



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201710483 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：105109750

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09K21/12 (2006.01)
C08L77/00 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/13 德國

102015004662.4

(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：史高洛瑟 艾爾克 SCHLOSSER, ELKE (DE)；荷洛德 賽巴斯坦 HOEROLD,
SEBASTIAN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 48 頁

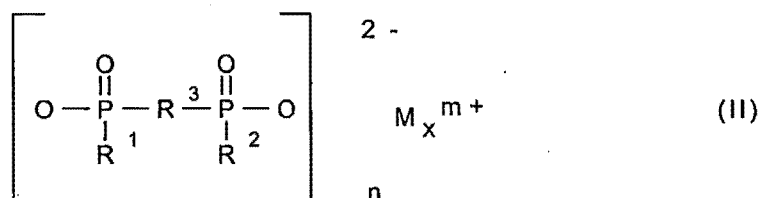
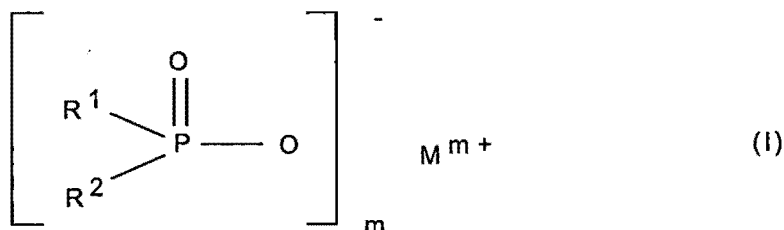
(54)名稱

用於製造阻燃性、非腐蝕性、及安定之聚醯胺模製組成物之方法

METHOD FOR PRODUCING FLAME-RETARDANT, NONCORROSIVE, AND STABLE
POLYAMIDE MOLDING COMPOSITIONS

(57)摘要

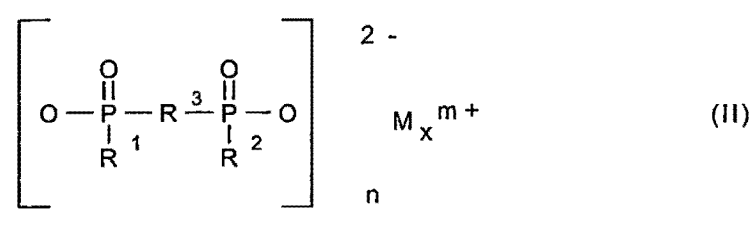
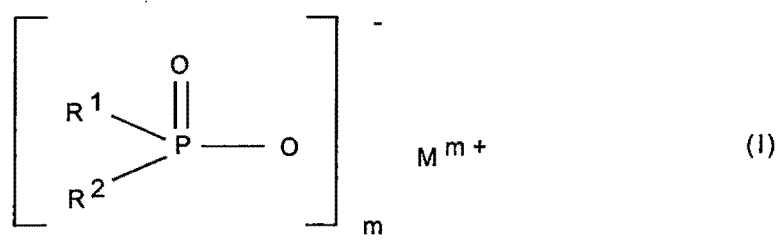
本發明的標的物係一種複數個組分之混合物作為非腐蝕性阻燃劑之用途，該混合物包含：作為組分 A) 之 20 至 98.9 重量% 的式(I)之二烷基膦酸鹽及/或式(II)之二膦酸鹽及/或其聚合物，



其中 R^1 、 R^2 係相同或不同且係線性或分支 C_1 - C_6 -烷基； R^3 係線性或分支 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳基或 C_7 - C_{20} -芳基伸烷基；M 係 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 係 1 至 4；n 係 1 至 4；x 係 1 至 4，作為組分 B) 之 1 至 80 重量% 的式(III)之磷酸鹽， $[\text{HP}(=\text{O})\text{O}_2]^{2-} \text{M}^{m+}$

其中 M 係 Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 及/或 K，作為組分 C) 之 0.1 至 30 重量%的無機鋅化合物，作為組分 D) 之 0 至 30 重量%的含氮增效劑及/或磷/氮阻燃劑，作為組分 E) 之 0 至 3 重量%的亞膦酸酯或亞膦酸酯和亞磷酸酯之混合物，及作為組分 F) 之 0 至 3 重量%的酯或長鏈脂族羧酸(脂肪酸)鹽，其通常具有 C₁₄ 至 C₄₀ 的鏈長度，該等組分的總和始終為 100 重量%。

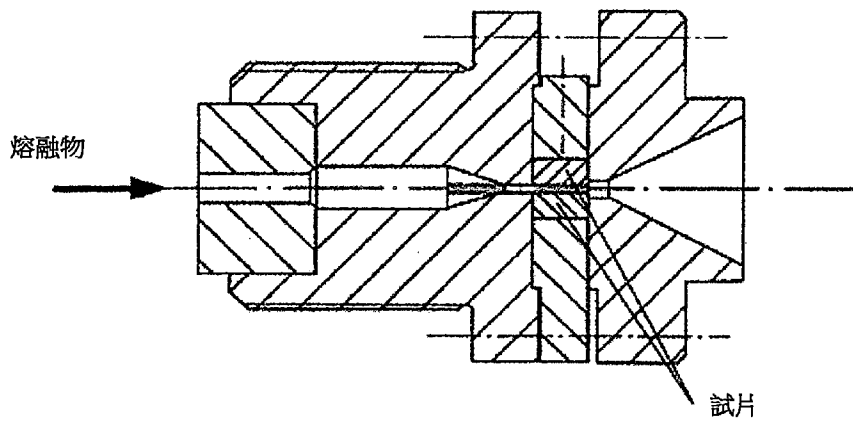
Subject matter of the invention is the use of a mixture of a plurality of components as a noncorrosive flame retardant, the mixture comprising as component A) 20 to 98.9 wt% of a dialkylphosphinic salt of the formula (I) and/or of a diphosphinic salt of the formula (II) and/or polymers thereof,



in which R¹, R² are identical or different and are C₁-C₆-alkyl, linear or branched; 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 1 to 4; n is 1 to 4; x is 1 to 4, as component B) 1 to 80 wt% of a salt of phosphorous acid having the formula (III) [HP(=O)O₂]²⁻ M^{m+} in which M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na and/or K, as component C) 0.1 to 30 wt% of an inorganic zinc compound, as component D) 0 to 30 wt% of a nitrogen-containing synergist and/or a phosphorus/nitrogen flame retardant, as component E) 0 to 3 wt% of a phosphonite or of a mixture of a phosphonite and a phosphite, and as component F) 0 to 3 wt% of an ester or salt of long-chain aliphatic carboxylic acids (fatty acids), which typically have chain lengths of C₁₄ to C₄₀, the sum of the components always being 100 wt%.

指定代表圖：

第 1 圖



發明摘要

※申請案號：105109750

※申請日：105 年 03 月 28 日

※IPC 分類：

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

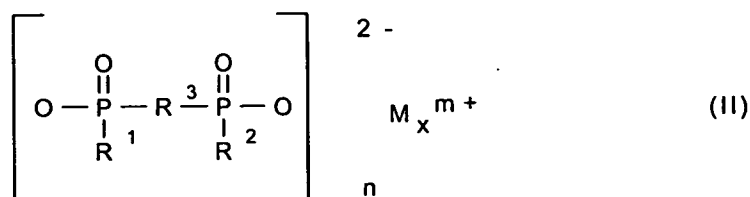
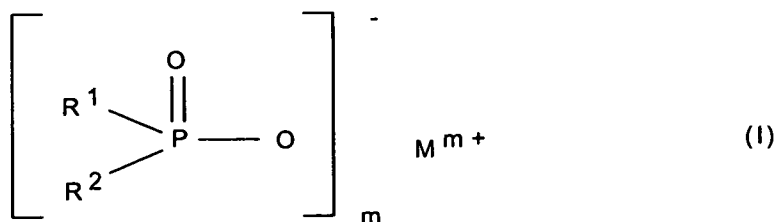
用於製造阻燃性、非腐蝕性、及安定之聚醯胺模製組成物之方法

Method for producing flame-retardant, noncorrosive, and stable polyamide molding compositions

【中文】

本發明的標的物係一種複數個組分之混合物作為非腐蝕性阻燃劑之用途，該混合物包含：

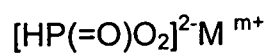
作為組分 A) 之 20 至 98.9 重量% 的式(I)之二烷基膦酸鹽及/或式(II)之二膦酸鹽及/或其聚合物，



其中

- R^1 、 R^2 係相同或不同且係線性或分支 C_1 - C_6 -烷基；
- R^3 係線性或分支 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳基或 C_7 - C_{20} -芳基伸烷基；
- M 係 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 係 1 至 4；
- n 係 1 至 4；
- x 係 1 至 4，

