



(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 I831735 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：106135721

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 18 日

(51) Int. Cl. : C08L77/06 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08K3/16 (2006.01)

C08K5/50 (2006.01)

C08K5/526 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

H01R13/46 (2006.01)

(30) 優先權：2016/10/18 美國

62/409,699

(71) 申請人：美商阿散德性能材料營運公司 (美國) ASCEND PERFORMANCE MATERIALS OPERATIONS LLC (US)

美國

(72) 發明人：歐思博恩 尚恩 JOSBORN, SHAWN J. (US)；卡特 克里斯多弗 M CARTER, CHRISTOPHER M. (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201114837A

TW 201531517A

TW 201623232A

CN 104640915A

JP 2003-292774A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 32 頁

(54) 名稱

抗熱老化之低鹵素阻燃性聚醯胺組合物

(57) 摘要

本發明係關於低鹵素阻燃性熱塑性聚醯胺組合物，其提供在升高溫度下改良之機械及電穩定性，其中該熱塑性組合物包含聚醯胺樹脂；非鹵素含氮阻燃劑；含有鹵化銅及有機磷化合物之熱穩定劑；可選潤滑劑及/或脫模劑；及可選著色劑。

The present invention relates to a low-halogen flame retardant thermoplastic polyamide composition that provides improved mechanical and electrical stability at elevated temperatures, where the thermoplastic composition comprises a polyamide resin; a non-halogen, nitrogen-containing flame retardant; a heat stabilizer containing a copper halide and an organophosphorus compound; an optional lubricant and/or mold release agent; and an optional colorant.



I831735

【發明摘要】

【中文發明名稱】

抗熱老化之低鹵素阻燃性聚醯胺組合物

【英文發明名稱】

LOW-HALOGEN FLAME RETARDANT POLYAMIDE
COMPOSITIONS RESISTANT TO HEAT AGING

【中文】

本發明係關於低鹵素阻燃性熱塑性聚醯胺組合物，其提供在升高溫度下改良之機械及電穩定性，其中該熱塑性組合物包含聚醯胺樹脂；非鹵素含氮阻燃劑；含有鹵化銅及有機磷化合物之熱穩定劑；可選潤滑劑及/或脫模劑；及可選著色劑。

【英文】

The present invention relates to a low-halogen flame retardant thermoplastic polyamide composition that provides improved mechanical and electrical stability at elevated temperatures, where the thermoplastic composition comprises a polyamide resin; a non-halogen, nitrogen-containing flame retardant; a heat stabilizer containing a copper halide and an organophosphorus compound; an optional lubricant and/or mold release agent; and an optional colorant.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

抗熱老化之低鹵素阻燃性聚醯胺組合物

【英文發明名稱】

LOW-HALOGEN FLAME RETARDANT POLYAMIDE
COMPOSITIONS RESISTANT TO HEAT AGING

【技術領域】

【先前技術】

聚醯胺樹脂由於其高熔點、高再結晶溫度(即，更快之注射模製週期時間)、高流動性、韌性、彈性、耐化學性、固有UL94 V2阻燃性及耐磨性而在許多應用中期望使用。該等化學及機械性質使得聚醯胺理想地用於多種多樣的應用中，例如電纜繫帶、運動設備、窗戶隔熱體、噴霧閥、食品膜包裝、汽車/車輛部件(例如，散熱器末端水箱、進氣冷卻器、風扇及護罩、推拉索)、工業纖維(例如，氣囊、輪胎簾布)及電氣/電子部件(例如，連接器、接線板、電池密封、光伏打、LED、斷路器)。

歷史上，主要添加基於鹵素之阻燃劑至熱塑性組合物以達成期望阻燃性等級，其中阻燃劑主要係基於氯或基於溴之阻燃劑。阻燃劑以化學方式(例如，藉由釋放氫氣)及/或機械方式(例如，藉由產生泡沫)以固相、液相或氣相起作用。阻燃劑通常干擾燃燒過程之特定階段，例如在加熱、分解、點火或火焰蔓延期間。

習用的基於氯之阻燃劑之實例包括氯化石蠟、氯化聚乙烯、十二氯五環十八-7,15-二烯(Dechlorane Plus® 25)及HET酸酐。習用的基於溴之阻燃劑之實例包括六溴環十二烷(HBCD)、十溴二苯醚(DBDPO)、八溴二

苯醚、四溴雙酚A (TBBA)、雙(三溴苯氧基)乙烷、雙(五溴苯氧基)乙烷 (BPBPE)、四溴雙酚A環氧樹脂(TBBA環氧)、四溴雙酚A碳酸酯(TBBA-PC)、伸乙基雙(四溴鄰苯二甲醯亞胺) (EBTBPI)、伸乙基雙五溴聯苯、參(三溴苯氧基)三嗪(TTBPTA)、雙(二溴丙基)四溴雙酚A (DBP-TBBA)、雙(二溴丙基)四溴雙酚S (DBP-TBBS)、溴化聚伸苯基醚(BrPPE) (例如聚(二)溴伸苯基醚等)、溴化聚苯乙炔(BrPPE) (例如聚二溴苯乙炔、聚三溴苯乙炔、交聯溴化聚苯乙炔等)、溴化交聯芳香族聚合物、溴化環氧樹脂、溴化苯氧基樹脂、溴化苯乙炔-馬來酸酐聚合物、四溴雙酚S (TBBS)、磷酸參(三溴新戊基)酯(TTBNPP)、聚溴三甲基苯基二氫茛 (PBPI)及參(二溴丙基)-異氰尿酸酯(TDBPIC)。

當考慮用於併入至熱塑膠材料中之基於鹵素之阻燃劑選擇時，關鍵要求包括在熱塑膠材料之熔融處理期間(例如在擠出及模製期間)產生最少量之腐蝕性氣體且維持熱塑膠材料之耐燃性及機械性質。滿足該等要求之基於鹵素之阻燃劑之實例包括溴化聚伸苯基醚(包括聚(二)溴伸苯基醚等)及溴化聚苯乙炔(包括聚二溴苯乙炔、聚三溴苯乙炔、交聯溴化聚苯乙炔等)，其中溴化聚苯乙炔通常最佳。

基於鹵素之阻燃劑在歷史上亦伴隨一或多種阻燃增效劑。習用阻燃增效劑包括銻氧化物(例如三氧化二銻、四氧化二銻、五氧化二銻及銻酸鈉)、錫氧化物(例如一氧化錫及二氧化錫)、鐵氧化物(例如氧化鐵(II)及 γ -氧化鐵)、氧化鋅及硼酸鋅。

