



(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 201510076 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：103124379 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(51) Int. Cl. : C08L77/06 (2006.01) C08G69/26 (2006.01)
 C08K5/5313 (2006.01) C08K7/04 (2006.01)
 C08K3/00 (2006.01) C09K21/12 (2006.01)

(30) 優先權：2013/07/17 歐洲專利局 13176782.4
 2013/07/18 歐洲專利局 13176962.2

(71) 申請人：D S M 智慧財產有限公司 (荷蘭) DSM IP ASSETS B. V. (NL)
 荷蘭

(72) 發明人：后克斯創 喬哈那 HOEKSTRA, JOHANNES (NL)；傑生 皮姆 G A JANSSEN,
 PIM GERARD ANTON (NL)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 29 頁

(54) 名稱

阻燃熱塑性模塑組成物

FLAME RETARDED THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITION

(57) 摘要

本發明係有關於阻燃熱塑性模塑組成物，其包含(A)一聚醯亞胺(B)一阻燃劑系統，其包含次磷酸及/或二次磷酸之一金屬鹽；及(C)一纖維狀強化劑；或(D)一無機填料；或(C)及(D)之組合，其中(A)主要由一具有至少 310°C 之熔化溫度且由重複單元(主要衍生自對酞酸及選自 C2-C8 二胺之二胺且具有至多 7 之碳原子的莫耳平均數)組成的半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)所組成。

The invention relates to a flame retarded thermoplastic moulding composition comprising (A) a polyamide (B) a flame retardant system comprising a metal salt of a phosphinic acid and/or a diphosphinic acid; and either (C) a fibrous reinforcing agent; or (D) an inorganic filler; or a combination of (C) and (D), wherein (A) consists primarily of a semi-crystalline semi-aromatic polyamide (A1) with a melting temperature of at least 310°C and consisting of repeat units, predominantly derived from terephthalic acid and diamines selected from C2-C8 diamines and having a molar average number of carbon atoms of at most 7.

發明摘要

※ 申請案號：103124379

※ 申請日：103.7.16

※IPC 分類：

C08L77/06(2006.01)
C08G69/26(2006.01)
C08K5/5313(2006.01)
C08K7/04(2006.01)
C08K3/00(2006.01)
C09K21/12(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

阻燃熱塑性模塑組成物

FLAME RETARDED THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITION

【中文】

本發明係有關於阻燃熱塑性模塑組成物，其包含(A)一聚醯亞胺(B)一阻燃劑系統，其包含次膦酸及/或二次膦酸之一金屬鹽；及(C)一纖維狀強化劑；或(D)一無機填料；或(C)及(D)之組合，其中(A)主要由一具有至少310°C之熔化溫度且由重複單元(主要衍生自對酞酸及選自C2-C8二胺之二胺且具有至多7之碳原子的莫耳平均數)組成的半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)所組成。

【英文】

The invention relates to a flame retarded thermoplastic moulding composition comprising (A) a polyamide (B) a flame retardant system comprising a metal salt of a phosphinic acid and/or a diphosphinic acid; and either (C) a fibrous reinforcing agent; or (D) an inorganic filler; or a combination of (C) and (D), wherein (A) consists primarily of a semi-crystalline semi-aromatic polyamide (A1) with a melting temperature of at least 310°C and consisting of repeat units, predominantly derived from terephthalic acid and diamines selected from C2-C8 diamines and having a molar average number of carbon atoms of at most 7.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【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)

阻燃熱塑性模塑組成物

FLAME RETARDED THERMOPLASTIC MOULDING
COMPOSITION

【技術領域】

[0001]本發明係有關於一含一熱塑性聚醯胺及一阻燃劑系統且更特定地係為一纖維強化之無鹵素的阻燃劑組成物(其包含一半結晶狀半芳香族聚醯胺、一金屬(二)次膦酸鹽阻燃劑及一纖維狀強化劑)的阻燃熱塑性模塑組成物、以及其製法及加工、及自其製成的模塑及擠製物件。

【先前技術】

[0002]由於具有相當高的熔化溫度(更詳細地，高於300°C或更高的熔化溫度)，所以就許多應用而言，半結晶狀半芳香族聚醯胺具商業重要性。此等聚醯胺通常為得自二胺及二羧酸的共聚醯胺，其中該二羧酸包含對酞酸、或對酞酸及異酞酸或己二酸或兩者的組合。該二胺亦可包含不同二胺的混合物。

[0003]阻燃熱塑性模塑組成物係廣泛用於電氣及電子組件的領域與應用。在本領域內，在使用高表面溫度之焊接製程期間，有需要具有良好機械性質(於高溫下可保有此等性質)、良好尺寸穩定性、高熱變形及良好的阻泡性之聚合物材料，且該等組成物不含鹵素、或藉一無鹵素之阻燃劑系統而具阻燃性。

[0004]就此等應用而言，熔化溫度在300-320°C之範圍內的以半結晶狀半芳香族聚醯胺(諸如PA6T/66、PA6T/46、PA9T與PA10T、及其等之共聚醯胺)為基礎的熱塑性模塑組成物業經導入市場內。作為無鹵素阻燃劑，已使用含磷、或磷及氮的阻燃劑。然而，在這些應用內之該等阻燃劑通常是很多問題的來源。

[0005]雖然無鹵素阻燃劑系統(其包括各種含N及含P化合物)廣泛可得，然而，由於其等之固有的有限熱穩定性，所以無鹵素阻燃劑會造成問題。其等之使用受限於可在特定溫度下加工的聚合物。然而三聚氰胺、及三聚氰胺三聚氰酸酯係用於較低溶點的聚醯胺(諸如PA6及PA66)，因此較高熔點的聚醯胺需要更穩定的阻燃劑，例如三聚氰胺縮合產物、聚磷酸鹽化合物、及(二)次磷酸之金屬鹽。

