290570

公告本

申請日期	81.9.5
案號	81109265
類別	C08K 5/49 C08L 77/00 C08J 5/08

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

290570

發明 專利說明書

一、發明名稱	中文	具有蜜胺或蜜勒胺磷酸反應產物以作為阻燃劑之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物
	英文	Flame-resistant, glass fiber-reinforced polyamide resin composition with melamine- or melem-phosphoric acid reaction products as flame retardants
二、發明人	姓名	(1)海因瑞屈・赫拉凱克 (2)魯道夫・瑞克漢堡格 (3)克勞斯・瑞茲伯格 (4)克里斯欽・浦萊倪
	國籍	奧地利
	住、居所	(1)奧地利林茲市安薇聖蘭1號 (2)奧地利林茲市安格爾赫夫基14號 (3)奧地利歐克芬市愛德威柏街13號 (4)奧地利隆頂市葛渥貝卡斯8號
三、申請人	姓名（名稱）	奧地利商・林茲化學股份有限公司
	國籍	奧地利
	住、居所（事務所）	奧地利林茲・聖彼得街25號
	代表人姓名	(1)阿佛瑞・努保爾 (2)迪佛里得・蓋伯勒

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

奧地利國（地區）　申請專利，申請日期：1994,9,21　案號：1785/94　，□有　□無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

290570

A7
B7

五、發明說明（　）

用於玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物之阻燃劑係已知者。例如工業上採用紅磷或含鹵素阻燃劑為玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物進行阻燃性處理。

然而，此等阻燃劑具有重大缺點，因為例如，當燃燒時，尤其當長期燃燒時，含鹵素阻燃劑會釋出毒性及腐蝕性化合物，如戴喔辛或氫鹵化物，且紅磷在加工期間會形成磷化氫，進而產生深紅至暗褐色之終產物。

適用於非玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物之不含鹵素阻燃劑如：氰尿酸蜜胺之另一個缺點為無法在玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物中達到適當阻燃性。因此必須發展在玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物中亦具有適當阻燃性效果且當燃燒時不會釋出腐蝕性及毒性化合物之阻燃劑。

磷酸蜜胺與縮合磷酸蜜胺如，例如：焦磷酸二蜜胺於為非聚醯胺阻燃劑提供可塑性上之用途係許多文獻上已知者。因此例如：US 4 010 137說明此等阻燃劑於聚烯烴上之用途且US 3 915 777說明其於塗料上之用途。並由Chem. Abstr. Volume 89:111478 中已知磷酸蜜胺（經脫水後可轉化成焦磷二蜜胺）可作為包含矽酸鈣填料但非玻璃纖維-強化的聚醯胺之阻燃劑。然而，對照實驗顯示，在未強化的聚醯胺中使用磷酸蜜胺與縮合磷酸蜜胺如，例如：焦磷酸二蜜胺時，由於無法達到所需之V-0燃燒等級，因此在阻燃性方面之結果完全不令人滿意。

雖然，磷酸蜜胺或磷酸蜜勒胺與縮合磷酸蜜胺或磷酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

蜜勒胺如，例如：焦磷酸二蜜胺在非玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物之阻燃性處理上未提供令人滿意之結果，但現已驚人地發現，包含此等化合物及玻璃纖維之聚醯胺樹脂組成物具有極佳阻燃性。

因此本發明係有關一種阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於含有10至40重量%蜜胺或蜜勒胺-磷酸反應產物或其混合物作為阻燃劑，及10至60重量%玻璃纖維。

已根據本發明接受阻燃性處理之聚醯胺樹脂組成物可為均聚醯胺或共聚醯胺樹脂組成物。

聚醯胺之製法為例如：由內醯胺或胺基酸進行聚合或由二胺與二羧酸進行聚縮合。合適聚醯胺實例為例如彼等由ϵ-己內醯胺-胺基己酸、7-、胺基庚酸、11-胺基十一烷酸、9-胺基壬酸與α-吡咯啶酮或α-六氫吡啶酮之聚合作用製得者，或由二胺，如，例如：六亞甲基二胺、九亞甲基二胺、十一亞甲基二胺、十二亞甲基二胺、間伸二甲苯基二胺，與二羧酸如，對酞酸、異酞酸、己二酸、癸二酸、二鹼價十二烷酸與戊二酸之聚縮合作用製得之聚合物，或其共聚物。

