



(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 202016214 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：108130175

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 23 日

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

(30) 優先權：2018/08/24 日本 2018-157562

(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：金井詩門 KANAI, SHIMON (JP)；重松宇治 SHIGEMATSU, TAKAHARU (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 37 頁

(54) 名稱

聚醯胺組成物及由該聚醯胺組成物所構成之成形品

(57) 摘要

本發明係提供一種聚醯胺組成物、及由該聚醯胺組成物所構成之成形品，其中該聚醯胺組成物係含有熔點為 280°C 以上之聚醯胺(A)、及阻燃劑(B)之聚醯胺組成物，其係在比該聚醯胺(A)的熔點高 20°C 之圓筒溫度、射出壓力 74MPa、模具溫度 140°C 之條件下，以厚度 0.5mm、寬度 40mm 的模具將該聚醯胺組成物之熔融物予以射出成形時之流動長度為 40mm 以上，且在溫度 320°C、荷重 2.16kg 的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以下。



202016214

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺組成物及由該聚醯胺組成物所構成之成形品

【中文】

本發明係提供一種聚醯胺組成物、及由該聚醯胺組成物所構成之成形品，其中該聚醯胺組成物係含有熔點為 280°C 以上之聚醯胺(A)、及阻燃劑(B)之聚醯胺組成物，其係在比該聚醯胺(A)的熔點高 20°C 之圓筒溫度、射出壓力 74MPa、模具溫度 140°C 之條件下，以厚度 0.5mm、寬度 40mm 的模具將該聚醯胺組成物之熔融物予以射出成形時之流動長度為 40mm 以上，且在溫度 320°C、荷重 2.16kg 的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以下。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺組成物及由該聚醯胺組成物所構成之成形品

【技術領域】

【0001】本發明係關於聚醯胺組成物及由該聚醯胺組成物構成之成形品。

【先前技術】

【0002】由於聚醯胺在機械特性、成形性等優異，故可被使用於電器電子零件、汽車零件、機械零件、產業零件、纖維、薄膜、薄片等的各種用途。特別是在電器電子零件用途，由於基於 UL-94 規格需要高度阻燃性，故有提案利用各種阻燃劑的聚醯胺組成物之阻燃化方法。

【0003】例如：專利文獻 1 中提案一種聚醯胺組成物，其係含有特定聚醯胺、特定玻璃纖維及溴系阻燃劑，並有記載其在流動性等優異。

又，專利文獻 2~3 中提案一種阻燃性聚醯胺樹脂組成物，其係包含末端胺基比率或末端羧基比率為特定範圍的聚醯胺、溴化聚苯乙烯、及芳香族乙烯類化合物與 α, β 不飽和羧酸酐之共聚物，並有記載其在薄體之阻燃性、擠出加工性、成型加工性等優異。

又，專利文獻 4 中提案一種聚醯胺組成物，其係含有熔點為特定範圍之聚醯胺、阻燃劑、及防滴流劑 (anti-dripping agent) 而成之聚醯胺組成物，其中以特定範圍之質量比使用氟樹脂、及選自包含離子聚合物及改性芳香族乙烯系聚合物之群組之至少 1 種之聚合物作為前述防滴流劑；並有記載其適合作為

用以形成具有薄體部之電子零件之材料的阻燃性、耐熱性、成形性(流動性)等優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 特開 2003-82228 號公報

[專利文獻 2] 特開 2007-291249 號公報

[專利文獻 3] 特開 2007-291250 號公報

[專利文獻 4] 國際公開第 2009/017043 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】 於此，關於電器電子零件，在其安裝中，伴隨著製品尺寸的小型化、伴隨著輕量化的零件小型化、薄體化，而要求薄體之更高的阻燃性。又，伴隨著近年來的表面安裝技術(SMT)進步而需要迴錫耐熱性之電器電子零件、及對耐熱性之要求提高的汽車零件等，係被要求進一步提升聚醯胺組成物之耐熱性及成形性。然而，就專利文獻 1~3 之技術而言，薄體之高度阻燃性、耐熱性及成形性並非可充分滿足者。又，就專利文獻 4 之技術而言，雖然阻燃性、耐熱性、成形性等獲得改善，但仍期望進一步提升性能。

【0006】 鑑於以上之情事，本發明係以提供一種具有薄體高度阻燃性、且具有優異耐熱性及成形性之聚醯胺組成物及由該聚醯胺組成物所構成之成形品作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0007】 本發明者們發現藉由一種含有具有特定熔點的聚

醯胺及阻燃劑之聚醯胺組成物可解決上述課題，並基於該見解進一步反覆研討而完成本發明，該聚醯胺組成物在特定的射出條件的流動長度為預定的值以上、且以特定條件測定的熔體流動速率為預定的值以下。

亦即本發明關於下述[1]~[14]。

[1] 一種聚醯胺組成物，其係含有熔點為 280°C 以上之聚醯胺(A)、及阻燃劑(B)聚醯胺組成物，其係在比該聚醯胺(A)的熔點高 20°C 之圓筒溫度、射出壓力 74MPa、模具溫度 140°C 之條件下，以厚度 0.5mm、寬度 40mm 的模具將該聚醯胺組成物之熔融物予以射出成形時之流動長度為 40mm 以上，且在溫度 320°C、荷重 2.16kg 的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以下。

[2] 如[1]之聚醯胺組成物，其中進一步含有芳香族乙烯系共聚物(C)，該芳香族乙烯系共聚物(C)係包含來自芳香族乙烯類之構成單元與來自 α,β -不飽和二羧酸酐之構成單元。

[3] 如[2]之聚醯胺組成物，其中芳香族乙烯系共聚物(C)的玻璃轉移溫度係 140°C 以上。

[4] 如[2]或[3]之聚醯胺組成物，其中芳香族乙烯系共聚物(C)中來自 α,β -不飽和二羧酸酐之構成單元的含量係 18~50 質量%。

[5] 如[1]至[4]中任一項之聚醯胺組成物，其中前述來自芳香族乙烯類之構成單元係包含：來自從包含苯乙烯及 α -甲基苯乙烯之群組中所選出的至少 1 種之構成單元。

[6] 如[1]至[5]中任一項之聚醯胺組成物，其中前述來自 α,β -不飽和二羧酸酐之構成單元係包含：來自從包含馬來酸酐及具有碳數 1 以上 3 以下之烷基的單烷基馬來酸酐之群組中所選

出的至少 1 種之構成單元。

[7] 如[1]至[6]中任一項之聚醯胺組成物，其中聚醯胺(A)為半芳香族聚醯胺。

[8] 如[7]之聚醯胺組成物，其中於前述半芳香族聚醯胺中，來自構成該半芳香族聚醯胺的二羧酸之構成單元中超過 50 莫耳%為來自芳香族二羧酸之構成單元，且來自構成該半芳香族聚醯胺的二胺之構成單元中超過 50 莫耳%為來自碳數 4~18 的脂肪族二胺之構成單元。

[9] 如[8]之聚醯胺組成物，前述脂肪族二胺係從包含 1,6-己二胺、1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、及 1,10-癸二胺之群組中所選出的至少 1 種。

[10] 如[1]至[9]中任一項之聚醯胺組成物，其中阻燃劑(B)為溴系阻燃劑。

[11] 如[1]至[10]中任一項之聚醯胺組成物，其中進一步含有填充劑(D)。

[12] 如[1]至[10]中任一項之聚醯胺組成物，其中前述聚醯胺組成物係將聚醯胺(A)、阻燃劑(B)、及芳香族乙烯系共聚物(C)予以熔融混練而得。

[13] 如[11]之聚醯胺組成物，其中前述聚醯胺組成物係將聚醯胺(A)、阻燃劑(B)、芳香族乙烯系共聚物(C)、及填充劑(D)予以熔融混練而得。

[14] 一種由如[1]至[13]中任一項之聚醯胺組成物構成之成形品。

[發明之效果]

