



(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 I480331 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21) 申請案號：099102252 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 27 日

(51) Int. Cl. : C08L77/00 (2006.01) C08K5/5313 (2006.01)
 C08K7/14 (2006.01) C08J5/04 (2006.01)

(30) 優先權：2009/01/28 法國 0950517

(71) 申請人：艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)
 法國

(72) 發明人：伯農戴爾 菲利普 BLONDEL, PHILIPPE (FR)；葛瑪契 艾瑞克 GAMACHE, ERIC (FR)；賽拉德 班傑明 SAILLARD, BENJAMIN (FR)；倫斐爾 芭芭拉 RAMFEL, BARBARA (FR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：
 TW 200813125A JP 2008-163317A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 34 頁

(54) 名稱

強化之阻燃性聚醯胺組成物

REINFORCED FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION

(57) 摘要

本發明係關於一種組成物，包含，以相對於組成物總重計：

- 介於 25 重量% 和 52 重量% 之間的至少一種半晶狀或非晶狀聚醯胺，其胺鏈末端含量低於 0.040 毫當量/克，

- 介於 24 重量% 和 40 重量% 之間的至少一種強化劑，和

- 介於 24 重量% 和 35 重量% 之間的至少一種金屬鹽，其任意含於聚合物中，選自磷酸的金屬鹽、二磷酸的金屬鹽和它們的混合物。

本發明亦係關於製備此組成物之方法及其用途。

The invention relates to a composition comprising, relative to the total weight of the composition:

- between 25% and 52% by weight of at least one semi-crystalline or amorphous polyamide, having an amine chain-end content of less than 0.040 meq/g,

- between 24% and 40% by weight of at least one reinforcer, and

- between 24% and 35% by weight of at least one metal salt, optionally contained in a polymer, chosen from a metal salt of phosphinic acid, a metal salt of diphosphinic acid, and a mixture thereof.

The invention also relates to the process for preparing this composition and its use.

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：99102252

※申請日：99年01月27日

※IPC分類：C08L 97/00 (2006.01)

C08L 97/01 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

強化之阻燃性聚醯胺組成物

Reinforced flame-retardant polyamide composition

C08L 97/03

(2006.01)

C08L 97/04

(2006.01)

(B) 97/04

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種組成物，包含，以相對於組成物總重計：

-介於 25 重量%和 52 重量%之間的至少一種半晶狀或非晶狀聚醯胺，其胺鏈末端含量低於 0.040 毫當量 / 克，

-介於 24 重量%和 40 重量%之間的至少一種強化劑，和

-介於 24 重量%和 35 重量%之間的至少一種金屬鹽，其任意含於聚合物中，選自磷酸的金屬鹽、二磷酸的金屬鹽和它們的混合物。

本發明亦係關於製備此組成物之方法及其用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a composition comprising, relative to the total weight of the composition:

- between 25% and 52% by weight of at least one semi-crystalline or amorphous polyamide, having an amine chain-end content of less than 0.040 meq/g,

- between 24% and 40% by weight of at least one reinforcer,

and

- between 24% and 35% by weight of at least one metal salt, optionally contained in a polymer, chosen from a metal salt of phosphinic acid, a metal salt of diphosphinic acid, and a mixture thereof.

The invention also relates to the process for preparing this composition and its use.

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：無

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】

本發明係關於一種組成物，包含至少一種特定的聚醯胺、至少一種強化劑和至少一種特定的阻燃劑，及係關於製備該組成物之方法及該組成物之用途。

【先前技術】

長久以來已知道添加劑摻入聚合物中，能夠改良其操作性質。因此，基於其特別的功用而選擇的添加劑整體上提供材料預期性質，例如，衝擊強度、絕緣..等性質。但是，添加這些添加劑（通常是數種）有時會使得組成物較難操作。因此，聚合物基質會部分損失其被選擇的性質。

自文獻 EP 1 697 456、US 2007/0072967 或 US 2005/0119379 已經知道阻燃劑（特別是磷酸鹽）和強化劑在聚醯胺基質中合併，以得到具有良好衝擊強度和良好阻燃性的硬質材料。

這些標準為可用於電力和電子設備範圍中之最終材料的基本要求。

但是，發現這些材料並非總是容易轉變，即，它們的流動性欠佳。令人驚訝地，已經發現某些材料的熔體黏度在其轉變和應用期間內改變，此對於製造商非常不便。

此外，除了上述這些標準，極力尋求儘可能符合可永續發展的材料，特別是藉由限制用於其製造上之衍生自石油工業之原料的供應。

衍生自生物質的原料，通常稱為生物來源或生物資源材料，可更新且通常具有減低的環境衝擊，此因它們已官能化，且因此所須的轉變步驟較少之故。

由於可更新原料係天然、動物或植物資源，其存料可以在人類時間表中的短期間內再構成，此存料必須能夠如其消耗般快速更新。

此外，因為它們自非化石碳形成，在它們的焚化或分解期間內，衍生自這些材料的 CO_2 不會貢獻大氣中 CO_2 之累積。

所謂的生物質是指自然製得之植物或動物來源的原料。此類型的原料之特徵在於植物於其生長時消耗大氣的 CO_2 並同時製造氧。動物於其生長時消耗此植物原料的一部分並因此將衍生自大氣的 CO_2 的碳固定 (assimilated)。

因此，衍生自生物質的這些原料所須之極能量密集的精煉和轉變步驟較少。減少製造 CO_2 ，且因此，這些原料比較不會造成地球暖化。例如，植物之生長以 44 克 CO_2 / 莫耳碳 (或 / 12 克碳) 的量消耗大氣的 CO_2 。因此，使用衍生自生物質的原料而降低大氣的 CO_2 量。植物材料，包括在海洋環境中的藻類和微藻類，具有能夠大量生長的優點，根據需求，遍佈地球的大部分。