[0006]含氮阻燃劑之使用被受限的原因為由於在該等化合物之製備及加工期間所施加的高溫會產生釋氣及模塑沉積物。

[0007]於相同加工條件下，與含氮之阻燃劑比較，含磷之阻燃劑，尤其金屬(二)次磷酸鹽阻燃劑，通常顯示較少的釋氣及模塑沈積物，但是會產生腐蝕問題，其會導致聚合物加工設備損害。然而，業經發現施加較高的加工溫度，含金屬(二)次磷酸鹽阻燃劑之組成物亦會由於阻燃劑之降解而導致增加釋氣及重量損失。當於約340°C及更高的溫度下配混或模塑期間進行加工時，含一具有305-325°C之熔化溫度的半結晶狀半芳香族聚醯胺、一金屬(二)次磷酸鹽阻燃

劑及一纖維狀強化劑之經纖維強化的無鹵素阻燃劑組成物顯示釋氣問題。釋氣會產生模塑沉積物及排氣口阻塞，且由於洗淨循環之頻率增加而導致生產力減少。此問題不僅限制此等組成物的用途，而且限制具有甚至更佳的高溫性質之組成物的研發。

【發明內容】

[0008]有需要具有甚至更佳的熱性質之阻燃熱塑性模塑組成物。

[0009]因此，本發明之該目標為提供含一熱塑性聚醯胺、一阻燃劑系統及一纖維狀強化劑之阻燃熱塑性模塑組成物，其具有良好機械性質及良好高溫性質，且顯示改良的釋氣性質。

[0010]本目標業經使用該根據本發明之組成物而獲得，該組成物含

- (A) 一聚醯胺；
 - (B) 一含次磷酸及/或二次磷酸之金屬鹽(B1)的阻燃劑系統；及
 - (C) 一纖維狀強化劑；或
 - (D) 一無機填料；或
- 一(C)及(D)之組合

其中聚醯胺(A)係由如請求項1所述的60-100重量%之半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)及0-40重量%之另一熱塑性聚醯胺(A2)所組成。

[0011]根據本發明之該組成物(其含一具有重複單元以

及一金屬(二)次膦酸鹽阻燃劑與一纖維狀強化劑之上述組成物的半結晶狀半芳香族聚醯胺)的效用在該組成物具有改良的釋氣性質,亦即於相同溫度下顯示較少的釋氣現象,或可以於較高溫度下經加工,且可保有低釋氣現象,該等效用類似可於較低溫度經加上之含一半結晶狀半芳香族聚醯胺、一金屬(二)次膦酸鹽阻燃劑及一纖維狀強化劑的其它聚醯胺組成物之效用。同時,本發明組成物具有良好機械性質及良好的高溫性質。

[0012]在根據本發明之組成物內的該半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)係由衍生自以下的重複單元所組成:

- 由以下所組成的芳香族二羧酸
 - 80-100莫耳%之對酞酸;及
 - 0-20莫耳%之另一芳香族二羧酸,該莫耳%係相對於芳香族二羧酸之總莫耳數計;
- 由以下所組成的二胺:
 - 35-95莫耳%之一選自直鏈脂肪族C2-C8二胺的第一二胺;
 - 5-65莫耳%之一選自C2-C8二胺之不同於該第一二胺的第二二胺;及
 - 0-40莫耳%之至少一其它二胺;該莫耳%係相對於二胺之總莫耳數計,其中該等二胺具有一至多7之碳原子的莫耳平均數;

- 相對於在聚醯胺(A1)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳數計，0-5莫耳%之非芳香族二羧酸及二胺的組份。

[0013]該半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)係由主要衍生自芳香族二羧酸(群)及二胺之重複單元所組成。該芳香族二羧酸主要包含對酞酸。可包含在該等重複單元內之其它芳香族二羧酸最好選自異酞酸、萘二羧酸及4,4'-聯苯二羧酸、及其等之任何組合。其數量最好至多10莫耳%，而該對酞酸之數量為至少90莫耳%。該芳香族二羧酸可最後甚至完全由對酞酸所組成。

[0014]就該等二胺而言，碳原子之莫耳平均數為一經以下公式(I)而計算出的莫耳平均值(N)：

$$N = \left(\sum_{k=1}^n M_k * P_k \right) / \left(\sum_{k=1}^n M_k \right) \quad (I)$$

[0015]文中在該聚醯胺內之各該二胺的莫耳分數係乘以該對應二胺內之碳原子數(P)，且乘法之總數($\sum M * P$)係除以該等二胺之總莫耳分數。

[0016]該半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)內之該等二胺包含至少兩C2-C8二胺。一C2-C8二胺在文中係指一具有碳原子數P的二胺，P係為一在自2高至(且包括)8的範圍內之整數。該第一二胺為一直鏈脂肪族C2-C8二胺。該直鏈脂肪族C2-C8二胺包含2、3、4、5、6、7或8個碳原子，且可選自1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-四亞甲二胺(1,4-丁二胺)、1,5-五亞甲二胺(1,5-戊二胺)、1,6-六亞甲二胺(1,6-己二胺)、