【0008】根據本發明，可以提供一種具有薄體高度阻燃

性，且具有優異耐熱性及成形性之聚醯胺組成物及由該聚醯胺組成物所構成之成形品。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0009】

[聚醯胺組成物]

本發明之聚醯胺組成物含有熔點為 280°C 以上之聚醯胺 (A)、及阻燃劑 (B)。而該聚醯胺組成物在比該聚醯胺 (A) 的熔點高 20°C 之圓筒溫度、射出壓力 74MPa、模具溫度 140°C 之條件下，以厚度 0.5mm、寬度 40mm 的模具將該聚醯胺組成物之熔融物予以射出成形時之流動長度為 40mm 以上，且在溫度 320°C、荷重 2.16kg 的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以下。

【0010】 本發明之聚醯胺組成物具有薄體高度阻燃性，且具有優異耐熱性及成形性。

由於本發明之聚醯胺 (A) 的熔點為 280°C 以上，故可提升耐熱性。又，作為阻燃性評價所用之 UL-規格的垂直燃燒試驗中，要求垂直燃燒時具有充分的熔融張力。然而，就薄體阻燃性評價而言，由於試驗片為薄體，故要求垂直燃燒時表現更進一步之熔融張力的聚醯胺組成物。另一方面，若欲提升熔融張力，則會產生所謂成形性降低的問題。本發明中，認為在特定的射出條件中將流動長度設為預定的值以上，成形時使成為低黏度，藉此可維持優異成形性，另一方面，將以特定條件測定之熔體流動速率設為預定的值以下，低剪切速率時使成為高黏

度，藉此可達成阻燃性的提升。

【0011】

<聚醯胺(A)>

本發明之聚醯胺組成物含有熔點為 280°C 以上之聚醯胺 (A)。

作為聚醯胺(A)可列舉二羧酸與二胺之縮聚物、環狀內醯胺之開環聚合物、胺基酸之縮聚物等。

再者，本說明書中，所謂的「~單元」(此處「~」表示單體)意指「來自~之構成單元」，例如：所謂的「二羧酸單元」意指「來自二羧酸之構成單元」；所謂的「二胺單元」意指「來自二胺之構成單元」。

【0012】所謂的前述二羧酸，可列舉例如：丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二甲基丙二酸、2,2-二乙基琥珀酸、2,2-二甲基戊二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸等的脂肪族二羧酸；1,3-環戊烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、環庚烷二甲酸、環辛烷二甲酸、環癸烷二甲酸等的脂環式二羧酸；對酞酸、異酞酸、酞酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,4-伸苯基二氧基二乙酸(1,4-Phenylenebisoxycetic acid)、1,3-伸苯基二氧基二乙酸、聯苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸、二苯砜-4,4'-二甲酸、4,4'-聯苯二甲酸等的芳香族二羧酸等。此等二羧酸可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

聚醯胺(A)在不損及本發明之效果之範圍內，亦可在可熔融成形的範圍進一步含有偏苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、焦蜜石

酸等的 3 元以上來自多元羧酸之構成單元。

【0013】作為前述二胺，可列舉脂肪族二胺、脂環式二胺、芳香族二胺等。作為脂肪族二胺，可列舉乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、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、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺等的直鏈狀脂肪族二胺；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-壬二胺等的支鏈狀脂肪族二胺等。

【0014】作為脂環式二胺，可列舉環己二胺、甲基環己二胺、異佛酮二胺、降莖烷二甲胺、三環癸烷二甲胺等。

作為芳香族二胺，可列舉對苯二胺、間苯二胺、對苯二甲胺、間苯二甲胺、4,4'-二胺二苯基甲烷、4,4'-二胺二苯基砒、4,4'-二胺二苯基醚等。

此等的二胺可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

聚醯胺(A)在不損及本發明之效果之範圍內，亦可在可熔融成形的範圍進一步含有雙(六亞甲基)三胺等的 3 元以上來自多元胺之構成單元。

【0015】作為前述環狀內醯胺，可列舉乙內醯胺、丙內醯胺、丁內醯胺、戊內醯胺、己內醯胺、庚內醯胺(Enantholactam)、辛內醯胺(Caprylolactam)、壬內醯胺(pelargolactam)、癸內醯胺(caprinolactam)、十二內醯胺(Lauro lactam)等。

作為前述胺基酸，可列舉胺基丙酸、胺基丁酸、胺基戊酸、胺基己酸、胺基庚酸、胺基辛酸、胺基壬酸、胺基癸酸、胺基月桂酸等。

【0016】聚醯胺(A)較佳係適當組合前述之二羧酸、二胺、環狀內醯胺、胺基酸、3 元以上之多元羧酸、3 元以上之多元胺等的單體，而使熔點成為 280°C 以上，作為脂肪族聚醯胺、全芳香族聚醯胺或半芳香族聚醯胺使用。

再者，本發明中所謂的「全芳香族聚醯胺」，係指構成該聚醯胺的二羧酸單元中超過 50% 為芳香族二羧酸單元，且構成該聚醯胺的二胺單元中超過 50% 為芳香族二胺單元的聚醯胺。

又，本發明中所謂的「半芳香族聚醯胺」，係指構成該聚醯胺的二羧酸單元中超過 50% 為芳香族二羧酸單元，且構成該聚醯胺的二胺單元中超過 50% 為脂肪族二胺單元的聚醯胺、或構成該聚醯胺的二羧酸單元中超過 50% 為脂肪族二羧酸單元，且構成該聚醯胺的二胺單元中超過 50% 為芳香族二胺單元的聚醯胺。

其中，從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為從包含脂肪族聚醯胺及半芳香族聚醯胺之群組中選出的至少 1 種，更佳為半芳香族聚醯胺。

【0017】作為前述脂肪族聚醯胺，可列舉前述環狀內醯胺的開環聚合物、前述胺基酸的縮聚物、或前述脂肪族二羧酸與前述脂肪族二胺的縮聚物等，其中，從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為前述脂肪族二羧酸與前述脂肪族二胺的縮聚物，從製造容易性的觀點來看，更佳為聚醯胺 46。

【0018】作為前述半芳香族聚醯胺，從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為構成該半芳香族聚醯胺的二羧酸單元中超過 50% 為芳香族二羧酸單元，且構成該半芳香族聚醯胺的二胺單元中超過 50% 為脂肪族二胺單元。

【0019】作為構成前述半芳香族聚醯胺的芳香族二羧酸，可列舉前述之芳香族二羧酸。其中較佳為酞酸、異酞酸、對酞酸，更佳為異酞酸、對酞酸，進一步較佳為對酞酸。構成前述半芳香族聚醯胺的全二羧酸單元中之芳香族二羧酸單元的含量，從耐熱性的觀點來看，較佳為 60 莫耳% 以上、更佳為 70 莫耳% 以上、進一步較佳為 80 莫耳% 以上、更進一步較佳為 90 莫耳% 以上，而且為 100 莫耳% 以下。

前述半芳香族聚醯胺亦可包含芳香族二羧酸單元以外的其他二羧酸單元。作為此其他二羧酸，可列舉前述之脂肪族二羧酸、脂環式二羧酸。構成前述半芳香族聚醯胺的全二羧酸單元中之其他二羧酸單元的含量，較佳為 40 莫耳% 以下、更佳為 30 莫耳% 以下、進一步較佳為 20 莫耳% 以下、更進一步較佳為 10 莫耳% 以下。