此等物質為例如：聚ϵ-己內醯胺（尼龍6）、聚六亞甲基己二酸醯胺（尼龍6/6）、聚六亞甲基壬二酸醯胺（尼龍6/9）、聚六亞甲基癸二酸（尼龍6/10）、聚六亞甲基十二烷二酸醯胺（尼龍6/12）、聚吡咯啶酮（尼龍4）、聚辛內醯胺（尼龍8）、聚（ω-胺基十一烷酸）（尼龍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

11）、聚（ω-十二烷內醯胺）（尼龍12）及其共聚醯胺與三聚醯胺，如，例如：尼龍6/66、尼龍6/12、尼龍6/6T，其中T為對酞酸，尼龍66/BAC 6，，BAC為1,3-或1,4-雙胺基環己烷，尼龍6/66/12及尼龍6/610/PACM10其中，或PACM為4,4-二胺基二環己基甲烷。

較佳聚醯胺為尼龍6、尼龍6/6、尼龍6/10、尼龍6/12、尼龍11及尼龍12。以尼龍6及尼龍6/6特別佳。

此聚醯胺樹脂組成物亦可包含兩種或多種聚醯胺之混合物。聚醯胺樹脂組成物尚可包含其它樹脂，如，例如：聚酯、聚烯烴、ABS、丙烯腈／苯乙烯／乙烯／乙酸乙烯酯共聚物、EPDM橡膠或其它橡膠。

接受阻燃性處理之聚醯胺樹脂組成物含有10-60重量%玻璃纖維，以15-50重量%較佳。所使用之玻璃纖維可呈短玻璃纖維、長玻璃纖維、或玻璃纖維墊等型式。

此纖維墊可包含長度為10至250毫米之切段纖維或沉積之連續纖維絲，形成不織物，纖維或纖維絲可呈任意走向或有次序之排列。

然而，亦可使用其它纖維種類，如，例如：碳纖維、芳醯胺纖維來強化聚醯胺樹脂組成物。以玻璃纖維較適用，且以短玻璃纖維特別適用。

玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物尚含有10至40重量%，以15至35重量%較佳之蜜胺或蜜勒胺-磷酸反應產物或其混合物作為阻燃劑。

因此，適於玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物之阻

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

燃劑為蜜胺或蜜勒胺-磷酸反應產物或其混合物。

咸了解，本文中之蜜胺或蜜勒胺-磷酸反應產物係指由蜜胺或蜜勒胺與磷酸反應得到之化合物，蜜胺或蜜勒胺對磷酸之比例可以變化。

由1:1之蜜胺或蜜勒胺-磷酸比例開始，可使用過量蜜胺或蜜勒胺或使用過量磷酸，可得到不同化合物。此等化合物實例為磷酸蜜胺、磷酸蜜勒胺、焦磷酸蜜胺、焦磷酸二蜜胺、磷酸二蜜胺或聚磷酸蜜胺。

然而，不僅可使用蜜胺或蜜勒胺-磷酸反應產物之個別化合物或數種個別化合物之混合物為玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物進行阻燃性處理，而且可使用由蜜胺或蜜勒胺與磷酸反應得到之一種或多種個別化合物與未反應之蜜胺或蜜勒胺或與未反應之磷酸形成之混合物。

最好使用磷酸蜜胺、焦磷酸蜜胺與聚磷酸蜜胺及其混合物，特別適合使用焦磷酸二蜜胺作為玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物之阻燃劑。

上述化合物係文獻上已知者，因此可例如類似EP 0 413 376所述製備焦磷酸二蜜胺與磷酸蜜胺。

若適當時，根據本發明聚醯胺樹脂組成物亦可包含其它阻燃劑，以不含鹵素之阻燃劑較佳。合適之共阻燃劑為硼酸鋅、磷酸鋅、硫酸蜜胺或聚磷酸銨。

根據本發明聚醯胺樹脂組成物亦可包含習知之添加物，如：潤滑劑、勻散劑及黏著加強劑。聚醯胺樹脂最好另包含勻散劑，如，例如，硬脂酸酸鹽、臘酸鹽、脂肪酸醯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

