



(21)申請案號：107124914

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C08L77/00 (2006.01)

C08K7/14 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

C08K5/5317 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08K3/32 (2006.01)

C08L91/06 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/11 德國

102017214046.1

(71)申請人：瑞士商科萊恩塑料和塗料公司 (瑞士) CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD
(CH)

瑞士

(72)發明人：布魯 海瑞德 BAUER, HARALD (DE)；荷洛德 賽巴斯坦 HOEROLD,
SEBASTIAN (DE)；席肯 馬丁 SICKEN, MARTIN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

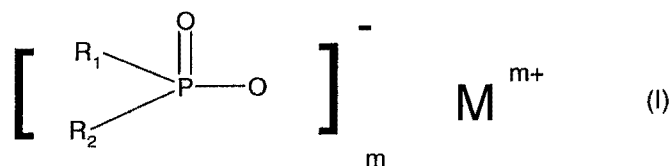
阻燃性聚醯胺組成物及其用途

FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITIONS AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明關於阻燃性聚醯胺組成物，其包含：

- 熔點不高於 290°C 的聚醯胺作為組分 A，
- 填料及/或強化劑作為組分 B，
- 式(I)的次膦酸鹽作為組分 C，



，
其中 R₁ 及 R₂ 係乙基，

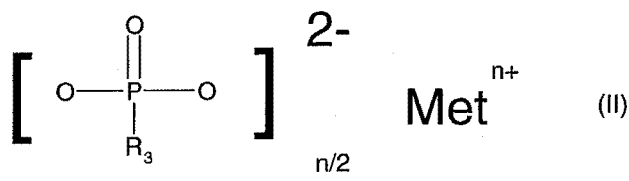
M 係 Al、Fe、TiO_p 或 Zn，

m 係 2 至 3，且

p=(4-m)/2

- 選自由乙基丁基次膦酸、二丁基次膦酸、乙基己基次膦酸、丁基己基次膦酸及/或二己基次膦酸的 Al、Fe、TiO_p 及 Zn 鹽所組成之群組的化合物作為組分 D，

- 式(II)的膦酸鹽作為組分 E，



其中 R₃ 係乙基，

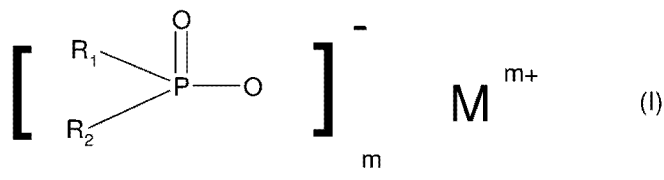
Met 係 Al、Fe、TiO_q 或 Zn，

n 係 2 至 3，且

$q=(4-n)/2$

- 平均縮合度為 2 至 200 的聚磷酸三聚氰胺作為組分 F，及
 - 選自由聚烯烴蠟、醯胺蠟、天然蠟、長鏈脂族羧酸及/或其酯或鹽所組成之群組的蠟作為組分 G。
- 該聚醯胺組成物可用於纖維、膜及成形體的製造，尤其是用於電氣及電子領域的應用。

- The invention relates to flame-retardant polyamide compositions comprising
- polyamide having a melting point of not more than 290°C as component A,
 - fillers and/or reinforcers as component B,
 - phosphinic salt of the formula (I) as component C



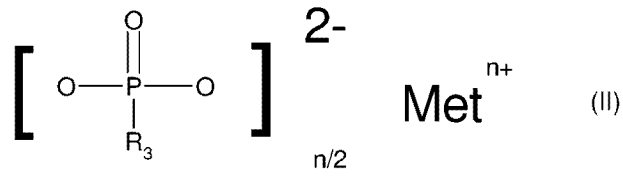
in which R₁ and R₂ are ethyl,

M is Al, Fe, TiO_p or Zn,

m is 2 to 3, and

$p = (4 - m) / 2$

- compound selected from the group of the Al, Fe, TiO_p and Zn salts of ethylbutylphosphinic acid, of dibutylphosphinic acid, of ethylhexylphosphinic acid, of butylhexylphosphinic acid and/or of dihexylphosphinic acid as component D
- phosphonic salt of the formula (II) as component E



in which R₃ is ethyl,

Met is Al, Fe, TiO_q or Zn,

n is 2 to 3, and

$q = (4 - n) / 2$

- melamine polyphosphate having an average degree of condensation of 2 to 200 as component F, and
- wax selected from the group of the polyolefin waxes, amide waxes, natural waxes, long-chain aliphatic carboxylic acids and/or the esters or salts thereof as component G.

The polyamide compositions can be used for production of fibers, films and shaped bodies, especially for applications in the electricals and electronics sector.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

阻燃性聚醯胺組成物及其用途

【英文發明名稱】

FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITIONS AND USE
THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明關於阻燃性聚醯胺組成物及由其所製造的模製物。

【先前技術】

【0002】可燃性塑料一般必須配有阻燃劑，以便能夠達到塑料加工者及於某些情況下由立法者提出的高阻燃性要求。較佳地-也出於環境理由-使用僅形成少量煙氣(若有的話)的非鹵化阻燃劑系統。

【0003】這些阻燃劑中，已發現次膦酸(phosphinic acid)的鹽(次膦酸鹽(phosphinate))對熱塑性聚合物特別有效(DE 2 252 258 A和DE 2 447 727 A)。

【0004】此外，已發現次膦酸鹽(phosphinate)與特定含氮化合物之已知協同組合於全系列聚合物中作為阻燃劑比單獨的次膦酸鹽(phosphinate)更有效(WO-2002/28953 A1，還有DE 197 34 437 A1和DE 197 37 727 A1)。