【0020】作為構成前述半芳香族聚醯胺之脂肪族二胺，可列舉前述之脂肪族二胺。該脂肪族二胺的碳數，從耐熱性、低吸水性等的各種物性優異的觀點來看，較佳為 4 以上、更佳為 6 以上、進一步較佳為 8 以上，又，較佳為 18 以下、更佳為 12 以下。

作為前述脂肪族二胺，從耐熱性、低吸水性等的各種物性優異的觀點來看，較佳為從包含 1,6-己二胺、1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、及 1,10-癸二胺之群組中所選出之至少 1 種，更佳為從包含 1,9-壬二胺及 2-甲基-1,8-辛二胺之群組中所選出之至少 1 種，進一步較佳為併用 1,9-壬二胺與 2-甲基-1,8-辛二胺。

構成前述半芳香族聚醯胺的全二胺單元中之脂肪族二胺單元的含量，較佳為 60 莫耳%以上、更佳為 70 莫耳%以上、進一步較佳為 80 莫耳%以上、更進一步較佳為 90 莫耳%以上，而且為 100 莫耳%以下。

前述半芳香族聚醯胺亦可包含脂肪族二胺單元以外的其他二胺單元。作為此其他二胺，可列舉前述之芳香族二胺、脂環式二胺。構成前述半芳香族聚醯胺的全二胺單元中之其他二胺單元的含量，較佳為 40 莫耳%以下、更佳為 30 莫耳%以下、進一步較佳為 20 莫耳%以下、更進一步較佳為 10 莫耳%以下。

【0021】作為前述脂肪族二胺，併用 1,9-壬二胺與 2-甲基-1,8-辛二胺的情形，從耐熱性的觀點來看，1,9-壬二胺與 2-甲基-1,8-辛二胺之莫耳比(1,9-壬二胺/2-甲基-1,8-辛二胺)較佳為 95/5~40/60 之範圍，更佳為 90/10~50/50 之範圍，進一步較佳為 90/10~60/40 之範圍。

【0022】又，前述半芳香族聚醯胺亦可包含來自環狀內醯胺及/或胺基酸之構成單元。作為此等的構成單元，可列舉例如：己內醯胺、十二內醯胺等的環狀內醯胺；11-胺基十一酸、12-胺基十二烷酸等的來自胺基酸等的構成單元。相對於構成該半芳香族聚醯胺的二羧酸單元與二胺單元之合計100莫耳%，前述半芳香族聚醯胺中的環狀內醯胺單元及胺基酸單元之合計的含量，較佳為40莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下。

【0023】作為前述半芳香族聚醯胺，具體而言，可列舉聚四亞甲基對苯二甲醯胺(聚醯胺4T)、聚六亞甲基對苯二甲醯胺(聚醯胺6T)、聚九亞甲基對苯二甲醯胺(聚醯胺9T)、聚十亞甲基對苯二甲醯胺(聚醯胺10T)、聚六亞甲基間苯二甲醯胺(聚醯胺6I)、聚醯胺6I與聚醯胺6T之共聚物(聚醯胺6I/6T)、及聚醯胺6T與聚十一醯胺(聚醯胺11)之共聚物(聚醯胺6T/11)等。其中，較佳為從包含聚醯胺4T、聚醯胺6T、聚醯胺9T及聚醯胺10T之群組中所選出之至少1種，更佳為從包含聚醯胺9T及聚醯胺10T之群組中所選出之至少1種，進一步較佳為聚醯胺9T。

【0024】本發明中所使用之聚醯胺(A)，較佳為其分子鏈之末端基的10%以上藉由末端封端劑封端。分子鏈之末端基藉由末端封端劑封端之比例(末端封端率)，更佳為20%以上。

作為末端封端劑，可使用與聚醯胺末端之胺基或羧基具有反應性之單官能性化合物，從反應性及封端之安定性等的觀點來看，較佳為單羧酸或單胺，從取得容易等的點來看，更佳為單羧酸。其他，可使用單異氰酸酯、單醯鹵化物、單酯類、單醇類等作為末端封端劑。

【0025】作為可使用作為末端封端劑之單羧酸，可使用與胺基具有反應性者，可列舉例如：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、三甲基乙酸、異丁酸等的脂肪族單羧酸；環己烷甲酸等的脂環式單羧酸；安息香酸、甲苯甲酸、 α -萘甲酸、 β -萘甲酸、甲基萘甲酸、苯乙酸等的芳香族單羧酸；此等的任意混合物等。其中，從反應性、封端安定性、價格等的觀點來看，較佳為乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、安息香酸。

【0026】作為可使用作為末端封端劑之單胺，可使用與羧基具有反應性者，可列舉例如：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂基胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等的脂肪族單胺；環己胺、二環己胺等的脂環式單胺；苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等的芳香族單胺；此等的任意混合物等。其中，從反應性、沸點、封端安定性、價格等的觀點來看，較佳為丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂基胺、環己胺、苯胺。

【0027】聚醯胺(A)之末端封端率，分別測定存在於聚醯胺(A)之羧基末端、胺基末端及藉由末端封端劑封端之末端基之數，根據下述式(1)求得。各末端基之數，從精度、簡便的觀點來看，較佳為藉由 $^1\text{H-NMR}$ ，由對應各末端基之特性信號的積分值求得。

$$\text{末端封端率(\%)} = \left[(T-S)/T \right] \times 100 \quad (1)$$

[式中，T 表示聚醯胺(A)的分子鏈之末端基的總數(其通常等於聚醯胺分子數的 2 倍)，S 表示未被封端剩下之羧基末端及

胺基末端的合計數。]

【0028】本發明中所使用之聚醯胺(A)，作為製造結晶性聚醯胺之方法，可使用已知的任意方法來製造。可藉由例如：將呈醯氯形式之二羧酸與二胺作為原料之溶液聚合法或界面聚合法、將二羧酸與二胺作為原料之熔融聚合法、固相聚合法、熔融擠出聚合法等的方法來製造。

【0029】聚醯胺(A)係可藉由例如：首先一起添加二胺、二羧酸、及因應需要添加觸媒、末端封端劑，以製造尼龍鹽後，於 200~250°C 的溫度下加熱聚合而成預聚物，進一步進行固相聚合，或使用熔融擠壓機進行聚合來製造。藉由固相聚合進行聚合的最終段階的情形，較佳為在減壓下或非活性氣體流動下進行，若聚合溫度在 200~280°C 的範圍內，則聚合速度大、生產性優異、可有效地抑制著色、凝膠化。作為藉由熔融擠壓機進行聚合的最終段階的情形之聚合溫度，較佳為 370°C 以下，若以此條件聚合，則可以得到分解極少、劣化少的聚醯胺(A)。

【0030】作為製造聚醯胺(A)時可使用之觸媒，可列舉例如：磷酸、亞磷酸、次磷酸、彼等的鹽或酯。作為上述鹽或酯，可列舉磷酸、亞磷酸或次磷酸，與鉀、鈉、鎂、鈮、鈣、鋅、鈷、錳、錫、鎢、鍺、鈦、銻等金屬之鹽；磷酸、亞磷酸或次磷酸之銨鹽；磷酸、亞磷酸或次磷酸之乙酯、異丙酯、丁酯、己酯、異癸酯、十八烷酯、癸酯、硬脂酯、苯酯等。其中，較佳為次磷酸鈉一水合物或亞磷酸。

【0031】聚醯胺(A)使用濃硫酸作為溶劑，於 30°C 的條件下測定之極限黏度 $[\eta]$ 較佳為 0.60~1.2dl/g、更佳為 0.65~

1.1 dl/g。若使用極限黏度 $[\eta]$ 為 0.60 dl/g 以上的聚醯胺(A)，則所得之成形品的機械特性變得良好。又，若使用極限黏度 $[\eta]$ 為 1.2 dl/g 以下的聚醯胺(A)，則成形性更加提升。