胺或Aerosil。

阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物係依塑膠工業上習知之加工技術製造，如，例如：由待處理之聚醯胺與玻璃纖維及阻燃劑混合，且若適當時，與一種或多種上述共阻燃劑及添加物依所需重量比混合，使混合物熔化後，製成顆粒。塑膠工業上常用之設備即適用於本製法，如，例如：螺旋機、擠壓機、捏拌機，如，例如：布氏(Buss)或布拉班德氏(Brabender)捏拌機，或噴射鑄模機。

為了使所製成之聚醯胺樹脂組成物含有焦磷酸二蜜胺做為阻燃劑，因此可直接與焦磷酸二蜜胺混合。

然而，亦可由磷酸蜜胺於原位製得焦磷酸二蜜胺。此時需由待處理之聚醯胺、磷酸蜜胺及玻璃纖維依所需之重量比例依序加至設有聚醯胺、玻璃纖維及阻燃劑定量點之雙螺旋擠壓機中。

在接近雙螺旋擠壓機末端時，進行真空脫氣，此時磷酸蜜胺縮合形成焦磷酸二蜜胺，水裂解排出，擠壓出之聚醯胺則含有焦磷酸二蜜胺。

真空脫氣時，磷酸蜜胺必須排除佔磷酸蜜胺4.2重量%之水，因此至少需要250毫巴之真空。液體環式、往復式、薄膜式及旋轉葉輪式真空幫浦最適合達到所需低級真空。此真空脫氣過程中，溫度最好超過待加工之聚醯胺之擠壓溫度10至30℃。

根據本發明之聚醯胺樹脂組成物根據UL（恩德來特實驗室(Underwriter Laboratories)）94之燃燒等級為V-0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

。其中一項優點為聚醯胺樹脂組成物之高度膨脹性質。已接受根據本發明阻燃劑進行阻燃性處理之聚醯胺之機械性質相當於或有時候更優於接受先前技藝上已知之阻燃劑處理之聚醯胺，例如，接受含鹵素之阻燃劑或紅磷處理之聚醯胺。

接受根據本發明阻燃劑處理之玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物因此適合例如：生產電子或電氣工業用之成型物件。

下列實例所使用之起始物質如下：

聚醯胺6/6	Durethane A 31（拜耳公司，Bayer）
聚醯胺6	Ultramid B 4 (BASF)
短玻璃纖維，長度4.5毫米	P 327（菲特斯公司，Vetrotex）
短玻璃纖維，長度4.5毫米	CS 300（菲特菲公司，Vitrofil）
磷酸蜜胺	林茲化學公司(Chemi Linz)
焦磷酸二蜜胺	林茲化學公司(Chemi Linz)
甘賽蘭(Comperlan)（脂肪酸烷醇醯胺）	亨克公司(Henkel)

實例1-15

於來斯奇茲公司(Leistritz)製造之雙螺旋擠壓機上進行冷式切段，製得含玻璃纖維與焦磷酸二蜜胺之聚醯胺顆粒。雙螺旋擠壓機上為塑膠顆粒、阻燃劑粉末及玻璃纖維設有三個定量點。擠壓溫度為270至300℃且物料通過量為1至10公斤／小時。

所製得顆粒之鬆密度為至少600克／升，然後於亞伯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

85. 8. 7 補充

五、發明說明（　）

公司(Arburg)之噴射鑄模機上進行噴射鑄模，根據UL94測試樣本之燃燒性質，並測試其機械性質。在此試驗中，所有試驗樣本根據UL94均達到V-0之燃燒等級。

另進行各種不同對照實驗：

V1：將依重量計為25%之焦磷酸二蜜胺作為阻燃劑添加至包含依重量計為25%之矽酸鈣(NYAD G20544，尼可公司(Nyco))以替代玻璃纖維的聚醯胺6/6中。