【0005】US 7,420,007 B2揭示含有少量選定的調聚物 (telomer)作為阻燃劑之二烷基次膦酸鹽適用於聚合物，該聚合物在將阻燃劑加入聚合物基質時僅經受相當輕度的降解。

【0006】阻燃劑時常必須以高劑量添加以確保根據國際標準的聚合物具有足夠的阻燃性。由於高溫阻燃性所必須的化學反應性，使得阻燃劑，特別是於較高劑量，會損害塑料的加工安定性。這可能導致越來越多聚合物降解、交聯反應、脫氣或變色。

【0007】WO 2014/135256 A1揭示具有明顯改善的熱安定性、降低的遷移傾向及良好的電性質和機械性質之聚醯胺模塑混配物。

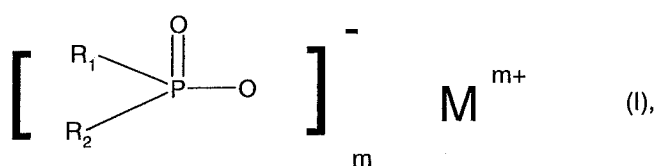
【0008】然而，迄今為止還缺乏含次膦酸鹽 (phosphinate)的阻燃性聚醯胺組成物，其同時具有所需的所有性質如良好的電氣值和有效的阻燃性，及良好的脫模性和光滑的成型表面。

【0009】因此，本發明的目的在於提供以含次膦酸鹽 (phosphinate)的阻燃劑系統為基礎之阻燃性聚醯胺組成物，其同時具有所有上述性質且特別具有良好電氣值 (GWFI、CTI)和有效阻燃性，其特徵為最短的續燃時間 (UL-94，防火等級)，並兼具良好的脫模性及光滑的成型表面。

【發明內容】

【0010】本發明提供阻燃性聚醯胺組成物，其包含：

- 熔點不高於290℃，較佳為不高於280℃，最佳不高於250℃的聚醯胺作為組分A，
- 填料及/或強化劑，較佳為玻璃纖維，作為組分B，
- 式(I)的次磷酸鹽(phosphinic salt)作為組分C，



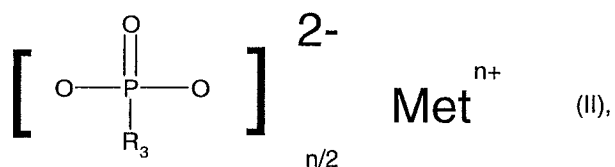
其中R₁及R₂係乙基，

M係Al、Fe、TiO_p或Zn，

m係2至3，較佳為2或3，且

p=(4-m)/2，

- 選自由乙基丁基次磷酸、二丁基次磷酸、乙基己基次磷酸、丁基己基次磷酸及/或二己基次磷酸的Al、Fe、TiO_p及Zn鹽所組成之群組的化合物作為組分D，
- 式(II)的磷酸鹽(phosphonic salt)作為組分E，



其中R₃係乙基，

Met係Al、Fe、TiO_q或Zn，

n係2至3，較佳為2或3，且

$$q=(4-n)/2,$$

- 平均縮合度為2至200的聚磷酸三聚氰胺作為組分F，
- 選自由聚烯烴蠟、醯胺蠟、天然蠟、長鏈脂族羧酸(脂肪酸)及/或其酯或鹽所組成的群組之蠟作為組分G。

【0011】於本發明的聚醯胺組成物中，組分A的比例通常為25重量%至95重量%，較佳為25重量%至75重量%。

【0012】於本發明的聚醯胺組成物中，組分B的比例通常為1重量%至45重量%，較佳為20重量%至40重量%。

【0013】於本發明的聚醯胺組成物中，組分C的比例通常為1重量%至35重量%，較佳為5重量%至20重量%。

【0014】於本發明的聚醯胺組成物中，組分D的比例通常為0.01重量%至3重量%，較佳為0.05重量%至1.5重量%。

【0015】於本發明的聚醯胺組成物中，組分E的比例通常為0.001重量%至1重量%，較佳為0.01重量%至0.6重量%。

【0016】於本發明的聚醯胺組成物中，組分F的比例通常為1重量%至25重量%，較佳為2重量%至10重量%。

【0017】於本發明的聚醯胺組成物中，組分G的比例通常為0.05重量%至5重量%，較佳為0.1重量%至2重量%。

【0018】組分A至G的比例的這些百分比係以聚醯胺組成物的總量為基準計。

【0019】較佳的阻燃性聚醯胺組成物為其中

- 組分A的比例為25重量%至95重量%，
- 組分B的比例為1重量%至45重量%，
- 組分C的比例為1重量%至35重量%，
- 組分D的比例為0.01重量%至3重量%，
- 組分E的比例為0.001重量%至1重量%，
- 組分F的比例為1重量%至25重量%，且
- 組分G的比例為0.05重量%至5重量%者，

其中該等百分比係以聚醯胺組成物的總量為基準計。

【0020】特佳的阻燃性聚醯胺組成物為其中

- 組分A的比例為25重量%至75重量%，
- 組分B的比例為20重量%至40重量%，
- 組分C的比例為5重量%至20重量%，
- 組分D的比例為0.05重量%至1.5重量%，
- 組分E的比例為0.01重量%至0.6重量%，
- 組分F的比例為2重量%至10重量%，且
- 組分G的比例為0.1重量%至2重量%者。

【0021】較佳使用的組分C的鹽係 M^{m+} 為 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 或尤其是 Al^{3+} 的鹽。

