

申請日期	89. 1. 4
案 號	
類 別	C08L ⁷⁷ /C00 - C08K ¹³ /C02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	聚醯胺組成物
	英 文	POLYAMIDE COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.岡 秀明 2.九鬼 徹 3.田村興造
	國 籍	1.~3 日本
	住、居所	1.茨城縣つくば市(筑波市)御幸が丘 41 株式會社クラレ內 2. 同 上 3.岡山縣倉敷市酒津 1621 番地 株式會社クラレ內
三、申請人	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津 1621 番地
	代 表 人 姓 名	松尾博人

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

日本 1999 年 1 月 29 日 特願平 11-021413

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

1.發明領域

本發明關於一種聚醯胺組成物及其模製品。本發明的聚醯胺組成物具有良好的阻燃性及耐熱性，且當以熔態模塑時表現良好的熱安定性及連續可模塑性，而且其可模塑成具有優異外觀(特別是美好的色調)的良好模製品。因此該聚醯胺組成物係有利於需要阻燃性的應用，例如，電氣或電子器具的元件，如連接頭、開關、繼電器、印刷線路板等；反射鏡如燈光反射器等；各種機器零件；各種裝飾元件；薄膜、片材、纖維等。

2.相關技藝之說明

由於具有優異的特性及良好的可模塑性，聚醯胺如尼龍 6、尼龍 66、尼龍 46、半芳族聚醯胺及其它者迄今已常用的於電氣和電子器具的元件。然而，該些聚醯胺係容易燃燒的樹脂。因此，在需要阻燃性的領域中，例如電氣和電子器具的元件和其它者，所用者為含有阻燃劑及阻燃增效劑的聚醯胺。作為此目的之阻燃劑，通常使用者為溴化聚合物；而作為阻燃增效劑，所用者為氧化銻化合物。

例如，日本專利公開號數 260951/1988(USP 5,115,010)敘述一種聚醯胺組成物，其係藉由將鹵聚苯乙烯及/或鹵酚的聚縮合物及偏銻酸鈉加到半芳族聚醯胺中而製得，其具有良好的阻燃性、良好的耐熱性及良好的機械特性。日本

五、發明說明(2)

專利公開號數 320503/1993 敘述一種聚醯胺組成物，其係藉由將聚溴苯乙烯和偏銻酸鈉加到一種具有熔點不低於 270℃ 的結晶聚醯胺樹脂中而製得，其具有良好的耐熱性及產生具有優異表面外觀的良好模製品。

然而，本案發明人經由研究已經發現含有溴化聚合物及偏銻酸鈉的聚醯胺組成物，如上述專利案中所述者，當以熔態模塑時係不能表現良好的熱安定性且會產生許多的氣體，而且它們的模製品係具有差的外觀(如有不好的顏色)。

本發明之目的在於提供一種具有良好阻燃性和耐熱性的聚醯胺組成物，其當以熔態模塑時表現良好的熱安定性及連續的可模塑性，且能被模塑成具有優異外觀(特別是美好的色調)的良好模製品，不會產生許多氣體(此意味用於熔融模塑組成物的模具係幾乎沒有被腐蝕的)，本發明並提供聚醯胺組成物之模製品。

發明概述

為了解決上述問題及達成上述目的，本案發明人已經勤奮研究，結果已經發現當將含芳環之溴化合物充當阻燃劑及將含特殊無銻化合物充當阻燃增效劑加到聚醯胺時，則所產生的聚醯胺組成物具有良好的阻燃性和耐熱性，且當以熔體模塑時表現良好的熱安定性及連續可模塑性，而且其可模塑成具有優異外觀(特別是美好的色調)的

五、發明說明(3)

良好模製品，不會產生許多氣體。以此發現為基礎，我們已經完成本發明。

具體言之，本發明關於一種聚醯胺組成物，其包括(A)100重量份的聚醯胺，(B)10至200重量份的含芳環之溴化合物，及(C)0.1至100重量份的至少一種阻燃增效劑，選自於錫酸的金屬鹽及硼酸的鹼土金屬鹽。本發明亦關於聚醯胺組成物的模製品。

較佳實施例之詳細說明

以下具體地說明本發明。

用於本發明中的聚醯胺(A)係未特別限定的，且可為一般模塑材料時所常用者。例如，其包括脂族聚醯胺，如尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍612、尼龍69、尼龍1211、尼龍46及其共聚物等；以及半芳族聚醯胺，包括主要為芳族二羧酸單元的二羧酸單元及主要為脂族伸烷二胺的二胺單元，如尼龍6T、尼龍9T等。當然，由於具有良好的耐熱性及良好的抗吸水性，所以較佳者為半芳族聚醯胺。

作為構成半芳族聚醯胺的芳族二羧酸單元，較佳者為對酞酸單元。亦較佳地，半芳族聚醯胺的二羧酸單元含有對酞酸單元的量為60至100莫耳%，較佳70至100莫耳%，更佳70至100莫耳%，猶更佳90至100莫耳%。較佳的半芳族聚醯胺具有至少60莫耳%的對酞酸單元含量，