作為組分 B)之 1 至 80 重量%的式(III)之磷酸鹽，



其中

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

作為組分 C)之 0.1 至 30 重量%的無機鋅化合物，

作為組分 D)之 0 至 30 重量%的含氮增效劑及/或磷/氮阻燃劑，

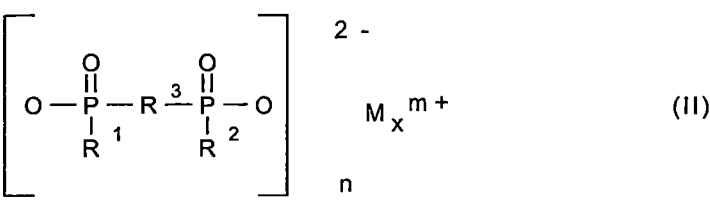
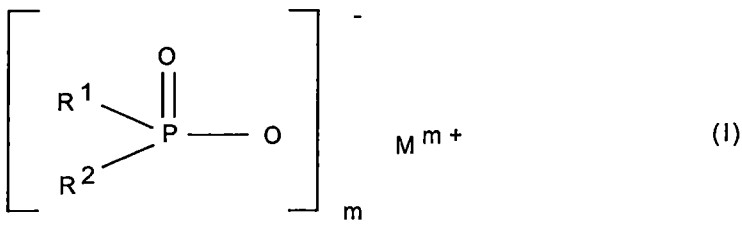
作為組分 E)之 0 至 3 重量%的亞膦酸酯或亞膦酸酯和亞磷酸酯之混合物，及

作為組分 F)之 0 至 3 重量%的酯或長鏈脂族羧酸(脂肪酸)鹽，其通常具有 C_{14} 至 C_{40} 的鏈長度，

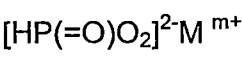
該等組分的總和始終為 100 重量%。

【 英文 】

Subject matter of the invention is the use of a mixture of a plurality of components as a noncorrosive flame retardant, the mixture comprising as component A) 20 to 98.9 wt% of a dialkylphosphinic salt of the formula (I) and/or of a diphosphinic salt of the formula (II) and/or polymers thereof,



in which
R¹, R² are identical or different and are C₁-C₆-alkyl, linear or branched;
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 1 to 4;
n is 1 to 4;
x is 1 to 4,
as component B) 1 to 80 wt% of a salt of phosphorous acid having the formula (III)



in which

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

as component C) 0.1 to 30 wt% of an inorganic zinc compound,

as component D) 0 to 30 wt% of a nitrogen-containing synergist and/or a

phosphorus/nitrogen flame retardant,

as component E) 0 to 3 wt% of a phosphonite or of a mixture of a phosphonite and a phosphite, and

as component F) 0 to 3 wt% of an ester or salt of long-chain aliphatic carboxylic acids (fatty acids), which typically have chain lengths of C₁₄ to C₄₀,

the sum of the components always being 100 wt%.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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)

用於製造阻燃性、非腐蝕性、及安定之聚醯胺模製組成物之方法

Method for producing flame-retardant, noncorrosive, and stable
polyamide molding compositions

【技術領域】

本發明關於一種用於製造阻燃性、非腐蝕性且安定性聚醯胺模製組成物之方法，還有這些組成物本身。

【先前技術】

特別針對熱塑性聚合物，已證實膦酸鹽類(phosphinic acids)(亞磷酸鹽類(phosphinates))為有效之阻燃性添加物(DE-A-2252258 及 DE-A-2447727)。據說亞磷酸鈣和亞磷酸鋁在聚酯類中之活性特別有效，且對該等聚合物模製組成物之工程性質具有比，例如，鹼金屬鹽類低之不利效應(EP-A-0699708)。再者，據發現亞磷酸鹽與某些含氮化合物之增效組合比亞磷酸鹽本身更能越過全範圍之聚合物有效地運作(PCT/EP97/01664 還有 DE-A-19734437 及 DE-A-19737727)。

DE-A-19614424 描述亞磷酸鹽與氮增效劑一起加入聚酯類和聚醯胺類。DE-A-19933901 描述亞磷酸鹽與聚磷酸

三聚氰胺當作聚酯類和聚醯胺類的阻燃劑。然而，當使用這些非有效之阻燃劑時，可能會有局部聚合物降解現象還有聚合物褪色之情況，尤其是於高於 300℃ 之加工溫度下，且在濕熱條件之下儲存後可能有粉化之情況。

熱塑料主要以熔融物加工。鮮少有任何塑料忍受得了暴露於熱和剪切作用之下的相關結構和物理狀態變化而沒經歷其化學結構之變化。交聯、氧化、分子量變化且進而還有物性和工藝性能之變化可能是產生之結果。為了減少加工期間加諸於該等聚合物之負荷，而添加根據所討論之塑料而變動的添加物。

在使用阻燃劑時以熔融物加工期間可能會有附帶之不安定性。阻燃劑經常必須以高速添加以確保該塑料依據國際標準之充分阻燃性。阻燃劑，其需要於高溫之阻燃效應，之化學反應性可能造成其不利地影響塑料的加工安定性。例如，可能會有增加之聚合物降解、交聯反應、除氣或褪色。

添加阻燃劑，特別是亞磷酸，可能造成對加工機械更多之磨損，例如，像是擠出機及射出成型機。特別會被影響之零件可能是在混合及/或射出成型期間之塑化單元及模具的金屬零件。該等聚合物之加工溫度越高，可能發生磨損之速率越高。

一般而言，硬質填料(如玻璃纖維)與腐蝕性排出產物(例如，來自阻燃劑)一起導致設備金屬表面之磨損。根據該等金屬表面之品質及使用之塑料，此磨損使人不得不較

頻繁更換輸送單元之加熱套、輸送螺桿及射出模。既然玻璃纖維強化熱塑性聚合物有磨損作用，因為高耐腐蝕性鋼沒有玻璃纖維強化聚合物加工所需的硬度，所以對保護該等輸送螺桿免於受到腐蝕的可能性會有限制。

根據 DIN EN ISO 8044 的腐蝕性係介於金屬與其環境之間的物理化學交互作用，且可能結果為該金屬性質之改變及從而該金屬、環境或該金屬形成零件之技術系統的功能之大幅削弱。

WO-A-2009/109318 描述用於製造阻燃性、非腐蝕性且易於流動之聚醯胺和聚酯模製組成物之方法。有各式各樣之添加物能用以降低，但是無法防止阻燃劑所引致之腐蝕及/或磨損。

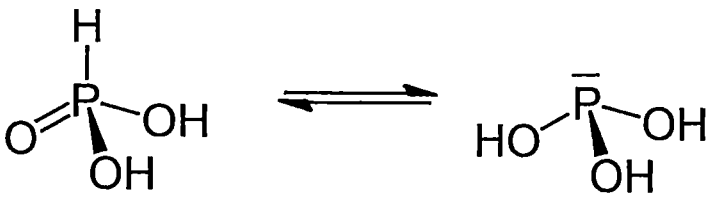
US-A-2010/0001430 描述一種含有錫酸鋅之阻燃型半芳族聚醯胺，其顯現降低極多之腐蝕性。即使是在此，也還是可測到一定程度之磨損。

DE-A-102010048025 描述用於熱塑性聚合物之阻燃劑/安定劑組合，其顯現高阻燃性和良好之機械性質，同時不會因為聚合物之降解及分解反應而顯現褪色或粉化。要注意的是該阻燃劑/安定劑組合顯現低腐蝕性。

因此，本發明的目的在於提供阻燃型聚醯胺類，其藉著無鹵阻燃劑顯現高安定性、良好機械性質及當其被加工時測不到之磨損。

【發明內容】

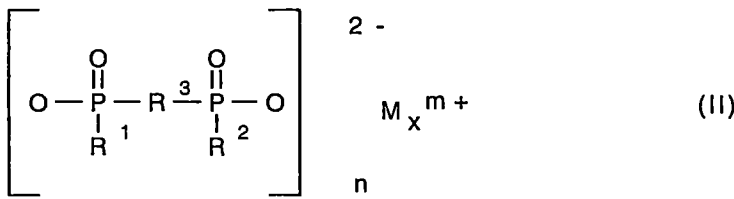
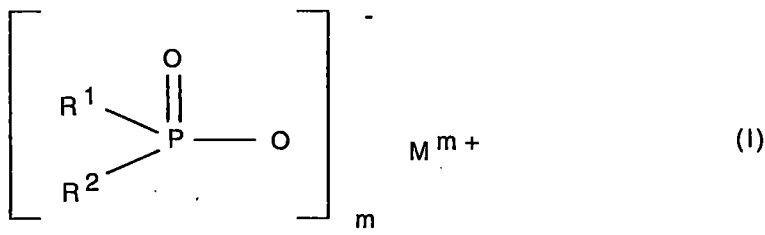
此目的係透過使用二烷基膦酸 (dialkylphosphinic acid)鹽類(組分 A))與亞磷酸(phosphorous acid)(也叫做膦酸(phosphonic acid)) HP(=O)(OH)₂ 之鹽類(組分 B)還有含鋅佐劑(組分 C))的混合物達成。



亞磷酸鹽、互變異構體

因此本發明之標的物係複數個組分之混合物作為非腐蝕性阻燃劑之用途，該混合物包含：

作為組分 A)之 20 至 98.9 重量%的式(I)之二烷基膦酸鹽 (dialkylphosphinic salt) 及 / 或 式 (II) 之二膦酸鹽 (diphosphinic salt)及/或其聚合物，



其中

R¹ 及 R² 係相同或不同且係線性或分支 C₁-C₆-烷基；

R^3 係線性或分支 C_1 - C_{10} -伸烷基、 C_6 - C_{10} -伸芳基、 C_7 - C_{20} -烷基伸芳基或 C_7 - C_{20} -芳基伸烷基；