【0022】較佳使用的組分D的鹽係鋅鹽、鐵鹽或尤其是鋁鹽。

【0023】較佳使用的組分E的鹽係 Met^{n+} 為 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 或尤其是 Al^{3+} 的鹽。

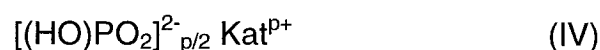
【0024】非常特佳為M和Met係Al，m和n係3，且組分

D的化合物係呈鋁鹽形式的阻燃性聚醯胺組成物。

【0025】於較佳的具體實例中，上述阻燃性聚醯胺組成物另外包含無機磷酸鹽(phosphonate)作為組分H。

【0026】本發明之組分H的無機磷酸鹽(phosphonate)或亞磷酸的鹽(亞磷酸鹽(phosphite))用作為阻燃劑是已知的。例如，WO 2012/045414 A1揭示除了次磷酸鹽(phosphinic salt)以外，也包含亞磷酸的鹽(=亞磷酸鹽)的阻燃劑組合。

【0027】較佳地，無機磷酸鹽(phosphonate)(組分H)符合式(IV)或(V)

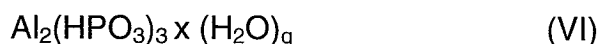


其中Kat是p價陽離子，特別是鹼金屬或鹼土金屬的陽離子、銨陽離子及/或Fe、Zn或尤其是Al的陽離子，包括陽離子Al(OH)或Al(OH)₂，且p為1、2、3或4。

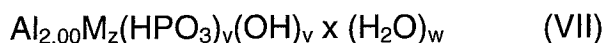
【0028】較佳地，無機磷酸鹽(phosphonate)(組分H)係亞磷酸鋁[Al(H₂PO₃)₃]、二級亞磷酸鋁(secondary aluminum phosphite)[Al₂(HPO₃)₃]、鹼式亞磷酸鋁[Al(OH)(H₂PO₃)₂*2aq]、四水合亞磷酸鋁[Al₂(HPO₃)₃*4aq]、磷酸鋁、Al₇(HPO₃)₉(OH)₆(1,6-己二胺)_{1.5}*12H₂O、Al₂(HPO₃)₃*xAl₂O₃*nH₂O，其中x=2.27至1及/或Al₄H₆P₁₆O₁₈。

【0029】該無機磷酸鹽(phosphonate)(組分H)較佳地

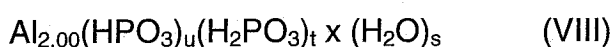
也包含式 (VI)、(VII)及/或 (VIII)的亞磷酸鋁類，



其中 q 為 0 到 4，



其中 M 代表鹼金屬陽離子， z 為 0.01 至 1.5， y 為 2.63 至 3.5，且 v 為 0 至 2 且 w 為 0 至 4；



其中 u 係 2 到 2.99，且 t 係 2 到 0.01，且 s 係 0 到 4，

及/或

亞磷酸鋁 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3]$ 、二級亞磷酸鋁 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3]$ 、鹼式亞磷酸鋁 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}]$ 、四水合亞磷酸鋁 $[\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{aq}]$ 、磷酸鋁、 $\text{Al}_7(\text{HPO}_3)_9(\text{OH})_6$ (1,6-己二胺) $_{1.5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $x=2.27$ 至 1 及/或 $\text{Al}_4\text{H}_6\text{P}_{16}\text{O}_{18}$ 。

【0030】較佳的無機磷酸鹽(phosphonate)(組分 H)是不溶於水或微溶(sparingly soluble)於水的鹽。

【0031】特佳的無機磷酸鹽(phosphonate)是鋁鹽、鈣鹽和鋅鹽。

【0032】更佳地，組分 H 係亞磷酸和鋁化合物的反應產物。

【0033】特佳的組分 H 係 CAS 編號為 15099-32-8、119103-85-4、220689-59-8、56287-23-1、156024-71-4 和 71449-76-8 的亞磷酸鋁。

【0034】較佳使用的亞磷酸鋁係藉由鋁源與磷源和視需要的模板劑(template)於溶劑中於20至200℃經歷長達4天的時間之反應製備。為此目的，將鋁源和磷源混合1至4小時，在水熱條件下或於回流下加熱，過濾，清洗並乾燥，例如於110℃。

【0035】較佳的鋁源是異丙醇鋁、硝酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁(例如擬薄水鋁石(pseudoboehmite))。

【0036】較佳的磷源係亞磷酸、(酸式)亞磷酸銨、鹼金屬亞磷酸鹽或鹼土金屬亞磷酸鹽。

【0037】較佳的鹼金屬亞磷酸鹽係亞磷酸二鈉、水合亞磷酸二鈉、亞磷酸三鈉、亞磷酸氫鉀。

【0038】較佳的水合亞磷酸二鈉係Brüggemann的Brüggolen® H10。

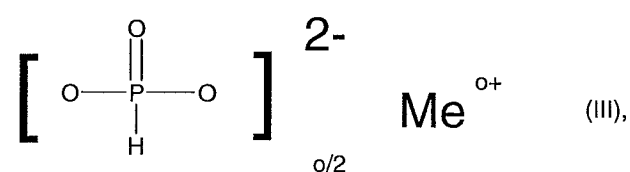
【0039】較佳的模板劑係1,6-己二胺、碳酸胍或氨。

【0040】較佳的鹼土金屬亞磷酸鹽係亞磷酸鈣。

【0041】在此鋁與磷與溶劑的較佳比例以莫耳計係1:1:3.7至1:2.2:100。鋁與模板劑的比例以莫耳計係1:0至1:17。反應溶液的較佳pH為3至9。較佳的溶劑係水。