由於環境問題，基於非鹵素及基於低鹵素之阻燃添加劑已在熱塑性塑膠、尤其在聚醯胺中日益變得更加普遍。該等添加劑利用基於氮及基於磷之化學機制來達成期望之阻燃程度。

習用基於磷之非鹵素阻燃劑包括亞磷酸鹽，例如二甲基亞磷酸鈣、二甲基亞磷酸鎂、二甲基亞磷酸鋁、二甲基亞磷酸鋅、乙基甲基亞磷酸鈣、乙基甲基亞磷酸鎂、乙基甲基亞磷酸鋁、乙基甲基亞磷酸鋅、二乙基亞磷酸鈣、二乙基亞磷酸鎂、二乙基亞磷酸鋁、二乙基亞磷酸鋅、甲基-正丙基亞磷酸鈣、甲基-正丙基亞磷酸鎂、甲基-正丙基亞磷酸鋁、甲基-正丙基亞磷酸鋅、亞甲基雙(甲基亞磷酸)鈣、亞甲基雙(甲基亞磷酸)鎂、亞甲基雙(甲基亞磷酸)鋁、亞甲基雙(甲基亞磷酸)鋅、伸苯基-1,4-雙(甲基亞磷酸)鈣、伸苯基-1,4-雙(甲基亞磷酸)鎂、伸苯基-1,4-雙(甲基亞磷酸)鋁、伸苯基-1,4-雙(甲基亞磷酸)鋅、甲基苯基亞磷酸鈣、甲基苯基亞磷酸鎂、甲基苯基亞磷酸鋁、甲基苯基亞磷酸鋅、二苯基亞磷酸鈣、二苯基亞磷酸鎂、二苯基亞磷酸鋁及二苯基亞磷酸鋅。

習用基於氮之非鹵素阻燃劑包括苯并胍胺、參(羥乙基)異氰尿酸酯、異氰尿酸酯、尿囊素、甘脲、氰尿酸三聚氰胺、磷酸三聚氰胺、磷酸二三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、氰尿酸尿素、多磷酸三聚氰胺、硼酸三聚氰胺、聚磷酸銨、聚磷酸銨三聚氰胺、焦磷酸銨三聚氰胺及三聚氰胺之縮合產物(例如蜜勒胺(melem)、蜜白胺(melam)、蜜隆胺(melon)及更高縮合之化合物)。

聚醯胺樹脂中可採用熱穩定劑。習用熱穩定劑包括選自以下之彼等：位阻酚系穩定劑、基於亞磷酸酯之穩定劑、基於位阻胺之穩定劑、基於三嗪之穩定劑、基於硫之穩定劑及銅穩定劑。

位阻酚系穩定劑之實例包括N,N'-己烷-1,6-二基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯胺)]；四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸戊赤蘚醇基酯]；N,N'-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫肉桂醯胺)；三乙

二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]；3,9-雙{2-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷；3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸-二乙基酯；1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯；及1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)異氰尿酸酯。

基於亞磷酸酯之穩定劑之實例包括亞磷酸三辛基酯；亞磷酸三月桂基酯；亞磷酸三(癸基)酯；亞磷酸辛基酯二苯基酯；亞磷酸參異癸基酯；亞磷酸苯基酯二異癸基酯；亞磷酸苯基酯二(十三烷基)酯；亞磷酸二苯基酯異辛基酯；亞磷酸二苯基酯異癸基酯；亞磷酸二苯基酯(十三烷基)酯；亞磷酸三苯基酯；亞磷酸參(壬基苯基)酯；亞磷酸參(2,4-二-第三丁基苯基)酯；亞磷酸參(2,4-二-第三丁基-5-甲基苯基)酯；亞磷酸參(丁氧基乙基)酯；二亞磷酸4,4'-亞丁基酯-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基-四-十三烷基)酯；二亞磷酸四(C₁₂-至C₁₅-混合烷基)酯-4,4'-亞異丙基二苯基酯；亞磷酸4,4'-亞異丙基酯雙(2-第三丁基苯基)-二(壬基苯基)酯；亞磷酸參(聯苯)酯；1,1,3-參(2-甲基-5-第三丁基-4-羥基苯基)丁烷二亞磷酸四(十三烷基)酯；二亞磷酸四(十三烷基)酯-4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯基)酯；二亞磷酸四(C₁-至C₁₅-混合烷基)酯-4,4'-亞異丙基二苯基酯；亞磷酸參(單-/二-混合壬基苯基)酯；亞磷酸4,4'-亞異丙基酯雙(2-第三丁基苯基)-二(壬基苯基)酯；9,10-二-氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物；亞磷酸參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)酯；聚亞磷酸氫化4,4'-亞異丙基酯二苯基酯；雙(4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯基))-1,6-己醇二亞磷酸雙(辛基苯基)酯；-1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷三亞磷酸六(十三烷基)酯；亞磷酸參(4,4'-亞異丙基雙(2-第三丁基苯基)酯)；亞磷酸參(1,3-

硬脂醯基氧基異丙基)酯；亞磷酸2,2-亞甲基雙(4,6-二-第三丁基苯基)酯辛基酯；亞磷酸2,2-亞甲基酯雙(3-甲基-4,6-二-第三丁基苯基)-2-乙基己基酯；二亞磷酸四(2,4-二-第三丁基-5-甲基苯基)酯-4,4'-伸二苯基酯；及二亞磷酸四(2,4-二-第三丁基苯基)酯-4,4'-伸二苯基酯。

習用基於亞磷酸酯之穩定劑亦包括新戊四醇類型之亞磷酸酯化合物，例如2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-甲基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-2-乙基己基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-異癸基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-月桂基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-異十三烷基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-硬脂醯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-環己基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-苄基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-乙基賽珞蘇-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-丁基卡必醇(carbitol)-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-辛基苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-壬基苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯；雙(2,6-二-第三丁基-4-乙基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-2,6-二-第三丁基苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-2,4-二-第三丁基苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-2,4-二-第三辛基苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基-2-環己基苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；2,6-二-第三戊基-4-甲基苯基-苯基-新戊四醇二亞磷酸酯；雙(2,6-二-第三戊基-4-甲

基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯；及雙(2,6-二-第三辛基-4-甲基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯。

基於位阻胺之穩定劑之實例包括4-乙醯氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-硬脂醯基氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-丙烯醯基氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-(苯基乙醯氧基)-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-苯甲醯基氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-硬脂醯基氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-環己基氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-苄基氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-(乙基胺甲醯基氧基)-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-(環己基胺甲醯基氧基)-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；4-(苯基胺甲醯基氧基)-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；碳酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；草酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；丙二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；己二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；對苯二甲酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；1,2-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基氧基)-乙烷； α,α' -雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基氧基)-對二甲苯；甲苯-2,4-二胺基甲酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；六亞甲基-1,6-二胺基甲酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；苯-1,3,5-三甲酸參(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；苯-1,3,4-三甲酸參(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯；1-[2-{3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯基氧基}丁基]-4-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯基氧基]2,2,6,6-四甲基六氫吡啶；及1,2,3,4-丁烷四甲酸之縮合產物；1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶醇；及 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷]二乙醇。