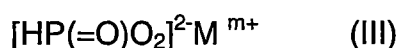
M 係 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Zn 、 Fe 、 Zr 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K 及/或質子化氮鹼；

m 係 1 至 4；

n 係 1 至 4；

x 係 1 至 4，

作為組分 B)之 1 至 80 重量%的式(III)之磷酸鹽，



其中

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

作為組分 C)之 0.1 至 30 重量%的無機鋅化合物，

作為組分 D)之 0 至 30 重量%的含氮增效劑及/或磷/氮阻燃劑，

作為組分 E)之 0 至 3 重量%的亞膦酸酯(phosphonite)或亞膦酸酯和亞磷酸酯(phosphite)之混合物，及

作為組分 F)之 0 至 3 重量%的酯或長鏈脂族羧酸(脂肪酸)鹽，其通常具有 C_{14} 至 C_{40} 的鏈長度，

該等組分的總和始終為 100 重量%。

較佳地式(I)及(II)中之 R^1 、 R^2 係相同或不同且係甲

基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基及/或苯基。

較佳地 R^3 係亞甲基、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；苯基亞甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。

較佳地該混合物包含：

60 至 89.8 重量%的組分 A)，

10 至 40 重量%的組分 B)，

0.1 至 20 重量%的組分 C)，

0 至 20 重量%的組分 D)，

0 至 2 重量%的組分 E)，及

0.1 至 2 重量%的組分 F)。

較佳地該混合物也包含：

60 至 84.9 重量%的組分 A)，

10 至 40 重量%的組分 B)，

5 至 20 重量%的組分 C)，

0 至 10 重量%的組分 D)，

0 至 2 重量%的組分 E)，及

0.1 至 2 重量%的組分 F)。

更佳地該混合物包含：

60 至 84.8 重量%的組分 A)，

10 至 40 重量%的組分 B)，
 5 至 20 重量%的組分 C)，
 0 至 10 重量%的組分 D)，
 0.1 至 2 重量%的組分 E)，及
 0.1 至 2 重量%的組分 F)。

更加特佳地該混合物包含：

60 至 83.8 重量%的組分 A)，
 10 至 40 重量%的組分 B)，
 5 至 20 重量%的組分 C)，
 1 至 10 重量%的組分 D)，
 0.1 至 2 重量%的組分 E)，及
 0.1 至 2 重量%的組分 F)。

較佳地組分 B)包含亞磷酸與鋁化合物之反應產物。

更佳地組分 B)包含亞磷酸鋁 $[Al(H_2PO_3)_3]$ 、二級亞磷酸鋁 $[Al_2(HPO_3)_3]$ 、鹼式亞磷酸鋁 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ 、四水合亞磷酸鋁 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ 、麟酸鋁、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ 且 $x = 1$ 至 2.27 且 $n = 1$ 至 50 ，及/或 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ ，或包含該式(XII)、(XIII)及/或(XIV)之亞磷酸鋁，其中

式(XII)包含： $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x(H_2O)_q$

及

q 係 0 至 4；

式(XIII)包含 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \cdot x(H_2O)_w$

及

M 係鹼金屬離子，

z 係 0.01 至 1.5，

y 係 2.63 至 3.5，

v 係 0 至 2，及

w 係 0 至 4；

式(XIV)包含 $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s$

及

u 係 2 至 2.99，及

t 係 2 至 0.01，

s 係 0 至 4，

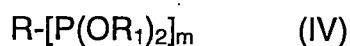
或該亞磷酸鋁包含該式(XII)之亞磷酸鋁與略微可溶性 (sparingly soluble) 鋁鹽和不含氮的外來離子之混合物；該式(XIII)之亞磷酸鋁與鋁鹽之混合物；該式(XII)至(XIV)之亞磷酸鋁與亞磷酸鋁 $[Al(H_2PO_3)_3]$ ，與二級亞磷酸鋁 $[Al_2(HPO_3)_3]$ ，與鹼式亞磷酸鋁 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ ，與三水合亞磷酸鋁 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ ，與磷酸鋁，與 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12H_2O$ ，與 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ 且 $x = 1$ 至 2.27 且 $n = 1$ 至 50 ，及/或與 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ 之混合物。

較佳地組分 C) 包含氧化鋅、氫氧化鋅、水合氧化鋅、硼酸鋅、鹼式矽酸鋅及/或錫酸鋅。

較佳地組分 D) 包含包含三聚氰胺之縮合產物及/或三聚氰胺與聚磷酸之反應產物及/或三聚氰胺縮合產物與聚

磷酸之反應產物或其混合物；或包含蜜勒胺 (melem)、蜜白胺 (melam)、氰尿鹽胺 (melon)、焦磷酸雙三聚氰胺 (dimelamine pyrophosphate)、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜勒胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸氰尿鹽胺及 / 或其混合聚鹽 (mixed polysalt)；或包含該式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ 及 / 或 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ 之含氮磷酸鹽類，其中 y 係 1 至 3 且 z 係 1 至 10000。

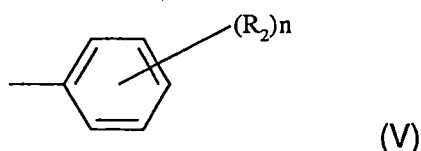
較佳地該等亞膦酸酯(組分 E)具有下列一般結構：



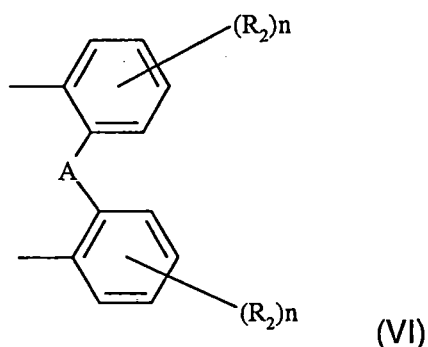
其中

R 係單-或多價脂族、芳族或雜芳族有機基，且

R_1 係下列結構(V)之化合物



或該二個基 R_1 形成下列結構(VI)之橋聯基



其中

A 係直接鍵 (direct bond)、O、S、 C_{1-18} -伸烷基 (線性或分支)、 C_{1-18} -亞烷基 (線性或分支)，

其中

R_2 於各情況中獨立地為 C_1-C_{12} -烷基(線性或分支)、

C_1-C_{12} -烷氧基、 C_5-C_{12} -環烷基，及

n 係 0 至 5，及

m 係 1 至 4。

較佳地組分 F)包含具有 14 至 40 個碳原子的長鏈脂肪酸類之鹼金屬、鹼土金屬、鋁及/或鋅鹽，及/或具有 14 至 40 個碳原子的長鏈脂肪酸類與例如乙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷及/或新戊四醇的多元醇類之反應產物。

本發明也關於如申請專利範圍第 1 至 13 項中之一或多項的複數個組分之混合物之用途，其中該複數個組分之混合物係併入聚合物中。

較佳地該聚合物包含聚酯類、聚醯胺類及/或包含聚醯胺類或聚酯類之聚合物摻合物。

更佳地該聚合物包含一或多種聚醯胺，其可被供以填料及/或強化劑。

該等聚醯胺類係呈模製物、膜、纖維(filament)及/或纖維之形式。

該獨創性用途較佳地包含下列組成：

30 至 93 重量%之聚醯胺，

2 至 40 重量%之該複數個組分 A)至 F)的混合物，

5 至 50 重量%之填料及/或強化劑，及

0 至 40 重量%之其他添加物。

令人驚訝的是頃發現二烷基磷酸鹽類和亞磷酸鹽類與

含鋅佐劑之根據本發明的組成物顯現在該等模製組成物加工時之高阻燃性加上改良之安定性。在這點上，先前技藝迄今仍未描述過此防止腐蝕之效應。

更佳地組分 C)包含錫酸鋅及/或硼酸鋅。

較佳地組分 E)包含亞膦酸酯(phosphonite)或亞膦酸酯和亞磷酸酯(phosphite)之混合物。

較佳之亞磷酸鹽類(組分 B))係略微可溶或不溶於水之鹽類。

特佳之亞磷酸鹽類係鋁、鈣及鋅鹽類。

更佳地組分 B)係亞磷酸和鋁化合物之反應產物。

較佳為 CAS 編號為 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。

較佳為 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 0.1 - 30 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0 - 50 \text{ H}_2\text{O}$ 型之亞磷酸鋁，更佳地 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 0.2 - 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0 - 50 \text{ H}_2\text{O}$ ，極佳地 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 1 - 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0 - 50 \text{ H}_2\text{O}$ 。

較佳為該組成 5 至 95 重量% $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 95 至 5 重量% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之亞磷酸鋁和氫氧化鋁之混合物，更佳地 10 至 90 重量% $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 90 至 10 重量% $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，極佳地 35 至 65 重量% $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 65 - 35 重量% $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，且在各案例中 $n = 0$ 至 4。

該亞磷酸鋁較佳地具有 0.2 至 100 μm 之粒徑。

該較佳之亞磷酸鋁習慣上係藉由鋁源與磷源及必要的話模板劑(template)於溶劑中於 20 至 200°C 下之反應經過

達於 4 天之時期製造。為此，混合鋁源與磷源，在水熱條件之下或於迴流下加熱，且固體係藉由過濾單離，清洗，及乾燥。

較佳之鋁源係異丙氧化鋁、硝酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁(例如擬薄水鋁石(pseudoboehmite))。