五、發明說明(4)

其產生具有較佳耐熱性及較佳抗吸水性的較佳模製品。

對酞酸單元以外的二羧酸單元(其可構成半芳族聚醯胺)之例子例如包括衍生自脂族二羧酸的單元,如衍生自丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸、庚二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二乙基琥珀酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸等;脂環二羧酸,如1,3-環戊二羧酸、1,4-環己二羧酸等;及芳族二羧酸,如異酞酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,4-伸苯基二氧基-二乙酸、1,3-伸苯基二氧基-二乙酸、聯苯酸、4,4'-氧二苯甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二羧酸、二苯基六-4,4'-二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸等。半芳族聚醯胺可含有一或多種該些附加單元。這些附加單元中,較佳為衍生自芳族二羧酸者。半芳族聚醯胺的附加二羧酸單元含量較佳為至多40莫耳,更佳為至多30莫耳,猶更佳為至多10莫耳%。若須要,半芳族聚醯胺可更含有衍生自多羧酸如偏苯三甲酸和均苯三甲酸、均苯四甲酸等的單元,其在有限的範圍內,以使得聚醯胺組成物在熔融時係可模塑的。

作為構成半芳族聚醯胺的脂族二胺單元,較佳者為 C_{6-18} 脂族伸烷二胺單元。亦較佳地,半芳族聚醯胺的二胺單元含有 C_{6-18} 脂族伸烷二胺單元,量為60至100莫耳%,更佳75至100莫耳%,猶更佳90至100莫耳%。較佳的

五、發明說明(5)

半芳族聚醯胺具有 C_{6-18} 脂族伸烷二胺單元含量為至少 60 莫耳%，其產生具有較佳耐熱性、較佳尺寸安定性及較佳表面光滑性的模製品。 C_{6-18} 脂族伸烷二胺單元例如包括衍生自線型脂族伸烷二胺如 1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一碳二胺、1,12-十二碳二胺等的單元；分枝的脂族伸烷二胺如 1-丁基-1,2-乙二胺、1,1-二甲基-1,4-丁二胺、1-乙基-1,4-丁二胺、1,2-二甲基-1,4-丁二胺、1,3-二甲基-1,4-丁二胺、1,4-二甲基-1,4-丁二胺、2,3-二甲基-1,4-丁二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺、2,4-二甲基-1,6-己二胺、3,3-二甲基-1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4-二乙基-1,6-己二胺、2,2-二甲基-1,7-庚二胺、2,3-二甲基-1,7-庚二胺、2,4-二甲基-1,7-庚二胺、2,5-二甲基-1,7-庚二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、3-甲基-1,8-辛二胺、4-甲基-1,8-辛二胺、1,3-二甲基-1,8-辛二胺、1,4-二甲基-1,8-辛二胺、2,4-二甲基-1,8-辛二胺、3,4-二甲基-1,8-辛二胺、4,5-二甲基-1,8-辛二胺、2,2-二甲基-1,8-辛二胺、3,3-二甲基-1,8-辛二胺、4,4-二甲基-1,8-辛二胺、5-甲基-1,9-壬二胺等的單元。一或多種這些單元可用於此。

上述的脂族伸烷二胺單元中，較佳者為衍生自 1,6-己二胺、1,8-辛二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,11-

五、發明說明(6)

十一碳二胺、1,12-十二碳二胺的單元，因為能產生具有較佳耐熱性、較佳尺寸安定性及較佳表面外觀的較佳模製品；且更佳者為衍生自1,9-壬二胺單元及/或2-甲基-1,8-辛二胺單元。當合併使用1,9-壬二胺單元及2-甲基-1,8-辛二胺單元時，1,9-壬二胺單元/2-甲基-1,8-辛二胺單元的莫耳比較佳為介於99/1和1/99之間，更佳介於95/5和40/60之間，猶更佳介於90/10和60/40之間。

C₆₋₁₈脂族伸烷二胺單元以外的二胺單元(其可構成半芳族聚醯胺)之例子例如包括衍生自脂族二胺的單元，如衍生自伸乙二胺、丙二胺、1,4-丁二胺等；脂環族二胺如環己二胺、甲基環己二胺、異佛爾酮二胺、原冰片烷二甲胺、三環癸二甲胺等；芳族二胺如對伸苯二胺、間伸苯二胺、對二甲苯二胺、間二甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基六、4,4'-二胺基二苯基醚等。一種或多種這些單元可用於此。半芳族聚醯胺的附加二胺單元之含量較佳為至多40莫耳%，更佳至多25莫耳%，猶更佳至多10莫耳%。

用於本發明中的聚醯胺(A)之極限黏度 $[\eta]$ ，如在30℃濃硫酸中測得者，較佳係介於0.4和3.0dl/g之間，更佳介0.6和2.0dl/g之間，猶更佳介於0.8和1.9dl/g之間。極限黏度落於上述範圍內的較佳聚醯胺(A)係能產生具有較佳機械特性和較佳耐熱性的模製品。