聚醯胺(A)之極限黏度 $[\eta]$ 係根據實施例記載之方法測定。

【0032】除了耐熱性的觀點外，從本發明之效果更加顯著等方面來看，聚醯胺(A)的熔點為 280°C 以上、較佳為 290°C 以上、更佳為 300°C 以上，而且，從抑制熔融成形時之聚醯胺熱分解等的觀點來看，較佳為 350°C 以下、更佳為 340°C 以下、進一步較佳為 330°C 以下。

聚醯胺(A)的熔點係根據實施例記載之方法測定。

【0033】

<阻燃劑(B)>

本發明之聚醯胺組成物含有阻燃劑(B)。

作為阻燃劑(B)，可列舉磷系阻燃劑；溴系阻燃劑、氯系阻燃劑等的鹵素系阻燃劑等。

作為磷系阻燃劑，可列舉紅磷；磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等的脂肪族磷酸酯；磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸甲苯二-2,6-二甲苯酯、磷酸三(三級丁基化苯基)酯、磷酸三(異丙基化苯基)酯、磷酸 2-乙基己二苯酯等的芳香族磷酸酯；磷酸三(二氯丙)酯、磷酸三(β -氯丙)酯、磷酸三(氯乙)酯、磷酸三(三溴新戊)酯等的含鹵素磷酸酯；1,3-苯二酚雙(磷酸二苯酯)(1,3-phenylenebis(diphenyl phosphate))、1,3-苯二酚雙(二-二甲苯)磷酸酯(1,3-phenylenebis(dixylenyl)phosphate)、雙酚 A 雙(磷酸二苯酯)等的芳香族縮合磷酸酯；2,2-雙(氯甲基)三亞甲基雙(雙(2-

氯乙基)磷酸酯)、聚氧伸烷雙二氯烷磷酸酯(polyoxyalkylene bis-dichloro alkyl phosphate)等的含鹵素系縮合磷酸酯；磷酸醯胺；聚磷酸銨、聚磷酸三聚氰胺等的磷酸鹽；磷氮烯化合物等。

【0034】作為氯系阻燃劑，可列舉氯化石蠟、氯化聚乙烯、十二氯五環十八碳-7,15-二烯(Dodecachloropentacyclooctadeca -7,15-diene) (Occidental Chemical Corporation 製、商品名「Dechlorane Plus 25」)、氯橋酞等。

作為溴系阻燃劑，可列舉溴化聚苯乙烯(亦可為聚溴化苯乙烯)；溴化聚苯醚；溴化雙酚型環氧系聚合物；溴化苯乙烯-馬來酸酐聚合物；溴化環氧樹脂；溴化苯氧樹脂；聚丙烯酸五溴苄酯等的溴化聚(甲基)丙烯酸苄酯；雙(五溴苯基)乙烷、1,2-雙(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷、2,4,6-參(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三吡、2,6-二溴酚、2,4-二溴酚、聚溴苯基萘烷等的含有溴之多環化合物；四溴雙酚 A、四溴雙酚 A-雙(二溴丙基醚)、四溴雙酚 A-雙(芳基醚)、四溴雙酚 A 聚碳酸酯、四溴雙酚 A 環氧寡聚物等的四溴雙酚 A 及其衍生物；四溴雙酚 S、四溴雙酚 S-雙(二溴丙基醚)等的四溴雙酚 S 及其衍生物；十溴二苯醚、八溴二苯醚等的多溴化二苯醚；十溴聯苯等的多溴化聯苯；溴化聚碳酸酯；六溴環十二烷等的含有溴之環狀脂肪族化合物；溴化交聯芳香族聚合物；四溴酞酸酐、N,N-伸乙基雙(四溴鄰苯二甲醯)醯亞胺等的含有溴之酞酸化合物；參(五溴苄基)三聚異氰酸酯、參(二溴丙基)三聚異氰酸酯等的含有溴之異三聚氰酸化合物等。此等的阻燃劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。溴系阻燃劑中之溴原子的含量較佳為 15~87 質量%。

【0035】阻燃劑(B)，從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為從包含磷系阻燃劑及溴系阻燃劑之群組中所選出的至少 1 種，更佳為溴系阻燃劑。

作為溴系阻燃劑，較佳為從包含溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化環氧樹脂、溴化聚(甲基)丙烯酸苄酯、含有溴之多環化合物、四溴雙酚 A 及其衍生物、四溴雙酚 S 及其衍生物、多溴化二苯醚、含有溴之環狀脂肪族化合物、含有溴之酞酸化合物、以及含有溴之異三聚氰酸化合物之群組中所選出的至少 1 種，更佳為從包含溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化環氧樹脂、聚丙烯酸五溴苄酯、雙(五溴苯基)乙烷、2,4,6-參(2,4,6-三溴苯氧基)-1,3,5-三吡、聚溴苯基茚烷、四溴雙酚 A-雙(二溴丙基醚)、四溴雙酚 A 聚碳酸酯、四溴雙酚 S-雙(二溴丙基醚)、十溴二苯醚、六溴環十二烷、N,N-伸乙基雙(四溴鄰苯二甲醯)醯亞胺、及參(二溴丙基)三聚異氰酸酯之群組中所選出的至少 1 種。其中從可耐高溫成形的觀點來看，進一步較佳為從包含溴化聚苯乙烯、溴化環氧樹脂及 N,N-伸乙基雙(四溴鄰苯二甲醯)醯亞胺之群組中所選出的至少 1 種，更進一步較佳為溴化聚苯乙烯。

溴化聚苯乙烯之製造方法沒有特別限制，可藉由例如：將苯乙烯聚合而製造聚苯乙烯後，再將聚苯乙烯之苯環溴化之方法；將溴化苯乙烯(溴苯乙烯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯等)聚合之方法等來製造。

溴化聚苯乙烯中的溴原子的含量較佳為 55~75 質量%。若溴原子的含量為 55 質量%以上，則可減少用以滿足阻燃化所需之溴量之溴化聚苯乙烯的含量，而不降低機械特性、耐熱性地

賦予薄體高度阻燃性。又，若溴原子的含量為 75 質量%以下，則可減少溴化聚苯乙烯之熱安定性降低及熔融成形時之熱分解，抑制氣體產生及抑制因熱所致之變色。

【0036】

<阻燃助劑>

本發明之聚醯胺組成物，從以少量阻燃劑賦予薄體優異的阻燃性的觀點來看，較佳為除了前述溴系阻燃劑外，亦含有阻燃助劑。作為阻燃助劑，可列舉例如：三氧化錒、五氧化錒、錒酸鈉、氧化鈉、氧化錫、錫酸鋅、氧化鋅、氧化鐵、氫氧化鎂、氫氧化鈣、硼酸鋅、高嶺土、碳酸鈣等。此等的阻燃助劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。此等的阻燃助劑亦可以矽烷偶合劑、鈦偶合劑等處理。其中，較佳為硼酸鋅、錫酸鋅，更佳為錫酸鋅。

【0037】

<芳香族乙烯系共聚物(C)>

本發明之聚醯胺組成物，從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為進一步含有芳香族乙烯系共聚物(C)(以下，亦稱為「共聚物(C)」)。共聚物(C)，從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為包含芳香族乙烯類單元及 α, β -不飽和二羧酸酐單元。

此芳香族乙烯類係具有芳香環及乙烯基之化合物，可列舉例如：苯乙烯、2-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯等。其中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯，更佳為苯乙烯。

作為 α, β -不飽和二羧酸酐，可列舉馬來酸酐、具有碳數 1 以上 3 以下之烷基的單烷基馬來酸酐、具有碳數 1 以上 3 以下之

烷基的二烷基馬來酸酐等。其中，較佳為從包含馬來酸酐及單烷基馬來酸酐之群組中所選出的至少 1 種，更佳為從包含馬來酸酐及檸康酐之群組中所選出的至少 1 種，進一步較佳為馬來酸酐。