【0042】於本案例中，特佳為使用與亞磷酸(phosphorous acid)的鹽相同之磷酸的鹽，即例如二乙基次膦酸鋁與亞磷酸鋁一起或二乙基次膦酸鋅與亞磷酸鋅一起。

【0043】於較佳的具體實例中，上述阻燃性聚醯胺組成物包含作為組分H的式(III)化合物



其中 Me 係 Fe、TiO_r、Zn、或尤其是 Al，

o 係 2 至 3，較佳為 2 或 3，且

$r=(4-o)/2$ 。

【0044】較佳使用的式 III 化合物係 Me^{o+} 為 Zn²⁺、Fe³⁺ 或尤其是 Al³⁺ 的化合物。

【0045】組分 H 的含量以該聚醯胺組成物的總量為基準計較佳為 0.005 重量%至 10 重量%，尤其是 0.02 重量%至 5 重量%。

【0046】本發明的阻燃性聚醯胺組成物較佳為根據國際電工委員會標準 IEC-60112/3 測得的相對漏電起痕指數 (comparative tracking index) 不小於 500 伏特者。

【0047】同樣較佳的本發明的阻燃性聚醯胺組成物根據 UL-94，尤其是於厚度為 3.2 mm 至 0.4 mm 的模製物上測量，達到 V-0 評值。

【0048】本發明進一步較佳的阻燃性聚醯胺組成物具有根據 IEC-60695-2-12，尤其是於厚度為 0.75 至 3 mm 的模製物上測量，具有不低於 960℃ 的灼熱絲可燃性指數 (glow wire flammability index)。

【0049】本發明的聚醯胺組成物包含一或多種熔點不高於 290℃ 的聚醯胺作為組分 A。熔點係藉由微差掃描熱量計 (DSC) 以 10 K/秒的加熱速率測定。

【0050】組分A的聚醯胺一般係均聚醯胺或共聚醯胺，其衍生自(環)脂族二羧酸或其聚醯胺形成衍生物(例如其鹽)，及(環)脂族二胺或(環)脂族胺基羧酸或其聚醯胺形成衍生物(例如其鹽)。

【0051】根據本發明用作組分A的聚醯胺係熱塑性聚醯胺。

【0052】根據Hans Domininghaus於“Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften” [The Polymers and Their Properties]，第5版(1998)，第14頁，熱塑性聚醯胺係指分子鏈沒有側枝，或有不同數量之更長或更短長度的側枝，且於加熱時軟化並可幾乎無限成形的聚醯胺。

【0053】根據本發明用作組分A的聚醯胺可藉由各種方法製備，並可由非常不同的起始材料合成，且於特定應用案例中，可單獨改質或可與加工助劑、安定劑或聚合物共混伴體(polymeric alloy partner)，較佳為彈性體，組合改質以得到具有特定性質組合的材料。也合適的是具有一定比例的其他聚合物，較佳為聚乙烯、聚丙烯、ABS，的混合物，在這種情況下，可視需要使用一或多種增容劑(compatibilizer)。聚醯胺的性質可藉由添加彈性體改善，例如在耐衝擊性方面，特別是如本文的情況在聚醯胺係玻璃纖維強化聚醯胺的情形下。多種可能的組合使得非常大量的產物具有各種不同的性質。

【0054】已知有多種用於製備聚醯胺的程序，其使用不同單體單元、用於建立所需分子量的各種鏈轉移劑、或

具有供根據所需的最終產物進行預定後處理用之反應性基團的單體。

【0055】製備聚醯胺的工業相關過程通常藉由於熔體的聚縮合反應進行。這也應理解為聚縮合反應包括內醯胺的水解聚合反應。

【0056】較佳用作組分A的聚醯胺係半結晶脂族聚醯胺，其可由脂族二胺和脂族二羧酸及/或具有至少5個環成員的環脂族內醯胺或相應胺基酸製備。

【0057】有用的反應物包括脂族二羧酸，較佳為己二酸、2,2,4-和2,4,4-三甲基己二酸、壬二酸及/或癸二酸、脂族二胺，較佳為四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、壬烷-1,9-二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亞甲基二胺、異構二胺基二環己基甲烷、二胺基二環己基丙烷、雙胺基甲基環己烷、胺基羧酸，較佳為胺基己酸、或相應的內醯胺。包括由兩種或更多種所述單體形成的共聚醯胺。特佳為使用己內醯胺，非常特佳為使用 ϵ -己內醯胺。

【0058】較佳地，根據本發明使用的脂族均聚醯胺或共聚醯胺係尼龍-12、尼龍-4、尼龍-4,6、尼龍-6、尼龍-6,6、尼龍-6,9、尼龍-6,10、尼龍-6,12、尼龍-6,66、尼龍-7,7、尼龍-8,8、尼龍-9,9、尼龍-10,9、尼龍-10,10、尼龍-11或尼龍-12。這些係已知的，例如，商品名：來自DuPont的Nylon[®]、來自BASF的Ultramid[®]、來自DSM的Akulon[®] K122、來自DuPont的Zytel[®] 7301、來自Bayer的Durethan[®] B 29、及來自Ems Chemie的Grillamid[®]。