習用基於三嗪之穩定劑之實例包括2,4,6-參(2'-羥基-4'-辛基氧基-苯基)-1,3,5-三嗪；2-(2'-羥基-4'-己氧基-苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪；2-(2'-羥基-4'-辛基氧基-苯基)-4,6-雙(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪；2-(2',4'-二羥基-苯基)-4,6-雙(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪；2,4-雙(2'-羥基-4'-丙基氧基-苯基)-6-(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪；2-(2'-羥基-4'-辛基氧基-苯基)-4,6-雙(4'-甲基苯基)-1,3,5-三嗪；2-(2'-羥基-4'-十二烷基氧基-苯基)-4,6-雙(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪；2,4,6-參(2'-羥基-4'-異丙基氧基-苯基)-1,3,5-三嗪；2,4,6-參(2'-羥基-4'-正己氧基-苯基)-1,3,5-三嗪；及2,4,6-參(2'-羥基-4'-乙氧基-羰基-甲氧基-苯基)-1,3,5-三嗪。

習用銅穩定劑包括鹵化銅(例如，氯化銅、溴化銅、碘化銅)、乙酸銅、丙酸銅、苯甲酸銅、己二酸銅、對苯二甲酸銅、間苯二甲酸銅、柳酸銅、菸鹼酸銅、硬脂酸銅及配位至螯合胺(例如乙二胺及乙二胺四乙酸)之銅錯合物鹽。

在汽車工業中，存在減少排放並提高燃料消耗效率之環境驅動需求。達成該等目標之一種方式係藉由用熱塑性組件取代金屬組件來減少整體車輛重量。聚醯胺由於其上文所提及之耐熱性、機械強度及整體外觀而提供引擎室中之理想重量減輕。與車輛重量減輕一致的係使用渦輪增壓器來改良燃料效率之趨勢，其增加了對具有甚至更高耐熱性之聚醯胺之需求，該等聚醯胺亦可滿足此應用之機械/結構要求。除了靶向更高之耐熱性，汽車工業正利用更高阻燃性之熱塑性塑膠。開發本發明之聚醯胺組合物部分地係為解決該等對於更高之耐熱性及阻燃性之需求，同時亦達成在汽車工業中獲致成效所需之期望整體重量減輕。

本發明之聚醯胺組合物亦高度適用於電氣/電子工業，其中電子組件

整合之趨勢使得對於採用具有更大耐熱性及阻燃性之塑膠材料之需求增加，尤其對於用於連接器、斷路器、電路板及接線板而言。此等裝置通常需要在嚴苛環境中在極端溫度及電壓下連續運行。

對於高耐熱性聚醯胺組合物之另一需求係表面安裝技術(SMT)，其中組合物必須承受無鉛焊料之熔點且避免SMT操作期間之鼓泡或起泡。與習用聚醯胺組合物相比，本發明之聚醯胺組合物滿足可燃性及電氣要求二者同時亦提供改良之耐熱性之能力使得本發明之聚醯胺組合物與眾不同，且使得其理想地適用於解決電氣/電子工業日益增長之具有挑戰性之要求。

【發明內容】

本發明之態樣係低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其包含含銅熱穩定劑及非鹵素阻燃劑，其中該聚醯胺組合物在維持優良電氣性質的同時展現優異熱穩定性。在例示性實施例中，聚醯胺組合物具有大於900 ppm但小於1300 ppm之元素溴(Br)含量。在另一例示性實施例中，聚醯胺組合物具有900 ppm之最大元素溴(Br)含量。在例示性實施例中，聚醯胺組合物亦具有1500 ppm之最大總鹵素含量。

在例示性實施例中，低鹵素熱塑性聚醯胺組合物包含：高流動性聚醯胺樹脂；非鹵素含氮阻燃劑；及包含鹵化銅及有機磷化合物之含銅熱穩定劑。

在例示性實施例中，熱穩定劑除鹵化銅/有機磷化合物以外包含第二含銅化合物。

在例示性實施例中，聚醯胺樹脂係選自由以下組成之群：PA-4,6；PA-6,I；PA-6,T；PA-6,6；PA-6/6,6；及其混合物。

在具體實施例中，聚醯胺樹脂係PA-6,6。

在例示性實施例中，非鹵素含氮阻燃劑係三聚氰胺鹽或三聚氰胺錯合物/加成物。

在具體實施例中，三聚氰胺鹽或三聚氰胺錯合物/加成物係氰尿酸三聚氰胺。

在具體實施例中，三聚氰胺鹽或三聚氰胺錯合物/加成物係多磷酸三聚氰胺。

在例示性實施例中，含銅熱穩定劑之鹵化銅係鹵化銅(I)且有機磷化合物係三苯基磷。

在例示性實施例中，含銅熱穩定劑之鹵化銅係鹵化銅(I)且有機磷化合物係亞磷酸三苯基酯。

在具體實施例中，鹵化銅(I)係碘化銅(I)。

在具體實施例中，鹵化銅及有機磷化合物形成錯合物。

在例示性實施例中，熱塑性聚醯胺組合物進一步包含潤滑劑/脫模劑。

在例示性實施例中，潤滑劑/脫模劑係硬脂酸鹽。

在具體實施例中，硬脂酸鹽係選自由以下組成之群：硬脂酸鋁、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣及其混合物。

在例示性實施例中，熱塑性聚醯胺組合物進一步包含著色劑。

在具體實施例中，著色劑係碳黑。

在例示性實施例中，熱塑性聚醯胺組合物包含：以重量劑50-95% (例如55-95%、例如60-95%、例如65-95%)之聚醯胺樹脂；以重量計1-30% (例如1-20%、例如1-15%、例如1-10%)之三聚氰胺鹽或三聚氰胺錯

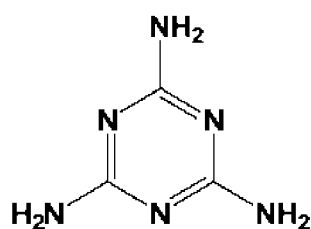
合物/加成物作為非鹵素含氮阻燃劑；以重量計0.01-10% (0.01-8%、例如0.01-5%、例如0.01-4%、例如0.01-3%、例如0.01-2%、例如0.1-8%、例如0.1-5%、例如0.1-4%、例如0.1-3%、例如0.1-2%、例如1-8%、例如1-5%、例如1-4%、例如1-3%、例如1-2%)之鹵化銅/有機磷錯合物作為熱穩定劑；以重量計0-5% (例如0.1-5%、例如0.1-4%、例如0.1至3%、例如1-5%、例如1-3%)之潤滑劑/脫模劑；及以重量計0-5% (例如0.1-5%、例如0.1-4%、例如0.1%至3%、例如1-5%、例如1-3%)之著色劑。在具體實施例中，聚醯胺樹脂係PA-6,6。在具體實施例中，鹵化銅/有機磷錯合物係鹵化銅(I)與雙(三苯基膦)之錯合物。在具體實施例中，三聚氰胺鹽或三聚氰胺錯合物/加成物係氰尿酸三聚氰胺或多磷酸三聚氰胺。在例示性實施例中，潤滑劑/脫模劑係硬脂酸鹽。在具體實施例中，硬脂酸鹽係硬脂酸鋅。在具體實施例中，著色劑係碳黑。