1,7-七亞甲二胺(1,7-庚二胺)及1,8-八亞甲二胺(1,8-辛二胺)。

[0017]就良好的機械及高溫性質而言，該第一二胺較佳包含偶數的碳原子，且更佳係選自1,4-丁二胺及1,6-己二胺，其等係為分別具有4及6個碳原子的二胺。

[0018]該第二C2-C8二胺亦可以是直鏈二胺，但不同於該第一二胺，且可選自上文列示之直鏈脂肪族C2-C8二胺。該第二C2-C8二胺亦可以是分支鏈脂肪族二胺或環脂肪族二胺。合適的分支鏈二胺包括2-甲基五亞甲二胺、3,3'-二甲基五亞甲二胺及2-甲基八亞甲二胺。合適的環脂肪族二胺為反式-1,4-環己二胺。

[0019]就聚醯胺(A1)而言，合適的聚醯胺之實例為PA 4T/6T、PA 4T/8T、PA6T/8T、PA 6T/DT與PA 4T/DT、及其等之共聚醯胺。

[0020]該第二二胺較佳為直鏈脂肪族C2-C8二胺、更佳為具有偶數之碳原子的直鏈脂肪族C2-C8二胺。

[0021]該第一及第二二胺之較佳組合為1,6-己二胺與1,2-乙二胺的組合、1,6-己二胺與1,4-丁二胺的組合、或1,6-己二胺與1,8-辛二胺的組合、以及1,4-丁二胺與1,8-辛二胺的組合。最佳為該1,6-己二胺與1,4-丁二胺的組合。

[0022]該聚醯胺(A1)可包含衍生自一或多種不同於該第一及第二二胺之其它二胺的重複單元。該其它二胺原則上可以是不同於該第一及第二二胺之任何其它二胺、或不同二胺之任何混合物，其限制條件為該二胺內之碳原子的

莫耳平均數總體上為至多7。其允許該聚醯胺(A1)獲得良好機械與高溫性質以及充份的阻燃性及低釋氣作用。

[0023]該其它二胺最好包含一或多種選自以下之二胺：直鏈脂肪族二胺、分支鏈脂肪族二胺、環脂肪族二胺及芳基二烷胺。該二胺最好選自C2-C12二胺。亦可使用具有超過12個碳原子之二胺，但是典型上係使用較低之最大數量及/或與較高數量之短鏈二胺(例如1,4-丁二胺)組合。

[0024]合適的直鏈脂肪族二胺包括該等上述的直鏈脂肪族C2-C8二胺、以及具有9或更多個碳原子之直鏈脂肪族二胺。該其它二胺最好包含一選自以下的C9-C12二胺：1,9-九亞甲二胺、1,10-十亞甲二胺、1,11-十一亞甲二胺、及1,12-十二亞甲二胺。合適的分支鏈二胺包括2-甲基五亞甲二胺、3,3'-二甲基五亞甲二胺及2-甲基八亞甲二胺。一合適的環脂肪族二胺為反式-1,4-環己二胺。

[0025]就含一第三二胺的聚醯胺(A1)而言，合適的聚醯胺之實例為PA 4T/6T/8T、PA 4T/6T/10T、PA 4T/8T/10T、PA6T/8T/10T、及PA 4T/6T/DT及其等之共聚醯胺，但其限制條件為文中該等二胺之比率經選擇以致使該等二胺內之碳原子的莫耳平均數為至多7。

[0026]在一較佳實施例中，相對於該二胺之總莫耳數計，該其它二胺之數量係在0-30莫耳%、更佳0-20莫耳%的範圍內，例如在5-15莫耳%的範圍內。

[0027]在一較佳實施例中，在該等二胺內之碳原子的莫耳平均數(N)總體上為至多6.75、更佳至多6.5、或甚至至多

6.25。其允許一聚醯胺組成物具有一較高的熔化溫度，且仍可保有良好的釋氣性能。

[0028]除了該芳香族二羧酸及二胺外，聚醯胺(A1)可包含衍生自其它組份的重複單元。然而，其數量應該受限且相對於在聚醯胺(A1)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳數量計，至多5莫耳%。

[0029]此等其它的重複單元可業經衍生自一選自以下的組份：脂肪族二羧酸、 α,ω -胺基羧酸、內醯胺、單官能性化合物及三-或更高官能性化合物、或其等之任何組合。

[0030]相對於在聚醯胺(A1)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳量計，在聚醯胺(A1)內之其它組份的數量較佳在0-2.5莫耳%之範圍內、或甚至更佳0-1.0莫耳%。

[0031]在根據本發明之該組成物內的聚醯胺組份(A)主要包含或甚至完全由該半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)所組成。除了聚醯胺(A1)外，聚醯胺(A)可包含一或多種其它的聚醯胺(一起稱為聚醯胺(A2))，諸如一非聚醯胺(A1)之半結晶狀半芳香族聚醯胺、一非晶形半芳香族聚醯胺或一脂肪族聚醯胺、或其等之任何組合，但其限制條件為相對於在聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳數量計，在衍生自非芳香族二羧酸及二胺之聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內的重複單元之總數量係在0-5莫耳%之範圍內。然而，相對於聚醯胺(A)之總重，聚醯胺(A2)可以以至高且包括40重量%之數量存在，若聚醯胺(A2)包含一脂肪族聚醯胺，則該聚醯胺(A2)的數量應該低很多以符

合其它組份的需求。

[0032]聚醯胺(A)較佳由70-100重量%聚醯胺(A1)及0-30重量%聚醯胺(A2)所組成。聚醯胺(A)更佳包含0-25重量%聚醯胺(A2)，且進一步由75-100重量%聚醯胺(A1)所組成。文中該重量%係相對於聚醯胺(A)之總重計。聚醯胺(A)更佳包含0-20重量%聚醯胺(A2)，且進一步由80-100重量%聚醯胺(A1)所組成。文中該重量%係相對於聚醯胺(A)之總重計。相對於聚醯胺(A)之總重計，該脂肪族聚醯胺之數量為至多5重量%、更佳2.5重量%且甚至更佳至多1.0重量%。