【0059】還特別合適的是以PA 6、PA 6,6及於聚合物鏈中的每個聚醯胺基團具有3至11個亞甲基之其他脂族均聚醯胺或共聚醯胺為基礎的化合物。

【0060】較佳使用以一或多種選自由PA 6、PA 6,6、PA 4,6、PA 12、PA 6,10所組成的群組之聚醯胺用作組分A的阻燃性聚醯胺組成物。

【0061】特佳為使用以尼龍-6,6或尼龍-6,6和尼龍-6的聚合物混合物用作組分A之阻燃性聚醯胺組成物。

【0062】非常特佳為組分A係由至少75重量%尼龍-6,6及至多25重量%尼龍-6所組成之阻燃性聚醯胺組成物。

【0063】將填料及/或較佳強化劑用作組分B，較佳為玻璃纖維。還可使用兩種或更多種不同填料及/或強化劑的混合物。

【0064】較佳的填料係基於滑石；雲母；矽酸鹽；石英；二氧化鈦；矽灰石(wollastonite)；高嶺土；不定形氧化矽；奈米級礦物，更佳蒙脫石或奈米水鋁石；碳酸鎂；白堊；長石；玻璃珠及/或硫酸鋇的礦物顆粒填料。特佳為基於滑石，矽灰石及/或高嶺土的礦物顆粒填料。

【0065】還特佳為使用針狀礦物填料。根據本發明，針狀礦物填料應理解為意指具有高度顯著針狀特徵的礦物填料。較佳為針狀矽灰石。較佳地，礦物的長度對直徑比為2:1至35:1，更佳為3:1至19:1，特佳為4:1至12:1。根據本發明作為組分B的針狀礦物填料的平均粒子大小用CILAS粒度計測定，較佳為小於20 μ m，更佳為小於

15 μ m，特佳為小於10 μ m。

【0066】根據本發明較佳使用的組分B係強化劑。其可為例如基於碳纖維及/或玻璃纖維的強化劑。

【0067】於較佳的具體實例中，填料及/或強化劑可進行表面改質，較佳用黏著促進劑或黏著促進劑系統改質，更佳為以矽烷為基礎的黏著促進劑系統改質。特別是在使用玻璃纖維的情況下，除了矽烷之外，還可使用聚合物分散體、成膜劑、支化劑及/或玻璃纖維加工助劑。

【0068】較佳根據本發明用作組分B的玻璃纖維可為短玻璃纖維及/或長玻璃纖維。所用的短或長玻璃纖維可為切股纖維(chopped fiber)。短玻璃纖維也可以磨碎玻璃纖維(ground glass fiber)的形式使用。此外，玻璃纖維也可以連續纖維的形式使用，例如以粗紗、單絲、細紗或線的形式使用，或玻璃纖維可以紡織物的形式使用，例如玻璃纖維梭織物、玻璃纖維編織物(braid)或玻璃纖維氈。

【0069】在摻入聚醯胺基質之前，短玻璃纖維的典型纖維長度係於0.05至10 mm，較佳為0.1至5 mm的範圍內。在摻入聚醯胺基質之後，玻璃纖維的長度減短。加入聚醯胺基質之後短玻璃纖維的典型纖維長度係於0.01至2 mm，較佳為0.02至1 mm的範圍內。

【0070】個別纖維的直徑可於寬範圍內變化。個別單根纖維的典型直徑係於5至20 μ m的範圍內變化。

【0071】玻璃纖維可具有任何想要的橫截面形狀，例如圓形、橢圓形、n邊形或不規則橫截面。可使用具有單

或多葉形橫截面的玻璃纖維。

【0072】玻璃纖維可以連續纖維的形式使用或以切股玻璃纖維或磨碎玻璃纖維的形式使用。

【0073】玻璃纖維本身，無論其橫截面積和長度如何，可選自例如E玻璃纖維、A玻璃纖維、C玻璃纖維、D玻璃纖維、M玻璃纖維、S玻璃纖維、R玻璃纖維及/或ECR玻璃纖維，特佳為E玻璃纖維、R玻璃纖維、S玻璃纖維及ECR玻璃纖維。玻璃纖維較佳地具有一定的尺寸，較佳含有聚胺酯作為成膜劑及胺基矽烷作為黏著促進劑。

【0074】特佳使用的E玻璃纖維具有下列化學組成：
 SiO_2 50至56%； Al_2O_3 12至16%； CaO 16至25%； $\text{MgO} \leq 6\%$ ； B_2O_3 6至13%； $\text{F} \leq 0.7\%$ ； Na_2O 0.3至2%； K_2O 0.2至0.5%； Fe_2O_3 0.3%。

【0075】特佳使用的R玻璃纖維具有下列化學組成：
 SiO_2 50至65%； Al_2O_3 20至30%； CaO 6至16%； MgO 5至20%； Na_2O 0.3至0.5%； K_2O 0.05至0.2%； Fe_2O_3 0.2至0.4%； TiO_2 0.1至0.3%。

【0076】特佳為使用的ECR玻璃纖維具有下列化學組成： SiO_2 57.5至58.5%； Al_2O_3 17.5至19.0%； CaO 11.5至13.0%； MgO 9.5至11.5。

【0077】用作根據本發明組分C的二乙基次膦酸鹽係用於聚合型模塑混配物的已知阻燃劑。

【0078】含有一些量之根據本發明用作組分D和E的次膦酸鹽(phosphinic salt)和膦酸鹽(phosphonic salt)之二

乙基次磷酸的鹽也是已知的阻燃劑。這種物質組合的製法係描述於例如 US 7,420,007 B2。

【0079】根據本發明使用的組分C之二乙基次磷酸鹽可含有少量組分D的鹽和組分E的鹽，例如以組分C、D及E的含量計至多10重量%的組分D，較佳為0.01重量%至6重量%，特別是0.2重量%至2.5重量%，及至多10重量%的組分E，較佳為0.01重量%至6重量%，特別是0.2重量%至2.5重量%。