本發明之另一態樣係自本文中所闡述之熱塑性聚醯胺組合物獲得之物件。在例示性實施例中，物件係汽車部件或電氣/電子部件。

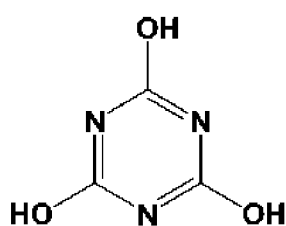
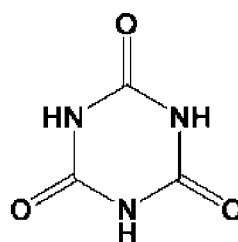
【實施方式】

在例示性實施例中，聚醯胺樹脂係以以重量計50-95% (例如55-95%、例如60-95%、例如65-95%)之量存在，其選自由以下組成之群：PA-6；PA-6,6；PA-6,10；PA-4,6；PA-11；PA-12；PA-12,12；PA-6,I；PA-6,T；PA-6,T/6,6-共聚醯胺；PA-6,T/6-共聚醯胺；PA-6/6,6-共聚醯胺；PA-6,6/6,T/6,I-共聚醯胺；PA-6,T/2-MPMDT-共聚醯胺；PA-9,T；PA-4,6/6-共聚醯胺；及上文所提及之聚醯胺之混合物及共聚醯胺。在具體實施例中，聚醯胺(A)係選自由以下組成之群：PA-4,6；PA-6,I；PA-6,T；PA-6,6；PA-6/6,6；及其混合物或共聚醯胺。

在本發明之例示性實施例中，基於氮或含氮非鹵素阻燃劑係基於三聚氰胺的，例如三聚氰胺鹽或三聚氰胺錯合物/加成物。在具體實施例中，基於氮之非鹵素阻燃劑係以重量計1-30%（例如1-20%、例如1-15%、例如1-10%）之氰尿酸三聚氰胺。氰尿酸三聚氰胺係自三聚氰胺(式(II))與氰尿酸或異氰尿酸(分別式(IIa)及(IIb))之較佳1:1混合物形成之錯合物。



式(II)

式(IIa)
(氰尿酸)式(IIb)
(異氰尿酸)

在例示性實施例中，氰尿酸三聚氰胺係經由式(II)化合物與式(IIa)或式(IIb)化合物之水溶液在介於90°C至100°C之間下之反應製備。氰尿酸三聚氰胺亦可以若干名稱購得(例如Melapur® MC25 (BASF)、Budite® 315 (Budenheim)、JLS-MC25 (Hangzhou JLS Flame Retardants Chemical Co.)、Plastisan® B或Plastisan® S (3V))。在例示性實施例中，所使用之氰尿酸三聚氰胺係Melapur® MC、MC 15、MC 25或MC 50。

在例示性實施例中，多磷酸三聚氰胺係適宜之基於氮之非鹵素阻燃劑。在具體實施例中，在製備本發明之聚醯胺組合物中所使用之多磷酸三

聚氰胺可自Melapur® 200 (BASF)購得。

歷史上，用於聚醯胺之較佳熱穩定劑係碘化銅(單獨或通常與碘化鉀組合)或乙酸銅，此乃因其具有優良之耐熱老化性。然而，由於其對電氣性質(例如介電強度、表面及體積電阻係數及相比漏電起痕指數(CTI))之顯著負效應，該等銅鹽通常不用於電氣/電子應用中。此外，銅鹽(例如碘化銅)不期望地將色彩添加至其所存在之組合物中。在本發明之例示性實施例中，熱穩定劑係與有機磷化合物(例如三苯基磷或亞磷酸三苯基酯)組合之鹵化銅。在具體實施例中，熱穩定劑係與三苯基磷或亞磷酸三苯基酯錯合之鹵化銅。在具體實施例中，熱穩定劑係與三苯基磷或亞磷酸三苯基酯錯合之碘化銅。在具體實施例中，熱穩定劑係碘化銅/雙(三苯基磷)錯合物。在具體實施例中，碘化銅/雙(三苯基磷)錯合物係BRUGGOLEN® H3386 (可自Brüggemann Chemical獲得)。當該等鹵化銅及有機磷化合物組合添加至本文中所闡述之聚醯胺時，意外地產生展現優異熱穩定性同時亦維持優良電氣性質之聚醯胺組合物，由此使得本發明之聚醯胺組合物理想地適用於電氣/電子工業中。作為另一益處，此鹵化銅及有機磷化合物之組合不使聚醯胺組合物變色。

在例示性實施例中，本發明之聚醯胺組合物中所存在之銅穩定劑之量係在以下範圍內：以重量計大約0.01%至10%，例如0.01-10%、例如0.01-8%、例如0.01-5%、例如0.01-4%、例如0.01-3%、例如0.01-2%、例如0.1-8%、例如0.1-5%、例如0.1-4%、例如0.1-3%、例如0.1-2%、例如1-8%、例如1-5%、例如1-4%、例如1-3%、例如1-2%；例如以重量計0.03%至2.5%，例如0.03%至2.3%、例如0.03%至2.0%、例如0.03%至1.7%、例如0.03%至1.5%、例如0.03%至1.2%、例如0.03%至1.0%、例如

0.03%至0.8%、例如0.03%至0.5%、例如0.03%至0.1%、例如0.03%至0.08%；例如以重量計0.04%至3%、例如0.04%至2.5%、例如0.04%至2.3%、例如0.04%至2.0%、例如0.04%至1.7%、例如0.04%至1.5%、例如0.04%至1.2%、例如0.04%至1.0%、例如0.04%至0.8%、例如0.04%至0.5%、例如0.04%至0.1%、例如0.04%至0.08%；例如0.05%至3%、例如0.05%至2.5%、例如0.05%至2.3%、例如0.05%至2.0%、例如0.05%至1.7%、例如0.05%至1.5%、例如0.05%至1.2%、例如0.05%至1.0%、例如0.05%至0.8%、例如0.05%至0.5%、例如0.05%至0.1%、例如0.05%至0.08%；例如0.07%至2.5%、例如0.07%至2.3%、例如0.07%至2.0%、例如0.07%至1.7%、例如0.07%至1.5%、例如0.07%至1.2%、例如0.07%至1.0%、例如0.07%至0.8%、例如0.07%至0.5%、例如0.07%至0.1%；例如0.08%至2.5%、例如0.08%至2.3%、例如0.08%至2.0%、例如0.08%至1.7%、例如0.08%至1.5%、例如0.08%至1.2%、例如0.08%至1.0%；例如0.1%至2.5%、例如0.1%至2.3%、例如0.1%至2.0%、例如0.1%至1.7%、例如0.1%至1.5%、例如0.1%至1.2%、例如0.1%至1%；例如0.15%至2.5%、例如0.15%至2.3%、例如0.15%至2.0%、例如0.15%至1.7%、例如0.15%至1.5%、例如0.15%至1.2%、例如0.15%至1.0%；例如0.25%至0.75%；例如0.30%至0.65%。