V2：將依重量計為25%之氰尿酸蜜胺作為阻燃劑添加至包含依重量計為25%之玻璃纖維的聚醯胺6/6中。

V3：將依重量計為9%之紅磷作為阻燃劑添加至包含依重量計為25%之玻璃纖維的聚醯胺6/6中。

V4：將依重量計為18%之Dechlorane 602（西方化學公司(Occidental Chemical Corp.))及依重量計為6%之三氧化銻(藍星公司(Blue Star, BBU))作為阻燃劑添加至包含依重量計為25%之玻璃纖維之聚醯胺6/6中。

V5：將依重量計為10%之焦磷酸二蜜胺作為阻燃劑添加至包含依重量計為0%之玻璃纖維之聚醯胺6/6中。

聚醯胺樹脂組成物之特定組成及試驗結果示於表1與2中。

採用下列縮寫：

聚醯胺：	PA
玻璃纖維菲特菲：	CS300
玻璃纖維菲特斯：	P327
阻燃劑：	FR

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

共阻燃劑：　CFR

焦磷酸二蜜胺：　DMPP

勻散劑：　DA

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

表1

含有25%玻璃纖維(GF)及DMPP作為阻燃劑，且根據UL-94(試驗樣本1.6毫米)之燃燒等級為V-0之玻璃纖維強化的聚醯胺

實例	聚醯胺	GF	FR	CFR	DA
1	PA 6/6	CS300	30%	-	-
2	PA 6	CS300	30%	-	-
3	PA 6/6	CS300	30%	-	1%硬脂酸鋅
4	PA 6/6	CS300	25%	5%硼酸鋅	0.5%硬脂酸鋅
5	PA 6/6	P327	20%	5%硼酸鋅	-
6	PA 6	P327	20%	5%硼酸鋅	-
7	PA 6	P327	20%	5%硼酸鋅	1%氣相二氧化矽
8	PA 6/6	P327	20%	5%硼酸鋅	0.5%甘賽蘭
9	PA 6	P327	20%	5%磷酸鋅	-
10	PA 6	P327	20%	5%磷酸鋅	0.5%甘賽蘭
11	PA 6/6	P327	20%	5%硼酸鋅	1%硬脂酸鋅
12	PA 6/6	P327	20%	5%硼酸鋅	0.5%甘賽蘭
13	PA 6/6	P327	30%	-	0.5%甘賽蘭
14	PA 6/6	P237 15%	30%	-	-
15	PA 6/6	P327 50%	15%	-	1%甘賽蘭

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正補充
85. 9. 7

五、發明說明（　）

根據實例1-13之聚醯胺各含25重量%玻璃纖維，實例14含15重量%玻璃纖維且實例15含50重量%玻璃纖維。所有樣本均達V-0之燃燒等級。

實例	聚醯胺	GF	FR	UL 94
V1	PA 6/6	矽酸鈣 25%	25%	V-1
V2	PA 6/6	P237 15%	25% 氰尿酸蜜胺	V-1
V3	PA 6/6	P237 25%	9% 紅磷	V-0
V4	PA 6/6	P237 25%	*	V-0
V5	PA 6/6	0	10% DMPP	V-2

* 18% 滅蟻靈602 + 6% 三氧化銻

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

表2

檢測下列機械性質：根據DIN 53453 之衝擊強度(IS)，根據DIN 53455之凹口試桿衝擊強度(NIS)，抗張強度及延展性(E)，根據DIN 53452/57之E定伸強度及根據DIN 53452/57之彎曲強度(FS)。

實例	IS [KJ/m²]	NIS [KJ/m²]	E [%]	E定伸強度 [MPa]	FS [MPa]	TS [MPa]
1	30	6	3	8000	160	130
2	35	7	2.5	6500	150	110
3	40	7	3	8000	170	130
4	35	8	3	9000	165	135
5	30	8	3	8500	170	125
6	30	7	2.5	8000	160	120
7	35	7	2.5	7500	155	130
8	40	10	3	9000	165	130
9	45	9	2.5	7000	150	120
10	35	8	2.5	7000	160	120
11	40	6	3	8500	180	140
12	40	7	3	9000	190	130
13	35	9	3	9000	185	135
14	30	5	4	6500	150	100
15	55	10	2	16000	250	230
V1	45	4	3	8000	150	80
V2	4.5	-	3	5000	110	70
V3	45	11	3	8500	120	70
V4	32	5	2	8500	150	130

