧化鐵、硫化鋅或碳黑，以及有機顏料，較佳是酞花青、喹吖酮、花，以及染料，較佳是苯胺黑及蒽醌作為著色劑。

適合之聚醯胺穩定劑是例如與碘化物及/或磷化合物結合之銅鹽以及二價錳鹽。

適合之鹼式共穩定劑是三聚氰胺、聚乙炔基吡咯烷酮、二氰二醯胺、三聚氰酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、高級脂肪酸之鹼金屬或鹼土金屬鹽，例如硬脂酸 Ca 鹽、硬脂酸 Zn 鹽、二十二酸

Mg 鹽、硬脂酸 Mg 鹽、蓖麻油酸 Na 鹽、棕櫚油酸 K 鹽、兒茶酚酸銻或兒茶酚酸錫。

適合之成核劑是例如 4-第三丁基苯甲酸、己二酸及二苯基乙酸、氧化鋁或二氧化矽，且極特佳是滑石，其中此列述並非鉅細靡遺的。

較佳使用至少一種 α -烯烴與至少一種脂族醇之甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的共聚物作為流動改良劑。在此特佳是其中之該 α -烯烴是由乙烯及/或丙烯構成且該甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯含有線性或分枝之具有 6 至 20 個碳原子之烷基作為醇成份的共聚物。極特佳是丙烯酸 2-乙基己酯。適合作為用於本發明之目的之流動改良劑的共聚物不僅藉由組成，也藉由低的分子量來區分。因此，具有在 190℃ 與 2.16 公斤負荷下所測得之至少 100 克/10 分鐘（較佳至少 150 克/10 分鐘，特佳至少 300 克/10 分鐘）的 MFI 的共聚物特別適合於該待依照本發明受防護以免於熱降解的組成物。該 MFI（熔體流動指數）用來特徵化熱塑性塑膠之熔體的流動且藉由標準 ISO 1133 或 ASTM D 1238 所定義。在本發明中之 MFI 及任何有關 MFI 之內容係一致地依照 ISO 1133 在 190℃ 與 2.16 公斤之試驗重量下測量或測定。

較佳被使用之塑化劑是苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二苄酯、苯二甲酸丁基苄酯、烴油或 N-（正丁基）苯磺醯胺。

然而，本發明也提供由依照本發明所述之組成物，藉

由射出成形或擠出可得之產物諸如纖維、膜或模製品。

適合之亞磷酸鹽（成份 B）係在 PCT/WO97/39053 中描述，其藉由引用被明確地併入。特佳之膾酸鹽是膾酸鋁、鈣及鋅。

較佳之亞磷酸的鹽（成份 C）是不可溶或難溶於水。

特佳之亞磷酸的鹽是鋁鹽、鈣鹽及鋅鹽。

成份 C 特佳是亞磷酸與鋁化合物之反應產物。

較佳是具有 CAS 編號 15099-32-8、119103-85-4、220689-59-8、56287-23-1、156024-71-4、71449-76-8 及 15099-32-8 之亞磷酸鋁。

該亞磷酸鋁較佳具有 0.2-100 微米之粒子尺寸。

該較佳之亞磷酸鋁係藉由在溶劑中，於 20-200°C 下使鋁源與磷源及視需要之模板反應至多 4 天之時間而製備。鋁源及磷源為供此目的被混合 1-4 小時、在熱液條件下或在迴流下加熱、濾出、清洗及例如在 110°C 下乾燥。

較佳之鋁源是異丙氧化鋁、硝酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁（例如假軟水鋁石（pseudoböehmite））。

較佳之磷源是亞磷酸、（酸式）亞磷酸鋁、亞磷酸鹼金屬鹽或亞磷酸鹼土金屬鹽。

較佳之亞磷酸鹼金屬鹽是亞磷酸二鈉、亞磷酸二鈉水合物、亞磷酸三鈉、亞磷酸氫鉀。

較佳之亞磷酸二鈉水合物是得自 Brüggemann 之®Brüggolen H10。

較佳之模板是 1,6-己二胺、碳酸胍或氨。

較佳之亞磷酸鹼土金屬鹽是亞磷酸鈣。

鋁對磷對溶劑之較佳莫耳比率是 1:1:3.7 至 1:2.2:100。鋁對模板之莫耳比率是 1:0 至 1:17。該反應溶液之較佳 pH 是 3 至 9。較佳溶劑是水。