五、發明說明(7)

亦較佳地，用一封端劑來封阻本發明中所用的聚醯胺(A)之分子鏈中的至少 10%端基。更詳而言之，在聚醯胺(A)之分子鏈中，封端劑所封阻的端基之比率(封端百分率)係至少 40%，猶更佳為至少 70%。聚醯胺組成物中，聚醯胺之封端百分率為至少 10%者係具有較佳的物理性質，例如具有較佳的熔融可模塑性及較佳的耐熱水性。

可以計算聚醯胺中的末端羧基、末端胺基及經封端劑封阻的端基之數目，而獲得聚醯胺(A)的封端百分率。具體言之，其係得自於下式(1)。就測量作業的準確性及容易性而言，希望能夠經由 $^1\text{H-NMR}$ 獲得聚醯胺中的端基數目，其中分開地積分對應於端基的特定信號之數據。

$$\text{封端百分率}(\%) = [(A-B)/A] \times 100 \quad (1)$$

其中 A 表示聚醯胺的分子鏈中所有的端基之總數(通常其等於聚醯胺分子的數目之兩倍)，而 B 表示聚醯胺的分子鏈中末端羧基和末端胺基之總數。

此處所用的封端劑係未特別限制的，且可為聚醯胺中具有末端胺基或羧基的任一或每一單官能化合物。其較佳為一元羧酸及一元胺，因為它們的反應性高且因為聚醯胺的末端係穩定地被它們所封阻。更佳者為一元羧酸，因為其容易處理。此外，亦可用的為酸酐如酞酸酐等，以及單異氰酸酯、一元酸鹵化物、一元酯、一元醇等。

未特別限定此處可用作為封端劑的一元羧酸，只要其

五、發明說明(8)

與胺基有反應性。例如，其包括脂族一元羧酸如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、十四酸、棕櫚酸、硬脂酸、三甲基乙酸、異丁酸等；脂環族一元羧酸如環己烷羧酸等；芳族一元羧酸如苯甲酸、甲苯甲酸、 α -萘羧酸、 β -萘羧酸、甲基萘羧酸、苯乙酸等；及它們任何之混合物。當然，就它們的反應性及成本以及封端的安定性而言，較佳者為乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、十四酸、棕櫚酸、硬脂酸及苯甲酸。

未特別限定此處可用作為封端劑的一元胺，只要其與羧酸基有反應性。例如，其包括芳族一元胺如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂醯胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等；脂環族一元胺如環己胺、二環己胺等；芳族一元胺如苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等；及它們任何之混合物。當然，就它們的反應性及成本以及封端的安定性而言，較佳者為丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂醯胺、環己胺及苯胺。

在本發明中充當阻燃劑的含芳環之溴化合物(B)例如包括含芳環之溴化聚合物如溴化聚苯乙烯、溴化聚伸苯基醚、溴化苯氧樹脂等；含芳環的低分子溴化合物如伸乙基雙[四溴酞醯胺]等。當然，較佳使用者為至少一種選自於溴化聚苯乙烯、溴化聚伸苯基醚和溴化苯氧樹脂者。更佳

五、發明說明(9)

為溴化聚苯乙烯，因為其產生具有較高耐熱性的聚醯胺組成物。

溴化聚苯乙烯例如包括聚單溴苯乙烯、聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、聚四溴苯乙烯、聚五溴苯乙烯等。這些的一或多者可用於本發明中。可製得溴化聚苯乙烯，例如藉由聚合一或多種溴苯乙烯單體如單溴苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯、四溴苯乙烯、五溴苯乙烯等等，或藉由將苯乙烯溴化而得。

可獲得溴化聚伸苯基醚，例如藉由將聚伸苯基醚溴化，以及由單溴酚、二溴酚、三溴酚、四溴酚、五溴酚或其混合物當作起始材料而將它們聚合成高度者。一或多種這些溴化聚伸苯基醚可用於本發明中。

可獲得溴化苯氧樹脂，例如藉由聚合單溴雙酚 A、二溴雙酚 A、三溴雙酚 A、四溴雙酚 A、五溴雙酚 A、六溴雙酚 A、七溴雙酚 A、八溴雙酚 A 或它們與表氯醇的混合物；以及那些由雙酚 A 與表氯醇之聚合而產生苯氧樹脂接著將所產生的苯氧樹脂溴化而獲得者。一或多種這些溴化苯氧樹脂可用於本發明中。

含芳環之溴化合物(B)的分子量較佳為至多 2,000,000，但是更佳為介於 1,000 和 1,000,000 之間。分子量落於上述範圍內的較佳含芳環之溴化合物係具有較佳的可模塑性及較佳的機械特性。就此處所將使用的用於含芳環之

五、發明說明(10)

溴化合物(B)的含芳環之溴化聚合物而言，分子量係意指聚合物的重量平均分子量。含芳環之溴化合物(B)的溴含量較佳係至少 40 重量%，更佳至少 50 重量%。溴含量落於上述範圍內的較佳含芳環之溴化合物係能產生具有阻燃性的較佳聚醯胺組成物。