在例示性實施例中，在本發明之聚醯胺組合物中不存在元素氟(F)或元素氯(Cl)或存在非顯著量之元素氟(F)或元素氯(Cl)，且所存在之元素溴(Br)之量大於0但小於2000 ppm，例如小於1700 ppm、例如小於1500 ppm、例如小於1300 ppm、例如小於1200 ppm、例如小於1100 ppm、例如小於1000 ppm、例如小於900 ppm、例如小於800 ppm、例如小於700

ppm。在具體實施例中，所存在之元素溴之量係介於500 ppm與1500 ppm之間，例如介於500 ppm與1200 ppm之間、例如介於500 ppm與1000 ppm之間、例如介於500 ppm與900 ppm之間。在例示性實施例中，所存在之元素溴之量大於900 ppm但小於1300 ppm，或替代地，最大為900 ppm。在例示性實施例中，本發明之聚醯胺組合物中之總最大鹵素(元素氟、氯及溴)含量係1500 ppm且通常使用UL鹵素測試746H來測定。

適用於本發明之可選潤滑劑/脫模劑包括(但不限於) 0-5% (例如0.1-5%、例如0.1-4%、例如0.1至3%、例如1-5%、例如1-3%)之長鏈脂肪酸(例如，硬脂酸或二十二酸)、其鹽(例如，硬脂酸鈣或硬脂酸鋅)或其酯或醯胺衍生物(例如，伸乙基雙硬脂醯胺(Acrawax®))、褐煤蠟(montan wax)(由鏈長度為28至32個碳原子之直鏈飽和羧酸構成之混合物)或低分子量聚乙烯蠟或低分子量聚丙烯蠟。在例示性實施例中，潤滑劑及/或脫模劑係硬脂酸鹽，例如硬脂酸鋁、硬脂酸鋅或硬脂酸鈣。

若期望，亦可將一或多種著色劑以重量計以0-5% (例如0.1-5%、例如0.1-4%、例如0.1至3%、例如1-5%、例如1-3%)之量添加至本發明之聚醯胺組合物以滿足最終應用之美學要求。適宜著色劑之實例包括聚醯胺中常用之彼等，例如(但不限於)無機顏料(例如二氧化鈦、群青藍、氧化鐵、硫化鋅及碳黑)亦及有機顏料(例如酞青素、喹吡啶酮及茈)及染料(例如苯胺黑(nigrosine)及蔥醌)。在例示性實施例中，著色劑係碳黑。

實例

實例1. 本發明之聚醯胺組合物之一般製備

將熱穩定劑、潤滑劑/脫模劑及著色劑於鼓式轉筒中摻和在一起，之後在ZSK 40 mm雙螺桿擠出機之進料喉處與主要聚醯胺原料混合。非鹵

素含氮阻燃劑經由側向進料器添加且擠出機筒溫度係在220-285°C範圍內，螺桿轉速為400 rpm且生產量為100 kg/hr。

用於測定機械及熱材料性質之模製件係在VanDorn 50噸注射模製機上以250-285°C之料筒溫度(自料斗至噴嘴)及95°C之模具溫度來產生。

採用以下國際上公認之標準化測試來量測本發明之聚醯胺組合物及自其製備之物件之各種性質。

根據**ISO 527-2**量測拉伸性質、應力、應變及模數。

根據**ISO 178**量測撓曲性質、強度及模數。

根據**ISO 179/1eA**量測在-30°C及+23°C下之夏比(Charpy)缺口衝擊強度。

根據**ISO 179/1eU**量測在-30°C及+23°C下之夏比無缺口衝擊強度。

根據**ISO 180**量測在+23°C下之伊佐德(Izod)缺口衝擊強度。

根據**ISO 75-2/A**實施1.80 MPa之施加負載下之熱變形溫度。

根據**ISO 75-2/B**實施0.45 MPa之施加負載下之熱變形溫度。

根據**ISO 11357-3**測定聚醯胺組合物熔點。

根據**ASTM D789**量測相對黏度值。

根據**ISO 1133**測定量測在規定溫度及負載下熱塑性塑膠穿過孔口之擠出速率之熔體流動速率。

根據**UL94標準**對各種厚度(0.4、0.75、1.5及3.0 mm)之樣品進行可燃性測試。

根據**IEC 60695-2-12**對各種厚度(0.4、0.75、1.5及3.0 mm)之樣品實施灼熱絲可燃性指數(GWFI)。

根據**IEC 60695-2-13**對各種厚度(0.4、0.75、1.5及3.0 mm)之樣品實

施灼熱絲點燃溫度(GWIT)。

根據IEC 60093量測體積電阻係數。

根據IEC 60243量測介電強度。

根據ASTM D495量測電弧電阻。

根據IEC 60112及ASTM D3638二者量測相比漏電起痕指數(CTI)。

根據UL 746對各種厚度(0.4、0.75、1.5及3.0 mm)之樣品實施高安培電弧點火(HAI)。

根據UL 746對各種厚度(0.4、0.75、1.5及3.0 mm)之樣品實施熱絲點火(HWI)。

根據UL 746量測高電壓電弧起痕速率(HVTR)。

根據UL 746獲得針對電氣、衝擊及強度準則在各種厚度(0.4、0.75、1.5及3.0 mm)下之相對熱指數(RTI)值。

表1列示對本發明之例示性聚醯胺組合物之標準測試方法之結果，其中聚醯胺樹脂係PA-6,6 (91.4 wt%)；阻燃劑係氰尿酸三聚氰胺(8.0 wt%)；熱穩定劑係碘化銅(I)-雙(三苯基膦)錯合物(0.5 wt%)；且潤滑劑/脫模劑係硬脂酸鋅(0.1 wt%) (在下文中稱為實例1)。

表1.