特佳是實際上亞膦酸與亞磷酸使用相同的鹽，亦即二烷基亞膦酸鋁與亞磷酸鋁，或二烷基亞膦酸鋅與亞磷酸鋅。

成份 G 較佳是具有 14 至 40 個碳原子之長鏈脂肪酸的鹼金屬、鹼土金屬、鋁及/或鋅鹽及/或具有 14 至 40 個碳原子之長鏈脂肪酸與多元醇（諸如乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷及/或季戊四醇）的反應產物。特佳是硬脂酸鋁、硬脂酸鈣或硬脂酸鋅或二十八酸鈣。

較佳是磷酸芳香酯、膦酸酯、次磷酸之鹽及紅磷作為另外之阻燃劑。

在該亞膦酸酯中，較佳是具有以下意義之基團：

R 是 C₄-C₁₈-烷基（線性或分枝）、C₄-C₁₈-伸烷基（線性或分枝）、C₅-C₁₂-環烷基、C₅-C₁₂-伸環烷基、C₆-C₂₄-芳香基或雜芳香基、C₆-C₂₄-伸芳香基或伸雜芳香基，每一者也可另外經取代；

R₁ 是一種具有結構（V）或（VI）之化合物，其中

該基團 R₂ 彼此獨立各自為 C₁-C₈-烷基（線性或分枝）、C₁-C₈-烷氧基、環己基；

A 是直接鍵、O、C₁-C₈-伸烷基（線性或分枝）、C₁-C₈-亞烷基（線性或分枝），且

n 是 0 至 3，

m 是 1 至 3。

在該亞磷酸酯情況中，特佳是具有以下意義之基團：

R 是環己基、苯基、伸苯基、聯苯基或伸聯苯基，

R₁ 是一種具有結構 (V) 或 (VI) 之化合物，其中

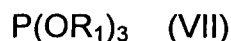
該基團 R₂ 彼此獨立各自為 C₁-C₈-烷基（線性或分枝）、C₁-C₈-烷氧基、環己基；

A 是直接鍵、O、C₁-C₆-亞烷基（線性或分枝），且

n 是 1 至 3，

m 是 1 或 2。

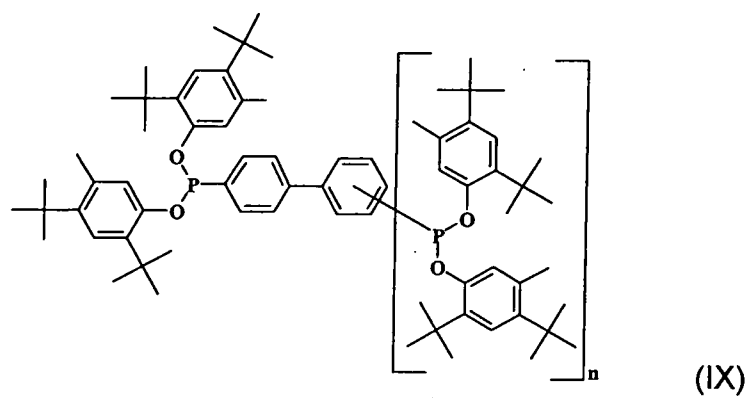
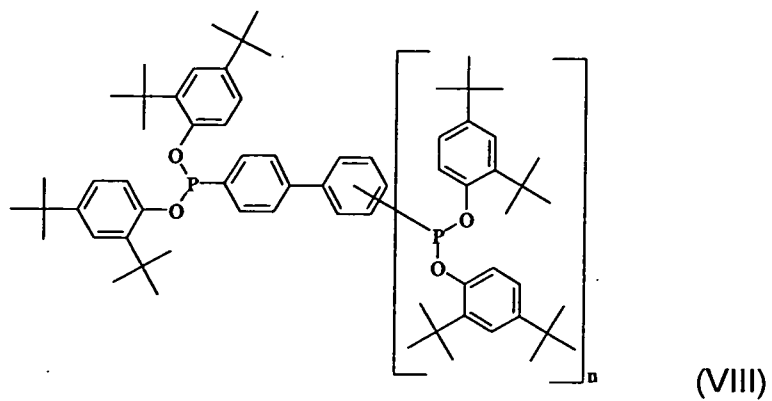
另外，基於以上主張內容之化合物與式 (VII) 之亞磷酸酯混合之混合物亦被主張：