在本發明的聚醯胺組成物中，含芳環之溴化合物(B)的量係介於 10 和 200 重量份之間，但是較佳為介於 20 和 150 重量份之間，相對於 100 重量份的聚醯胺(A)而言。聚醯胺組成物(A)中含芳環之溴化合物(B)的量落於上述範圍內者係具有良好的阻燃性、良好的可模塑性及良好的機械特性。

作為阻燃增效劑(C)，此處所用者為至少一種選自於錫酸之金屬鹽和硼酸之鹼土金屬鹽。

錫酸之金屬鹽例如包括錫酸鋅、羥基錫酸鋅、錫酸鎂、錫酸鈷、錫酸鈉、錫酸鉀等。硼酸的鹼土金屬鹽例如包括硼酸鈣、硼酸鎂等。當然，較佳者係具有高阻燃促進能力的錫酸鋅。

具有結晶水的化合物可照原樣直接使用，但是較佳為在它們使用於製備聚醯胺組成物之前於不低 400℃ 左右的溫度烘烤以由其移除結晶水。此係因為若結晶水留存在化合物內則在以熔態模塑含有化合物的聚醯胺組成物時將汽化，而聚醯胺將因此被水解。烘烤過之不具有結晶水的

五、發明說明 (| |)

化合物係較佳的，因為沒有該問題。粉狀固體化合物之平均粒子大小較佳為至多 100 微米，更佳至多 30 微米，猶更佳至多 10 微米，以便獲得具有較佳外觀的較佳模製品。為了改良它們在聚醯胺中的可分散性，在此處充當阻燃增效劑的化合物可接受任何矽烷偶合劑、鈦偶合劑或類似物的表面處理。

本發明的聚醯胺組成物可視需要含有一種填料(D)，其可為任何形式的纖維、粉末、布等等。

纖維填料例如包括有機纖維填料如全芳族聚醯胺纖維、全芳族液態結晶聚酯纖維等等，例如聚對伸苯基-對酞醯胺纖維、聚間伸苯基-對酞醯胺纖維、聚對伸苯基-異酞醯胺纖維、聚間伸苯基-異酞醯胺纖維、二胺基苯基醚與對酞酸或異酞酸的縮合物等等；及無機纖維填料如玻璃纖維、碳纖維、硼纖維等等。希望將該纖維填料加到本發明的聚醯胺組成物，因為能增加組成物之模製品的機械強度，以及亦增加其之尺寸安定性和抗吸水性。纖維填料的平均長度係介於 0.05 和 50 毫米之間。更特別地，其介於 1 和 10 微米之間，因為很大地改良含有填料的聚醯胺組成物之可模塑性，以及亦改良組成物之模製品的滑性、耐熱性和機械特性。纖維填料亦可製成布等。

粉狀填料例如包括矽石、矽石-氧化鋁、氧化鈦、氮化硼、滑石、雲母、硝酸鉀、矽酸鈣、硫酸鎂、硼酸鋁、

五、發明說明(12)

石綿、玻璃珠、碳黑、矽墨、二硫化鉬、聚四氟乙烯等。粉狀填料之平均粒子大小較佳為 0.1 至 200 微米，更佳 1 至 100 微米。粉狀填料改良尺寸安定性、機械特性、耐熱性、化學特性、物理特性、滑性及含有它的聚醯胺纖維之模製品的其它特性。

作為填料(D)，可單獨或合併使用上述物質的一或多種。本發明的聚醯胺組成物中填料(D)的量較佳係介於 0.1 和 200 重量份之間，更佳 0.1 和 150 重量份之間，猶更佳 0.5 和 100 重量份之間，此係相對於組成物中 100 重量份的聚醯胺而言。含有上述範圍內的填料之聚醯胺組成物係具有較佳的可模塑性及較佳的機械特性。為了改良其在聚醯胺中的可分散性，填料較佳係接受任何矽烷偶合劑、鈦偶合劑或其它高分子或低分子表面處理劑的表面處理。

聚醯胺組成物可視需要含有酸捕捉劑如水滑石等；其它不同型態的聚合物如聚苯硫醚、聚烯烴、聚酯、聚苯醚、液態結晶聚合物等；色料；UV 吸收劑；光安定劑；抗氧化劑如受阻酚、硫化合物、含磷化合物、胺類等；抗靜電劑；成核劑；塑化劑；脫模劑；潤滑劑等。

可依任何所欲之方式，混合聚醯胺(A)、含芳環之溴化合物(B)、阻燃增效劑(C)及視需要選用的填料(D)和其它成分如上述者，而製得本發明的聚醯胺組成物。例如，使用一般混合樹脂用的垂直或水平式混合器，以預定的比

五、發明說明(13)