所測試之實例1之物理性質	值	單位	測試方法
相對黏度	36		ASTM D789
機械性質			
拉伸模數(23°C)	3300	MPa	ISO 527-2
拉伸應力(屈服，23°C)	83	MPa	ISO 527-2
拉伸應力(斷裂，23°C)	83	MPa	ISO 527-2

拉伸應變(屈服，23°C)	4	%	ISO 527-2
拉伸應變(斷裂，23°C)	6	%	ISO 527-2
撓曲模數(23°C)	3900	MPa	ISO 178
撓曲強度(23°C)	107	MPa	ISO 178
衝擊性質			
夏比缺口衝擊強度(-30°C)	3.7	kJ/m ²	ISO 179/1eA
夏比缺口衝擊強度(23°C)	3.4	kJ/m ²	ISO 179/1eA
夏比無缺口衝擊強度(-30°C)	78	kJ/m ²	ISO 179/1eU
夏比無缺口衝擊強度(23°C)	75	kJ/m ²	ISO 179/1eU
缺口伊佐德衝擊強度(23°C)	6	kJ/m ²	ISO 180
熱性質			
熱變形溫度 (0.45 MPa，未退火)	240	°C	ISO 75-2/B
熱變形溫度 (1.8 MPa，未退火)	75	°C	ISO 75-2/A
熔融溫度	265	°C	ISO 11357-3
RTI Elec (0.400 mm)	150	°C	UL 746
RTI Elec (0.750 mm)	150	°C	UL 746
RTI Elec (1.50 mm)	150	°C	UL 746
RTI Elec (3.00 mm)	150	°C	UL 746
RTI Imp (0.400 mm)	110	°C	UL 746
RTI Imp (0.750 mm)	110	°C	UL 746
RTI Imp (1.50 mm)	110	°C	UL 746
RTI Imp (3.00 mm)	110	°C	UL 746
RTI Str (0.400 mm)	130	°C	UL 746
RTI Str (0.750 mm)	130	°C	UL 746
RTI Str (1.50 mm)	130	°C	UL 746

RTI Str (3.00 mm)	130	°C	UL 746
電氣性質			
體積電阻係數(0.750 mm)	1.00E+19	歐姆·cm	IEC 60093
介電強度(1.00 mm)	20	kV/mm	IEC 60243
電弧電阻(3.00 mm)	5	PLC	ASTM D495
相比漏電起痕指數(3.00 mm)	600	V	IEC 60112
相比漏電起痕指數(3.00 mm)	0	PLC	ASTM D3638
高安培電弧點火(HAI) (0.400 mm)	0	PLC	UL 746
高安培電弧點火(0.750 mm)	0	PLC	UL 746
高安培電弧點火(1.50 mm)	0	PLC	UL 746
高安培電弧點火(3.00 mm)	0	PLC	UL 746
高電壓電弧起痕速率(HVTR)	0	PLC	UL 746
熱絲點火(HWI) (0.400 mm)	4	PLC	UL 746
熱絲點火(0.750 mm)	3	PLC	UL 746
熱絲點火(1.50 mm)	3	PLC	UL 746
熱絲點火(3.00 mm)	1	PLC	UL 746
可燃性性質			
可燃性(UL等級) (0.200 mm)	V-0		UL 94
可燃性(UL等級) (0.400 mm)	V-0		UL 94
可燃性(UL等級) (0.750 mm)	V-0		UL 94
可燃性(UL等級) (1.50 mm)	V-0		UL 94
可燃性(UL等級) (3.00 mm)	V-0		UL 94
灼熱絲可燃性指數(0.400 mm)	960	°C	IEC 60695-2-12
灼熱絲可燃性指數(0.750 mm)	960	°C	IEC 60695-2-12
灼熱絲可燃性指數(1.50 mm)	960	°C	IEC 60695-2-12
灼熱絲可燃性指數(3.00 mm)	960	°C	IEC 60695-2-12
灼熱絲點火溫度(0.400 mm)	960	°C	IEC 60695-2-13
灼熱絲點火溫度(0.750 mm)	960	°C	IEC 60695-2-13

灼熱絲點火溫度(1.50 mm)	800	°C	IEC 60695-2-13
灼熱絲點火溫度(3.00 mm)	775	°C	IEC 60695-2-13

表2及表3列示本發明之例示性聚醯胺組合物(表2)以及例示性比較實例(表3)。表4列示表2之組合物之選定測試性質，且表5列示表3之比較性組合物之選定測試性質。

表2.

添加劑	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8	實例9	實例10
A									90.4
B	81.4	80.9	81.4	91.4	91.6	91.4	92.4	92.4	
C	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			1.00
D									
E	0.1	0.1		0.1					
F			0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
G									
H									
I	7.00	7.50	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	8.00
J	10.00	10.00	10.00						
K									
L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
總(wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cu (ppm)					70	133	145	170	135
Br (ppm)					636	1080	1100	1300	1165

A= PA66，低黏度；**B**= PA66，高黏度；**C**= PA66，細粉以幫助複合；**D**=硬脂酸鋁(潤滑劑)；**E**=硬脂酸鈣(潤滑劑)；**F**=硬脂酸鋅(潤滑劑)；**G**= Acrawax® (潤滑劑)；**H**=二氧化鈦(著色劑)；**I**=氰尿酸三聚氰胺(非鹵

素含氮阻燃劑)；**J**=耐綸6 (PA6)；**K**=酚系有機熱穩定劑；**L**=銅熱穩定劑

表3.

添加劑	比較實例1	比較實例2	比較實例3	比較實例4
A	90.2			
B		90.8	90.8	90.3
C	1.00	1.00	1.00	1.00
D	0.1			
E				
F		0.1	0.1	0.1
G	0.25			
H	0.1			
I	8.00	7.00	7.00	7.00
J				
K	0.4	0.5		0.5
L				
M			0.5	0.5
N		0.5	0.5	0.5
O		0.1	0.1	0.1
總(wt%)	100	100	100	100

A= PA66，低黏度；**B**= PA66，高黏度；**C**= PA66，細粉以幫助複合；**D**=硬脂酸鋁(潤滑劑)；**E**=硬脂酸鈣(潤滑劑)；**F**=硬脂酸鋅(潤滑劑)；**G**= Acrawax® (潤滑劑)；**H**=二氧化鈦(著色劑)；**I**=氰尿酸三聚氰胺(非鹵素含氮阻燃劑)；**J**=耐綸6 (PA6)；**K**=酚系有機熱穩定劑；**L**=銅熱穩定劑；**M**=位阻胺有機熱穩定劑；**N**=硫酯有機熱穩定劑；**O**=亞磷酸酯有機熱穩定劑

表4.

性質	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10
UL94 (3mm)							V-0	V-2	V-0
UL94 (1.5mm)							V-0	V-2	V-0
UL94 (0.75mm)							V-0	V-2	V-0
UL94 (0.4mm)	V-0	V-0	V-0	V-0			V-0	V-2	V-0
拉 伸 強 度 (MPa)	86.9	85.7	89	89.3	85.8	91.3	85	90	89.5
拉 伸 模 數 (MPa)								3279	3405
斷裂伸長率 (%)	4.2	4	7.4	4.2			3.9	6.9	5.1
撓 曲 強 度 (MPa)								101	110
撓 曲 模 數 (MPa)								3296	3826
缺 口 夏 比 (kJ/m ²)								2.7	
缺 口 伊 佐 德 (kJ/m ²)									1.6
密度(g/cm ³)									1.16
GWIT (°C)									960

表5.