【0080】根據本發明使用的乙基磷酸的鹽作為組分E同樣已知作為聚合型模塑混配物（例如來自 WO 2016/065971 A1）的阻燃劑中之二乙基次磷酸鹽的添加物。

【0081】使用根據本發明用作組分F之具有不小於20之縮合度的聚磷酸三聚氰胺衍生物作為阻燃劑也是已知的。例如，DE 10 2005 016 195 A1揭示一種安定化阻燃劑，其包含99重量%至1重量%的聚磷酸三聚氰胺及1重量%至99重量%之具有儲備鹼度(reserve alkalinity)的添加物。該文件也揭示此阻燃劑可搭配次磷酸(phosphinic acid)及/或次磷酸鹽(phosphinic salt)。

【0082】本發明較佳的阻燃性聚醯胺組成物包含作為組分F的聚磷酸三聚氰胺，其平均縮合度為20至200，特別是40至150。

【0083】於另一個較佳範圍內，平均縮合度為2至100。

【0084】本發明進一步較佳的阻燃性聚醯胺組成物包

含作為組分F的聚磷酸三聚氰胺，其毀壞溫度(breakdown temperature)不低於320℃，特別是不低於360℃，最佳為不低於400℃。

【0085】較佳為使用從WO 2006/027340 A1 (對應於EP 1 789 475 B1)和WO 2000/002869 A1 (對應於EP 1 095 030 B1)得知的聚磷酸三聚氰胺作為組分F。

【0086】較佳為使用平均縮合度介於20與200之間，特別是介於40與150之間，且對每莫耳磷原子的三聚氰胺含量為1.1至2.0莫耳，特別是1.2至1.8莫耳之聚磷酸三聚氰胺。

【0087】同樣較佳為使用平均縮合度(數量平均)>20的聚磷酸三聚氰胺，其毀壞溫度大於320℃，其1,3,5-三嗪化合物與磷的莫耳比小於1.1，特別是0.8至1.0，且其於25℃水中的10%漿液之pH為5或更高，較佳為5.1至6.9。

【0088】於進一步較佳的具體實例中，組分C、D、E及F為顆粒形式，其中中值粒子大小(d_{50})為1至100 μm 。

【0089】根據本發明作為組分G加入的蠟是本身已知的化合物；其係選自由聚烯烴蠟、醯胺蠟、天然蠟、長鏈脂族羧酸(脂肪酸)及/或其酯或鹽所組成之群組。

【0090】根據本發明用作組分G的蠟可以原樣使用或以極性改質形式使用。極性改質可藉由例如用空氣或含氧氣體氧化或藉由用例如不飽和羧酸(例如馬來酸)接枝而達成。氧化改質的實例可於EP 0 890 583 A1中找到。用不飽和羧酸改質的實例可於EP 0 941 257 B1中找到。

【0091】也可以使用不同蠟的混合物。

【0092】根據本發明用作組分G的蠟的實例係可藉由將一或多種 α -烯烴聚合，特別是搭配茂金屬(metallocene)催化劑得到的蠟。茂金屬的實例及其用於製造聚烯烴蠟的用途可於例如EP 0 571 882 A2中找到。

【0093】較佳用作組分G的聚烯烴蠟係PE蠟、PTFE蠟、PP蠟、FT鏈烷烴、粗晶和微晶鏈烷烴及極性聚烯烴蠟。

【0094】PE蠟的實例係聚乙烯均聚物和共聚物蠟，其特別是藉由茂金屬催化製造，且其數量平均分子量為700至10 000 g/mol，滴落點(dripping point)係介於80與140°C之間。

【0095】PTFE蠟的實例係分子量介於30 000與2 000 000 g/mol之間，特別是介於100 000與1 000 000 g/mol之間的聚四氟乙烯。

【0096】PP蠟的實例係聚丙烯均聚物蠟和共聚物蠟，其特別是藉由茂金屬催化製造，且其數量平均分子量為700至10 000 g/mol，滴落點係介於80與160°C之間。

【0097】FT蠟的實例係費-托鏈烷烴(Fischer-Tropsch paraffin) (FT鏈烷烴)，其數量平均分子量為400至800 g/mol，滴加點為80至125°C。

【0098】粗晶和微晶石蠟的實例係於原油精煉時獲得的鏈烷烴及微晶蠟。這種鏈烷烴的滴落點較佳係介於45與65°C之間，這種微晶蠟的滴落點較佳係介於73與100°C之

間。

【0099】極性聚烯烴蠟的實例係可藉由將乙烯或丙烯均聚物和共聚物蠟氧化或藉由用馬來酸酐將其接枝製備的化合物。為此目的，特佳為具有下列性質的聚烯烴蠟：滴落點係介於90與165℃之間，特別是介於100與160℃之間、於140℃的熔融物黏度(聚乙烯蠟)或於170℃的熔融物黏度(聚丙烯蠟)係介於10與10000 mPas之間，特別是介於50與5000 mPas之間，及於20℃的密度係介於0.85與0.96 g/cm³之間。

【0100】特佳用作為組分G的蠟係醯胺蠟。這些醯胺蠟可藉由氨或仲烷二胺(如乙二胺或六亞甲基二胺)與飽和及不飽和脂肪酸之反應製備的蠟。脂肪酸係較佳具有14至40個碳原子的長鏈羧酸，例如硬脂酸、牛脂酸、棕櫚酸或芥酸。