因此，重要的是，提出較容易實施且同時維持良好衝擊強度和剛性和良好阻燃性且其具有的聚合物基質的結構中可以有利地包含衍生自源自於生物質之原料的單元之材

[5]

料。

閱覽下文的描述和實例將更清楚地瞭解本發明的其他特徵、特點、標的和優點。

【發明內容】

首先，本發明的標的係一種組成物，包含，其百分比以相對於組成物總重計：

● -介於 25 重量%和 52 重量%之間的至少一種半晶狀或非晶狀聚醯胺，其胺鏈末端含量低於 0.040 毫當量 / 克，

-介於 24 重量%和 40 重量%之間的至少一種強化劑，
和

-介於 24 重量%和 35 重量%之間的至少一種金屬鹽，其任意含於聚合物中，選自磷酸的金屬鹽、二磷酸的金屬鹽和它們的混合物。

● 包含此特點之組成物使其能夠在其轉變期間內得到安定的熔體黏度，並同時具有非常有利的阻燃性，即，厚度 0.8 毫米者，根據試驗 UL 94 的 V0 級（根據 Standard NFT 51072）、令人滿意的剛性及亦非常令人滿意的衝擊強度，使得衝擊性高於 8 千焦耳 / 平方米。

本發明亦係關於製備此組成物之方法。

【實施方式】

不同於衍生自化石物質的材料，衍生自生物質的原料所含的 ^{14}C 與大氣的 CO_2 中之比例相同。源自於存活有機 [S]

體（動物或植物）之所有的碳樣品事實上為 3 種同位素之混合物： ^{12}C （存量約 98.892%）、 ^{13}C （約 1.108%）和 ^{14}C （微量： $1.2 \times 10^{-10}\%$ ）。存活組織的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比與環境中相同。環境中， ^{14}C 以兩種主要形式存在：無機形式和有機形式，即，碳摻入有機分子中，如纖維素。

存活的有機體中，由於碳隨著環境而持續交換， $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比藉代謝維持固定。因為 ^{14}C 在環境中的比例固定，同理，由於有機體存活時吸收此 ^{14}C 的方式與 ^{12}C 相同，所以該比例亦固定。此意謂 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比等於 1.2×10^{-12} 。碳-14 係藉轟擊大氣的氮（14）而製得，且以空氣中的氧自發性氧化而得出 CO_2 。在人類歷史中， $^{14}\text{CO}_2$ 的含量在大氣的核爆之後提高，但在這些試驗中止之後，從此未停止降低。

^{12}C 安定，即，在選定樣品中的 ^{12}C 原子數長時間固定。 ^{14}C 本身為放射性（每克活體中所含有的 ^{14}C 同位素足以提供 13.6 個蛻變 / 分鐘）且根據定律，樣品中的該原子數依下式隨時間（t）減少：

$$n = n_0 \exp(-at)$$

其中：

- n_0 是起初的 ^{14}C 數（生物、動物或植物死亡時）
- n 是時間 t 之後留下的 ^{14}C 原子數，
- a 是蛻變常數（或放射常數）；其與半衰期有關。

半衰期（或週期）係選定物種之任何數目的放射性核或不安定粒子因蛻變而減半的時間；半衰期 $T_{1/2}$ 與蛻變常數 a 的關係式為 $aT_{1/2} = \ln 2$ 。 ^{14}C 的半衰期為 5730 年。經 50,000 年後， ^{14}C 含量低於初含量的 0.2% 並因此而難以偵測。石油產物、天然氣和煤因此不含 ^{14}C 。

就 ^{14}C 的半衰期（ $T_{1/2}$ ）觀之，自生物質萃出至根據本發明地製造聚合物及甚至至其使用終了， ^{14}C 含量實質上固定。

因此，材料中的 ^{14}C 存在（無論其量）提供構成彼之分子起源的指標，即，其源自於衍生自生物質而非化石材料的原料。

較佳地，存在於根據本發明之組成物中的聚醯胺包含相對於聚合物中的碳總量為至少 50 重量% 衍生自源自於生物質（根據 Standard ASTM D6866）之原料的有機碳（即，摻入有機分子中的碳），高於 60% 較佳且高於 80% 更佳。此含量可藉由根據 Standard ASTM D6866-06（Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis）中描述的方法之一測定 ^{14}C 含量而證實。

此 Standard ASTM D6866-06 包含三個測定源自於生物質的原料之有機碳（稱為生物質碳）的方法。這些方法比較了在分析樣品上測得的數據及來自參考樣品（其為 100% 以生物為基礎或衍生自生物質者）的數據，以提供

[S]

樣品中衍生自生物質的碳的百分比。較佳地，本發明之聚合物所指出的比例係根據此標準中描述的質譜法或液體閃爍光譜法而測得。

因此，存在於材料中的 ^{14}C ，無論其量如何，提供關於其構成分子之來源的指標，即，某些部分來自衍生自生物質而非衍生自化石材料的原料。因此，藉 Standard ASTM D6866-06 中描述的方法進行之測定使其能夠區分衍生自來自生物質的材料之起始單體或試劑及衍生自化石材料之單體或試劑。這些測定作為試驗並有助於產物中的碳含量和來源之分類。

應指出在前面的段落中及本發明其餘部分所用的 "介於..之間" 應解讀為包括所述各上下限。

因此，例如，藉二酸與二胺之聚縮反應，使用自衍生自生物質的原料得到的二羧酸，製備聚醯胺，所得的聚醯胺所具有的機械、化學和熱性質與以前技術之自衍生自石油化學的二酸所得的聚醯胺相仿，此滿足前述持續發展考量的至少一者，即，限制化石資源之使用。