[0033]相對於在聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳數量計，非芳香族二羧酸及二胺之組份的數量係在0-2.5莫耳%、或甚至更佳在0-1.0莫耳%之範圍內。

[0034]在該根據本發明之組成物內的聚醯胺(A1)具有一至少310°C之熔化溫度。

[0035]文中之該名詞“熔化溫度”係指藉根據ISO 11357-1/3(2011)之方法，在第二加熱循環內以20°C/分鐘之掃描速率經DSC測定之吸熱熔化尖峰的尖峰溫度。

[0036]該熔化溫度可廣範圍的不同且可高如，例如360°C。該組成物可以於，例如370°C下經加工。雖然釋氣現象隨溫度之增加而增加，但是與於相同高溫下經加工之含一熱塑性聚醯胺及一無鹵素阻燃劑系統之其它經纖維強化的阻燃熱塑性模塑組成物比較，該根據本發明之組成物的釋氣現象保持較低。

[0037]聚醯胺(A1)較佳具有一至少320°C且更佳在325-350°C之範圍內的熔化溫度。較高的最低熔化溫度於高溫下可更佳地保持機械性質，然而一較低的最高熔化溫度允許於較低的溫度下進行加工且可獲得較低的釋氣現象。

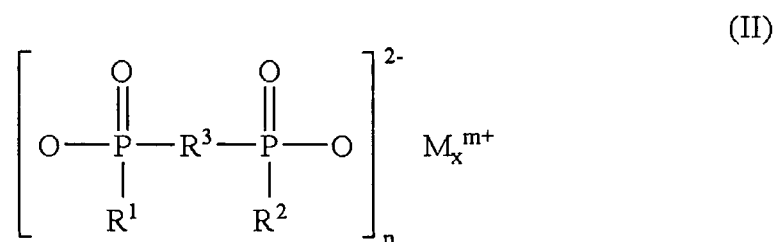
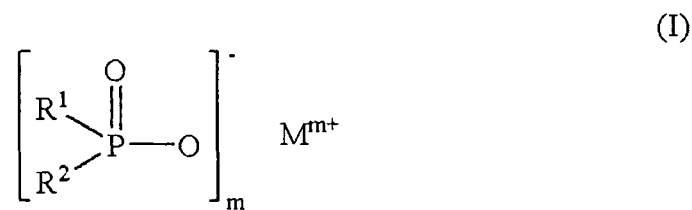
[0038]聚醯胺(A1)適合具有一至少125°C、較佳至少130°C的玻璃轉化溫度。即使有也很少，聚醯胺(A2)適合包含一具有至少120°C、較少至少125°C之玻璃轉化溫度的非晶形半芳香族聚醯胺。該較高的玻璃轉化溫度之一優點在於潮濕條件下，該組成物顯示機械性質之更佳保持性及更佳尺寸穩定性。

[0039]聚醯胺(A)適合具有一至少50、較佳至少60、更佳至少70毫升/克的黏度值(VN)。較高的VN之一優點在於潮濕及高溫下進行調整後，一旦回焊時，由該組成物所製成的模塑部件具有更佳的抗起泡性。文中該VN係藉根據ISO 307(第四版)之方法，於25°C下在具有0.005克/毫升之聚合物濃度的96%硫酸內經測定。

[0040]可藉分別自一XT/YT鹽、一XT/YT/ZT鹽開始進行直接固態聚合反應而製成具有高含量之XT及YT重複單位、與可擇地，ZT單位、以及高黏度值與高熔化溫度之半結晶狀半芳香族聚醯胺。文中X代表該第一二胺。Y為該第二二胺，而Z為一第三二胺或不同於X及Y之二胺的組合，而T代表對酞酸。

[0041]該根據本發明之組成物包含一阻燃劑系統，其包含次膦酸及/或二次膦酸之至少一金屬鹽，在文中亦以金屬

(二)次磷酸鹽或組份(B1)表示。可用於該根據本發明之組成物的(二)次磷酸之合適金屬鹽為，例如下式(I)之次磷酸鹽、下式(II)之二次磷酸鹽，



或其等之聚合物，其中 R^1 及 R^2 係相同或不同，或係為 C_1 - C_6 烷基(直鏈或分支鏈)、及/或芳基； R^3 為 C_1 - C_{10} 伸烷基(直鏈或分支鏈)、 C_6 - C_{10} 伸芳基、 C_6 - C_{10} 伸烷芳基或 C_6 - C_{10} 伸芳烷基； M 為鈣離子、鎂離子、鋁離子及鋅離子中之一或多者， m 為2至3； n 為1或3； x 為1或2。 R^1 及 R^2 可相同或不同，且較佳為甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、三-丁基、正-戊基及/或苯基。 R^3 較佳為亞甲基、伸乙基、正-伸丙基、異伸丙基、正-伸丁基、第三-伸丁基、正-伸戊基、正-伸辛基、正-伸十二基、或伸苯基或伸萘基、或甲基伸苯基、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、或苯基亞甲基、苯基伸乙基、苯基伸丙基或苯基伸丁基。 M 較佳為鋁離子或鋅離子。這些化合物係揭示在美國專利第6,255,371號，其在此併入本案內以為參考資料。