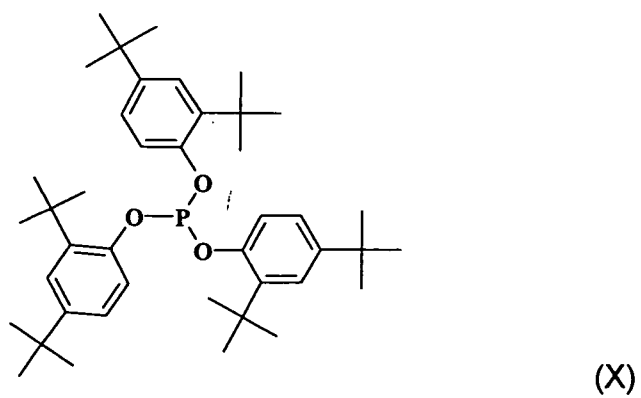
其中 R₁ 係如以上所定義。

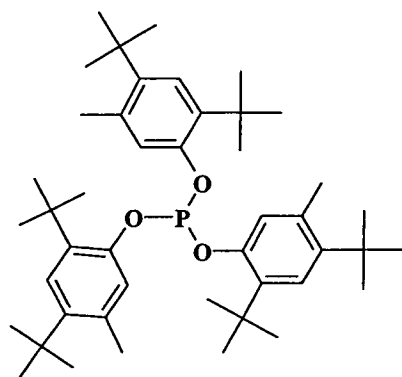
特佳是利用以下反應所製備之化合物：基於以上主張內容，利用在菲克 (Friedel-Crafts) 觸媒（諸如氯化鋁、氯化鋅、氯化鐵等）存在下之芳香族或雜芳香族（例如苯、聯苯或二苯醚）與三鹵化磷（較佳是三氯化磷）的菲克反應，及隨後與酚反應以形成該結構 (II) 及 (III) 之基礎結構。在此，具有在上述反應順序後由過多之鹵化磷及上述酚所形成之亞磷酸酯的混合物也明確地被包括。

在此群之化合物之間，以下結構 (VIII) 及 (IX) 因而是較佳的：



其中 n 可以是 0 或 1，且這些混合物可隨意地含有某些比例之化合物 (X) 或 (XI)：





(XI)

適合之成份 G 是一般具有 C_{14} - C_{40} 鏈長度之長鏈脂族羧酸（脂肪酸）的酯或鹽。該酯是所述羧酸與慣用之多元醇（諸如乙二醇、甘油、羥甲基丙烷或季戊四醇）的反應產物。所述之羧酸的適合的鹽特別是鹼金屬或鹼土金屬鹽或鋁及鋅鹽。

成份 G 較佳是硬脂酸之酯或鹽，例如單硬脂酸甘油酯或硬脂酸鈣。

成份 G 較佳是褐煤蠟酸與乙二醇之反應產物。

該反應產物較佳是乙二醇單褐煤蠟酸酯、乙二醇二（褐煤蠟酸酯）、褐煤蠟酸及乙二醇之混合物。

該成份 G 較佳是褐煤蠟酸與鈣鹽之反應產物。

該反應產物特佳是 1,3-丁二醇單褐煤蠟酸酯、1,3-丁二醇二褐煤蠟酸酯、褐煤蠟酸、1,3-丁二醇、褐煤蠟酸鈣及該鈣鹽之混合物。

上述添加劑可在不同步驟中被導入該塑膠中。因此，在聚醯胺之情況中，可能在聚合/聚縮合之開始或結束時或在隨後之混煉方法中將該添加劑混入該聚合物熔體中。另外，有多種處理方法，其中該添加劑僅在稍後被添加。