率來混合聚醯胺(A)、含芳環之溴化合物(B)、阻燃增效劑(C)及視需要選用的填料(D)和其它成分如上述者，及使用單螺桿擠壓機、捏和機、班伯里(Banbury)混煉機或類似者以熔態捏和所獲得的混合物，而產生聚醯胺組成物。

可用任何常用於模製熱塑性樹脂組成物的一般模製方法，將本發明的聚醯胺組成物模製成不同的形狀，例如經由射出成形、擠壓模塑、加壓模塑、吹模、壓延模塑、鑄模或類似法，它們可用於任何一般的模塑裝置。例如，爲了獲得其之預定形狀的模製品，在射出成形機的圓筒內將聚醯胺組成物熔化，控制該圓筒之溫度使介於聚醯胺樹脂的熔點和 350℃ 之間，然後導入(射入)機器之預定形狀的模具內。爲了獲得其之纖維模製品，在擠壓機內將聚醯胺組成物熔化，控制其之圓筒溫度使介於上述範圍內，然後經過擠壓機的噴絲嘴紡絲。爲了獲得其之薄膜或片狀模製品，在擠壓機內將聚醯胺組成物熔化，控制其之圓筒溫度使介於上述範圍內，然後經過擠壓機的 T 型模頭擠壓出。依上述方法所製得的模製品可經塗料、金屬或任何其它不同型態的聚合物或類似物所塗覆以在其表面上形成一塗層。

本發明提供一種聚醯胺組成物，其具有良好的阻燃性及耐熱性，當以熔態模製時表現良好的熱安定性及連續可模塑性，而且能被模製成具有優異外觀(尤其是美好的色

五、發明說明(14)

調)的良好模製品，不會產生許多氣體(此意味用於熔融模塑組成物的模具係幾乎沒有腐蝕的)。

實例

參照以下實例來具體說明本發明，然而其非意欲用於限制本發明的範疇。依照本發明下述的方法，在這些實例中，測量所製得的樣品之耐熱性、其之模製品的外觀、阻燃性、模具的腐蝕程度及連續可模塑性(垂下的樹脂熔體量)。

耐熱性：

使用 Mettler 的 TGA 裝置(TG-10A)，在氮氣流中以 10 °C /分鐘的加熱速率加熱所要測試的樣品。在樣品的重量損失達到 5%時，讀取溫度。該溫度係為樣品之耐熱性的指數。

模製品的外觀：

經由射出成形來製備具有尺寸為 10 公分(長度)×4 公分(寬度)×1 毫米(厚度)的模製品，及用顯微鏡觀察其外觀(色調、表面狀況)。沒有不良顏色及具有光滑和良好表面狀況的模製品係被評估為"良好"；而那些具有不良顏色或具有粗糙和惡劣表面狀況者係被評估為"劣的"阻燃性。

依照 UL-94 標準以下述之方式來測量。夾緊一已經經由射出成形製備的 1 毫米厚試樣之頂端而垂直地固定它。其底端暴露於預定的火焰中歷 10 秒鐘，然後與它分開。

五、發明說明(15)

讀取試樣仍在燃燒的時間(第一試驗)。在試樣自然熄滅後，使其底部再度暴露於火焰中，然與它分開，讀取仍在燃燒的時間(第二試驗)。一種樣品的五個試樣接受上述方式的火焰試驗。因此獲得第一試驗中的五個燃燒時間數據及第二試驗的五個數據，即一種樣品的十個數據。以 T 表示該十個數據之全部；以 M 表示其之最大值。樣品之 T 最高為 50 秒鐘，而 M 最高為 10 秒鐘，其不會燃燒至所夾持的頂端，試樣之燃燒中的熔體滴到棉布(其置於試樣下方 12 吋的位置)上而不會點燃棉布者係被評為 "V-0" 等級；樣品之 T 最高為 250 秒鐘及 M 最高為 30 秒鐘且其它與等級 "V-1" 相同者係被評為 "V-1" 等級；樣品之 T 最高為 250 秒鐘及 M 最高為 30 秒鐘，其不會燃燒至所夾持的頂端，但其試樣之燃燒中的熔體滴到棉布(其置於試樣下方 12 吋的位置)上而點燃棉布者係被評為 "V-2" 等級。

將 2 克要被試驗的聚醯胺組成物樣品之丸粒(2 毫米直徑×3 毫米長度)置於試管中及密封。在 150℃ 的烘箱中加熱它歷 24 小時，及用顯微鏡檢視銅件的外觀變化。此變化係為樣品之氣體所導致的模具腐蝕程度之指數。

連續可模塑性((垂下的樹脂熔體量)：

在 330℃ 的圓筒溫度經由射出成形 20 次而製備得具有 10 公分(長度)×4 公分(寬度)×1 毫米(厚度)的模製品。在此過程中，樹脂射出品的平均滯留時間係 2 分鐘。其次

五、發明說明 (16)