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

實例16

取來自拜耳公司，商品名稱Durethane A31之顆粒狀聚醯胺6/6定量加至雙螺旋擠壓機之第一區中。阻燃劑加至第四區中。採用來自林茲化學公司之磷酸蜜胺作為阻燃劑。玻璃纖維加至第六區中。真空脫氣過程則於第八區中進行。選擇溫度圖形，使聚醯胺之定量添加點為270℃，真空區為280℃且模頭為260℃。物料通過量為5公斤／小時。擠出之長條通過水浴冷卻，於冷式切段機中切成圓柱形顆粒，其鬆密度超過600克／升。此等顆粒可壓縮成薄片，或於噴射鑄模機中噴射模鑄成薄片。所製成之試驗樣本根據UL94之燃燒等級為V-0，且具有適當機械性質。

實例17

類似實例1-15，於雙螺旋擠壓機上將含25重量%玻璃纖維P237與20重量%蜜胺-磷酸反應產物（蜜胺／磷酸比為2:1）之聚醯胺6/6製成顆粒，然後噴射模鑄成厚1.6毫米之薄片。

試驗樣本於UL94燃燒試驗中之結果為V-0等級。

反應產物係由蜜胺與磷酸依適當重量比例，於水之存在下反應，隨後蒸發反應混合物而製得。

蒸發後，所得反應產物保持在250℃下3小時，依上述方法用於進行阻燃性處理。

實例18

類似實例17，將聚醯胺6/6製成顆粒，然後噴射模鑄成含25重量%玻璃纖維P237與30重量%蜜胺-磷酸反應產

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

物（蜜胺／磷酸比為1:2）之薄片。

根據UL94，再次達到V-0燃燒等級。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

290570

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：具有蜜胺或蜜勒胺磷酸反應產物以作為阻燃劑之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物）

一種阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其含有10至40重量%蜜胺或蜜勒胺-磷酸反應產物或其混合物作為阻燃劑，及10至60重量%玻璃纖維。

英文發明摘要（發明之名稱：Flame-resistant, glass fiber-reinforced polyamide resin composition with melamine- or melem-phosphoric acid reaction products as flame retardants）

Flame resistant glass fiber-reinforced polyamide resin composition with 10 to 40 % by weight of melamine- or melem-phosphoric acid reaction products or mixtures thereof as flame retardants and with 10 to 60 % by weight of glass fibers.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本
A8
B8
C8
D8
85. 9. 7

六、申請專利範圍

第84109265號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：85年9月

1.一種阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於其包含依重量計為10至40%之蜜胺-或蜜勒胺-磷酸反應產物或此等之混合物以作為阻燃劑，以及依重量計為10至60%之玻璃纖維。

2.如申請專利範圍第1項之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於其包含磷酸蜜胺、焦磷酸蜜胺或聚磷酸蜜胺或此等之混合物以作為阻燃劑。

3.如申請專利範圍第1項之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於其包含焦磷酸二蜜胺以作為阻燃劑。

4.如申請專利範圍第1項之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於其包含依重量計為15至35%之阻燃劑。

5.如申請專利範圍第1項之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於使用硼酸鋅、磷酸鋅、硫酸蜜胺或聚磷酸銨以作為共阻燃劑。

6.如申請專利範圍第1項之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物，其特徵在於其中含有硬脂酸鹽、膦酸鹽、脂肪酸醯胺或氣相二氧化矽(Aerosil)以作為勻散劑。

7.一種用於製備一如申請專利範圍第1項之阻燃性玻璃纖維-強化的聚醯胺樹脂組成物之方法，其特徵在於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

在一雙螺旋擠壓機中將聚醯胺與玻璃纖維及磷酸蜜胺予以混合及熔化，且若適當時，再與共阻燃劑及添加物混合及熔化之後，在由該雙螺旋擠壓機予以排放出之前，先將所得之熔融聚合物予以真空脫氣，藉此，磷酸蜜胺進行縮合反應而成為焦磷酸二蜜胺，而水被裂解排除。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）