【0038】共聚物(C)中的 α,β -不飽和二羧酸酐單元的含量較佳為 18~50 質量%。若 α,β -不飽和二羧酸酐單元的含量為 18 質量%以上，則藉由共聚物(C)中的 α,β -不飽和二羧酸酐單元與聚醯胺(A)之羧基末端或胺基末端反應，而使聚醯胺組成物高黏度化、熔融張力提升、抑制滴流，同時進一步藉由該反應減低羧基末端量之故，而使高溫下之聚醯胺(A)的分解亦受到抑制，而可使薄體阻燃性提升。若 α,β -不飽和二羧酸酐單元的含量為 50 質量%以下，則聚醯胺組成物之黏度不會變得過高，而可兼具薄體高度阻燃性及優異成形性。從該觀點來看，共聚物(C)中的 α,β -不飽和二羧酸酐單元的含量，更佳為 19 質量%以上、進一步較佳為 20 質量%以上，又，更佳為 40 質量%以下、進一步較佳為 30 質量%以下、更進一步較佳為 28 質量%以下、特佳為 25 質量%以下。

共聚物(C)亦可進一步具有芳香族乙烯類單元及 α,β -不飽和二羧酸酐單元以外的構成單元，而共聚物(C)中的芳香族乙烯類單元及 α,β -不飽和二羧酸酐單元的合計含量較佳為 80 質量%以上、更佳為 90 質量%以上、進一步較佳為 100 質量%。

【0039】從薄體阻燃性及耐熱性的觀點來看，共聚物(C)的玻璃轉移溫度較佳為 140°C 以上、更佳為 145°C 以上、進一步較佳為 150°C 以上，而且，從抑制熔融成形時之聚醯胺熱分解等的觀點來看，較佳為 200°C 以下、更佳為 180°C 以下、進一步

較佳為 160°C 以下。共聚物(C)的玻璃轉移溫度係根據實施例記載之方法測定。

從薄體阻燃性及耐熱性的觀點來看，共聚物(C)之重量平均分子量(Mw)較佳為 10,000 以上、更佳為 20,000 以上、進一步較佳為 30,000 以上、更進一步較佳為 40,000 以上、特佳為 50,000 以上，又，較佳為 500,000 以下、更佳為 400,000 以下、進一步較佳為 300,000 以下、特佳為 200,000 以下。從而，就共聚物(C)之重量平均分子量(Mw)之範圍而言，更佳為 10,000~500,000、進一步較佳為 20,000~400,000、特佳為 30,000~300,000、最佳為 50,000~200,000。重量平均分子量(Mw)係藉由凝膠滲透層析術(GPC)以聚苯乙烯換算測定。

共聚物(C)可為市售品，亦可為根據已知方法合成者。又，芳香族乙烯類單元與 α,β -不飽和二羧酸酐單元之結合形態，並沒有特別限定，可為無規聚合、嵌段聚合、接枝聚合之任一形態者，但從本發明之效果更加顯著等方面來看，較佳為無規聚合或嵌段聚合之形態，共聚物(C)較佳為藉由使芳香族乙烯類與 α,β -不飽和二羧酸酐反應而得到。

作為共聚物(C)之市售品，可列舉 DYLARK 系列(商品名，NOVA Chemicals 公司製)、XIRAN 系列(商品名，Polyscope 公司製)等。

【0040】

<填充劑(D)>

本發明之聚醯胺組成物，從提升薄體阻燃性、耐熱性、成形性及機械強度的點來看，較佳為進一步含有填充劑(D)。

作為填充劑(D)可使用具有纖維狀、平板狀、針狀、粉末

狀、布狀等的各種形態者。具體而言，可列舉玻璃纖維、碳纖維、醯胺纖維、液晶聚合物(LCP)纖維、石膏纖維、黃銅纖維、陶瓷纖維、硼晶鬚纖維等的纖維狀填充劑；玻璃薄片、雲母、滑石等的平板狀填充劑；鈦酸鉀晶鬚、硼酸鋁晶鬚、碳酸鈣晶鬚、硫酸鎂晶鬚、矽灰石、海泡石、硬矽鈣石、氧化鋅晶鬚等的針狀填充劑；氧化矽、氧化鋁、碳酸鋇、碳酸鎂、氮化鋁、氮化硼、鈦酸鉀、氧化鈦、矽酸鋁(高嶺土、黏土、葉蠟石、膨潤土)、矽酸鈣、矽酸鎂(厄帖浦石)、硼酸鋁、硫酸鈣、硫酸鋇、硫酸鎂、石棉、玻璃珠、碳黑、石墨、碳奈米管、碳化矽、絹雲母、水滑石、二硫化鋁、酚樹脂粒子、交聯苯乙烯系樹脂粒子、交聯丙烯酸系樹脂粒子等的粉末狀填充劑；玻纖布等的布狀填充劑等。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

基於提高對聚醯胺(A)中的分散性之目的、或是基於提高對聚醯胺(A)之接著性之目的，此等的填充劑(D)的表面亦可藉由矽烷偶合劑、鈦偶合劑、丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂等的高分子化合物、或其他低分子化合物，進行表面處理。

【0041】從可得到低成本、機械強度高的成形品來看，填充劑(D)之中，較佳為從包含纖維狀填充劑及針狀填充劑之群組中所選出的至少 1 種。從高強度、低成本的觀點來看，填充劑(D)較佳為玻璃纖維，從可得到表面平滑性高的成形品的觀點來看，填充劑(D)較佳為針狀填充劑。作為填充劑(D)，較佳為從包含玻璃纖維、矽灰石、鈦酸鉀晶鬚、碳酸鈣晶鬚及硼酸鋁晶鬚之群組中所選出的至少 1 種，更佳為從包含玻璃纖維及矽灰石

之群組中所選出的至少 1 種，進一步較佳為玻璃纖維。

【0042】玻璃纖維的平均纖維長度較佳為 1~10mm、更佳為 1~7mm、進一步較佳為 2~4mm。又，從得到機械強度的觀點來看，玻璃纖維的平均纖維徑較佳為 6~20 μm 、更佳為 6~15 μm 。

玻璃纖維的平均纖維長度及平均纖維徑，可藉由使用電子顯微鏡法之影像解析，分別測定任意選擇之 400 根的玻璃纖維的纖維長及纖維徑，根據個別之重量平均值求得。

又，聚醯胺組成物中、或由該聚醯胺組成物構成之成形品中，玻璃纖維的平均纖維長度及平均纖維徑係可藉由例如：於有機溶劑中使聚醯胺組成物或成形品溶解，提取玻璃纖維，與上述同樣地藉由使用電子顯微鏡法之影像解析而求得。

【0043】

<其他成分>

本發明之聚醯胺組成物亦可因應需要，進一步含有：聚四氟乙烯粉末等的防滴流劑；酚系、磷系等的抗氧化劑；聚烯烴系蠟等的脫模劑；光穩定劑；著色劑；抗靜電劑；結晶核劑；塑化劑；滑劑(*glidant*)等的上述以外的其他成分。

【0044】

<聚醯胺組成物中各成分的含量>

本發明之聚醯胺組成物中的聚醯胺(A)的含量較佳為 20~80 質量%。若聚醯胺(A)的含量為 20 質量%以上，則成形容易，所得到的成形品之耐熱性、機械特性良好，若為 80 質量%以下則阻燃性良好。從該觀點來看，上述聚醯胺(A)的含量更佳為 30~70 質量%、進一步較佳為 35~60 質量%。