較佳之磷源係亞磷酸鹽、(酸式)亞磷酸銨、鹼金屬亞磷酸鹽類或鹼土金屬亞磷酸酯。

較佳之鹼金屬亞磷酸鹽類係亞磷酸二鈉、水合亞磷酸二鈉、亞磷酸三鈉、亞磷酸氫鉀。

較佳之水合亞磷酸二鈉係來自 Brüggemann 的 Brüggolen® H10。

較佳之模板劑係 1,6-己二胺、碳酸胍或氨。

較佳之鹼土金屬亞磷酸鹽係亞磷酸鈣。

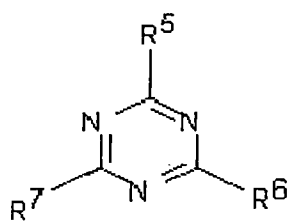
較佳之鋁對磷對溶劑之比率為 1 : 1 : 3.7 至 1 : 2.2 : 100 莫耳。鋁對模板劑之比率為 1 : 0 至 1 : 17 莫耳。

較佳之反應溶液的 pH 為 3 至 9。

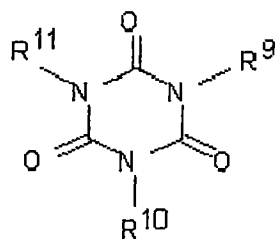
較佳之溶劑為水。

組分 C)較佳為錫酸鋅。

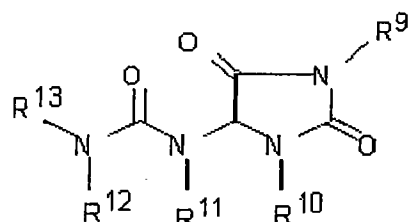
適合之組分 D)也是式(XV)至(XX)之化合物或其混合物。



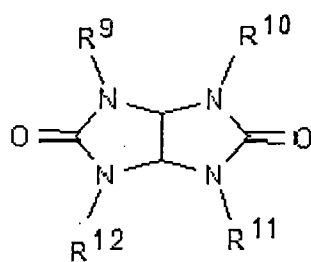
(XV)



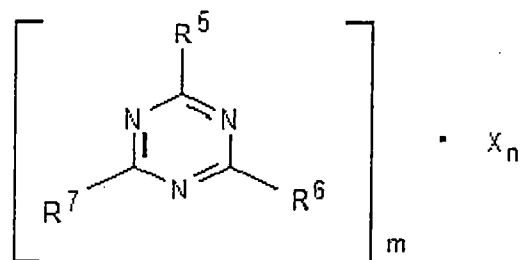
(XVI)



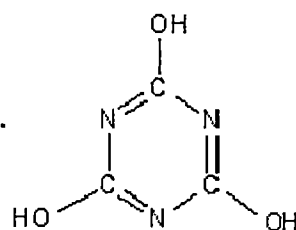
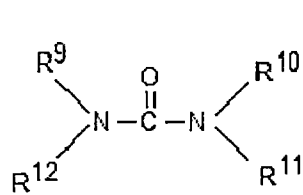
(XVII)



(XVIII)



(XIX)



(XX)

其中

R^5 至 R^7 為氫、 C_1 - C_8 -烷基、 C_5 - C_{16} -環烷基或-烷基環烷基(可能的話被羥基或被 C_1 - C_4 -羥烷基官能基取代)、 C_2 - C_8 -烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-醯基、-醯氧基、 C_6 - C_{12} -芳基或-芳烷基、 $-OR^8$ 及 $-N(R^8)R^9$ ，還有 N-脂環族或 N-芳族，

R^8 為氫、 C_1 - C_8 -烷基、 C_5 - C_{16} -環烷基或-烷基環烷基(可能的話被羥基或被 C_1 - C_4 -羥烷基官能基取代)、 C_2 - C_8 -烯基、 C_1 - C_8 -烷氧基、-醯

基、-醯氧基或 C_6-C_{12} -芳基或-芳烷基，
 R^9 至 R^{13} 為與 R^8 還有 $-O-R^8$ 為相同基團，
 m 及 n 各自獨立地為 1、2、3 或 4，
 X 為能與三嗪化合物形成加成物之酸類；
 或為參(羥乙基)三聚異氰酸酯與芳族聚羧酸類之寡聚合酯類。

特別適合之組分 D) 為苯并胍胺、參(羥乙基)三聚異氰酸酯、尿囊素、甘脲、三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸鹽、二氰二胺(dicyandiamide)及/或胍。

較佳地式(I)及(II)中之 M 係為鈣、鋁或鋅。

質子化氮鹼較佳地意指氨、三聚氰胺、三乙醇胺之質子化鹼，尤其是 NH_4^+ 。

適合之亞磷酸鹽係描述於特別提及之 PCT/WO97/39053。

特佳之亞磷酸鹽類係亞磷酸鋁、亞磷酸鈣及亞磷酸鋅。

在本案中，特佳為使用與亞磷酸鹽相同之膦酸鹽—換句話說，例如，二烷基膦酸鋁與亞磷酸鋁一起，或二烷基亞磷酸鋅與亞磷酸鋅一起。

根據本發明之組合，包含該組分 A) 和 B) 和 C) 另外還有任意地 D)、E) 和 F)，可與添加物混合，像是，例如，抗氧化劑、UV 吸收劑及光安定劑、金屬去活化劑、過氧化物破壞化合物(peroxide-destroying compound)、聚醯胺安定劑、鹼式共安定劑(basic costabilizer)、成核劑、填料

及強化劑、其他阻燃劑及其他添加物。

適合之抗氧化劑係，例如，烷基化單酚類，例如 2,6-二第三丁基-4-甲酚；烷基硫甲基酚類，例如 2,4-二辛基硫甲基-6-第三丁基酚；氫醌類和烷基化氫醌類，例如 2,6-二第三丁基-4-甲氧基酚；生育酚類，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)；羥基化硫代二苯醚類，例如 2,2'-硫代雙(6-第三丁基-4-甲酚)、2,2'-硫代雙(4-辛酚)、4,4'-硫代雙(6-第三丁基-3-甲酚)、4,4'-硫代雙(6-第三丁基-2-甲酚)、4,4'-硫代雙(3,6-二第二戊酚)、二硫代 4,4'-雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)；亞烷基雙酚類，例如 2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲酚)；O-、N-及S-苯甲基化合物，例如 3,5,3',5'-四第三丁基-4,4'-二羥基二苯甲醚；羥基苯甲基化丙二酸酯類，例如 2,2-雙(3,5-二第三丁基-2-羥基苯甲基)丙二酸雙(十八酯)；羥基苯甲基芳族，例如 1,3,5-參(3,5-二第三丁基)-4-羥基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)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；苯甲基膦酸酯類，例如二甲基 2,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯；醯胺基酚類、4-羥基月桂醯胺、4-羥基硬脂醯苯胺、N-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)胺基甲酸辛酯； β -(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸與單-或多元醇之酯類； β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸與單-或多元醇之酯類； β -(3,5-二環己基-4-

羥苯基)丙酸與單-或多元醇之酯類；3,5-二第三丁基-4-羥苯基乙酸與單-或多元醇之酯類； β -(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸之醯胺類，例如 N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯基)六亞甲二胺、N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯基)三亞甲基二胺、N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯基)肼。

適合之 UV 吸收劑及光安定劑係，例如，2-(2'-羥苯基)苯并三唑類，例如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑；2-羥基苯甲酮類，例如 4-羥基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二氧基、4-苯甲氧基、4,2',4-三羥基、2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物；任意經取代之苯甲酸酯類例如水楊酸 4-第三丁基苯酯、水楊酸苯酯、水楊酸辛基苯酯、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-第三丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、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-羥基苯甲酸十六酯、3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸十八酯、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；丙烯酸酯類，例如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯或異辛酯、 α -甲氧羰基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-對-甲氧基肉桂酸甲酯或丁酯、 α -甲氧羰基-對-甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -甲氧羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

附帶地，鎳化合物，例如 2,2'-硫代-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]的鎳錯合物，如 1：1 或 1：2 錯合物，任意含有其他配位子如正丁胺、三乙醇胺或 N-環己基二乙醇

胺；二丁基二硫胺基甲酸鎳；4-羥基-3,5-二第三丁基苯甲基膦酸單烷酯之鎳鹽類，如甲酯或乙酯；酮肟類，如2-羥基-4-甲基苯基十一基酮肟的鎳錯合物；1-苯基-4-月桂醯基-5-羥基吡啶的鎳錯合物，任意含有其他配位子；位阻胺類，例如雙(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯；草醯胺類，例如4,4'-二辛氧基草醯苯胺；2-(2-羥苯基)-1,3,5-三嗪類，例如2,4,6-參(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪。

適合之金屬去活化劑係，例如，N,N'-二苯基草醯胺、N-水楊醛-N'-水楊醯肼、N,N'-雙(水楊醯基)肼、N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基丙醯基)肼、3-水楊醯胺基-1,2,4-三唑、雙(亞苯甲基)草醯基二醯肼、草醯基苯胺、異酞醯基二醯肼、癸二醯基雙苯基醯肼、N,N'-二乙醯基己二醯基二醯肼、N,N'-雙(水楊醯基)草醯基二醯肼、N,N'-雙(水楊醯基)硫丙醯基二醯肼。