這尤其是在使用顏料母料或添加劑母料時被實施。此外，有可能特別施加粉狀添加劑於轉筒中的粒狀聚合物上，該粒狀聚合物由於該乾燥方法仍是熱的。

最後，本發明也提供一種製造經阻燃之聚合物模製物的方法，其中依照本發明之經阻燃之聚合物模製組成物藉由在相對高溫下之射出成形（例如 Aarburg Allrounder 射出成形機）且加壓、泡體射出成形、內部氣體壓力射出成形、吹塑、薄帶成形、壓延、層合及塗覆被加工以產生經阻燃之聚合物模製物。

也可另外含有碳二亞胺。

【實施方式】

1. 所用之成份

商用聚醯胺（成份 A）：

聚醯胺 6.6（PA 6.6-GV）：Ultramid®A27（得自 BASF AG, DE）

聚醯胺 6T/66：Zytel® HTN FE 8200（得自 DuPont, USA）

聚醯胺 6：Durethan®B29（得自 Lanxess AG, DE）

聚醯胺 6T/6I（非晶型）：Grivory® G21, EMS Grivory, CH

聚醯胺 610：Ultramid®S，得自 BASF AG, DE

阻燃劑（成份 B）：

二乙基亞膦酸之鋁鹽，下文中稱為 DEPAL

阻燃劑（成份 C）：

亞磷酸的鋁鹽，下文中稱為 PHOPAL

比較：MPP，三聚氰胺多磷酸鹽，Melapur® 200/70，
得自 BASF AG, DE

成份 D：

10 微米直徑、4.5 毫米長之玻璃纖維 PPG HP 3610
（得自 PPG, NL），

芳香族二羧酸或三羧酸酯或醯胺（成份 E）：

Nylostab® S-EED（得自 Clariant Produkte (Germany)
GmbH, DE）（*Nylostab S-EED 對應於 N,N'-雙（2,2,6,6-
四甲基-4-哌啶基）-1,3-苯二甲醯胺）

亞磷酸酯（成份 F）：

Sandostab® P-EPQ，得自 Clariant Produkte (Germany)
GmbH, DE

蠟成份（成份 G）：

Licomont® CaV 102（褐煤蠟酸之 Ca 鹽），得自
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, DE

Licowax® E（褐煤蠟酸之酯），得自 Clariant
Produkte (Deutschland) GmbH, DE

2. 阻燃性聚醯胺模製組成物之製造、加工及測試

阻燃性成份以在該表中所指明之比率與亞磷酸酯、潤
滑劑及穩定劑混合，且經由雙螺桿擠出機（Leistritz ZSE
27/44D）之側面輸入口而在 260-310℃ 之溫度下合併於

PA6.6 中或在 250-275°C 下合併於 PA6 中。該玻璃纖維經由第二側面輸入口被添加。勻化之聚合物條被取出，在水浴中冷卻，且隨後粒化。

在充分乾燥後，該模製組成物利用射出成形機（Arburg 320 C Allrounder），在 250 至 300°C 之熔體溫度下加工，以產生測試樣品，且利用 UL 94 測試（Underwriter Laboratories）以就耐燃性來測試及分類。

該模製組成物之流動性係藉由在 275°C / 2.16 公斤下測量該熔體體積指數（MVR）而測定。較高之 MVR 值意謂在該射出成形方法中更好的流動性。然而 MVR 之大幅增加也可指明聚合物之降解。