【0045】相對於聚醯胺(A)100 質量份，本發明之聚醯胺組成物中的阻燃劑(B)的含量較佳為 1~100 質量份。若阻燃劑(B)的含量為 1 質量份以上，則阻燃性提升，若阻燃劑(B)的含量為 100 質量份以下，則可抑制所得到之聚醯胺組成物之機械特性的低下。從該觀點來看，相對於聚醯胺(A)100 質量份，阻燃劑(B)的含量更佳為 5~90 質量份、進一步較佳為 10~70 質量份、更進一步較佳為 20~60 質量份、特佳為 30~55 質量份。

使用阻燃助劑的情形，相對於聚醯胺(A)100 質量份，阻燃助劑的含量較佳為 0.1~50 質量份、更佳為 1~30 質量份。

【0046】本發明之聚醯胺組成物為含有共聚物(C)的情形，相對於聚醯胺(A)、阻燃劑(B)及共聚物(C)的合計含量，該聚醯胺組成物中的共聚物(C)的含量較佳為 0.1~2.0 質量%的範圍。於此，共聚物(C)與聚醯胺反應之共聚物(C)的構成部分亦加到計算中，作為聚醯胺組成物中的共聚物(C)的含量。若共聚物(C)的含量為 0.1 質量%以上，則藉由共聚物(C)中的 α, β -不飽和二羧酸酐單元與聚醯胺(A)之羧基末端或胺基末端反應，而使聚醯胺組成物高黏度化、熔融張力提升、抑制滴流，同時進一步藉由該反應減低羧基末端量之故，而使高溫下之聚醯胺(A)的分解亦受到抑制，而可使薄體阻燃性提升。又，若共聚物(C)的含量為 2.0 質量%以下，則聚醯胺組成物之黏度不會變得過高，而可兼具薄體高度阻燃性及優異成形性。從該觀點來看，相對於聚醯胺(A)、阻燃劑(B)及共聚物(C)的合計含量，共聚物(C)的含量更佳為 0.2 質量%以上、進一步較佳為 0.3 質量%以上、更進一步較佳為 0.5 質量%以上、更進一步較佳為 0.7 質量%以上、特佳為 1.0 質量%以上、最佳為 1.3 質量%以上，又，

更佳為 1.8 質量%以下、進一步較佳為 1.7 質量%以下、更進一步較佳為 1.6 質量%以下。作為共聚物(C)之範圍較佳為 0.4~2.0 質量%、更佳為 0.5~1.8 質量%、進一步較佳為 0.6~1.8 質量%、更進一步較佳為 0.7~1.7 質量%、特佳為 1.0~1.7 質量%、最佳為 1.3~1.6 質量%。

本發明之聚醯胺組成物中的聚醯胺(A)、阻燃劑(B)及共聚物(C)的合計含量，沒有特別限制，但從薄體阻燃性、耐熱性及成形性的觀點來看，較佳為 40 質量%以上、更佳為 50 質量%以上、進一步較佳為 60 質量%以上。

【0047】本發明之聚醯胺組成物含有填充劑(D)的情形，從得到機械強度高的成形品的觀點來看，相對於聚醯胺(A)100 質量份，其含量較佳為 1~100 質量份、更佳為 5~90 質量份、進一步較佳為 10~80 質量份。

使用前述其他成分的情形，本發明之聚醯胺組成物中的其他成分的含量較佳為 30 質量%以下、更佳為 20 質量%以下、進一步較佳為 10 質量%以下。

【0048】本發明之聚醯胺組成物可藉由將上述各成分依據公知之方法加以混合來調製。作為更具體的調製方法，可列舉例如：於聚醯胺(A)之縮聚合反應時添加各成分的方法、將聚醯胺(A)與各成分乾摻(dry blend)之方法、使用擠壓機將各成分熔融混練之方法等。此等之中，從操作容易、得到均一組成物等方面來看，使用擠壓機將各成分熔融混練之方法為佳。此時所使用之擠壓機較佳為 2 軸螺旋型，就熔融混練溫度而言，從兼具分散性與防止樹脂劣化的觀點來看，較佳在比聚醯胺(A)的熔點高 5°C 之溫度至 370°C 以下的範圍內，更佳為比熔點高 10°C

~20°C之溫度範圍。聚醯胺組成物之形態沒有特別限制，例如：可呈顆粒(pellet)。

【0049】本發明之聚醯胺組成物之成形性良好，可藉由射出成形、擠出成形、壓製成形(press forming)、吹氣成形、壓延成形(calendering forming)、流延成形等之一般針對熱塑性樹脂組成物所採用之成形方法，將成形品成形。此外亦可採用組合上述成形方法之成形方法。特別是就成形容易、量產性、成本等方面來說，較佳為射出成形。又，亦可將本發明之聚醯胺組成物與其他聚合物複合成形。此外，亦可將本發明之聚醯胺組成物與由金屬構成之成形體、布帛等複合化。

【0050】本發明之聚醯胺組成物，於比聚醯胺(A)的熔點高20°C之圓筒溫度、射出壓力74MPa、模具溫度140°C之條件下，以厚度0.5mm、寬度40mm的模具將該聚醯胺組成物之熔融物射出成形時之流動長度為40mm以上。藉此，可兼具薄體之高阻燃性與優異成形性。從該觀點來看，上述流動長度較佳為45mm以上、更佳為48mm以上、進一步較佳為50mm以上、更進一步較佳為53mm以上，又，較佳為70mm以下、更佳為65mm以下、進一步較佳為60mm以下、更進一步較佳為56mm以下、54mm以下、進而亦可為52mm以下。就流動量之範圍而言，較佳為40~70mm、更佳為45~65mm、進一步較佳為48~60mm、更進一步較佳為50~56mm。

再者，前述流動長度係於前述條件下，以厚度0.5mm、寬度40mm的模具製作5個試驗片時，所得到的5個試驗片之流動長度Ln的平均值，具體而言，其係可根據實施例中記載之方法測定。

【0051】本發明之聚醯胺組成物於溫度 320°C、荷重 2.16kg 之熔體流動速率(MFR)為 15g/10 分鐘以下。藉此，可兼具薄體之高阻燃性與優異成形性。從該觀點來看，上述熔體流動速率較佳為 1~13g/10 分鐘、更佳為 2~10g/10 分鐘、進一步較佳為 3~7g/10 分鐘。前述 MFR，具體而言，係根據實施例記載之方法測定。

【0052】

[成形品]

本發明之成形品係由本發明之聚醯胺組成物構成，可經如上述之成形方法，使用作為電器電子零件、汽車零件、產業零件、纖維、薄膜、薄片、家庭用品、其他任意形狀及用途之各種成形品。

【0053】作為電器電子零件，可列舉例如：撓性印刷電路(FPC)連接器、板對板(BtoB)連接器、卡式連接器、表面黏著式(SMT)連接器(同軸連接器等)、記憶卡連接器等之連接器；SMT繼電器；SMT捲線軸；記憶體插槽、CPU插槽等之插槽；命令開關(command switch)、SMT開關等之開關；光纖零件、光感測器等之光學零件；LED反射器等之LED用途零件；太陽能電池基板、LED安裝機板、撓性印刷配線板、樹脂成形電路基板等之電子基板等。

【0054】作為汽車零件可列舉例如：恆溫器殼體、散熱器水箱、散熱器軟管、出水口、水泵殼體、後方接頭等之冷卻零件；中間冷卻水箱、中間冷卻箱、渦輪風管、EGR冷卻箱、空腔共振器、節氣門體、進氣歧管、尾管等之吸排氣系統零件；燃料輸送管、汽油箱、快速連接器、碳罐(canister)、泵模組、