，使噴嘴與模具分開，及照原樣停留 30 秒鐘。測量垂下的樹脂量(克)(即，由模製機之噴嘴尖端垂下的樹脂熔體量)。此係為所要試驗的樹脂樣品之連續可模塑性的指數。

參考例 1：

將 3256.1 克(19.60 莫耳)對酞酸、2960.9 克(17.0 莫耳)1,9-壬二胺、474.9 克(3.0 莫耳)2-甲基-1,8-辛二胺、97.7 克(0.80 莫耳)苯甲酸、6.8 克(0.1 重量%的起始化合物)低磷酸鈉及 2.2 升蒸餾水置於 20 升高壓釜內，及用氮氣沖洗。於 100℃ 攪拌 30 分鐘，將內溫升高至 210℃ 歷 2 小時。在此步驟中，高壓釜的壓力上升至 22 公斤/平方公分。在該條件中，繼續反應一小時，然後溫度上升至 230℃。在 230℃ 的高溫及 22 公斤/平方公分的加壓下，更繼續反應 2 小時，同時水蒸汽逐漸由系統脫離。其次，壓力下降至 10 公斤/平方公分，歷 30 分鐘，在此條件下再繼續反應。因此獲得一種具有極限黏度 $[\eta]$ (在 30℃ 的濃硫酸中測量者)為 0.21dl/g 的預聚物。此於減壓下在 100℃ 乾燥 12 小時，及研磨成 2 毫米大小的粒子。於 230℃ 在 0.1mmHg 下 10 小時以聚合它。所獲得的聚合物為一種白色聚醯胺，具有 308℃ 的熔點，1.04dl/g 的極限黏度 $[\eta]$ (在 30℃ 的濃硫酸中測量者)為，及 90% 的封端百分率。

參考例 2 和 3：

五、發明說明(17)

以相同於參考例 1 之方式製造聚醯胺，例外的是使用以下表 1 中所示的比率之二羧酸成分、二胺成分及封端劑(苯甲酸)。表 1 中顯示在 30℃ 的濃硫酸中所測得的極限黏度 $[\eta]$ 及所製得的聚醯胺之封端百分率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(18)

表 1

	聚醯胺的起始化合物						聚醯胺	
	二羧酸成分		二胺成分		封端劑		極限黏度 [η] (dl/g)	封端百分率 (%)
	化合物	量(莫耳)	化合物	量(莫耳)	化合物	量(莫耳)		
參 考 例 1	TA	19.60	NMDA/MODA	17.0/3.0	BA	0.80	1.04	90
參 考 例 2	TA	19.60	NMDA/MODA	17.0/3.0	BA	0.60	1.30	92
參 考 例 3	TA/IA	14.0/6.0	HMDA	20.0	BA	0.20	1.01	43

縮寫的詳細：

TA：對酞酸

IA：異酞酸

NMDA：1,9-壬二胺

MODA：2-甲基-1,8-辛二胺

HMDA：1,6-己二胺

BA：苯甲酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(19)

實例 1：

使 100 重量份的參考例 1 之聚醯胺乾燥摻合 45 重量份的溴化苯乙烯 (Manac's Plasafety 1200Z)、7 重量份的錫酸鋅 (Nippon Light Metal's Flamtard-S) 和 75 重量份的玻璃纖維 (Nitto Boseki's CS 3J-256)。所獲得的摻合物以熔態擠壓經過雙螺桿擠壓機 (Toyo Seiki's Laboplastomil 2D25W)，其之圓筒溫度為 320℃，且螺桿的轉速為 40rpm。熔體股在冷水槽中被冷卻，及製成聚醯胺組成物的丸粒。此丸粒於 120℃ 的真空中乾燥 120 小時，及經由射出成形模塑，其使用 Nissei Resin Industry's NS15 的射出成形機。圓筒溫度為 320℃，且模具溫度為 150℃。依照上述方法試驗及評估所獲得的模製品。以下表 2 中顯示數據。

實例 2 至 11

以相同於實例 1 之方式製造聚醯胺組成物，例外的是使用以下表 2 中所示的比率之聚醯胺、阻燃劑、阻燃增效劑及玻璃纖維。這些係以相同於實例 1 之方式分開地模塑成模製品，及依照上述方法試驗及評估模製品。以下表 2 中顯示數據。

五、發明說明(20)

表 2

	實例1	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	實例11
聚醯胺	參考例1	參考例2	參考例3	參考例1	參考例2	參考例1	參考例2	參考例1	參考例1	參考例1	參考例3
阻燃劑(量) ¹⁾	A (45)	B (45)	A (45)	C (75)	C (75)	D (52)	D (52)	A (45)	E (45)	F (75)	C (75)
阻燃增效劑 (量) ¹⁾	a (7)	b (7)	a (7)	a (10)	a (10)	a (7)	a (7)	c (10)	a (7)	a (10)	a (10)
玻璃纖維(量) ¹⁾	(75)	(75)	(75)	(90)	(90)	(80)	(80)	(75)	(75)	(90)	(90)
耐熱性(℃)	440	439	430	435	434	437	437	418	439	420	426
模製品的外觀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
垂下的樹脂熔體量(克)	0.08	0.17	0.12	0.05	0.01	0.05	0.01	0.11	0.25	0.30	0.10
阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
模具的腐蝕	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(21)