[0042] 該金屬(二)次膦酸鹽或組份(B1)較佳包含一(二)次膦酸鋁。其等之合適實例為甲基乙基(二)次膦酸鋁及/或二乙基(二)次膦酸鋁。

[0043] 相對於該阻燃劑聚醯胺組成物之總重計，該組成物內之金屬(二)次膦酸鹽的數量係在2.5-25重量%、更佳5-20重量%之範圍內。

[0044] 該組成物可包含一或多種非該等金屬(二)次膦酸鹽之阻燃劑、及/或一或多種阻燃劑增效劑。

[0045] 可併用金屬(二)次膦酸鹽阻燃劑之阻燃劑增效劑包括含S-、N-、P-、或O-之金屬化合物。

[0046] 其它阻燃劑之實例包括氧化鎂、氧化鋁、氧化鋅、氧化錳、氧化錫、氫氧化鋁、水軟鋁石(böhmite)、二氫滑塊石(difydotalcite)、水鋁鈣石(hydrocalumit)、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋅、氫氧化錫、氫氧化錳、硼酸鋅、鹼性矽酸鋅及錫酸鋅。

[0047] 較佳的含S-、N-、或O-之金屬化合物為金屬硼酸鹽，諸如硼酸鋅或硼酸鋇；或金屬錫酸鹽，諸如錫酸鋅。在另一較佳實施例中，含P-之金屬化合物為磷酸鹽，諸如亞磷酸鋁。這些磷酸鹽係揭示在WO2012/045414-A1內，其在此併入本案內以為參考資料。

[0048] 在一較佳實施例中，阻燃劑系統(B)係由65-100重量%之(B1)及0-35重量%之至少一含S-、N-、P-或O-之金屬化合物、或其等之任何組合所組成，該重量%係相對於(B)之總重計。相對於該(B)之總重計，該至少一含S-、N-、P-、

或O-之金屬化合物、或其等之任何組合的數量係在0-25重量%之範圍內。

[0049]該組成物最好具有一阻燃性，其係藉根據UL 94V之方法，於0.8毫米下以V-2之等級、較佳於0.8毫米下以V-1之等級、更佳於0.8毫米下以V-0之等級所測得。該組成物最好包含該阻燃劑系統，其含量足以符合於0.8毫米下之V-2等級、其含量較佳符合V-1等級且其含量更佳符合V-0等級。

[0050]該組成物進一步包含一纖維狀強化劑及/或一無機填料。合適的纖維狀強化劑之實例為玻璃纖維，其包括普通的玻璃纖維及扁平或非球形玻璃纖維；及碳纖維。合適的填料之實例為玻璃薄片、高嶺土、黏土、滑石、雲母、矽灰石(wollastonite)、碳酸鈣、二氧化矽、炭纖維及鈦酸鉀。

[0051]相對於該組成物之總重計，該纖維狀強化劑(即便有也很少)最好以一在以下範圍內的數量存在：例如5-60、較佳10-55、更佳20-50重量%。

[0052]相對於該組成物之總重計，該無機填料(即便有也很少)最好以一在以下範圍內的數量存在：5-60、較佳20-50重量%。

[0053]在一較佳實施例中，在該組成物內之該纖維狀強化劑及無機填料的總數量係在以下範圍內：10-65重量%、較佳20-55重量%，例如約40或約50重量%。若需要高剛性，例如用於電子裝置(諸如筆記型電腦、行動電話及PC平板)之外殼，此高含量較佳。

[0054] 本發明該聚醯胺組成物可擇地包含另外組份。這些另外組份適合選自得自以下的輔助添加物：例如酸清除劑、抗衝擊改質劑、塑化劑、安定劑(諸如熱安定劑、氧化安定劑、紫外線安定劑及化學安定劑)、固體潤滑劑、著色劑(諸如碳黑、其它色料、染劑)、奈米黏土等。

[0055] 根據ISO 75-1/-2, 該組成物適合具有一至少280、較佳至少295°C之HDT-A。該HDT最好在295-330°C之範圍內。可藉使用一具有較高熔化溫度之聚醯胺(A1), 限制其它聚醯胺組份聚醯胺(A2)之數量, 並增加纖維狀強化劑之數量而獲得此種高HDT。該聚醯胺(A1)較佳具有一至少320、更佳至少330°C之熔化溫度。

[0056] 較佳將其它聚醯胺(A2)之數量限於至多25重量%、更佳至多20重量%, 且就脂肪族聚醯胺而言, 限於至多2.5重量%。

[0057] 在本發明之一特定實施例中, 該阻燃劑聚醯胺組成物係由以下所組成:

(A) 30-91重量%聚醯胺, 其係由80-100重量%之聚醯胺(A1)及0-25重量%聚醯胺(A2)所組成

(B) 4-30重量%阻燃劑系統, 其係構成金屬(二)次磷酸鹽(B1)之65-100重量%

(C)/(D) 5-60重量%合併數量之無機填料及/或纖維狀強化劑;

(E) 0-15重量%其它組份

在其等之一較佳實施例中, 該阻燃劑聚醯胺組成物係

由以下所組成：

- (A) 30-87重量%聚醯胺，其係由95-100重量%聚醯胺(A1)及0-5重量%聚醯胺(A2)所組成
- (B) 7.5-25重量%阻燃劑系統，其係構成金屬(二)次磷酸鹽(B1)之65-100重量%
- (C)/(D) 10-60重量%合併數量之無機填料及/或纖維狀強化劑，其包括10-50重量%玻璃纖維
- (E) 0-7.5之其它組份