適合之過氧化物破壞化合物係，例如，硫二丙酸酯類，例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三基酯；巯基苯并咪唑；2-巯基苯并咪唑的鋅鹽；二丁基二硫胺基甲酸鋅、二硫化二(十八基)、新戊四醇肆(β-十二基巯基)丙酸酯。

適合之聚醯胺安定劑係，例如，結合碘化物及/或磷化合物之銅鹽類，及二價錳之鹽類。

適合之鹼式共安定劑係三聚氰胺、聚乙炔基吡咯烷酮、二氰二醯胺、氰尿酸三烯丙酯、尿素衍生物、肼衍生物、胺類、聚醯胺類、聚胺酯類、高級脂肪酸之鹼金屬及

鹼土金屬鹽類，例如硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、山萘酸鎂、硬脂酸鎂、蔥麻油酸鈉、棕櫚酸鉀、兒茶酚銻(antimony pyrocatecholate)或兒茶酚錫(tin pyrocatecholate)。

適合之成核劑係，例如，4-第三丁基苯甲酸、己二酚及二苯基乙酸。

填料及強化劑包括，例如，碳酸鈣、矽酸鹽類、玻璃纖維、石綿類、滑石、高嶺土、雲母、硫酸鋇、金屬氧化物和氫氧化物、碳黑及石墨等。

適合之其他阻燃劑係，例如，磷酸芳酯類、膦酸酯類、次磷酸鹽類及紅磷。

其他添加物包括，例如，塑化劑、膨脹性石墨(expandable graphite)、潤滑劑、乳化劑、顏料、光學增亮劑、阻燃劑、抗靜電劑、發泡劑。

這些其他添加物能在添加該等阻燃劑之前、同時或之後被加於該等聚合物。這些添加物還有阻燃劑能以固體，以溶液或以熔融物方式計量，或以固體或液體混合物形式或以母料/濃縮料方式計量。

在該亞膦酸酯類中，較佳為下列基團：

R 係 C_4-C_{18} -烷基(線性或分支)、 C_4-C_{18} -伸烷基(線性或分支)、 C_5-C_{12} -環烷基、 C_5-C_{12} -伸環烷基、 C_6-C_{24} -芳基或-雜芳基、 C_6-C_{24} -伸芳基或-伸雜芳基，其也可能有另外之取代；

R_1 係結構(V)或(VI)之化合物，其中

R_2 係獨立地為 C_1-C_8 -烷基(線性或分支)、 C_1-C_8 -烷氧

基、-環己基；

A 係直接鍵、O、C₁-C₈-伸烷基(線性或分支)、C₁-C₈-亞烷基(線性或分支)；及

n 係 0 至 3，

m 係 1 至 3。

在該亞磷酸酯類中，特佳為下列基團：

R 係環己基、苯基、伸苯基、聯苯基及伸聯苯基；

R₁ 係結構(V)或(VI)之化合物，其中

R₂ 係獨立地為 C₁-C₈-烷基(線性或分支)、C₁-C₈-烷氧基、環己基；

A 係直接鍵、O、C₁-C₆-亞烷基(線性或分支)；及

n 係 1 至 3，

m 係 1 或 2。

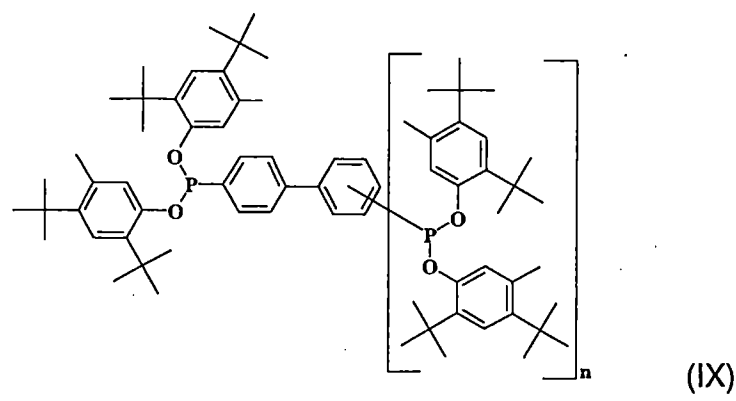
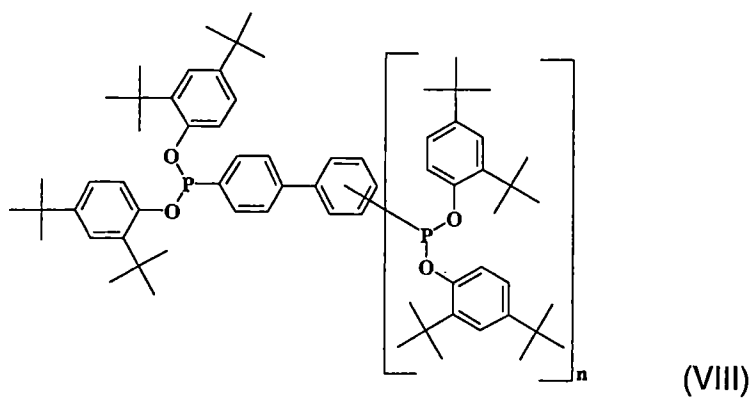
另外請求根據以上請求的化合物加上式(VII)的亞磷酸酯之混合物，



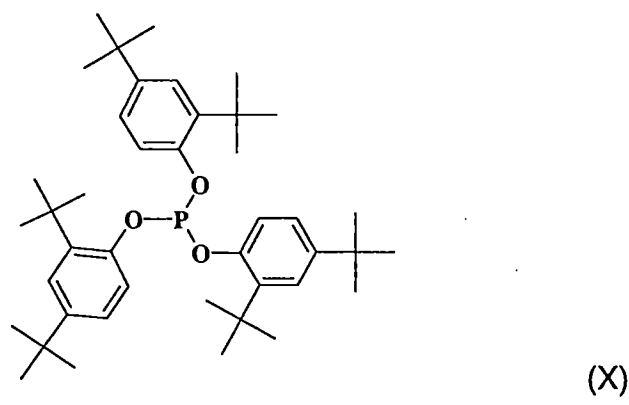
其中 R₁ 係如以上所界定。

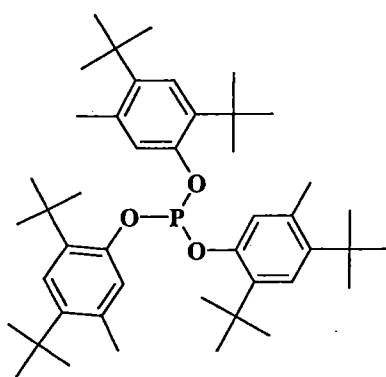
尤其佳為根據以上資料藉由芳族或雜芳族(如苯、聯苯基或二苯醚)與三鹵化磷(較佳地三氯化磷)在夫-夸(Friedel-Crafts)觸媒(如氯化鋁、氯化鋅、氯化鐵等等)存在下之夫-夸反應及其後與該等結構(V)和(VI)之母酚類(parent phenol)之反應製備的化合物。明確地說也包括含有經過過量三鹵化磷和上述酚類之指定反應順序之後形成之亞磷酸酯的那些混合物。

從此群組之化合物來看，較佳依序為下列結構(VIII)及(IX)：



其中 n 可為 0 或 1 且這些混合物可任意地另包含部分之化合物(X)或(XI)：





(XI)

適合之組分 F)係長鏈脂肪羧酸(脂肪酸)之酯類或鹽類，其通常具有 C_{14} 至 C_{40} 之鏈長度。該等酯類係前述羧酸類與例如乙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷或新戊四醇的常用多元醇類之反應產物。前述羧酸之有用鹽類包括特別是鹼金屬或鹼土金屬鹽類，或鋁和鋅鹽類。

組分 F)較佳地包含硬脂酸之酯類或鹽類，例如單硬脂酸縮水甘油酯或硬脂酸鈣。

組分 F)較佳地包含褐煤蠟酸類與乙二醇之反應產物。

該等反應產物較佳為乙二醇單褐煤蠟酯、乙二醇二褐煤蠟酯、褐煤蠟酸類和乙二醇之混合物。

組分 F)較佳地包含褐煤蠟酸類與鈣鹽之反應產物。

該等反應產物更佳為 1,3-丁二醇單褐煤蠟酯、1,3-丁二醇二褐煤蠟酯、褐煤蠟酸類、1,3-丁二醇、單褐煤酸鈣和該鈣鹽之混合物。

該阻燃劑組合中之組分 A)、B)和 C)的比例實質上取決於預期應用領域，且可於在寬廣範圍內變化。根據該應用領域，該阻燃劑組合包含 20 至 98.9 重量%的組分 A)、1 至 80 重量%的組分 B)及 0.1 至 30 重量%的組分 C)。組