1) 相對於 100 重量份聚醯胺的量(重量份)

阻 燃 劑：

A：溴化聚苯乙烯(Manac's Plasafety 1200Z)

B：溴化聚苯乙烯(Ferro Japan's Pyrocheck 68PB)

C：溴化聚苯乙烯(Greatlakes' PDBS-80)

D：溴化聚苯乙烯(Greatlakes' PBS-64)

E：溴化聚苯醚(Dai-ichi kogyo Seiyaku's SR-460B)

F：溴化苯氧樹脂(Toto Chemical's YPB-43C)

阻 燃 增 效 劑：

a：錫酸鋅(Nippon Light Metal's Flamtard-S)

b：羥基錫酸鋅(Nippon Light Metal's Flamtard-S)

c：硼酸鈣(Kamishima Chemical's UB Powder)

玻 璃 纖 維：Nitto Boseki's CS 3J-256

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(22)

比較例 1 和 2：

以相同於實例 1 之方式製造聚醯胺組成物，例外的是使用以下表 2 中所示比率之聚醯胺、阻燃劑、阻燃增效劑及玻璃纖維。這些係以相同於實例 1 之方式分開地模塑成模製品，及依照上述方法試驗及評估模製品。以下表 3 中顯示數據。

比較例 3：

以相同於實例 1 之方式製造聚醯胺組成物，例外的是使用以下表 3 中所示比率之聚醯胺、阻燃劑、阻燃增效劑及玻璃纖維。然而，成分以熔態捏合時會形成許多氣體，因此樹脂變黑且摻合物之熔體黏度降低。結果，聚醯胺組成物不能製成丸粒。因此不能獲得模製品，而不能評估它們。

比較例 4 至 9：

以相同於實例 1 之方式製造聚醯胺組成物，例外的是使用以下表 3 中所示比率之聚醯胺、阻燃劑及玻璃纖維。這些亦以相同於實例 1 之方式分開地模塑成模製品，及依照上述方法試驗及評估模製品。以下表 3 中顯示數據。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(23)

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
聚 脲 胺	參考例1	參考例3	參考例1	參考例1	參考例1	參考例3	參考例1	參考例1	參考例1
阻 燃 劑 (量) ¹⁾	A (45)	A (45)	A (45)	B (45)	-	C (85)	A (45)	A (45)	A (45)
阻燃增效劑(量) ¹⁾	d (7)	d (7)	e (7)	-	a (50)	d (7)	f (7)	g (10)	f+g (3.5+3.5)
玻璃纖維(量)1)	(75)	(75)	(75)	(80)	(75)	(95)	(75)	(75)	(75)
耐 熱 性 (℃)	339	370	- ²⁾	392	440	362	420	407	415
模製品的外觀	劣 (變黑)	劣 (變黑)	- ²⁾	劣 (變黑)	良好	劣 (變黑)	良好	劣 (變褐)	劣 (變暗褐)
垂下的樹脂溶體量(克)	2.1	3.5	- ²⁾	2.5	0.01	2.7	2.1	0.6	1.9
模 具 的 腐 蝕	V-0 變成紅褐色	V-0 變成紅褐色	- ²⁾	V-2 變成褐色	V-2 無 變 化	V-0 變成褐色	V-0 無 變 化	V-0 變成褐色	V-0 無 變 化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(24)

1)相對於 100 重量份聚醯胺的量(重量份)

2)由於聚醯胺組成物不能製成丸粒，因此不能評估它們。

阻燃劑：

A：溴化聚苯乙烯(Manac's Plasafety 1200Z)

B：溴化聚苯乙烯(Ferro Japan's Pyrocheck 68PB)

C：溴化聚苯乙烯(Greatlakes' PDBS-80)

阻燃增效劑：

a：錫酸鋅(Nippon Light Metal's Flamtard-S)

d：偏銻酸鈉(Nissan Chemical's NA-1070L)

e：三氧化銻(Nippon Seiko's Pattox-M)

f：氧化鋅

g：氧化錫

玻璃纖維：Nitto Boseki's CS 3J-256

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

聚醯胺組成物

一種聚醯胺組成物，包括(A)100重量份的聚醯胺，(B)10至200重量份的含芳環之溴化合物，及(C)0.1至100重量份的至少一種阻燃增效劑，選自於錫酸的金屬鹽及硼酸的鹼土金屬鹽。此聚醯胺組成物具有良好的阻燃性及耐熱性，且當以熔態模塑時表現良好的熱安定性及連續可模塑性，而且其可模塑成具有優異外觀(特別是美好的色調)的良好模製品，而不會產生許多氣體。

英文發明摘要(發明之名稱：POLYAMIDE COMPOSITION)

The invention relates to a polyamide composition comprising (A) 100 parts by weight of a polyamide, (B) from 10 to 200 parts by weight of an aromatic ring-containing bromine compound, and (C) from 0.1 to 100 parts by weight of at least one flame-retardant synergist selected from metal salts of stannic acid and alkaline earth metal salts of boric acid. The polyamide composition has good flame retardancy and heat resistance, and exhibits good thermal stability and continuous moldability when molded in melt, and it can be molded into good moldings having excellent appearances (especially fine color tone) without giving much gas.