文中，該(A)-(E)之重量%係相對於該組成物之總重計，且該(A)-(E)之總和為100%。

[0058]可藉一如下的方法而製成該等根據本發明之組成物：其中該半芳香族聚醯胺、阻燃劑系統、無機填料及/或纖維狀強化劑與可擇的額外成份係經熔摻混。該等材料之一部份(其包括該聚醯胺)可在熔混合機內經混合，然後稍後可添加該等組份之剩餘物，且進一步熔混，直到得到均勻組成物為止。可使用熟悉本項技藝者已知的任何合適方法進行熔摻混。合適方法可包括使用單或雙螺桿擠製機、摻混機、捏揉機、班伯利(Banbury)混合機、模塑機械等。

[0059]經由使用射出成形、旋轉成形及其它熔態加工技術，本發明該等組成物可方便地形成各種物件。除了別的以外，該等物件可用於SMT應用，且包括連接器，諸如記憶卡、(CPU)插座、I/O、FPC、SMT終端組合、RAST連接器、(高)電力連接器、母機板及汽車連接器、與用於電子裝置之外殼及加強框，例如用於筆記型電腦、行動電話、加

強PC平板、替續器、捲線軸、(電力)變壓器、換流器等。

[0060]本發明亦有關於一用於自如上述之根據本發明或其等之任何實施例的該阻燃劑聚醯胺組成物製備模塑零件的方法，其包含一熔態加工步驟，其中一根據上述請求項中任一項之組成物係經加熱至一高於該聚醯胺之熔化溫度的溫度以形成一熔體，繼而在一模具內使該熔體成形。其優點為所獲得之具有良好機械及熱性質的產物具有相當低的釋氣現象。可，例如藉在一射出成形機械內射出成形而進行此種方法。

[0061]本發明亦係有關於自一根據本發明或其等之任何特定實施例的組成物製成一模塑或擠製物件或產物。該物件最好為一用於電子裝置的連接器或外殼或加強框之一塑膠部份。

[0062]本發明進一步參考以下實例及比較實驗加以闡明。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

實驗篇

試驗方法

黏度值(VN)

[0063]於25°C下，藉該根據ISO 307(第四版)的方法，在具有一0.005克/毫升之聚合物濃度的96%硫酸內測定該VN。

[0064] 根據 ISO-11357-1/3(2011) 而藉 DSC 測定熔化溫度。

[0065] 使用 Mettler Toledo Star System (DSC)，在 N₂ 氣氛內以 20°C / 分鐘的加熱及冷卻速率進行該熔化溫度 (T_m) 的測定。就該等測定而言，係使用一約 5 毫克預乾燥之粉末狀聚合物的試樣。於高真空 (亦即小於 50 毫巴) 在 105°C 下進行該預乾步驟，費時 16 小時。以 20°C / 分鐘之加熱速率將該試樣自 0°C 加熱至 380°C，並立即以 20°C / 分鐘之冷卻速率冷卻至 0°C，接著再以 20°C / 分鐘之速率加熱至高於該熔化溫度約 30°C 的溫度。就該熔化溫度 T_m 而言，係測定第二加熱循環內之熔化尖峰的尖峰值。

藉 DSC (根據 ISO-11357-2(2013)) 而測定玻璃轉化溫度

[0066] 以如上述用於該 T_m 的相同方式，使用 Mettler Toledo Star System (DSC)，在 N₂ 氣氛內以 20°C / 分鐘之加熱及冷卻速率進行該玻璃轉化溫度 (T_g) 的測定。文中，係測定與該第二加熱循環之母熱曲線的迴折點一致之該母熱曲線之第一導數 (就時間而言) 的尖峰下之溫度以作為該 T_g。

機械性質

[0067] 根據 ISO 527-1/2 : 2012，在一拉伸試驗內於 23°C 的溫度下以 5 毫米 / 分鐘的拉伸速度測定機械性質 (拉伸模數 [MPa]、拉伸強度 [MPa]、斷裂伸長率 [%])。就該等試驗而言，係使用符合 527-類型-1A 的試桿。

熱變形溫度 (HDT-A)

[0068] 根據 ISO 75-1/-2，以 1.80 兆帕 (Mpa) 外施之

(HDT-A)的標稱應力測定該熱變形溫度。

阻燃性

[0069]藉該根據UL-94-V之方法而測定該阻燃性。

釋氣現象

[0070]使用以下程序模擬並測定釋氣現象：將約10毫克經低溫軋製試樣插在一TGA機械內。於90°C下，在該TGA裝置內乾燥該試樣，費時10分鐘。其後，以40°C/分鐘之升溫速率將該試樣加熱至該恆溫，其後，該恆溫重量損失連續持續60分鐘。比較經報告的重量損失與一旦達到該恆溫溫度時所測得之該試樣的初重量。

材料

[0071]

Exolit OP 1230 二烷基次膦酸鋁阻燃劑，ex Clariant。

Melam 阻燃劑ex DSM

三聚氰胺聚磷酸鹽 Melapur 200，阻燃劑ex BASF

Zytel HTN FR52 G30 NH 主要含PA 6T/66、Exolit OP1230
及玻璃纖維(約30重量%)的聚醯
胺組成物，ex DuPont。

Genestar 9T GN2332 主要含PA 9T、Exolit OP1230及玻璃纖
維(約30重量%)的聚醯胺組成物，ex
Kururay。

Vicnyl R630 NG 主要含PA10T、Exolit OP1230及玻璃
纖維(約30重量%)的聚醯胺組成物，ex
Kingfa。

PA 6T/4T/66	具有325°C之熔化溫度之PA 6T/4T/66 共聚物(比率51/34/15莫耳%)，VN 80 毫升/克。
Novamid X21 F07	PA 6I/6T(70/30莫耳%)半芳香族非晶 形共聚醯胺，Tg 127°C，ex DSM。
CB-MB	主要含聚醯胺6之碳黑母體混合物 (20/80重量%)。