燃料配管、濾油器、鎖緊螺帽、密封材料等的燃料系統零件；安裝架、扭矩桿、氣缸蓋罩等的構造零件；軸承護圈、齒輪張緊裝置(gear tensioner)、頭燈傳動齒輪(headlamp actuator gear)、推拉門滑輪、離合器周邊零件等的驅動系統零件；空氣制動器管等的制動器系統零件；引擎室內之線束連接器、馬達零件、傳感器、ABS 捲線軸、組合開關、車載開關等的車載電裝零件；推拉門阻尼器、車門後視鏡支柱、車門後視鏡支架、車內後視鏡支柱、車頂縱梁、引擎安裝架、空氣濾清器之進風管、門限位器(door checker)、塑料鏈條、車標誌、扣件、斷路器蓋、杯架、氣囊、擋泥板、擾流板、散熱器支架、散熱器護柵、百葉片(louver)、進氣口、引擎蓋凸起部(hood bulge)、後門、燃料傳感模組(fuel sender module)等的內外裝零件等。

【0055】作為產業零件可列舉例如：氣體管道、油田採掘用管道、軟管、防蟻電纜(通信電纜、通路電纜等)、粉體塗裝品之塗料部(水管的內塗層等)、海底油田管道、耐壓軟管、液壓管(hydraulic tube)、塗料用管、燃料泵、分離器、增壓管道、蝶形閥、傳送機滾子軸承、鐵路的枕木彈簧支架、船外機引擎蓋、發電機用引擎蓋、灌溉用閥、大型斷續器(開關)、漁網等的單絲(擠出絲)等。

【0056】作為纖維可列舉例如：氣囊基布、耐熱過濾器、補強纖維、刷子用刷毛、釣絲、輪胎簾布、人工草坪、地毯、坐墊用纖維等。

【0057】作為薄膜、薄片可列舉例如：耐熱遮蔽用膠帶、工業用膠帶等的耐熱黏著帶；卡式錄音帶、用於數位數據存儲

的數據保存用磁帶、錄影帶等的磁帶用材料；殺菌食品袋 (retort food pouch)、糖果的獨立包裝、肉食加工品的包裝等的食品包裝材料；半導體封裝用包裝等的電子零件包裝材料等。

【0058】其中，本發明之聚醯胺組成物，由於特別是薄體部阻燃性、耐熱性及成形性優異，故可適用於電器電子零件，包含 SMT 步驟之電器電子零件、更具體而言，可適用於對應 SMT 之連接器、SMT 繼電器、SMT 捲線軸、插槽(socket)、命令開關、SMT 開關等。

[實施例]

【0059】以下，使用實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明不受限於下述實施例。

再者，實施例及比較例之各種評價，係根據以下所示之方法來進行。

【0060】

(熔點)

聚醯胺(A)的熔點係使用 Mettler Toledo(股)製之示差掃描熱量分析裝置「DSC822」，氮氣環境下，以 10°C/分鐘的速度從 30°C 升溫至 360°C 時，將出現的融解峰之波峰溫度設為熔點(°C)。再者，融解峰為複數的情形，將最高溫側之融解峰的波峰溫度設為熔點。

【0061】

(極限黏度 $[\eta]$)

將濃硫酸(濃度：98 質量%)作為溶劑，準備溶液濃度 c 分別調製成 0.05、0.1、0.2、及 0.4g/dl 之聚醯胺(A)的濃硫酸溶液

(試料溶液)，於 30°C 之恆溫槽中，使用 Ubbelohde 型黏度計，測定溶劑之流下時間 t_0 與各濃度的試料溶液之流下時間 t_1 。根據下述式算出固有黏度(η_{inh})，將固有黏度(η_{inh})外推至濃度 0 而得之值設為聚醯胺(A)之極限黏度 $[\eta]$ 。

$$\eta_{inh}(dl/g) = [\ln(t_1/t_0)]/c$$

[式中， t_0 表示溶劑之流下時間(秒)， t_1 表示試料溶液之流下時間(秒)， c 表示溶液濃度(g/dl)。]

【0062】

(玻璃轉移溫度)

共聚物(C)的玻璃轉移溫度係藉由根據 JIS K 7121 : 1987 之方法來測定。

【0063】

(流動長度)

使用日精樹脂工業(股)製射出成型機 UH-1000(夾緊力 80t)，以比聚醯胺(A)的熔點高 20°C 之圓筒溫度、射出壓力 74MPa、模具溫度 140°C 之條件下，以厚度 0.5mm、寬度 40mm 之模具，一個一個地製作 5 個試驗片。算出製作的 5 個試驗片之流動長度 L_n 之平均值，作為聚醯胺組成物之流動長度。

【0064】

(熔體流動速率)

根據 JIS K 7210-1 : 2014，測定以溫度 320°C、荷重 2.16kg，從標準模具(直徑 2.095mm、長度 8.000mm)流出之熔融樹脂量(g/10 分鐘)，作為聚醯胺組成物之熔體流動速率。

【0065】

(阻燃性)

根據 UL-94 規格之規定進行阻燃性之評價。

使用於各實施例及比較例所得到之聚醯胺組成物，以比聚醯胺的熔點高約 20°C 之圓筒溫度進行射出成形(模具溫度：140°C)，得到厚度 0.3mm、寬度 13mm、長度 125mm 之試驗片。接著，將該試驗片的上端以夾子夾持，垂直固定試驗片，將預定的火焰燒烤下端 10 秒再移開，測定試驗片之燃燒時間(第 1 次)。熄滅之後再將火焰燒烤下端後移開，測定試驗片之燃燒時間(第 2 次)。針對 5 個試驗片重複同樣的測定，得到第 1 次燃燒時間的 5 個數據、第 2 次燃燒時間的 5 個數據、共計 10 個數據。將 10 個數據的合計設為 T，10 個數據中最大值設為 M，根據下述評價基準進行評價。

又，以目視確認在火焰接觸中是否有滴流。

〔評價基準〕

V-0：T 為 50 秒以下，M 為 10 秒以下，未燒至夾子，且即使已著火的熔融物掉落也沒有點燃在下方 12 吋處的棉花。

V-1：T 為 250 秒以下，M 為 30 秒以下，未燒至夾子，且即使已著火的熔融物掉落也沒有點燃在下方 12 吋處的棉花。

V-2：T 為 250 秒以下，M 為 30 秒以下，未燒至夾子，但已著火的熔融物掉落而點燃下方 12 吋處的棉花。

【0066】

(變形量)

利用以下之方法評價經實施阻燃性評價之試驗片的長度變形量。除了阻燃性評價時發生滴流的試驗片外，測定 n 個沒有產生滴流的試驗片之在阻燃性評價前後的長度，根據下述式算出變形量。又，全部的試驗片都產生滴流的情形，變形量設為 x。

變形量的數值越小阻燃性越優異。

變形量 = $\left[(n \text{ 個阻燃性評價後之試驗片的長度合計}) - (n \text{ 個阻燃性評價前之試驗片的長度合計}) \right] / n$

【0067】

製造例 1(聚醯胺 PA1 之製造)

將對酞酸 7882.0g、1,9-壬二胺：2-甲基-1,8-辛二胺 = 85：15(莫耳比)的二胺混合物 7742.9g、作為末端封端劑之安息香酸 280.8g、次磷酸鈉一水合物 16.0g、及蒸餾水 4L 裝入內容積 40L 的高壓釜中，經氮氣置換。耗時 2 小時將內部溫度升溫至 200°C。此時，高壓釜升壓至 2MPa。隨後，將內部溫度保持在 215°C，緩緩去除水蒸氣，並一邊將壓力保持在 2MPa 一邊使之反應 2 小時。接著，耗時 30 分鐘將壓力降至 1.2MPa，得到預聚物。將此預聚物粉碎至 6mm 以下的大小，於 120°C、減壓下乾燥 12 小時。將其在溫度 230°C、壓力 13.3Pa 的條件下固相聚合 10 小時，得到熔點 306°C、極限黏度 $[\eta] = 0.93 \text{ dl/g}$ 的聚醯胺 PA1。