根據本發明之組成物之聚醯胺中，以衍生自生物質的有機碳之百分比表示的含量，以 $\%C_{org.bio}$ 表示，一定大於 0，此 $\%C_{org.bio}$ 含量對應於下面的式 (I)：

$$\%C_{org.bio} = \frac{\sum_i F_i \times C_i + \sum_k F_k \times C_k'}{\left(\sum_j F_j \times C_j + \sum_i F_i \times C_i + \sum_k F_k \times C_k \right)} \times 100$$

(I)

[5]

其中

i = 源自於 100% 生物質原料之單體，

j = 源自於 100% 化石原料之單體，

k = 部分衍生自源自於生物質的原料之單體，

F_i, F_j, F_k = 聚醯胺中的單體 i, j 和 k 的個別莫耳分率，

C_i, C_j, C_k = 聚醯胺中之單體 i, j 和 k 的個別碳原子數，

C_k' = 單體 k 中之衍生自生物質的有機碳原子數，

本質（衍生自生物質或化石），即，單體 i, j 和 k 的個別來源，可以根據 Standard ASTM D6866 的測定方法之一定出。

聚醯胺的（共聚）單體係式（I）意義中的單體 i, j 和 k 。

較佳地，此聚醯胺所具有的 $\%C_{org.bio}$ 含量高於或等於 50%，有利地高於或等於 70% 且高於或等於 80% 更佳。

根據本發明之組成物的聚醯胺的 $\%C_{org.bio}$ 含量高於或等於 25%，其符合用以得到 JBPA 的 "生物量聚乳酸（Biomass Pla）" 檢定的標準，其亦為基於 Standard ASTM D6866 的一種檢定。根據本發明之聚醯胺亦可確實帶有 Association JORA 的 "以生物質為基礎的" 標籤。

例如，（共聚）單體可衍生自源自於生物質的原料，如植物油或天然多醣，如澱粉或纖維素，此澱粉可為自，例如，玉米或馬鈴薯，萃出者。此或這些（共聚）單體或

起始物特別源自於各式各樣的轉化法，特別是標準化學方法，但亦可源自於酵素轉化法或或藉生物發酵轉化的方法。

例如，C12 二酸（十二烷二酸）可藉十二酸（亦稱為月桂酸）的生物發酵得到，例如，月桂酸可自由棕櫚仁油和椰子油所構成的富油萃出。

C14 二酸（十四烷二酸）可藉肉豆蔻酸的生物發酵得到，例如，肉豆蔻酸可自由棕櫚仁油和椰子油所構成的富油萃出。

C16 二酸（十六烷二酸）可藉棕櫚酸的生物發酵得到，例如，後者主要見於棕櫚油中。

可以參考文獻 FR 2 912 753 和 WO 2008/104719，其描述衍生自生物質的原料形成聚醯胺單體。

通常，根據本發明之組成物中使用的聚醯胺為半晶狀或非晶狀並包含至少兩種相同或不同的重複單元，這些單元可能製自二羧酸和二胺、胺基羧酸、內醯胺、或它們的混合物。

根據本發明之聚醯胺可為均聚醯胺且可包含至少兩個相同的重複單元，此重複單元得自胺基羧酸、得自內醯胺或對應於式（Ca 二胺）·（Cb 二酸）的單元，其中 a 代表二胺的碳原子數而 b 代表二酸的碳原子數，a 和 b 各者介於 4 和 36 之間，此如下文中之定義。

根據本發明之聚醯胺亦可為共聚醯胺且可包含至少兩個不同的重複單元，這些單元可能得自胺基羧酸、得自內

[5]

醯胺或對應於式 (Ca 二胺) · (Cb 二酸) 的單元，其中 a 代表二胺的碳原子數而 b 代表二酸的碳原子數，a 和 b 各者介於 4 和 36 之間，此如下文中之定義。

根據本發明之聚醯胺可包含至少一種胺基羧酸，此胺基羧酸選自 9-胺基壬酸、10-胺基癸酸、12-胺基十二酸和 11-胺基十一酸，和其衍生物，特別是 N-庚基-11-胺基十一酸。

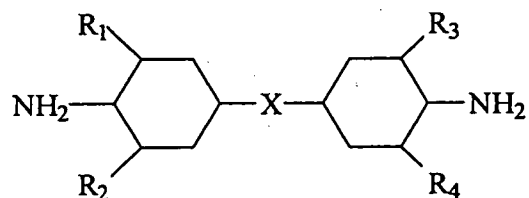
根據本發明之聚醯胺可包含至少一種內醯胺，此內醯胺選自吡咯烷酮、哌啶烷酮、己內醯胺、乙內醯胺、辛內醯胺、壬內醯胺、癸內醯胺、十一烷內醯胺和月桂內醯胺。

根據本發明之聚醯胺可包含至少一種對應於式 (Ca 二胺) · (Cb 二酸) 的單元，當二胺是脂族或直鏈時，(Ca 二胺) 單元之式為 $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$ 。

較佳地，當 Ca 二胺係直鏈且脂族時，其選自丁二胺 (a=4)、戊二胺 (a=5)、己二胺 (a=6)、庚二胺 (a=7)、辛二胺 (a=8)、壬二胺 (a=9)、癸二胺 (a=10)、十一烷二胺 (a=11)、十二烷二胺 (a=12)、十三烷二胺 (a=13)、十四烷二胺 (a=14)、十六烷二胺 (a=16)、十八烷二胺 (a=18)、十八烯二胺 (a=18)、二十烷二胺 (a=20)、二十二烷二胺 (a=22) 及自脂肪酸得到的二胺。

此脂族且直鏈的二胺具有能夠包含至多 100% 衍生自生物質並根據 Standard ASTM D6866 測定的有機碳的優點 [S]