製備PA 6T/4T(N=5.2)

[0072]將1225克對酞酸裝填入一配備經加熱二胺配料容器並連接至旋轉蒸轉器的10升擋板燒瓶內，然後維持在一惰性氮氣氛下並藉以5rpm旋轉而混合。將該旋轉燒瓶部份浸沒在一水浴內，並維持於60°C下以移除中和作用之熱。在恆定旋轉下於4小時中，將528克之1,6-己二胺及286克之1,4-丁二胺的60°C液體混合物逐滴添加至該等酸內。配料後，再於60°C之水浴溫度下，藉旋轉而攪拌該反應混合物，費時另30分鐘。進行該實驗後，獲得呈零散粉末形式的鹽。該粉末具有280°C的熔化溫度。

[0073]重複本方法數次，且混合各該批以獲得均質粉末混合物。

[0074]將10公斤該鹽裝入50升轉筒式乾燥機內，藉蒸發至50毫巴並裝滿氮且重複該步驟5次而使其惰性化。使用10克/小時之氮滌洗。然後以2小時將該混合物加熱至200°C，且接著以10小時加熱至250°C，並使反應水離開該轉筒式乾燥機。接著中止該氮流並在1小時期間添加130克1,6-己二胺

及60克之60°C 1,4-丁二胺的混合物，並將該溫度維持於250°C下。再使該混合物反應2小時。然後施加1公斤N₂/小時的氮流且使該材料冷卻至室溫。獲得具有以下特性的8.5公斤白色粉末：85毫升/克之VN、5.2之該等二胺的碳原子之莫耳平均數(N)、及338°C之T_m。

配混

[0075]藉在以350rpm操作的Berstorff ZE25/48 UTX(共旋轉雙螺桿擠製機)上進行熔態混合並使用350°C的器壁溫度設定而製成經阻燃劑玻璃纖維強化的組成物。將所有聚合物材料饋至該擠製機的進料頸部且將該玻璃及阻燃劑向下饋至該熔體上。所使用之該等設定會使離開該模頭的熔體之溫度達約370°C。在該擠製機內的熔態聚合物之平均滯留時間為約30秒。

模塑法

[0076]使用配備一25毫米螺桿之Engel 110射出成形機械將試樣射出形成527-1A及UL 94V樣品。選擇溫度設定以致使所有試樣被射入該具有350°C之熔化溫度的模具內。

[0077]各實驗的組成物及試驗結果係示於表1內。

表 1

實驗 組成物	CE-A	CE-B	CE-C	CE-D	CE-E	CE-F	CE-G	EX-I	EX-II	EX-III	EX-IV	EX-V
PA 6T/4T/66	70	58										
PA 6T/4T						58	58	66	62	58	56	37.3
Novamid X21 F07												18.7
CB-MB											2	2
GF	30	30				30	30	30	30	30	30	30
FR Exolit OP1230		12						4	8	12	12	12
Melam						12						
三聚氰胺聚磷酸鹽							12					
Zytel HTN FR52 G30 NH (PA 6T/66)			100									
Genestar 9T GN2332 (PA 9T)				100								
Vicnyl R630 NG (PA 10T)					100							
在聚醯胺A1內之二胺中的 碳原子的莫耳平均數(N)	< 6	< 6	6	>>7	>>7	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
物理性質												
VN (毫升/克)	82.1	80.7				82.5	67	83.5	84.1	84.7	86.7	79.2
Tm (°C)	325	324	310	306	295	338	337	337	338	337	329	314
Tg (°C)	123	125	90	125	110	151	151	151	152	151	145	133

表 1(續)

實驗	CE-A	CE-B	CE-C	CE-D	CE-E	CE-F	CE-G	EX-I	EX-II	EX-III	EX-IV	EX-V
機械性質												
模數(兆帕)	11354	11324	10500	12000	9500	11400	X	11329	11300	11298	11215	11468
抗拉強度(兆帕)	151	161	150	165	140	140	X	176	180	172	190	193
斷裂伸長率(%)	1.63	2.11	2.2	3.8	2.7	1.93	X	2.01	2.3	2.38	2.63	2.48
HDT-A (°C)	305	305	285	285	275	319	X	321	322	322	320	297
阻燃性												
於0.8毫米下之UL-94-評比	NC	V-1	V-0	V-0	V-0	V-2	X	V-2	V-1	V-0	V-0	V-0
重量損失(%)												
於340°C下10分鐘	0.5	1.4	3.2	2.0	1.5	3.0	X	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6
於350°C下10分鐘	0.8	2.2	4.9	3.2	2.2	4.5	X	0.7	0.8	0.8	1.0	1.0
於360°C下10分鐘	1.3	3.2	6.7	5.1	3.4	5.5	X	1.3	1.3	1.4	1.6	1.7

X = 配混已碰到嚴重困難且藉射出成形法而製備試驗桿係不可能

[0078]表1內之結果證明根據本發明之該等組成物(其包含不同數量之阻燃劑(實例I-III)，且額外包含一主要含PA6(分別為一非晶形聚醯胺，實例IV及V)的碳黑母體混合物)顯示很低的釋氣現象，其幾乎不受所含之該阻燃劑的數量之影響(實例I-IV)。即便於一足以獲得一UL94 V-0等級的阻燃劑含量下，與在該等比較實驗內之相同溫度下經加工並測試的其它阻燃性半芳香族聚醯胺組成物比較，其釋氣現象低很多。可以於一較高的加工溫度下進行根據本發明實例I-III之該等組成物的加工，且與於340°C之試驗溫度下經測試的比較實驗B-E之釋氣程度比較，顯示於360°C之試驗溫度下，其釋氣程度類似或甚至較低。