分 D)係以 0 至 30 重量%添加，且組分 E)及 F)係相互獨立地以 0 至 3 重量%添加。

該阻燃劑/安定劑組合係較佳地以該聚合物模製組成物為基準依 2 至 50 重量%之總量用於該聚醯胺模製組成物。在該案例中之聚合物量係 50 至 98 重量%。

該阻燃劑組合係更佳地以該聚合物模製組成物為基準依 10 至 30 重量%之總量用於該聚醯胺模製組成物。在該案例中之聚合物量係 70 至 90 重量%。

該等聚合物模製物、膜、纖維(filament)及纖維較佳地包含以該聚合物內容物為基準計為 2 至 50 重量%總量之阻燃劑/安定劑組合。在該案例中之聚合物量係 50 至 98 重量%。

該等聚合物模製物、膜、纖維及纖維更佳地包含以該聚合物內容物為基準計為 10 至 30 重量%總量之阻燃劑組合。在該案例中之聚合物量係 70 至 90 重量%。

前述添加物能以各式各樣不同製程步驟加於該聚合物。例如，在聚醯胺類之案例中能在聚合/聚縮合開始或結束時或在後繼混合操作時儘早將該等添加物混入該聚合物熔融物。除此之外，有的加工操作在之後的階段才添加該等添加物。在使用顏料或添加物母料之案例中尤其遵守此步驟。也有可能用滾筒將，尤其是粉狀添加物，施於聚合物丸粒，該等丸粒可能由於乾燥操作之結果而變暖。

該等聚合物較佳為衍生自二胺類和二羧酸類及/或衍生自胺基羧酸類或對應之內醯胺類的聚醯胺類和共聚醯胺

類，如聚醯胺 2/12、聚醯胺 4 (聚-4-胺基丁酸，Nylon[®] 4，DuPont)、聚醯胺 4/6 (聚(四亞甲基己二醯胺)、聚(四亞甲基己二酸二醯胺)，Nylon[®] 4/6，DuPont)、聚醯胺 6 (聚己內醯胺、聚-6-胺基己酸，Nylon[®] 6，DuPont，Akulon[®] K122，DSM；Zytel[®] 7301，DuPont；Durethan[®] B 29，Bayer)、聚醯胺 6/6 ((聚(N,N'-六亞甲基己二醯胺)，Nylon[®] 6/6，DuPont，Zytel[®] 101，DuPont；Durethan[®] A30，Durethan[®] AKV，Durethan[®] AM，Bayer；Ultramid[®] A3，BASF)、聚醯胺 6/9 (聚(六亞甲基壬二醯胺)，Nylon[®] 6/9，DuPont)、聚醯胺 6/10 (聚(六亞甲基癸二醯胺)，Nylon[®] 6/10，DuPont)、聚醯胺 6/12 (聚(六亞甲基十二烷二醯胺)，Nylon[®] 6/12，DuPont)、聚醯胺 6/66 (聚(六亞甲基己二醯胺-共聚合-己內醯胺)，Nylon[®] 6/66，DuPont)、聚醯胺 7 (聚-7-胺基壬酸，Nylon[®] 7，DuPont)、聚醯胺 7,7 (聚七亞甲基庚二醯胺，Nylon[®] 7,7，DuPont)、聚醯胺 8 (聚-8-胺基辛酸，Nylon[®] 8，DuPont)、聚醯胺 8,8 (聚八亞甲基辛二醯胺，Nylon[®] 8,8，DuPont)、聚醯胺 9 (聚-9-胺基壬酸，Nylon[®] 9，DuPont)、聚醯胺 9,9 (聚九亞甲基壬二醯胺，Nylon[®] 9,9，DuPont)、聚醯胺 10 (聚-10-胺基癸酸，Nylon[®] 10，DuPont)、聚醯胺 10,9 (聚(十亞甲基壬二醯胺)，Nylon[®] 10,9，DuPont)、聚醯胺 10,10 (聚十亞甲基癸二醯胺，Nylon[®] 10,10，DuPont)、聚醯胺 11 (聚-11-胺基十一酸，Nylon[®] 11，DuPont)、聚醯胺 12 (聚十二烷內醯胺，

Nylon[®] 12, DuPont, Grilamid[®] L20, Ems Chemie)、源於間二甲苯、二胺和己二酸之芳族聚醯胺；由六亞甲基二胺和鄰苯二甲酸及/或對苯二甲酸所製備之聚醯胺類(聚六亞甲基鄰苯二甲醯胺、聚六亞甲基對苯二甲醯胺)及任意地由彈性體當作改質劑所製備之聚醯胺類，例如聚-2,4,4-三甲基六亞甲基對苯二甲醯胺或聚-間-伸苯基鄰苯二甲醯胺。上述聚醯胺與聚烯烴、烯烴共聚物、離子聚合物(ionomers)或化學鍵結或接枝彈性體之嵌段共聚物；或與聚醚類之嵌段共聚物，例如像是與聚乙二醇、聚丙二醇或聚伸丁二醇。此外，經 EPDM 改質或經 ABS 改質之聚醯胺類或共聚醯胺類；還有在加工期間縮合之聚醯胺類("RIM 聚醯胺系統")。

該等聚合物較佳為聚脲類、聚醯亞胺類、聚醯胺亞胺類、聚醚醯亞胺類、聚酯醯亞胺類(polyesterimides)、聚乙內醯脲類(polyhydantoins)及聚苯并咪唑類。

該等聚合物較佳為衍生自二羧酸類和二醇類及/或衍生自羥基羧酸類或對應內酯類之聚酯類，如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、(Celanex[®] 2500、Celanex[®] 2002、Celanese；Ultradur[®]、BASF)、聚對苯二甲酸-1,4-環己二甲酯、聚羥苯甲酸酯類，還有衍生自具有羥基端基之聚醚類的嵌段聚醚酯類；還有以聚碳酸酯類或 MBS 改質之聚酯類。

最後本發明也關於一種用於製造阻燃型聚合物模製物之方法，其中本發明之阻燃型聚合物模製組成物係藉由下

列方式加工：射出成型（例如射出成型機（Aarburg Allrounder 型））和壓縮、發泡射出成型、內氣壓射出成型、吹鑄成型、膜鑄塑、壓延、層疊或高溫塗佈，以得到該阻燃型聚合物模製物。

較佳地該等聚醯胺類係為胺基酸型及/或二胺-二羧酸型。

較佳之聚醯胺類係聚醯胺-6 及/或聚醯胺 66，及聚苯二甲醯胺類。

較佳地該等聚醯胺類係未改變，經著色，經填充，未填充，經強化，未經強化或經改質的。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示藉由 DKI 模板法 (platelet method) 進行熱塑料磨損研究用之模具。

【實施方式】

實施例

1. 使用之組分

工業用聚合物(丸粒)：

聚醯胺 6.6 (PA 6.6-GV)：Ulramid® A27 (來自 BASF AG，D)

聚苯二甲醯胺(PPA)：Vestamid® HT plus M100 (來自 Evonik，D)

玻璃纖維，PPG HP 3610 EC 10 4.5 mm (來自 PPG

Ind. Fiber Glass , NL)

阻 燃 劑 (組 分 A)) :

二 乙 基 膦 酸 之 鋁 鹽 , 在 後 文 中 被 稱 為 DEPAL

阻 燃 劑 (組 分 B)) :

亞 磷 酸 之 鋁 鹽 , 在 後 文 中 被 稱 為 PHOPAL

抗 腐 蝕 添 加 物 (組 分 C)) :

硼 酸 鋅 Firebrake[®] ZB 及 Firebrake[®] 500 , 來 自
Borax , USA

錫 酸 鋅 Flamtard[®] H 及 Flamtard[®] S , 來 自 William
Blythe , UK

薄 水 鋁 石 : Disperal[®] 20 , Siral[®] 10 , Pural[®] SB , 來
自 Sasol , D

白 堇 : Hakuenka[®] CC-R , 來 自 Omya ,

組 分 D)) :

聚 磷 酸 三 聚 氰 胺 (被 稱 為 MPP) , Melapur[®] 200 (來 自
BASF , D)

亞 膦 酸 酯 類 (組 分 E)) : Sandostab[®] P-EPQ , 來 自
Clariant GmbH , D

蠟 組 分 (組 分 F)) :

Licowax[®] E，來自 Clariant Produkte (Deutschland) GmbH，D (褐煤蠟酸酯)

2. 阻燃性聚合物模製組成物之製造，加工及測試

將該等阻燃劑組分與該亞膦酸酯、潤滑劑及安定劑依表中規定之比率混合且經由雙螺桿擠出機(Leistritz ZSE 27/44D)之側投入口加入溫度為 260 至 310℃ 之 PA 6.6，且加入 300 至 340℃ 之 PPA。該等玻璃纖維經由第二側投入口添加。將均質化聚合物股抽出，於水浴中冷卻且接著製成丸粒。

經過充分乾燥之後，靠射出成型機(Arburg 320 C Allrounder)於 250 至 340℃ 之熔融溫度下將該等模製組成物加工成試片，且利用 UL 94 試驗(Underwriter Laboratories)就阻燃性進行測試且分類。