當此二胺是環脂族時，較佳地，其選自包含兩個環者。它們特別對應於下列通式：



其中：

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 代表選自氫原子或 1 至 6 個碳原子的烷基之相同或不同的基團而 X 代表單鍵或由下列者形成的二價基團：

- 包含 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈脂族鏈，其經 6 至 8 個碳原子的環脂族或芳族任意取代，
- 6 至 12 個碳原子的環脂族。

更佳地，根據本發明之聚醯胺的環脂族二胺選自雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）甲烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）乙烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）丙烷、雙（3,5-二烷基-4-胺基環己基）丁烷、雙（3-甲基-4-胺基環己基）甲烷（BMACM、MACM 或 B）、對-雙（胺基環己基）甲烷（PACM）和異亞丙基二（環己胺）（PACP）。

這些環脂族二胺的不完全列表見於文獻 "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405)。

較佳地，當此二胺係烷基芳族物時，其選自 1,3-二甲 [5]

苯二胺和 1,4-二甲苯二胺及它們的混合物。

較佳地，當單體（Cb 二酸）係脂族且直鏈時，其選自丁二酸（ $b=4$ ）、戊二酸（ $b=5$ ）、己二酸（ $b=6$ ）、庚二酸（ $b=7$ ）、辛二酸（ $b=8$ ）、壬二酸（ $b=9$ ）、癸二酸（ $b=10$ ）、十一烷二酸（ $b=11$ ）、十二烷二酸（ $b=12$ ）、十三烷二酸（ $b=13$ ）、十四烷二酸（ $b=14$ ）、十六烷二酸（ $b=16$ ）、十八烷二酸（ $b=18$ ）、十八烯二酸（ $b=18$ ）、二十烷二酸（ $b=20$ ）、二十二烷二酸（ $b=22$ ）和包含 36 個碳的脂肪酸二聚體。

前列二酸具有能夠包含至多 100% 衍生自生物質並根據 Standard ASTM D6866 測定的有機碳的優點。

較佳地，當單體（Cb 二酸）係芳族物時，其選自對酞酸（以 T 表示）和異酞酸（以 I 表示）和萘酸。

前述脂肪酸二聚體係藉含有長烴鏈（如亞麻油酸和油酸）之不飽和的單鹼價酸之低聚反應或聚合反應得到之二聚合的脂肪酸，此如文獻 EP 0 471 566 中特別描述者。

當此二酸是環脂族時，其可包含下列碳主鏈：原冰片基甲烷、環己基甲烷、二環己基甲烷、二環己基丙烷、二（甲基環己基）丙烷。

如果，N-庚基-11-胺基十一酸除外，脂肪酸二聚體和環脂族二胺（本描述中的共聚單體或起始物（胺基酸、二胺、二酸））有效地為直鏈，則必定能夠設想其被全數或部分支化，如，2-甲基-1,5-二胺基戊烷，或部分不飽和。

將特別注意到 C18 二羧酸可為飽和的十八烷二酸或部 [S]

分不飽和的十八烷二酸。

較佳地，均聚醯胺可選自藉己二胺和癸二酸之聚縮反應得到的均聚醯胺 PA 6.10、亦稱爲 B MACM.12 之藉雙（3-甲基-4-胺基環己基）甲烷和十二基二酸之聚縮反應得到的 PA B.12、藉癸二胺和十二基二酸之聚縮反應得到的 PA 10.12、藉癸二胺和癸二酸之聚縮反應得到的 PA 10.10、藉己二胺和癸二酸之聚縮反應得到的 PA 6.12、及藉胺基-11-十一酸之聚縮反應得到的均聚醯胺 PA 11。

較佳地，此共聚醯胺可選自下列的共聚醯胺：
PA11/6.T、PA11/10.T、PA11/B.10、PA11/6、PA11/6.10、PA11/6.12、PA11/6.6、PA11/10.12 和 PA11/B.I/B.T。

較佳地，此聚醯胺可選自 PA11、PA11/10.T 和 PA11/B.10。

用以定義聚醯胺之命名法述於 Standard ISO 1874-1:1992 "Plastiques--Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion -- Partie 1: Désignation [Plastics - Polyamide materials (PA) for moulding and extrusion - Part 1: Designation]"，特別是在第 3 頁（表 1 和 2），且爲爛於此技藝者習知者。

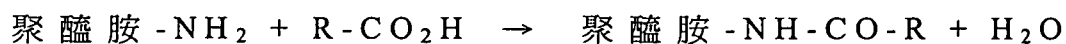
根據本發明之組成物包含相對於組成物總重計爲介於 25 重量%和 52 重量%之間，有利地介於 30 重量%和 52 重量%之間，介於 35 重量%和 52 重量%之間較佳且介於 40 重量%和 52 重量%之間更佳，之至少一種半晶狀或非晶狀聚醯胺。

根據本發明之組成物亦可包含一或多種半晶狀或非晶狀均聚醯胺或共聚醯胺，或它們的混合物。

當均聚醯胺或共聚醯胺係藉胺基羧酸之聚縮反應、藉內醯胺之聚縮反應或藉二酸和二胺之聚縮反應得到時，其末端具有胺官能性和酸官能性。但是，在後者情況中，也可以得到兩個酸官能性或兩個胺官能性。

根據本發明，鏈中止劑，亦稱為鏈限制劑 ("CL")，係能夠與聚醯胺的胺末端官能性反應的化合物，其藉此而修飾巨分子的胺末端之反應性，及藉此控制聚醯胺的聚縮反應及亦控制組成物在其轉變期間內的熔體黏度。