【0101】較佳用作為組分G的其他蠟係天然蠟。這些蠟係例如巴西棕櫚蠟或小燭樹蠟。

【0102】較佳用作為組分G的其他蠟係長鏈脂族羧酸(脂肪酸)及/或其酯或鹽，尤其是鏈長為C₁₄至C₄₀的脂族羧酸。

【0103】酸和酯蠟的實例係褐煤蠟。這些蠟包括具有C₂₂至C₃₆之羧酸碳鏈長度的脂肪酸及其酯。

【0104】較佳的酯蠟係褐煤蠟酸與具有2至6個碳原子的一元或多元醇(例如乙二醇、丁-1,3-二醇、丙-1,2,3-三醇或季戊四醇)的反應產物。

【0105】較佳使用之酯蠟的其他實例係山梨醇酐酯。這些是山梨醇與飽和及不飽和脂肪酸及/或褐煤酸的反應產物，例如與硬脂酸、牛脂酸、棕櫚酸或芥酸的反應產物。

【0106】特佳用作組分G的蠟係典型地具有C₁₄至C₄₀的鏈長度之長鏈脂族羧酸(脂肪酸)的酯或鹽。酯係所提及之羧酸與常用之多元醇(例如乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷或季戊四醇)的反應產物。所提及之羧酸的有用鹽特別包括鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鋁鹽或鋅鹽。

【0107】最佳地，組分G包含硬脂酸的酯或鹽，例如單硬脂酸甘油酯或四硬脂酸季戊四醇酯、或硬脂酸鈣、硬脂酸鋁或硬脂酸鋅。

【0108】最佳地，組分G包含褐煤蠟酸與伸烷二醇的反應產物，尤其是與乙二醇的反應產物。

【0109】當中特佳的是乙二醇單褐煤蠟酯、乙二醇二褐煤蠟酯、褐煤蠟酸及乙二醇的混合物。

【0110】組分G同樣更佳包含褐煤蠟酸與鈣鹽、鋁鹽或鋅鹽的反應產物。

【0111】更佳地，反應產物係丁-1,3-二醇單褐煤蠟酯、丁-1,3-二醇二褐煤蠟酯、褐煤蠟酸、丁-1,3-二醇、褐煤酸鈣及鈣鹽的混合物。

【0112】於另一個較佳的具體實例中，組分G包含具有14至40個碳原子之長鏈脂肪酸的鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鋁鹽及/或鋅鹽、及/或具有14至40個碳原子之長鏈脂

肪酸與多元醇(例如乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷及/或季戊四醇)的反應產物。

【0113】本發明的聚氰胺組成物還可包含其他添加物作為組分I。本發明上下文中的較佳組分I係抗氧化劑、UV安定劑、 γ 射線安定劑、水解安定劑、抗氧化劑的共安定劑、抗靜電劑、乳化劑、成核劑、塑化劑、加工助劑、耐衝擊改質劑、染料、顏料及/或除組分C、D、E、F和H之外的其他阻燃劑。

【0114】這些尤其包括磷酸鹽，例如三聚氰胺聚(金屬磷酸)鹽。用於此目的的較佳金屬係週期表第2主族、第3主族、第2過渡族、第4過渡族及第VIIIa過渡族之元素，還有銻及/或鐳。

【0115】三聚氰胺聚(金屬磷酸)鹽較佳為三聚氰胺聚(磷酸鋅)、三聚氰胺聚(磷酸鎂)及/或三聚氰胺聚(磷酸鈣)。

【0116】較佳(三聚氰胺) $_2$ Mg(HPO $_4$) $_2$ 、(三聚氰胺) $_2$ Ca(HPO $_4$) $_2$ 、(三聚氰胺) $_2$ Zn(HPO $_4$) $_2$ 、(三聚氰胺) $_3$ Al(HPO $_4$) $_3$ 、(三聚氰胺) $_2$ Mg(P $_2$ O $_7$)、(三聚氰胺) $_2$ Ca(P $_2$ O $_7$)、(三聚氰胺) $_2$ Zn(P $_2$ O $_7$)、(三聚氰胺) $_3$ Al(P $_2$ O $_7$) $_{3/2}$ 。

【0117】較佳的三聚氰胺聚(金屬磷酸)鹽是具有含四價或六價金屬原子作為雙牙磷酸氫根或焦磷酸根配位子的配位點之錯合陰離子的磷酸氫金屬鹽或焦磷酸金屬鹽。

【0118】也較佳為三聚氰胺嵌入的縮合磷酸鹽之鋁、

鋅或鎂鹽，非常特佳為雙三聚氰胺二磷酸鋅及/或雙三聚氰胺三磷酸鋁。

【0119】進一步較佳為週期表第2主族、第3主族、第2過渡族、第4過渡族及第VIIIa過渡族之元素，及銻及/或鏷與第五主族含氧酸陰離子(磷酸根、焦磷酸根及聚磷酸根)的鹽。

【0120】較佳為磷酸鋁、單磷酸鋁、正磷酸鋁(AlPO_4)、磷酸氫鋁($\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$)及/或磷酸二氫鋁。

【0121】也較佳為磷酸鈣、磷酸鋅、磷酸鈦及/或磷酸鐵。

【0122】較佳為磷酸氫鈣、二水合磷酸氫鈣、磷酸氫鎂、磷酸氫鈦(TIHC)及/或磷酸氫鋅。

【0123】較佳為磷酸二氫鋁、磷酸二氫鎂、磷酸二氫鈣、磷酸二氫鋅、二水合磷酸二氫鋅及/或磷酸二氫鋁。

【0124】特佳為焦磷酸鈣、焦磷酸二氫鈣、焦磷酸鎂、焦磷酸鋅及/或焦磷酸鋁。

【0125】上述磷酸鹽和其他和類似的磷酸鹽係例如由美國J.M. Huber股份有限公司提供之Safire[®]產品；這些尤其是包括例如APP II型、AMPP、MPP、MPyP、PiPyP、PPaz、Safire[®] 400、Safire[®] 600、EDAP產品。