[0079]以亦用於其它高溫組成物之其它阻燃劑進行試驗亦顯示較不佳的結果。在配混期間，比較實驗F、比較實驗G已顯示嚴重的問題，且在模塑期間，問題甚至更嚴重，其會妨礙用於進一步測試所需的試桿之製備。

[0080]於水份靈敏性程度1預調整後，在IPC/JEDEC(J-STD-020B測試內，所有實例I-V顯示良好的回焊可焊性且不會起泡。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種阻燃熱塑性模塑組成物，其包含
 - (A) 一聚醯胺，含有半結晶狀半芳香族聚醯胺(A1)；
 - (B) 一阻燃劑系統，含有次磷酸及/或二次磷酸之金屬鹽(B1)；及下述之一：
 - (C) 一纖維狀強化劑；或
 - (D) 一無機填料；或
 - 一(C)及(D)之組合

其中

- 聚醯胺(A1)具有一至少310°C之熔化溫度且係由衍生自以下之重複單元所組成：
 - 由以下所組成的芳香族二羧酸：
 - 80-100莫耳%對酞酸；及
 - 0-20莫耳%之另一芳香族二羧酸，
該莫耳%係相對於芳香族二羧酸的總莫耳量計；
 - 具有至多7之碳原子的莫耳平均數且係由以下所組成的二胺：
 - 35-95莫耳%之第一C4-C8二胺；
 - 5-65莫耳%之第二C4-C8二胺，其係不同於該第一二胺；
 - 0-40莫耳%之一或多其它二胺；該莫耳%係相對於聚醯胺(A1)內之二胺的總莫耳

量計；

- 相對於聚醯胺(A1)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳量計，0-5莫耳%之非芳香族二羧酸及該等二胺的組份；
 - 由以下所組成的聚醯胺(A)；
 - 60-100重量%聚醯胺(A1)；及
 - 0-40重量%含衍生自二羧酸及二胺之重複單元的另一熱塑性聚醯胺(A2)，該重量%係相對於聚醯胺(A)之總量計；
 - 相對於聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳量計，在聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內之衍生自非芳香族二羧酸及二胺之組份的重複單元的總量係在0-5莫耳%的範圍內。
2. 如請求項1之組成物，其中該第一及第二二胺為直鏈脂肪族二胺。
 3. 如請求項1或2之組成物，其中該第一及/或第二二胺係選自1,4-丁二胺及1,6-己二胺。
 4. 如請求項1至3中任一項之組成物，其中該其它二胺為一第三C4-C8二胺或一直鏈C9-C12二胺。
 5. 如請求項1至4中任一項之組成物，其中該其它二胺之數量為至多30莫耳%、較佳至多20莫耳%。
 6. 如請求項1至5中任一項之組成物，其中聚醯胺(A1)係選自PA4T/6T、PA 4T/8T、PA6T/8T、PA 6T/DT與PA 4T/DT、及其等之共聚醯胺。

7. 如請求項1至6中任一項之組成物，其中該芳香族二羧酸包含至少90莫耳%對酞酸。
8. 如請求項1至7中任一項之組成物，其中在聚醯胺(A1)內之該等二胺具有一至多6.75、較佳至多6.5之碳原子的莫耳平均數。
9. 如請求項1至8中任一項之組成物，其中聚醯胺(A2)包含
 - 一非晶形半芳香族聚醯胺、或
 - 一非聚醯胺(A1)之半結晶狀半芳香族聚醯胺、或
 - 一脂肪族聚醯胺、或
 - 其等之任何組合。
10. 如請求項1至9中任一項之組成物，其中相對於聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內之芳香族二羧酸、二胺及其它組份的總莫耳數量計，在聚醯胺(A1)及聚醯胺(A2)內之衍生自其它組份之重複單元的總數量係在0-2.5莫耳%之範圍內。
11. 如請求項1至10中任一項之組成物，其中該阻燃劑系統(B)係由以下所組成：
 - 75-100重量%之(B1)、及
 - 0-35重量%之至少一選自一含S-、N-、P-、或O-之金屬化合物、或其等之任何組合的化合物，該重量%係相對於(B)之總重計。
12. 如請求項1至11中任一項之組成物，其中該組成物具有一至少280°C之HDT-A及/或一於0.8毫米下之UL-94等級V-0。

13. 如請求項1至12中任一項之組成物，其中該組成物係由以下所組成：
- (A) 30-91重量%聚醯胺，其係由80-100重量%聚醯胺(A1)及0-20重量%聚醯胺(A2)所組成
 - (B) 4-30重量%阻燃劑系統，其係佔金屬(二)次膦酸鹽(B1)之65-100重量%
 - (C)/(D) 5-60重量%之合併數量之無機填料及/或纖維狀強化劑；
 - (E) 0-15重量%其它組份
- 其中該重量%係相對於該組成物的總重計，且(A)-(E)總計100重量%。
14. 一種用於製造模塑產物的方法，其包含一熔態加工步驟，其中一如上述請求項中任一項之組成物係經加熱至一高於該聚醯胺之熔化溫度的溫度以形成一熔體，繼而在一模具內使該熔體成形。
15. 一種具有如請求項1至13中任一項之組成物的模塑或擠製物件。