例如，此中止反應可以下列方式表示：



因此，適用於與存在於根據本發明之組成物中的聚醯胺的胺末端官能性反應的鏈中止劑係單酸或二酸，以含有 8 至 30 個碳原子者為佳。此二酸可選自己二酸、癸二酸和十二基二酸。此單酸可選自癸酸、乙酸、苯甲酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、三甲基乙酸和異丁酸。

因此，當鏈中止劑係單酸時，鏈中止基係烷基，而當鏈中止劑係二酸時，鏈末端基團係酸官能性。

根據本發明之組成物中含有的均聚醯胺或共聚醯胺的胺鏈末端含量低於 0.04 毫當量 / 克，低於 0.025 毫當量 [S]

/ 克較佳且低於 0.015 毫當量 / 克更佳。

根據本發明，可能具有胺鏈末端含量為 0 的聚醯胺。此意謂所有的胺鏈末端與鏈限制劑反應及聚醯胺的末端不再含有任何自由的胺官能性。

通常以嫻於此技藝者習知的方式，藉電位計測定鏈末端胺官能性的含量：將聚醯胺溶於間-甲酚中之後，以過氨酸分析，測定胺鏈末端的濃度。

有利地，根據本發明之組成物的聚醯胺的固有黏度介於 0.5 和 3.0 分升 / 克之間且介於 0.9 和 1.4 分升 / 克之間較佳。此固有黏度係根據 Standard ISO 307 評估。

根據本發明之組成物亦包含以組成物總重量計為介於 24 重量%和 40 重量%之間且介於 24 重量%和 30 重量%之間較佳的至少一種強化劑。

此強化劑可以選自玻璃珠、玻璃纖維、碳纖維、聚合物纖維和天然纖維，和它們的混合物。

當此強化劑為纖維形式時，這些纖維的長度可介於 0.1 和 25 毫米之間且有利地介於 0.1 和 10 毫米之間。

較佳地，所用的強化劑製自玻璃纖維，其中的纖維長度有利地介於 0.10 和 25 毫米之間且介於 0.1 和 5 毫米之間較佳。

所用強化劑製自碳纖維時，有利地，這些纖維的長度介於 2.0 和 8.5 毫米之間。如果這些碳纖維是圓筒狀，則它們的直徑可以有利地介於 6 和 8 微米之間。

偶合劑（如矽烷或鈦酸鹽，其為嫻於此技藝者已知者

[5]

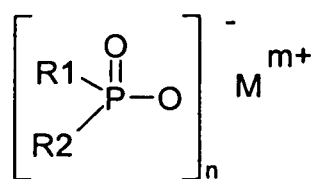
) 可含括於其中以改良纖維對聚醯胺的黏著性。

根據本發明之組成物亦包含至少一種金屬鹽（選自磷酸的金屬鹽、二磷酸的金屬鹽和它們的混合物）作為阻燃劑。

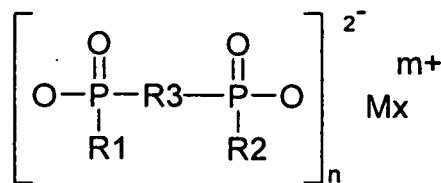
磷酸的金屬鹽或二磷酸的金屬鹽亦可含於聚合物中。

相對於組成物總重，此阻燃劑的含量介於 24 重量% 和 35 重量%之間且介於 24 重量%和 30 重量%之間較佳。

較佳地，根據本發明之磷酸的金屬鹽係下面的式 (I) 且二磷酸的金屬鹽係根據下面的式 (II)：



(I)



(II)

其中

-R₁ 和 R₂，獨立地各自代表直鏈或支鏈 C₁-C₆ 烷基，或芳基；

-R₃ 代表直鏈或支鏈 C₁-C₁₀ 伸烷基、C₆-C₁₀ 伸芳基、C₆-C₁₀ 烷基伸芳基或 C₆-C₁₀ 芳基伸烷基，

-M 是 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 或 K 離子和 / 或質子化的胺鹼，

-m 代表 1 至 4 的整數，

-n 代表 1 至 4 的整數，

-x 代表 1 至 4 的整數，

-n 和 m 經選擇而使得鹽為中性，即，使其不帶有電荷。

較佳地，M 代表選自鈣、鎂、鋁和鋅的離子。

較佳地， R_1 和 R_2 ，彼此分別代表甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、正戊基和 / 或苯基。

較佳地， R_3 代表伸甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸異丙基、伸三級丁基、伸正戊基、伸正辛基、伸正十二基、伸苯基、伸萘基、甲基伸苯基、乙基伸苯基、三級丁基伸苯基、甲基伸萘基、乙基伸萘基、三級丁基伸萘基、苯基伸甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。

較佳地，單-和二磷酸的金屬鹽可以選自下列化合物的鹽類：二甲基磷酸、乙基甲基磷酸、二乙基磷酸、異丁基甲基磷酸、辛基甲基磷酸、甲基正丙基磷酸、甲烷-1,2-雙（甲基磷酸）、乙烷-1,2-雙（甲基磷酸）、己烷-1,6-雙（甲基磷酸）、苯-1,4-雙（甲基磷酸）、甲基苯基磷酸和二苯基磷酸。

較佳地，此鹽選自甲基乙基磷酸鋁和二乙基磷酸鋁。

有利地，含有此金屬鹽之混合物由 Clariant 公司以註冊名稱 Exolit OP1311、OP1312、OP1230 和 OP1314 銷售。

根據本發明之組成物亦可包含常用於聚醯胺之添加劑，如染料、光（UV）安定劑和 / 或熱安定劑、塑化劑、衝擊修飾劑、界面活性劑、顏料、亮光劑、抗氧化劑、天

然蠟、官能性或非官能性之交聯或未交聯的聚烯烴、模塑劑或填料。

所含填料包括標準無機填料，以非限制方式指出，其選自滑石、高嶺土、氧化鎂、熔渣、氧化矽、碳黑、碳微米管、膨脹或未膨脹的石墨和氧化鈦。

較佳地，根據本發明之組成物的添加劑的存在量可以是相對於組成物總重為低於或等於 20 重量%且低於 10 重量%較佳。

本發明亦係關於用以製備前述組成物之方法。根據此方法，此組成物可以經由能夠得到含有根據本發明之組成物和任意其他添加劑之均勻混合物的任何方法製備，如熔融擠壓、衝擊或滾轉摻合。