個別系列之所有測試除非另外指明，否則是在相同條件（溫度計畫、螺桿幾何形狀、射出成形參數等）下實施以利比較。

使用依照本發明之阻燃劑/穩定劑混合物之測試結果在實例 E1-E3 中列出。所有數量係以重量%形式被報告且是基於包括該阻燃劑、添加劑及強化材料之聚合物模製組成物。

表 1：PA 66 GF 30 實驗結果。C1-C3 是比較用實例，E1-E3 是依照本發明之聚醯胺模製組成物

	C1	C2	C3	E1	E2	E3
A: 聚醯胺 66	49.55	49.55	49.55	49.55	39.55	49.30
A: 聚醯胺 6					10	
D: 玻璃纖維 HP3610	30	30	30	30	30	30
B: DEPAL	20	12	15	15	17	17
C: PHOPAL				5	3	7
MPP		8	5			
E: SEED						0.25
G: CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F: P-EPQ	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
UL 94 0.4 毫米	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
GWFI [°C]	850	960	960	960	960	960
MVR 275°C/2.16 公斤	4	21	12	5	13	12
粉化*	無	明顯	少	無	無	無
顏色	白色	灰色	灰色	白色	白色	白色
表面	粗糙	粗糙	粗糙	粗糙	平滑	平滑
CTI [伏特]	600	550	550	600	600	600
耐衝擊韌性 [千焦耳/平方公尺]	60	63	62	61	60	63
凹口耐衝擊韌性 [千焦耳/平方公尺]	12	11	12	12	12	14

* 在 100%溼度及 70°C 下 14 天

僅依照本發明之聚醯胺、玻璃纖維、DEPAL 及 PHOPAL 的混合物產生聚醯胺模製組成物，其達成在 0.4 毫米下之火燒分類 UL94 V-0，且同時具有 600 伏特之 CTI、大於 60 千焦耳/平方公尺之耐衝擊韌性、大於 10 千焦耳/平方公尺之凹口耐衝擊韌性且無褪色且無粉化。此外，聚醯胺 6 之添加（實例 E2）及 Nylostab SEED 之添加（實例 E3）導致較好的流動性（較高之 MVR）及更美

觀之表面。V-0 並不藉由使用 DEPAL 且無 PHOPAL 而達成 (C1)；雖然 V-0 係藉由 DEPAL 與 MPP 之結合而達成，該聚醯胺模製組成物顯出褪色及粉化。600 V 之 CTI 同樣沒有達成。

表 2：PA 6 GF 30 實驗結果。C4-C6 是比較用實例，E4-E7 是依照本發明之聚醯胺模製組成物

	C4	C5	C6	E4	E5	E6
A: 聚醯胺 6	49.55	49.55	49.55	49.55	49.55	49.30
D: 玻璃纖維 HP3610	30	30	30	30	30	30
B: DEPAL	20	12	15	15	17	17
C: PHOPAL				5	3	7
MPP		8	5			
E: SEED						0.25
G: Wax E	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F: P-EPQ	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
UL 94 0.4 毫米	V-1	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0
MVR 250°C/2.16 公斤	5	12	9	5	5	11
粉化*	無	明顯	少	無	無	無
顏色	白色	灰色	灰色	白色	白色	白色
表面	粗糙	粗糙	粗糙	粗糙	粗糙	平滑
CTI [伏特]	600	550	500	600	600	600
耐衝擊韌性 [千焦耳/平方公尺]	61	59	60	63	63	65
凹口耐衝擊韌性 [千焦耳/平方公尺]	11	9.8	10	11	11	14

* 在 100%溼度及 70°C 下 14 天

使用聚醯胺 6 之實驗顯出類似的狀況：僅依照本發明之聚醯胺 6 與玻璃纖維、DEPAL、PHOPAL 及 SEED 的混合物產生模製組成物，其同時達成在 0.4 毫米下之 UL 94 V-0，且顯出 600V 之 CTI、無顏色改變且無粉化、有良好

流動性及良好機械性。

表 3：聚醯胺 66/6T/6I 摻合物及聚醯胺 610

	C7	C8	E7	E8	E9	E10
A1: 聚醯胺 66	35.55		35.55		34.30	
A2: 聚醯胺 6T/6I	15		15		15	
A3: 聚醯胺 610		49.55		49.55		49.30
D: 玻璃纖維 HP3610	30	30	30	30	30	30
B: DEPAL	15	12	15	15	15	15
C: PHOPAL			5	5	5	5
MPP	5	8				
E: SEED					0.25	0.25
G: CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F: P-EPQ	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
UL 94 0.4 毫米	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
MVR 275°C/2.16 公斤	25	23	7	6	12	15
粉化*	明顯	明顯	無	無	無	無
顏色	白色	灰色	白色	白色	白色	白色
表面	粗糙	粗糙	粗糙	粗糙	平滑	平滑
CTI [伏特]	600	550	550	600	600	600
耐衝擊韌性 [千焦耳/平方公尺]	60	65	62	61	60	63
凹口耐衝擊韌性 [千焦耳/平方公尺]	12	13	12	12	12	14