五、發明說明(25)

[90 年 12 月 12 日補充修正]

表 2

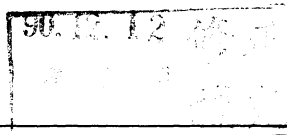
	實例1	實例2	比較例3A	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8	實例9	實例10	比較例11
聚醯胺	參考例1	參考例2	參考例3	參考例1	參考例2	參考例1	參考例2	參考例1	參考例1	參考例1	參考例3
阻燃劑(量) ¹⁾	A (45)	B (45)	A (45)	C (75)	C (75)	D (52)	D (52)	A (45)	E (45)	F (75)	C (75)
阻燃增效劑 (量) ¹⁾	a (7)	b (7)	a (7)	a (10)	A (10)	a (7)	a (7)	c (10)	a (7)	A (10)	a (10)
玻璃纖維(量) ¹⁾	(75)	(75)	(75)	(90)	(90)	(80)	(80)	(75)	(75)	(90)	(90)
耐熱性(°C)	440	439	430	435	434	437	437	418	439	420	426
模製品的外觀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
垂下的樹脂熔體量(克)	0.08	0.17	0.12	0.05	0.01	0.05	0.01	0.11	0.25	0.30	0.10
阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
模具的腐蝕	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化
抗拉強度(MPa)	162	172	175	161	155	170	157	164	167	157	163
彎曲強度(MPa)	232	240	231	222	210	225	220	229	231	216	233
彎曲彈性率(GPa)	12	11	12	11	11	11	11	11	11	11	11

五、發明說明(26)

[90年12月12日補充修正]

表 3

	比實例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
聚 醯 胺	參考例1	參考例3	參考例1	參考例1	參考例1	參考例3	參考例1	參考例1	參考例1
阻 燃 劑 (量) ¹⁾	A (45)	A (45)	A (45)	B (45)	-	C (85)	A (45)	A (45)	A (45)
阻燃增效劑(量) ¹⁾	d (7)	d (7)	e (7)	-	a (50)	d (7)	f (7)	g (10)	f+g (3.5+3.5)
玻璃纖維(量)1)	(75)	(75)	(75)	(80)	(75)	(95)	(75)	(75)	(75)
耐 熱 性 (°C)	339	370	- ²⁾	392	440	362	420	407	415
模製品的外觀	劣 (變黑)	劣 (變黑)	- ²⁾	劣 (變黑)	良好	劣 (變黑)	良好	劣 (變褐)	劣 (變暗褐)
垂下的樹脂溶體量(克)	2.1 V-0	3.5 V-0	- ²⁾	2.5 V-2	0.01 V-2	2.7 V-0	2.1 V-0	0.6 V-0	1.9 V-0
模 具 的 腐 蝕	變琥珀褐色	變琥珀褐色	- ²⁾	變琥珀褐色	無變化	變琥珀褐色	無變化	變成褐色	無變化
抗拉強度 (MPa)	161	175	- ²⁾	165	151	167	159	163	163
彎曲強度 (MPa)	211	229	- ²⁾	220	207	223	208	213	213
彎曲彈性率 (GPa)	11	12	- ²⁾	11	11	12	11	11	11



五、發明說明（27）

[90年12月12日補充修正]

抗拉強度、彎曲強度、彎曲彈性率：藉由射出成型來製作試驗片，根據以下方法來測量它。

試驗項目	試驗方法	試驗片尺寸
抗拉強度	JIS K-7113	啞鈴型(厚度：3mm)
彎曲強度	ASTM D790	127×14×6.4 (mm)
彎曲彈性率	同上	同上

六、申請專利範圍

第 89100048 號「聚醯胺組成物」專利案

(92 年 12 月 31 日修正本)

六、申請專利範圍：

1. 一種聚醯胺組成物，包括：(A)100 重量份的聚醯胺，此聚醯胺包含(a)60 至 100 莫耳%為對酞酸單元的二羧酸單元及(b)60 至 100 莫耳%為 1,9-壬二胺及／或 2-甲基-1,8-辛二胺單元的二胺單元；(B)10 至 200 重量份的含芳環之溴化合物，其中該含芳環之溴化合物為選自溴化聚苯乙烯、溴化聚苯二醚、及溴化苯氧樹脂中之至少一種化合物；(C)0.1 至 100 重量份的至少一種阻燃增效劑，其中該阻燃增效劑為選自錫酸鋅、羥基錫酸鋅、錫酸鎂、錫酸鈷、錫酸鈉、錫酸鉀、硼酸鎂、及硼酸鈣中之至少一種化合物，及(D)0.1 至 200 重量份的填料。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚醯胺組成物，其係用於製造模製品。