更特別地，根據本發明之組成物係藉由使所有的成份在"直接"法中熔融摻合而製備。

有利地，藉由在嫻於此技藝者已知的工具（如，雙螺桿擠壓機、共捏和機或內部摻合機）上複合，此組成物可以顆粒形式得到。

經由前述製法得到之根據本發明之組成物可經轉變使用或使用工具（如：射出加壓機、擠壓機..等）進行後續轉變。

因此，本發明係關於使用至少一種前文定義的組成物，藉射出、擠壓、共擠壓或多重射出而得的物件。

製備根據本發明之組成物之方法亦可使用雙螺桿擠壓供料（無居間的粒化處理）、射出加壓機或根據嫻於此技 [5]

藝者已知的實施裝置。

根據本發明之組成物可用以製造結構。當此結構僅由根據本發明之組成物形成時，此結構可為單層。當此結構包含至少兩層且當形成此結構的各層中的至少一者係由根據本發明之組成物形成時，此結構可為多層。

此結構無論是單層或多層，可以特別是纖維形式（例如，形成梭織或非梭織）、膜、片、管、中空體或射出模塑物件。例如，此膜或片可以變化的方式用於電子或裝飾領域。

根據本發明之組成物可以有利地用以製造電力和電子物品的全數或部分組件，如包封的電磁鐵、幫浦、電話、電腦、螢幕、相機遠距控制單元、斷路器、電纜護套、光纖、開關和多媒體系統。其亦可用以製造電動載具設備的全數或部分，如管、管連接器、幫浦、發動機罩下方的射出模塑零件、射出模塑零件（如保險槓、地板和車門裝飾）。電動載具設備組件為管和/或連接器形式時，其可以特別是在透氣裝置、冷卻裝置（如以空氣、冷卻液..等加以冷卻）、或用以運送或轉移燃料或流體（如油、水..等）的裝置中。其亦可以用以製造手術材料、包裝或運動或休閒物件（如在腳踏車設備（坐位、踏板）中）的全數或部分。顯然可以藉由先將適當量的導電填料（如碳黑、碳纖維、碳奈米管..等）添加至根據本發明之組成物而使此組件抗靜電或導電。

閱覽不欲造成任何限制的下列實例將呈現本發明的其

[5]

他目標和優點。

實例

1. 組成物之製備

製備三種組成物 A1、B1 和 C1，包含：

- 47% 藉衍生自生物質的胺基十一酸之聚縮反應得到的均聚醯胺 PA11，
- 24.5% 玻璃纖維 (Asahi: CS FT 692)，
- 24.5% 磷酸鹽 (Exolit OP 1311，得自 Clariant)，
- 1% 添加劑：0.4% Irganox 1010 (得自 Ciba) - 0.3% 硬脂酸鈣 (得自 BASF) - 0.3% 蠟 E (得自 CECA)，
- 3% MM 黑 6005 伸乙 C4 (得自 BASF)。

用以製備組成物的聚醯胺 A、B 和 C 示於下面的表中

:

表 1

所用的聚醯胺 PA 11	鏈限制劑 ("CL") (CL 重量% / 胺基十一酸)
聚醯胺 A (比較例)	無
聚醯胺 B (比較例)	月桂胺 (0.46%)
聚醯胺 C (本發明)	月桂酸 (0.5%)

組成物 A1、B1 和 C1 之製備係藉由聚醯胺 A、B 和 C 分別在 Werner 40 同向旋轉雙螺桿擠壓機上於 260°C 混合的方式進行，玻璃纖維和阻燃劑經由副供料添加。

依爛於此技藝者已知的慣用方式，經由電位計測定鏈

[S]

末端胺官能性的含量：聚醯胺溶於間-甲酚之後，使用過氯酸（0.02N 溶液）分析，測定鏈末端胺濃度。

聚醯胺 A、B 和 C 的物理化學特性示於下面的表 2：

表 2

所用的聚醯胺 PA 11	鏈限制劑 (CL 重量% / 胺基十一酸)	固有黏度 η (分升 / 克)	鏈末端 NH ₂ 含量 (毫當量 / 克)	鏈末端 CO ₂ H 含量 (毫當量 / 克)
聚醯胺 A (比較例)	無	1.29	0.062	0.060
聚醯胺 B (比較例)	月桂胺 0.46%	1.31	0.048	0.027
聚醯胺 C (本發明)	月桂酸 0.5%	1.30	0.023	0.048

固有黏度（以 η 表示）係根據 Standard ISO 307 測定。

無鏈限制，均聚醯胺 PA11 的黏度介於 1.0 和 1.4 分升 / 克之間，且其胺含量介於 0.05 毫當量 / 克和 0.065 毫當量 / 克之間。

2. 熔體黏度之測定

熔體黏度係藉毛細管流變計於 260°C 於切變速率 100 秒⁻¹ 測定。

測定程序是：

-測定均聚醯胺 A、B 和 C 單獨的黏度（單位是 Pa.s），各者分別對應於組成物 A1、B1 和 C1 的聚合物基質[S]