* 在 100%溼度及 70°C 下 14 天

使用聚醯胺 610 之實驗顯出與在 PA6 之事例中所觀察者類似之狀況：僅依照本發明之聚醯胺 6 與玻璃纖維、DEPAL、PHOPAL 及 SEED 的混合物產生模製組成物，其同時達成在 0.4 毫米下之 UL 94 V-0，且顯出 600V 之 CTI、無顏色改變且無粉化、有良好流動性及良好機械性。

在聚醯胺 66 及非晶型部分芳香族聚醯胺（6T/6I）的摻合物的事例中，觀察到具有 DEPAL + MPP 者開始分解，此由極高之 MVR 所顯示。另一方面，依照本發明之 DEPAL 與 PHOPAL 之混合物不顯出分解且顯出 UL 94 V-0 及 600V 之 CTI。流動性及表面品質可藉由添加 SEED 改善。

表 4：PA6T/66 GF 30 實驗結果

	C9	C10	E11	E12
A: 聚醯胺 6T/66	57.55	54.55	57.55	54.30
D: 玻璃纖維 HP3610	30	30	30	30
B: DEPAL	12	12	12	12
MPP		3		
C: PHOPAL			3	3
D: SEED				0.25
G: CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25
E: P-EPQ	0.20	0.20	0.20	0.20
UL 94 0.8 毫米	V-1	未檢測*	V-0	V-0
CTI [V]	600	未檢測*	600	600
MVR 325°C/2.16 公斤	13	未檢測	8	17
耐衝擊韌性[千焦耳/平分公尺]	40	未檢測	45	47
凹口耐衝擊韌性 [千焦耳/平分公尺]	8	未檢測	12	13

* 在擠出期間分解，沒有獲得聚合物條

DEPAL + MPP 系統不能被用在聚醯胺 6T/66 中；即使在混煉期間亦觀察到嚴重的分解。該聚合物條發泡且粒化是不可能的。相對地，依照本發明之含 DEPAL、PHOPAL 及玻璃纖維之聚醯胺可容易被加工且達成 UL 94 V-0 及 600V 之 CTI。在此，流動性及表面品質也藉由添

I585133

第 103106064 號

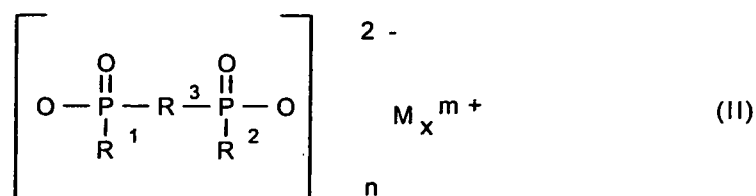
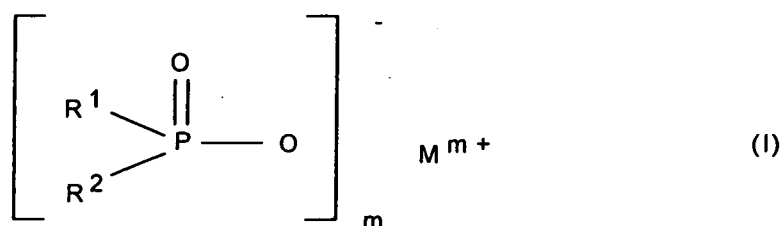
民國 105 年 11 月 25 日修正

加 SEED 改善。

申請專利範圍

1. 一種阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

1 至 96 重量%之一或多種熱塑性聚醯胺作為成份 A，2 至 25 重量%之式 (I) 的二烷基亞磷酸鹽(dialkylphosphinic acid salt)及/或式 (II) 的二亞磷酸鹽(diphosphinic acid salt)及/或其聚合物作為成份 B，