該 UL 94 防火等級如下列：

V-0： 續燃時間不長過 10 秒，10 次火焰應用之總續燃時間不多於 50 秒，無火焰落滴，該試片沒完全消耗，火焰應用結束之後的試片之餘燼時間不長於 30 秒

V-1： 續燃時間不長過 30 秒，10 次火焰應用之總續燃時間不多於 250 秒，火焰應用結束之後的試片之餘燼時間不長於 60 秒，其他標準如同 V-0

V-2： 火焰落滴點燃棉布，其他標準如同 V-1

無法分級(nc1)：不遵守火焰分級 V-2。

該等模製組成物之流動性係藉由於 275°C /2.16 kg 下得到熔融體積流率(MVR)測定。該 MVR 值陡升表示聚合物降解。MVR 也會受填料影響。

抗張強度(N/mm²)、斷裂伸長率及斷裂強度係根據 DIN EN ISO 527 (%)測量，衝擊強度[kJ/m²]及缺口衝擊強度[kJ/m²]係依據 DIN EN ISO 179 測量。

腐蝕量係藉由該平板法研究。該平板法，於 DKI (Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt, Germany)研發出來，用於金屬材料比較評估及，分別地，塑化模製組成物之腐蝕強度和磨損強度的模型研究。在此測試中，將兩個試片成對設置於該模具中，以便形成長度為 12 mm，寬度為 10 mm，且高度為 0.1 到最大 1 mm 可調整高度之長方形間隙供該聚合物熔融物通行(第 1 圖)。通過此間隙，將來自塑化組合之聚合物熔融物擠出(或射出)，伴隨著該間隙中發生大的局部剪切應力及剪切速率。

有一個磨損參數是試片之重量損失，其係藉由使用誤差為 0.1 mg 之 A&D 分析“電子天秤”稱取試片之重量差值求出。該等試片之質量係藉著在 1.2379 鋼上之 25 kg 聚合物生產量或在 CK 45 鋼上之 10 kg 生產量，在該腐蝕試驗前後測定。

經過預先界定之生產量(一般為 25 或 10 kg)之後，該等樣品模板被拆下且以物理/化學方式清潔以除去黏附之聚合物。物理清潔係藉由軟質材料(棉布)拭去熱聚合物團

達成。化學清潔係藉由於 60℃ 下在間-甲酚中加熱該等試片 20 分鐘完成。在煮沸操作之後仍舊黏附之聚合物組成物係藉由軟質棉墊拭去。

所有試驗依特定列，除非另行指明，否則由於相容性的關係而在相同條件(溫度計畫、螺桿幾何形狀、射出成型參數等等)之下進行。

所有數量皆被記錄成重量%且係以該聚合物模製組成物為基準把該阻燃劑組合及佐劑包括在內。

表 1 顯示包含組分 A)及組分 B)作為阻燃劑混合物之聚醯胺模製組成物。這些組成物顯現顯著可測之腐蝕量。

表 1: 利用 DEPAL 及 DEPAL/PHOPAL 混合物之 PA 66 GF 30 比較例

	C1	C2	C3	C4	C5
聚醯胺 66	49.7	50	50	50	50
玻璃纖維	30	30	30	30	30
組分 A): DEPAL	20	17.5	18.75	16.25	15
組分 B): PHOPAL		2.5	1.25	3.75	5
組分 F): Licowax E	0.3	0.3			
UL 94 1.6 mm	ncl.	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 94 0.8 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
在 1.2379 鋼上之腐蝕量 [%]	0.2	0.2	0.25	0.21	0.26
MVR [g/10min]	4.8				
抗張強度 [N/mm²]	146	148			
斷裂伸長率 [%]	2.9	2.7			
IS [kJ/mm²]	67	63			
NIS [kJ/mm²]	8.9	9.4			

表 2 描述比較例 C6 至 C12，其中所用之阻燃劑混合物係基於二乙基膦酸鋁鹽(DEPAL)及該含氮增效劑聚磷酸三聚氰胺(MPP)。該等聚醯胺模製組成物顯現利用 DEPAL 及 MPP 之高腐蝕量。在添加硼酸鋅及安定劑及/或錫酸鋅時，該腐蝕量將會顯著降低。薄水鋁石也同樣會導致腐蝕量降低。儘管如此，腐蝕造成之鋼平板質量損失仍然可測得。

表 2: 利用 DEPAL/MPP 混合物之 PA 66 GF 30 比較例 C6 至 C10

	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
聚醯胺 66	50.7	49.7	49.4	49.7	49.7	49.7	49.7
玻璃纖維	30	30	30	30	30	30	30
組分 A): DEPAL	12	12	12	11.5	11.5	11	11
組分 D): MPP	7	7	7	6.5	6.5	5	5
組分 C): 硼酸鋅		1	1	1	1	1	1
組分 C): Flamtard H				1			
組分 C): Flamtard S					1		
組分 C): Siral 10						3	
組分 C): Pural SB							3
組分 F): Licowax E	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
組分 E): P-EPQ+O10			0.3				
UL 94 1.6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 94 0.8 mm	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1
衝擊強度 [kJ/m ²]	測不到	60	測不到	59	61	63	59
缺口衝擊強度 [kJ/m ²]	測不到	12	測不到	13	14	8.5	8.1
在 1.2379 鋼上之腐蝕量 [%]	1.9	0.42	0.46	0.24	0.18	0.02	0.06
MVR [g/10min]	測不到	12.3	測不到	17.5	15.4	3.7	7.1

表 3 顯示，作為比較例，包含 DEPAL/PHOPAL 混合物及不含鋅添加物之玻璃纖維強化 PA 66 化合物配方。這些添加物沒使腐蝕量降低，而且還始終顯示該等鋼平板之可測的質量損失。

表 3: 利用 DEPAL/PHOPAL 混合物及不含鋅抗腐蝕添加物之
PA 66 GF30 比較例 C13 至 C17。

	C13	C14	C15	C16	C17
聚醯胺 66	49.55	49.55	49.55	49.55	49.55
玻璃纖維	30	30	30	30	30
組分 A): DEPAL	15	15	15	15	16
組分 B): PHOPAL	3	3	3	3	2
組分 C): Chalk		1			
組分 C): Pural SB			3		
組分 C): Siral 10				3	
組分 C): Disperal 20					3
組分 F): Licowax E	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
UL 94 1.6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 94 0.8 mm	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
MVR 275°C/2.16 kg	5	4	2.3	1.3	1.7
在 1.2379 鋼上之腐蝕量 [%]	0.20	測不到	0.20	0.26	0.29
在 CK4 鋼上之腐蝕量 [%]	0.16	0.16	測不到	測不到	測不到
衝擊強度 [kJ/m ²]	63	60	61	65	62
缺口衝擊強度 [kJ/m ²]	15	16	14	15	11

表 4: 獨創性：利用 DEPAL/PHOPAL 混合物及含鋅腐蝕添加物之
PA 66 GF30 試驗結果 B1 至 B5。

	B1	B2	B3	B4	B5
聚醯胺 66	48.7	48.7	49.7	48.7	48.7
玻璃纖維	30	30	30	30	30
組分 A): DEPAL	15	15.5	15.5	15.5	15.5
組分 B): PHOPAL	3	3.5	3.5	3.5	3.5
組分 C): Flamtard S	3	2	1		
組分 C): Flamtard H				2	
組分 C): 硼酸鋅					2
組分 F): Licowax E	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
UL 94 1.6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 94 0.8 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1
MVR 275°C/2.16 kg	6.1	3.6	3.2	3.9	0.6
在 1.2379 鋼上之腐蝕量 [%]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
抗張強度 [N/mm ²]	144	145	147	147	149
斷裂伸長率 [%]	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7
衝擊強度 [kJ/m ²]	64	59	64	63	67
缺口衝擊強度 [kJ/m ²]	8.3	8.3	8.4	8.1	9.4

表 4 顯示本發明之聚醯胺模製組成物 B1 至 B5。當這些模製組成物，包含 DEPAL-PHOPAL 混合物及另外地含鋅抗腐蝕添加物時，被加工時，在該腐蝕試驗中無法從該等平板測到任何質量損失。再者，該等模製組成物遵守依據 UL 94 之嚴格防火要求，且顯現良好機械性質。

表 5: 利用阻燃劑之 PPA GF30 (比較例 C13 及發明例 B6)。

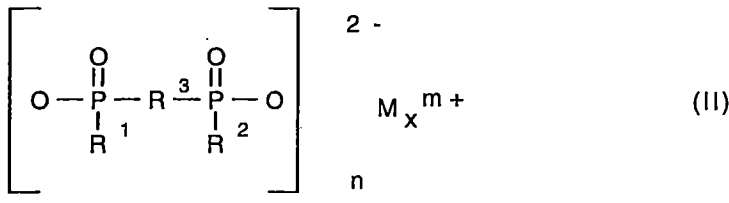
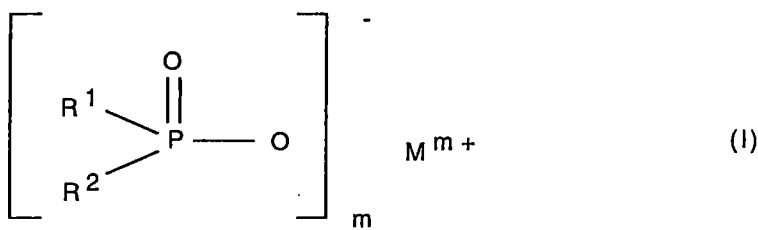
	C13	B6
PPA	55	52
玻璃纖維	30	30
組分 A): DEPAL	12	12
組分 B): PHOPAL	3	3
組分 C): Flamtard S		3
在 1.2379 鋼上之腐蝕量 [%]	0.41	0.00
UL 94 0.8 mm	V-0	V-0
UL 94 1.6 mm	V-0	V-0
抗張強度 [N/mm ²]	179	159
斷裂伸長率 [%]	2.4	2.1
衝擊強度 [kJ/m ²]	74	60
缺口衝擊強度 [kJ/m ²]	6.6	6.3