-測定組成物 A1、B1 和 C1 的黏度。

測定結果示於下面的表 3：

表 3

均聚醯胺	熔體黏度 (Pa.s)	最終組成物	熔體黏度 (Pa.s)
聚醯胺 A (比較例)	170	A1 (比較例)	576
聚醯胺 B (比較例)	253	B1 (比較例)	505
聚醯胺 C (本發明)	274	C1 (本發明)	385

其結果顯示聚合物基質中有填料和阻燃劑存在，提高組成物的黏度。

*組成物 B1 和 C1 的結果之比較：

發現，於組成物的聚醯胺之對等熔體黏度（ $B=253\text{Pa.s}$ 而 $C=274\text{Pa.s}$ ），根據本發明之包含有限聚醯胺 C 的組成物 C1 之熔體黏度（ 385Pa.s ）比包含比較用的聚醯胺 B 的組成物 B1 之熔體黏度（ 505Pa.s ）來得小。

*組成物 A1 和 C1 的結果之比較：

發現，自不受限的聚醯胺之較低熔體黏度（ $A=170\text{Pa.s}$ ）開始，組成物得到的熔體黏度（ $A1=576\text{Pa.s}$ ）比包含胺受限的聚醯胺 C 之本發明之組成物得到的熔體黏度（ $C1=385\text{Pa.s}$ ）高得多。

此結果證實組成物中所用的聚醯胺中的鏈末端胺含量對最終組成物的熔黏度具有直接影響。此結果特別顯示控 [S]

制鏈末端胺含量導致組成物之熔體黏度的較佳控制。

特定言之，降低聚醯胺的鏈末端胺含量時，組成物和組成物所用之特別的聚醯胺之間的熔體黏度差異較小。

3. 熔體黏度隨時間改變之測定

研究熔體黏度的長時間變化情況。因此，組成物的初黏度係於施以切變速率（1 徑 / 秒）和施以溫度（260°C）時測定。然後，測定組成物的黏度與時間函數的關係（30 分鐘）。此測定係使用 ARES 機器進行。

計算百分比以顯示試驗組成物的熔體黏度變化。

測定結果示於下面的表 4：

表 4

組成物	t=0 時的熔體黏度 (Pa.s)	t=30 分鐘時的熔體黏度 (Pa.s)	變化 (%)
A1 (比較例)	19 832	76 458	+285
B1 (比較例)	18 334	35 013	+91
C1 (本發明)	16 355	20 742	+17

此研究顯示根據本發明之組成物 C1 之長時間之改良的安定性（熔體黏度小幅提高）。

材料轉變的期間內，組成物在射出加壓機中的停滯時間可介於 3 和 30 分鐘之間。此停滯時間取決於待射出模製的品項的尺寸、射出模塑單元的循環時間和體積。這些參數顯示熔體黏度長時間安定的組成物之重要性。

4. 組成物的轉變之研究

4.1 流動長度之研究

於 260°C，在 2 毫米厚的螺旋模具上，在維持於 70°C 的模具中，於 900 巴壓力，使用針點低限（pin point threshold）模塑。材料在模具中覆蓋的距離（即，流動距離）越長，材料的流動性越佳。測定試驗組成物的流動長度。百分比變化係相對於比較用組成物 A1 計算。

其結果示於下面的表 5：

表 5

組成物	流動長度 (毫米)	變化 (%)
A1 (比較例)	190	-
B1 (比較例)	220	+17
C1 (本發明)	263	+38

此研究顯示根據本發明之組成物 C1 較比較用組成物 A1 和 B1 更易流動，即，更易操作。

4.2 棒狀物之模塑

根據標準法評估自射出模塑組成物製得的 80×10×4 立方毫米棒狀物（表 6）。

表 6

組成物	所需的射出模塑溫度 (°C)	註
A1	260-280	煙霧
B1	260-280	煙霧
C1	240-260	無煙霧

比較用組成物 A1 和 B1 充填凹槽所需的溫度為 260-280°C。這些組成物更產生與其於高溫使用時相關的煙霧，導致品項上的表面缺陷形成。根據本發明之組成物 C1 憑藉著較低的操作溫度而能夠避免這些煙霧形成，其可憑藉其較佳流動性而使用。

5. 根據本發明之棒狀物的性質

撓曲模數：

棒狀物根據 Standard ISO 178-93 評估。測定撓曲模數和破裂應力 (MPa)。

Charpy 衝擊：

根據本發明之組成物 C1 的棒狀物根據 Standard ISO 179 評估。它們在 Charpy 擺錘衝擊試驗 ISO 179-1eU 中以 7.5 焦耳的擺錘測試。測定棒狀物吸收的能量，以千焦耳 / 平方米表示。

燃燒試驗：根據 UL-94-Vertical Burning 對材料分級

通常進行的火燄傳播試驗（根據 Standard NPT 51072 的 UL94）於製自根據本發明之組成物 C1 之 3.2 毫米、

[5]

1.6 毫米或 0.8 毫米厚的試樣進行。

根據此試驗，級別 V0 係最佳級別。其對應於幾乎不可燃材料，其於試驗期間內未製造確實的滴落物。

級別 V1，此材料較易燃，但在試驗期間內不會製造任何確實的滴落物。

級別 V2 耐得住較長的滅火時間且在燃燒期間內有確實的滴落物的存在。

其結果示於下面的表 7：

表 7

23°C的撓曲模數 (MPa)	6161
破裂應力 (MPa)	126.2
具回彈性切口之 23°C的 Charpy 衝擊(千焦耳/平方米)	11.6
UL 94 (0.8 毫米)	V0

6. 根據本發明之棒狀物的阻燃性

根據前面段落 1 中的方式製備組成物 C2、C3 和 C4。這些組成物包含下面所列的產物，聚醯胺、強化劑（玻璃纖維）和阻燃劑的個別重量比示於下面的表 8：

-聚醯胺 C（在作為鏈限制劑的 0.5%月桂酸存在下，藉衍生自生物質的胺基十一酸之聚縮反應得到的均聚醯胺 PA11），其鏈末端 NH₂ 含量為 0.023 毫當量 / 克，