性質	比較實例1	比較實例2	比較實例3	比較實例4
UL94 (3mm)				
UL94 (1.5mm)				
UL94 (0.75mm)	V-0			

UL94 (0.4mm)	V-0	V-2	V-2	V-2
RV	53			
拉伸強度(MPa)	88.4	90.6	90.4	92.6
拉伸模數(MPa)				
斷裂伸長率(%)	4.4	6.8	8.3	8.2

表6列示針對本發明之例示性組合物(表中之實例1)測試之若干種商業(習用)聚醯胺組合物。表7比較該等組合物之選定電氣性質且表8比較其伸長率/衝擊性質。

表6.

	商標	等級代碼	材料 類型/特徵
實例1		ECO366	NHFR-PA66, 未填充, 熱穩定
習用1	Vydyne	ECO366H	NHFR-PA66, 未填充, 熱穩定
習用2	Schulamid	66 MV 5 FR	NHFR-PA66, 未填充
習用3	Leona	FR370	NHFR-PA66, 未填充
習用4	Leona	FR561	NHFR-PA66, 未填充
習用5	Ultramid	A3U30	NHFR-PA66, 未填充
習用6	Novamid	3010N-5-SL4-3X	NHFR-PA66, 未填充
習用7	Zytel	FR15	NHFR-PA66, 未填充, 高流動性
習用8	Zytel	FR7025V0F	NHFR-PA66, 未填充, FR(30)
習用9	Zytel	FR7026V0F	NHFR-PA66, 未填充, 熱穩定, FR(30)
習用10	Grilon	AS V0	NHFR-PA66, 未填充
習用11	Kopa	KN3322V0	NHFR-PA66, 未填充
習用12	Durethan	A30SFN31	NHFR-PA66, 未填充
習用13	Latamid	66 H-V0	NHFR-PA66, 未填充
習用14	Lumid	GN-1001BF	NHFR-PA66, 未填充
習用15	Frianyl	A2 V0	NHFR-PA66, 未填充, 高流動性

	Frianyl	A63NV0	
習用16	Frianyl Frianyl	A3 V0 A63V0	NHFR-PA66，未填充
習用17	Frianyl Frianyl	A3 RV0 A63RV0	NHFR-PA66，未填充，熱穩定
習用18	Radiflam	A FR	NHFR-PA66，未填充
習用19	Torzen Marathon	FRU4800 XHL	NHFR-PA66，未填充，熱穩定
習用20	Technyl	A50H1	NHFR-PA66，未填充，熱穩定
習用21	Amilan	CM3004-V0	NHFR-PA66，未填充
習用22	Vampamid	66 0024V0	NHFR-PA66，未填充

表7.

	厚度	RTI [Elec / Imp / Str]	介電強度 (kV/mm)	體積電阻係 數 ($10^x \Omega\text{-cm}$)	阻燃級 別	GWIT (°C)
實例1	0.20 mm		20	19	V-0	960
	0.40 mm	[150 / 110 / 130]				
	0.75 mm	[150 / 110 / 130]				
	1.5 mm	[150 / 110 / 130]				
	3.0 mm	[150 / 110 / 130]				
習用1	0.40 mm	[120 / 75 / 105]	17	10	V-0	960
	0.75 mm	[120 / 80 / 110]			V-0	960
	1.5 mm	[120 / 80 / 110]			V-0	700
	3.0 mm	[120 / 80 / 110]			V-0	700
習用2	0.20 mm	[65 / 65 / 65]	16	11	HB	960
	0.40 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	960
	0.75 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	960
	1.5 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	960
	3.0 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	960

習用3	0.38 mm	[95 / 65 / 95]	31	15	V-0	
	0.75 mm	[130 / 90 / 105]			V-0	
	1.5 mm	[130 / 105 / 105]			V-0	
	3.0 mm	[130 / 105 / 105]			V-0	
習用4	0.75 mm	[130 / 90 / 105]			V-0	
	1.5 mm	[130 / 105 / 105]			V-0	
	3.0 mm	[130 / 105 / 105]			V-0	
習用5	0.25 mm		25	13	V-0	
	0.40 mm				V-0	
	0.75 mm	[130 / 90 / 120]			V-0	
	1.5 mm	[130 / 90 / 120]			V-0	
	3.0 mm	[130 / 90 / 120]			V-0	
習用6	0.40 mm		23	13	V-0	
	0.75 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	
	1.5 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	
	3.0 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	
習用7	0.75 mm	[130 / 75 / 85]	22	14	V-0	725
	1.5 mm	[130 / 75 / 85]			V-0	725
	3.0 mm	[130 / 75 / 85]			V-0	775
習用8	0.40 mm		18	12	V-0	960
	0.75 mm	[130 / 75 / 85]			V-0	775
	1.5 mm	[130 / 75 / 85]			V-0	775
	3.0 mm	[130 / 75 / 85]			V-0	775
習用9	0.40 mm	[65 / 65 / 65]	18	12	V-0	960
	0.82 mm	[130 / 95 / 110]			V-0	960
	1.5 mm	[130 / 95 / 110]			V-0	960
	3.0 mm	[130 / 95 / 110]			V-0	960
習用10	0.75 mm	[115 / 105 / 120]			V-0	
	0.85 mm	[115 / 105 / 120]			V-0	
	1.5 mm	[115 / 105 / 120]			V-0	

	3.0 mm	[115 / 105 / 120]			V-0	
習用11	0.40 mm				V-0	960
	0.75 mm	[105 / 105 / 120]			V-0	960
	1.5 mm	[105 / 105 / 120]			V-0	960
	3.0 mm	[105 / 105 / 120]			V-0	750
習用12	0.40 mm	[130 / 105 / 125]			V-0	775
	0.75 mm	[130 / 105 / 125]			V-0	775
	1.5 mm	[130 / 105 / 125]			V-0	775
	3.0 mm	[130 / 105 / 125]			V-0	775
習用13	0.40 mm		14	13	V-0	
	0.81 mm	[125 / 75 / 75]			V-0	
	1.5 mm	[125 / 75 / 75]			V-0	
	3.0 mm	[125 / 80 / 85]			V-0	
習用14	0.4 mm					960
	0.75 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	850
習用15	0.40 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	
習用16	0.40 mm	[125 / 90 / 115]			V-0	
	0.75 mm	[125 / 95 / 115]			V-0	
	1.5 mm	[125 / 95 / 120]			V-0	
	3.0 mm	[125 / 95 / 120]			V-0	
習用17	0.25 mm	[65 / 65 / 65]	25	13	V-0	
	0.40 mm	[130 / 105 / 115]			V-0	
	0.75 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	775
	1.5 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	775
	3.0 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	775
習用18	0.40 mm	[130 / 90 / 120]			V-0	960
	0.75 mm	[130 / 100 / 120]			V-0	960
	1.5 mm	[130 / 100 / 120]			V-0	930

	3.0 mm	[130 / 100 / 120]			V-0	750
習用19	0.25 mm				V-0	
	0.40 mm	[130 / 95 / 125]			V-0	960
	0.71 mm	[140 / 110 / 140]	21	12	V-0	960
	1.5 mm	[140 / 110 / 140]			V-0	960
	3.0 mm	[140 / 110 / 140]			V-0	725
習用20	0.40 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	960
	0.75 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	960
	1.5 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	775
	3.0 mm	[130 / 105 / 120]			V-0	700
習用21	0.25 mm				V-0	
	0.40 mm				V-0	
	0.66 mm	[130 / 105 / 105]	28	13	V-0	
	1.5 mm	[130 / 105 / 105]			V-0	
	3.0 mm	[130 / 105 / 105]			V-0	
習用22	0.75 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	
	1.5 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	
	3.0 mm	[65 / 65 / 65]			V-0	

表8.