【0068】

實施例 1~6、比較例 1~2

使聚醯胺(A)、阻燃劑(B)、共聚物(C)、填充劑(D)、阻燃助劑、及其他成分的摻合組成成為表 1 所示的方式，從東芝機械(股)製之二軸擠壓機(螺桿徑 26mm ϕ 、L/D = 46、轉速 150rpm、吐出量 10kg/h)的最上游部之料斗供給填充劑(D)以外的成分，又，從側進料器供給填充劑(D)，於 320°C 熔融混練。將熔融混練之聚醯胺組成物擠出成股條狀，冷卻後，切斷，得到聚醯胺組成物顆粒。使用所得到之顆粒，根據前述方

法製作所定形狀之試驗片，評價各種物性。將結果顯示於表 1。

【0069】

再者，表 1 中所示之各成分如下。

〔聚醯胺(A)〕

- ・製造例 1 所得之聚醯胺 PA1

〔阻燃劑(B)〕

- ・溴系阻燃劑 B1：Chemtura 公司製、商品名「Firemaster CP-44HF」(甲基丙烯酸環氧丙酯改性聚溴化苯乙烯)

〔共聚物(C)〕

- ・共聚物 C1：Polyscope 公司製、商品名「XIRAN SZ 23110」(苯乙烯-馬來酸酐共聚物、馬來酸酐的含量：23 質量%、玻璃轉移溫度：150°C、重量平均分子量(Mw)：110,000)

〔填充劑(D)〕

- ・填充劑 D1：日東紡績(股)製、商品名「CS-3G-225S」(玻璃纖維、剖面形狀：圓型、平均纖維徑：9.5 μ m、平均纖維長度：3mm)

〔阻燃助劑〕

- ・阻燃助劑 1：日本輕金屬(股)製、商品名「Flamtard S」(錫酸鋅)

【0070】

〔其他成分〕

- ・防滴流劑：DuPont-Mitsui Fluorochemicals(股)製、商品名「640-J」(聚四氟乙烯粉末)
- ・抗氧化劑：住友化學(股)製、商品名「Sumilizer GA-

80」(3,9-雙{1,1-二甲基-2-[β-(3-t-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷)

• 脫模劑：三井化學(股)製、商品名「HI-WAX 200P」
(聚烯烴系蠟)

• 結晶核劑：富士滑石工業(股)製、商品名「ML112」(滑石)

【0071】[表 1]

| | | | 實施例 | | | | | | 比較例 | | |
|----------------------------|---------|----------|---------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | |
| 摻合組成 [質量份] | 聚醯胺(A) | 聚醯胺 PA1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | 阻燃劑(B) | 溴系阻燃劑 B1 | 49.4 | 49.4 | 49.4 | 49.4 | 49.4 | 49.4 | 49.4 | 49.4 | |
| | 共聚物(C) | 共聚物 C1 | 0.6 | 0.9 | 1.2 | 1.8 | 2.3 | 0.9 | 0 | 0.3 | |
| | 填充劑(D) | 填充劑 D1 | 77.6 | 77.6 | 77.6 | 77.6 | 77.6 | 77.6 | 77.6 | 77.6 | |
| | 阻燃助劑 | 阻燃助劑 1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | |
| | 其他成分 | 防滴流劑 | | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0 | 1.2 | 1.2 |
| | | 抗氧化劑 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | | 脫模劑 | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 結晶核劑 | | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | |
| 聚醯胺組成物之流動長度[mm] | | | 57 | 55 | 55 | 53 | 50 | 55 | 58 | 57 | |
| 聚醯胺組成物之 MFR (320°C、2.16kg) | | | 13.8 | 10.3 | 5.7 | 3.9 | 3.1 | 6.1 | 20 | 16.8 | |
| 評價 | 阻燃性 | | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-2 | V-2 | |
| | 滴流之有無 | | 有 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 有 | |
| | 變形量[mm] | | 17 (*1) | 15 | 10 | 9 | 7 | 11 | × | × | |

* 1：關於實施例 1，由於 5 個試驗片中有 3 個沒有產生滴流，變形量係使用沒有產生滴流的 3 個試驗片算出。

【0072】如表 1 所示，可知根據本發明之聚醯胺組成物，可得到薄體阻燃性優異之成形品，耐熱性及成形性亦優異。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種聚醯胺組成物，其係含有熔點為 280°C 以上之聚醯胺(A)、及阻燃劑(B)聚醯胺組成物，其係在比該聚醯胺(A)的熔點高 20°C 之圓筒溫度、射出壓力 74MPa、模具溫度 140°C 之條件下，以厚度 0.5mm、寬度 40mm 的模具將該聚醯胺組成物之熔融物予以射出成形時之流動長度為 40mm 以上，且在溫度 320°C、荷重 2.16kg 的熔體流動速率為 15g/10 分鐘以下。

【第 2 項】如請求項 1 之聚醯胺組成物，其中進一步含有芳香族乙烯系共聚物(C)，該芳香族乙烯系共聚物(C)係包含來自芳香族乙烯類之構成單元與來自 α,β -不飽和二羧酸酐之構成單元。

【第 3 項】如請求項 2 之聚醯胺組成物，其中芳香族乙烯系共聚物(C)的玻璃轉移溫度係 140°C 以上。

【第 4 項】如請求項 2 或 3 之聚醯胺組成物，其中芳香族乙烯系共聚物(C)中來自 α,β -不飽和二羧酸酐之構成單元的含量係 18~50 質量%。

【第 5 項】如請求項 1 至 4 中任一項之聚醯胺組成物，其中前述來自芳香族乙烯類之構成單元係包含：來自從包含苯乙烯及 α -甲基苯乙烯之群組中所選出的至少 1 種之構成單元。

【第 6 項】如請求項 1 至 5 中任一項之聚醯胺組成物，其中前述來自 α,β -不飽和二羧酸酐之構成單元係包含：來自從包含馬來酸酐及具有碳數 1 以上 3 以下之烷基的單烷基馬來酸酐之群組中所選出的至少 1 種之構成單元。

【第 7 項】如請求項 1 至 6 中任一項之聚醯胺組成物，其中聚醯胺(A)為半芳香族聚醯胺。

【第 8 項】如請求項 7 之聚醯胺組成物，其中於前述半芳香族聚

醯胺中，來自構成該半芳香族聚醯胺的二羧酸之構成單元中超過 50 莫耳%為來自芳香族二羧酸之構成單元，且來自構成該半芳香族聚醯胺的二胺之構成單元中超過 50 莫耳%為來自碳數 4 ~ 18 的脂肪族二胺之構成單元。

【第 9 項】如請求項 8 之聚醯胺組成物，前述脂肪族二胺係從包含 1,6-己二胺、1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、及 1,10-癸二胺之群組中所選出的至少 1 種。

【第 10 項】如請求項 1 至 9 中任一項之聚醯胺組成物，其中前述阻燃劑(B)為溴系阻燃劑。

【第 11 項】如請求項 1 至 10 中任一項之聚醯胺組成物，其中進一步含有填充劑(D)。

【第 12 項】如請求項 1 至 10 中任一項之聚醯胺組成物，其中前述聚醯胺組成物係將聚醯胺(A)、阻燃劑(B)、及芳香族乙烯系共聚物(C)予以熔融混練而得。

【第 13 項】如請求項 11 之聚醯胺組成物，其中前述聚醯胺組成物係將聚醯胺(A)、阻燃劑(B)、芳香族乙烯系共聚物(C)、及填充劑(D)予以熔融混練而得。

【第 14 項】一種由如請求項 1 至 13 中任一項之聚醯胺組成物構成之成形品。