其中

R^1 、 R^2 係相同或不同且各自是線性或分枝之 C_1 - C_6 -烷基、或 H；

R^3 是線性或分枝之 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳香基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳香基或 C_7 - C_{20} -芳香基伸烷基；

M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 及/或質子化氮鹼；

m 是 1 至 4；

n 是 1 至 4；

x 是 1 至 4，

1 至 20 重量%之亞磷酸的鹽(salt of phosphorous acid)作為成份 C，

1 至 50 重量%之填料或強化材料作為成份 D，

0 至 2 重量%之羧酸酯醯胺作為成份 E，

0 至 1 重量%之亞磷酸酯(phosphonite)或亞磷酸酯與亞磷酸酯(phosphite)之混合物作為成份 F，及

0 至 1 重量%之一般具有 C_{14} 至 C_{40} 之鏈長度的長鏈脂族羧酸（脂肪酸）之酯或鹽作為成份 G，

其中各成份和總是 100 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

15 至 91.9 重量%之成份 A，

5 至 20 重量%之成份 B，

2 至 10 重量%之成份 C，

1 至 50 重量%之成份 D，

0 至 2 重量%之成份 E，

0 至 2 重量%之成份 F，及

0.1 至 1 重量%之成份 G。

3. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

16 至 91.8 重量%之成份 A，

5 至 20 重量%之成份 B，

2 至 10 重量%之成份 C，

1 至 50 重量%之成份 D，

- 0 至 2 重量%之成份 E，
- 0.1 至 1 重量%之成份 F，及
- 0.1 至 1 重量%之成份 G。

4. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

- 16 至 82.7 重量%之成份 A，
- 5 至 20 重量%之成份 B，
- 2 至 10 重量%之成份 C，
- 10 至 50 重量%之成份 D，
- 0.1 至 2 重量%之成份 E，
- 0.1 至 1 重量%之成份 F，及
- 0.1 至 1 重量%之成份 G。

5. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其含有：

- 26 至 72.7 重量%之成份 A，
- 5 至 20 重量%之成份 B，
- 2 至 10 重量%之成份 C，
- 20 至 40 重量%之成份 D，
- 0.1 至 2 重量%之成份 E，
- 0.1 至 1 重量%之成份 F，及
- 0.1 至 1 重量%之成份 G。

6. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其具有依照國際電子技術委員會標準 IEC-60112/3 測量的大於 550 伏特的比較追蹤指數。

7. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其達成依照 UL-94 之 3.2 毫米至 0.4 毫米厚度的 V0 等級。

8. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其依照 IEC-60695-2-12，在 0.75-3 毫米厚度下之灼熱電線可燃指數為 960℃。

9. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該聚醯胺 (PA) 係選自 PA 6、PA 6,6、PA 4,6、PA 12、PA 6,10、PA 6T/66、PA 6T/6、PA4T、PA 9T、PA 10T、聚醯胺共聚物、聚醯胺摻合物及其混合物。

10. 如申請專利範圍第 9 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中成份 A 是聚醯胺 66 或為聚醯胺 66 與聚醯胺 6 之共聚物或聚合物摻合物。

11. 如申請專利範圍第 9 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中成份 A 包含至少 75 重量%之聚醯胺 66 及不多於 25 重量%之聚醯胺 6。

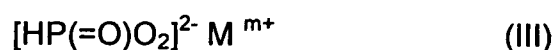
12. 如申請專利範圍第 9 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該組成物是聚醯胺 66 及非晶型之部份芳香族的聚醯胺之摻合物。

13. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中在成份 B 中之 R^1 、 R^2 係相同或不同且各自是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基及/或苯基。

14. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，

其中在成份 B 中之 R^3 是伸甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第三丁基、伸正戊基、伸正辛基或伸正十二烷基；伸苯基或伸萘基；甲基伸苯基、乙基伸苯基、第三丁基伸苯基、甲基伸萘基、乙基伸萘基或第三丁基伸萘基；苯基伸甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。

15. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中亞磷酸的鹽（成份 C）係如通式（III）所示：



其中 M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 及/或 K。

16. 如申請專利範圍第 15 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該亞磷酸的鹽（成份 C）是亞磷酸鋁〔 $Al(H_2PO_3)_3$ 〕、亞磷酸氫鋁 (secondary aluminum phosphite) 〔 $Al_2(HPO_3)_3$ 〕、鹼式亞磷酸鋁〔 $Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq$ 〕、亞磷酸鋁四水合物〔 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq$ 〕、磷酸鋁、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ （其中 $x=2.27-1$ ）及/或 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 。

17. 如申請專利範圍第 15 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中亞磷酸的鹽（成份 C）係通式（I）、（II）及/或（III）之亞磷酸鋁，其中

式（I）包含 $Al_2(HPO_3)_3 x(H_2O)_q$ ，且 q 是 0 至 4；

式（II）包含 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v x(H_2O)_w$ ，且 M 是鹼金屬離子， z 是 0.01 至 1.5，且 y 是 2.63 至 3.5，且 v

是 0 至 2，且 w 是 0 至 4；

式 (III) 包含 $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \cdot x(H_2O)_s$ ，且 u 是 2 至 2.99，且 t 是 2 至 0.01，且 s 是 0 至 4；

及/或式 (I) 之亞磷酸鋁與難溶性鋁鹽及不含氮之外來離子之混合物，是式 (III) 之亞磷酸鋁與鋁鹽之混合物，是亞磷酸鋁 $[Al(H_2PO_3)_3]$ ，是亞磷酸氫鋁 $[Al_2(HPO_3)_3]$ ，是鹼式亞磷酸鋁 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ 、是亞磷酸鋁四水合物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ 、是膦酸鋁、是 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、是 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ (其中 $x=2.27-1$) 及/或 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 。

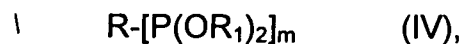
18. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該化合物 C 具有 0.2 至 100 微米之平均粒子尺寸。

19. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該強化填料是玻璃纖維。

20. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該成份 E 是芳香族二羧酸或三羧酸 (酯) 醯胺之衍生物。

21. 如申請專利範圍第 20 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中成份 E 是 N,N'-雙哌啶基-1,3-苯二甲醯胺及/或 N,N'-雙 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) -1,3-苯二甲醯胺。

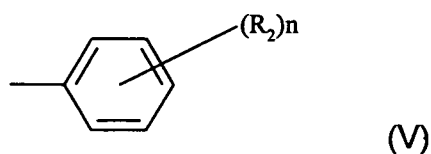
22. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該亞膦酸酯 (成份 F) 較佳是具有以下一般結構之亞膦酸酯



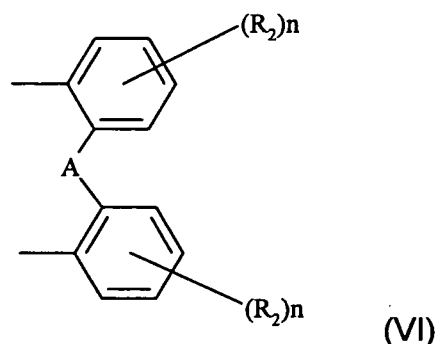
其中

R 是單價或多價脂族、芳香族或雜芳香族有機基團，
且

R₁ 是具有結構 (V) 之化合物



或二個基團 R₁ 形成具有結構 (VI) 之橋接基團



其中

A 是直接鍵、O、S、C₁-C₁₈-伸烷基（線性或分枝的）或 C₁-C₁₈-亞烷基（線性或分枝的），

且

基團 R₂ 彼此獨立，各自是 C₁-C₁₂-烷基（線性或分枝的）、C₁-C₁₂-烷氧基及/或 C₅-C₁₂-環烷基，且 n 是 0 至 5，且 m 是 1 至 4。

23. 如申請專利範圍第 1 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中成份 G 是具有 14 至 40 個碳原子之長鏈脂肪酸的鹼金

屬、鹼土金屬、鋁及/或鋅鹽，及/或具有 14 至 40 個碳原子之長鏈脂肪酸與多元醇（諸如乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷及/或季戊四醇）之反應產物。

24. 一種三維物件，其包含如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該物件是成形物體、射出成形零件、擠出組成物或經擠出之零件。