	拉伸強度 屈服/斷裂 (MPa)	拉伸伸長率 屈服/斷裂 (%)	拉伸模數 (MPa)	撓曲 模數 (MPa)	缺口夏比衝擊 23°C/-30°C (kJ/m ²)
實例1	83 / -	- / 6		3900	3.4 / 3.7
習用1	83 / -	- / 5		3900	3.4 / 3.7
習用2	80 / -	4.9 / -	3600	3700	5 / 3
習用3	83 / -	- / 7		3300	3 / -
習用4					
習用5	80 / -	- / 3	3700	3600	3 / -

習用6	81 / -	4.2 / -	3100		4 / -
習用7	85 / -	- / 10		3450	
習用8	90 / 80	4 / 10	3800	3660	4 / 3
習用9	89 / 80	4 / 10	3800		4 / 3
習用10	90 / 80	4 / 9	3900		4 / -
習用11	- / 86	- / 13		3400	4.5 / -
習用12	85 / -	4.1 / -	3800	3700	10 / -
習用13	75 / 70	3 / 8	4200	3300	3 / -
習用14	79 / -	- / 30.0		3000	4.9 / -
習用15	80 / -	- / 6.0	3500		3.5 / 3.0
習用16	80 / -	- / 8.0	3500		3.5 / 3.0
習用17	85 / -	- / 12.0	3400		3.5 / 3.0
習用18	77 / -	- / 12.0	3450	3200	4.5 / 4
習用19	- / 80	- / 13	3700		2.4 / -
習用20	86 / 75	4.2 / 21.0	3800	3700	3.2 / -
習用21	85 / -	- / 7.5		3500	4.5 / -
習用22	70 / -	- / 15	3000		

如表7及表8之結果證明，在與習用技術比較時，觀察到本發明之聚醯胺組合物意外地(i) 對於未填充之PA66組合物在電級RTI值(所有厚度下150°C)方面展現最佳；(ii) 在含銅熱穩定劑存在下保持優良電氣性質、介電強度、體積電阻係數、比較起痕指數及高安培電弧點火；(iii) 達成低至0.2 mm厚度之優異UL94 V0等級；(iv) 提供高流動性以容許在注射模製期間填充薄壁部件並降低空腔及注射壓力。另外，高度期望與更昂貴之習用PA-4,6；PA-6,I組合物相比，PA-6,6組合物能夠在更高溫度下展現等效或優異電氣性能，同時維持所需之機械(例如，伸長/斷裂/衝擊)性質。

本文中所引用之所有公開案及專利均係以全文引用的方式併入。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種具有1500 ppm之最大總鹵素含量之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其包含：

50重量%至95重量%之聚醯胺樹脂；

三聚氰胺鹽或三聚氰胺加成物；及

0.01重量%至10重量%之包含鹵化銅及有機磷化合物之含銅熱穩定劑，其中該鹵化銅與該有機磷化合物形成錯合物，

其中該聚醯胺組合物具有大於900 ppm但小於1300 ppm之元素溴含量。

【第2項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該聚醯胺樹脂係選自由以下組成之群：PA-4,6；PA-6,I；PA-6,T；PA-6,6；PA-6/6,6；及其混合物。

【第3項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該聚醯胺樹脂係PA-6,6。

【第4項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該三聚氰胺鹽或三聚氰胺加成物係氰尿酸三聚氰胺。

【第5項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該三聚氰胺鹽或三聚氰胺加成物係多磷酸三聚氰胺。

【第6項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該有機磷化合物係三苯基膦。

【第7項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該有機磷化合物係亞磷酸三苯基酯。

【第8項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該錯合物係鹵化銅(I)/雙(三苯基膦)。

【第9項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該錯合物係鹵化銅(I)/雙(亞磷酸三苯基酯)。

【第10項】

如請求項8或請求項9之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該鹵化銅(I)係碘化銅(I)。

【第11項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其進一步包含潤滑劑/脫模劑。

【第12項】

如請求項11之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該潤滑劑/脫模劑係硬脂酸鹽。

【第13項】

如請求項12之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該硬脂酸鹽係選自

由以下組成之群：硬脂酸鋁、硬脂酸鋅及硬脂酸鈣。

【第14項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其進一步包含著色劑。

【第15項】

如請求項14之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該著色劑係碳黑。

【第16項】

如請求項1之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其進一步包含額外含銅熱穩定劑。

【第17項】

一種具有1500 ppm之最大總鹵素含量之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其包含：

50重量%至95重量%之聚醯胺樹脂；

三聚氰胺鹽或三聚氰胺加成物；及

0.01重量%至10重量%之包含鹵化銅及有機磷化合物之含銅熱穩定劑，其中該鹵化銅與該有機磷化合物形成錯合物，

其中該聚醯胺組合物具有900 ppm之最大元素溴含量。

【第18項】

如請求項1或請求項17之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其包含：

50重量%至95重量%之該聚醯胺樹脂；

1重量%至20重量%之該三聚氰胺鹽或該三聚氰胺加成物；其中該三聚氰胺加成物係氰尿酸三聚氰胺；

0.03重量%至2.5重量%之該含銅熱穩定劑；

0重量%至10重量%之潤滑劑/脫模劑；及

0重量%至10重量%之著色劑。

【第19項】

如請求項18之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該聚醯胺樹脂係PA-6,6；且該鹵化銅/有機磷錯合物係鹵化銅(I)/雙(三苯基膦)。

【第20項】

如請求項18之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該潤滑劑/脫模劑係硬脂酸鹽。

【第21項】

如請求項20之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該硬脂酸鹽係硬脂酸鋅。

【第22項】

如請求項18之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物，其中該著色劑係碳黑。

【第23項】

一種低鹵素阻燃性物件，其係自如請求項1、17及18中任一項之低鹵素熱塑性聚醯胺組合物獲得。

【第24項】

如請求項23之低鹵素阻燃性物件，其係汽車部件。

【第25項】

如請求項23之低鹵素阻燃性物件，其係電氣或電子部件。