表 5 以直接比較方式顯示包含 DEPAL-PHOPAL 之 PPA 模製組成物 C13 及包含錫酸鋅和 DEPAL-PHOPAL 之本發明的 PPA 模製組成物。透過錫酸鋅之添加，能使 DEPAL-PHOPAL 造成之腐蝕降至如此顯著之程度以致於該腐蝕試驗時無法再測得該等平板之質量損失。本發明之模製組成物符合依據 UL 94 之嚴格防火要求且顯現良好機械性質。

申請專利範圍

1. 一種複數個組分之混合物作為非腐蝕性阻燃劑之用途，該混合物包含：

作為組分 A)之 20 至 98.9 重量%的式(I)之二烷基膦酸鹽 (dialkylphosphinic salt) 及 / 或 式 (II) 之 二 膦 酸 鹽 (diphosphinic salt)及/或其聚合物，

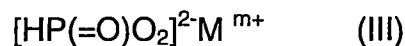


其中

- R¹、R² 係相同或不同且係線性或分支 C₁-C₆-烷基；
- R³ 係線性或分支 C₁-C₁₀-伸烷基、C₆-C₁₀-伸芳基、C₇-C₂₀-烷基伸芳基或 C₇-C₂₀-芳基伸烷基；
- M 係 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 係 1 至 4；
- n 係 1 至 4；

x 係 1 至 4，

作為組分 B)之 1 至 80 重量%的式(III)之磷酸鹽，



其中

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

作為組分 C)之 0.1 至 30 重量%的無機鋅化合物，

作為組分 D)之 0 至 30 重量%的含氮增效劑及 / 或磷 /
氮阻燃劑，

作為組分 E)之 0 至 3 重量%的亞膦酸酯(phosphonite)
或亞膦酸酯和亞磷酸酯(phosphite)之混合物，及

作為組分 F)之 0 至 3 重量%的酯或長鏈脂族羧酸(脂
肪酸)鹽，其通常具有 C₁₄ 至 C₄₀ 的鏈長度，

該等組分的總和始終為 100 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中式(I)及(II)中
之 R¹、R² 係相同或不同且係甲基、乙基、正丙基、異丙
基、正丁基、第三丁基、正戊基及 / 或苯基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中 R³ 係亞甲
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；苯基亞甲基、苯基
伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。

4. 如申請專利範圍第 2 項之用途，其中 R^3 係亞甲基、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；苯基亞甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中該混合物包含：

60 至 89.8 重量%的組分 A)，
 10 至 40 重量%的組分 B)，
 0.1 至 20 重量%的組分 C)，
 0 至 20 重量%的組分 D)，
 0 至 2 重量%的組分 E)，及
 0.1 至 2 重量%的組分 F)。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中該混合物包含：

60 至 84.9 重量%的組分 A)，
 10 至 40 重量%的組分 B)，
 5 至 20 重量%的組分 C)，
 0 至 10 重量%的組分 D)，
 0 至 2 重量%的組分 E)，及
 0.1 至 2 重量%的組分 F)。

7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中該混合物包含：

60 至 84.8 重量%的組分 A)，
 10 至 40 重量%的組分 B)，
 5 至 20 重量%的組分 C)，
 0 至 10 重量%的組分 D)，
 0.1 至 2 重量%的組分 E)，及
 0.1 至 2 重量%的組分 F)。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中該混合物包含：

60 至 83.8 重量%的組分 A)，
 10 至 40 重量%的組分 B)，
 5 至 20 重量%的組分 C)，
 1 至 10 重量%的組分 D)，
 0.1 至 2 重量%的組分 E)，及
 0.1 至 2 重量%的組分 F)。

9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中組分 B)包含磷酸與鋁化合物之反應產物。

10. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中組分 B)包含亞磷酸鋁 $[Al(H_2PO_3)_3]$ 、二級亞磷酸鋁 $[Al_2(HPO_3)_3]$ 、鹼式亞磷酸鋁 $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ 、四水合亞磷酸鋁 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ 、麟酸鋁、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ 且 $x = 1$ 至 2.27 且 $n = 1$ 至 50 ，及/或 $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ ，或包含該式(XII)、(XIII)及/或(XIV)之亞磷酸鋁，其中

式(XII)包含： $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \times (\text{H}_2\text{O})_q$

及

q 係 0 至 4；

式(XIII)包含 $\text{Al}_{2.00}\text{M}_z(\text{HPO}_3)_y(\text{OH})_v \times (\text{H}_2\text{O})_w$

及

M 係鹼金屬離子，

z 係 0.01 至 1.5，

y 係 2.63 至 3.5，

v 係 0 至 2，及

w 係 0 至 4；

式(XIV)包含 $\text{Al}_{2.00}(\text{HPO}_3)_u(\text{H}_2\text{PO}_3)_t \times (\text{H}_2\text{O})_s$

及

u 係 2 至 2.99，及

t 係 2 至 0.01，及

s 係 0 至 4，

或該亞磷酸鋁包含該式(XII)之亞磷酸鋁與略微可溶性 (sparingly souble) 鋁鹽和不含氮的外來離子之混合物；該式(XIII)之亞磷酸鋁與鋁鹽之混合物；該式(XII)至(XIV)之亞磷酸鋁與亞磷酸鋁 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$ ，與二級亞磷酸鋁 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ ，與鹼式亞磷酸鋁 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$ ，與三水合亞磷酸鋁 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$ ，與磷酸鋁，與 $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6(1,6\text{-己二胺})_{1.5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，與 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 且 $x = 1$ 至 2.27 且 $n = 1$ 至 50 ，及/或與 $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$ 之混合物。

11. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中組分 C) 包含氧化鋅、氫氧化鋅、水合氧化錫、硼酸鋅、鹼式矽酸鋅及/或錫酸鋅。

12. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中組分 D) 包含三聚氰胺之縮合產物及/或三聚氰胺與聚磷酸之反應產物及/或三聚氰胺縮合產物與聚磷酸之反應產物或其混合物；或包含蜜勒胺(melem)、蜜白胺(melam)、氰尿鹽胺(melon)、焦磷酸雙三聚氰胺(dimelamine pyrophosphate)、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜勒胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸氰尿鹽胺及/或其混合聚鹽(mixed polysalt)；或包含該式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ 及/或 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ 之含氮磷酸鹽類，其中 y 係 1 至 3 及 z 係 1 至 10000。

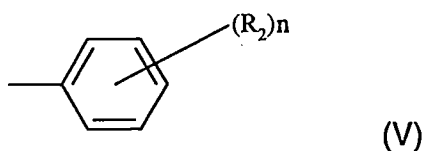
13. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中該等亞磷酸酯具有下列一般結構：



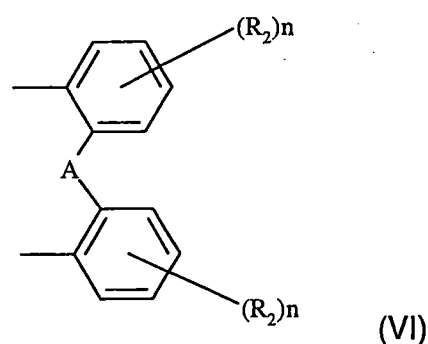
其中

R 係單-或多價脂族、芳族或雜芳族有機基，及

R₁ 係下列結構(V)之化合物



或該二個基 R₁ 形成下列結構(VI)之橋聯基



其中

A 係直接鍵 (direct bond)、O、S、 C_{1-18} -伸烷基 (線性或分支)、 C_{1-18} -亞烷基 (線性或分支)，

其中

R_2 於各情況中獨立地為 C_1 - C_{12} -烷基 (線性或分支)、 C_1 - C_{12} -烷氧基、 C_5 - C_{12} -環烷基，及

n 係 0 至 5，及

m 係 1 至 4。

14. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中組分 F) 包含具有 14 至 40 個碳原子的長鏈脂肪酸類之鹼金屬、鹼土金屬、鋁及/或鋅鹽，及/或具有 14 至 40 個碳原子的長鏈脂肪酸類與例如乙二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷及/或新戊四醇的多元醇類之反應產物。

15. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之用途，其中該複數個組分之混合物係併入聚合物中。

16. 如申請專利範圍第 15 項之用途，其中該聚合物包含聚酯類、聚醯胺類及/或包含聚醯胺類或聚酯類之聚合物摻合物。

17. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之用途，其中該聚

合物包含一或多種聚醯胺，其可被供以填料及/或強化劑。

18. 如申請專利範圍第 17 項之用途，其中該等聚醯胺類係呈模製物、膜、纖維(filament)及/或纖維之形式。

19. 如申請專利範圍第 17 或 18 項之用途，其包含下列組成：

30 至 93 重量%之聚醯胺，

2 至 40 重量%之該複數個組分 A)至 F)的混合物，

5 至 50 重量%之填料及/或強化劑，及

0 至 40 重量%之其他添加物。

圖 式

第 1 圖