-玻璃纖維（Asahi：CS FT 692），

-磷酸鹽（Exolit OP 1314，得自 Clariant），

-1%添加劑：0.4% Irganox 1010（得自 Ciba）+0.3% [S]

硬脂酸鈣（得自 BASF）+0.3% 蠟 E（得自 CECA），和
-3% MM 黑 6005 伸乙 C4（得自 BASF）。

自組成物 C2（根據本發明）、C3 和 C4（比較例）製得之 3.2 毫米、1.6 毫米或 0.8 毫米厚的試樣進行前面的段落 5 中描述的火燄傳播試驗 UL94。

此試驗中測定試樣的燃燒時間（表 8 中稱為"10 次的和"）。評估的時間和係由試樣在點火之後第一次滅火的 5 次所得者加上試樣在點火之後第二次滅火的 5 次所得者而得。Standard NFT 51072 中以更詳細的方式解釋此實驗。欲得到級別 V0，得到的時間和必須低於 50 秒。

表 8

組成物	C2 (根據本發明)	C3 (比較用)	C4 (比較用)
聚醯胺 C	47	49	51
玻璃纖維	24.5	22.5	22.5
磷酸鹽	24.5	24.5	22.5
添加劑	1	1	1
黑	3	3	3
10 次的和(秒)	35	57.8	78.1
UL 94 (0.8 毫米)	V0	V1	V2

藉此看出，在試驗的 3 個組成物中，僅組成物 C2 能夠達到 V0 級別，此對應於難以點燃且於試驗期間內未製造確實的滴落物之材料。

藉此，根據本發明之組成物中含括的主要化合物（即，強化劑、阻燃劑和聚醯胺）的個別重量比在憑藉組成物

的較低熔體黏度而同時得到易於使用（請參考段落 2 和 4.1）及長時間更安定（請參考段落 3）和能夠得到具有良好性質（以衝擊強度和剛性而論）（請參考段落 5）及亦具有極佳阻燃性（請參考段落 5 和 6）的組成物方面扮演重要的角色。

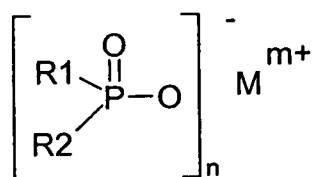
七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包含，其百分比以相對於組成物總重計：

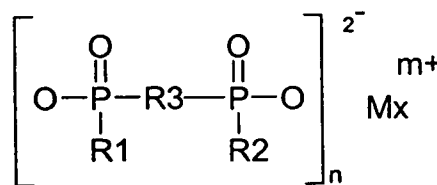
- 介於 25 重量%和 52 重量%之間的至少一種半晶狀或非晶狀聚醯胺，其胺鏈末端含量低於 0.040 毫當量 / 克，

- 介於 24 重量%和 40 重量%之間的至少一種強化劑，和

- 介於 24 重量%和 35 重量%之間的至少一種金屬鹽，其任意含於聚合物中，選自下列式 (I) 之磷酸的金屬鹽、下列式 (II) 之二磷酸的金屬鹽和它們的混合物：



(I)



(II)

其中

-R₁ 和 R₂，獨立地各自代表直鏈或支鏈 C₁-C₆ 烷基，或芳基；

-R₃ 代表直鏈或支鏈 C₁-C₁₀ 伸烷基、C₆-C₁₀ 伸芳基、C₆-C₁₀ 烷基伸芳基或 C₆-C₁₀ 芳基伸烷基，

-M 是選自鈣、鎂、鋁和鋅的離子，

-m 是 2 或 3，

-n 是 1 或 3，

-x 是 1 或 2，

-n 和 m 經選擇而使得該鹽為中性。

2.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚醯胺選自 PA 6.10、PA B.12、PA 10.12、PA 10.10、PA 6.12、PA 11、PA11/6.T、PA11/10.T、PA11/B.10、PA11/6、PA11/6.10、PA11/6.12、PA11/6.6、PA11/10.12 和 PA11/B.I/B.T。

3.如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該聚醯胺選自 PA11、PA11/10.T 和 PA11/B.10。

4.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚醯胺的鏈末端胺含量低於 0.025 毫當量 / 克。

5.如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中該聚醯胺的鏈末端胺含量低於 0.015 毫當量 / 克。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，其中根據 Standard ASTM D6866 測定，該聚醯胺包含至少 50% 衍生自生物質的有機碳。

7.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，其中該強化劑選自玻璃珠、玻璃纖維、碳纖維、聚合物纖維和天然纖維，和他們的混合物。

8.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，其中其亦包含至少一種添加劑，該添加劑選自染料、安定劑、塑化劑、衝擊修飾劑、界面活性劑、顏料、亮光劑、抗氧化劑、天然蠟、聚烯烴、模塑劑和填料、及它們的混合物。

9.如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該安定劑是 UV 安定劑。

10.如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該填料選自滑石、高嶺土、氧化鎂、爐渣、氧化矽、碳黑、碳奈米管、膨脹或未膨脹的石墨、及氧化鈦。

11.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物，其中其為射出模塑品項、纖維、膜、片、管或中空體形式。

12.一種製備如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物之方法，其特徵在於該組成物係藉所有成份之熔融摻合而製得。

13.一種申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物之用途，係用以製造盒、連接器、管、電話或電力和電子領域中使用的電腦機殼及品項。

14.一種藉射出模塑、擠壓、共擠壓或多重射出得到的物件，其特徵在於其使用至少一種如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之組成物。