【0126】其他磷酸鹽係例如JP-A-2004204194、DE-A-102007036465及EP-A-3133112中提到者，其明確地包括在可用組分I中。

【0127】其他添加物本身作為聚醯胺組成物的添加物

是已知的，並可單獨使用或以混合物或以母料的形式使用。

【0128】上述組分A、B、C、D、E、F、G及視需要的H及/或I可以各種不同的組合加工以得到本發明的阻燃性聚醯胺組成物。例如，可在聚縮合的開始或結束時或在隨後混配操作中將組分混合至聚醯胺熔融物中。此外，有到了稍後階段才添加個別組分的加工操作。這尤其是在使用顏料或添加物母料的情形下實施。也可藉由使用鼓輪(drum)而將組分，特別是粉末形式者，施用於聚合物粒料上，所述聚合物粒料可能由於乾燥操作而變溫熱。

【0129】也可先將本發明的聚醯胺組成物中之兩種或更多種組分以混合方式組合，之後才將其加於聚醯胺基質中。在此可使用習用之混合單元，在此組分在合適的混合器中混合，例如於0至300°C混合0.01至10小時。

【0130】也可使用本發明的聚醯胺組成物中之兩種或更多種組分來製備粒料，然後將粒料加入聚醯胺基質中。

【0131】為此目的，本發明的聚醯胺組成物中之兩種或更多種組分可在合適的混合器或盤式造粒機中用造粒助劑及/或黏合劑加工以得到粒料。

【0132】起初形成的粗製產物可在合適的乾燥器中乾燥或熱處理以進一步增加粒度。

【0133】於一個具體實例中，本發明的聚醯胺組成物或其兩種或更多種組分可藉由輥壓(roll compaction)製造。

【0134】於一個具體實例中，本發明的聚醯胺組成物或其兩種或更多種組分可藉由對各成分進行混合，擠製，切碎(並視需要地粉碎並分級)並乾燥(並視需要地塗覆)而製造。

【0135】於一個具體實例中，本發明的聚醯胺組成物或其兩種或更多種組分可藉由噴霧造粒方式製造。

【0136】本發明的阻燃性聚合物模塑混配物較佳為粒料形式，例如擠製物或混配物的形式。經粒化材料較佳為帶圓形、橢圓形或不規則截面的圓柱形、珠狀、墊狀、立方體形、長方體形或稜柱形。

【0137】經粒化材料的典型長度對直徑比為1:50至50:1，較佳為1:5至5:1。

【0138】經粒化材料的直徑較佳為0.5至15 mm，更佳為2至3 mm，且長度較佳為0.5至15 mm，更佳為2至5 mm。

【0139】本發明也提供由包含組分A、B、C、D、E、F和G以及視需要的組分H及/或I之上述阻燃性聚醯胺組成物所製造的模製物。

【0140】本發明的模製物可為任何所需的形狀和形式。這些的實例係可藉由任何所需的成型方法，特別是通過射出成型或擠製，由本發明的阻燃性聚醯胺模塑混配物得到的纖維、薄膜或成型物件。

【0141】本發明的阻燃性聚醯胺成型物件可藉由任何所需的成型方法製造。這些方法的實例係於較高溫度下利

用阻燃性聚胺模塑混配物進行射出成型、壓製、泡沫射出成型、內部氣體壓力射出成型、吹氣成型、薄膜鑄塑、壓延、層疊或塗佈。

【0142】模製物較佳為射出成型品或擠製物。

【0143】本發明的阻燃性聚醯胺組成物適用於製造纖維、薄膜和成型物件，特別是用於電氣和電子領域的應用。

【0144】本發明較佳地關於本發明的阻燃性聚醯胺組成物於下列應用中的用途：插頭連接器、電源分配器之電流承載組件(剩餘電流保護)、印刷電路板、封裝混合物(potting compound)、電源連接器、斷路器、燈罩、LED外罩、電容器外罩、線捲元件及通風管、接地觸點、插頭、在線/線上印刷電路板、插頭外殼、纜線、軟性電路板、手機充電線、引擎蓋或紡織塗層。

【0145】本發明同樣較佳地關於本發明的阻燃性聚醯胺組成物用於製造下列形式的成型物件之用途：電氣/電子領域的組件之形式，特別是用於印刷電路板、外殼、薄膜、電線、開關、分配器、繼電器、電阻器、電容器、線圈、燈、二極管、LED、電晶體、連接器、整流器、記憶體元件和感測器；大面積組件的形式，尤其是開關盒的外殼組件；及具有高要求幾何形狀的複雜配置的組件之形式。

【0146】本發明成型物件的壁厚通常可高達10 mm。特別合適的成型物件係壁厚小於1.5 mm，更佳為壁厚小於

1 mm，特佳為壁厚小於0.5 mm的成型物件。

【實施方式】

【0147】以下實施例闡明了本發明而不是對其進行限制。

1. 所用的組分

【0148】

工業用聚醯胺(組分A)：

尼龍-6,6 (PA 6,6-GV；熔融範圍為255至260℃)：

Ultramid® A27 (BASF)

尼龍-6 (熔融範圍為217至222℃)：Durethan® B29 (Lanxess)

尼龍-6T/6,6 (熔融範圍為310至320℃)：Vestamid® HAT plus 1000 (Evonik)

【0149】

玻璃纖維(組分B)：

PPG HP 3610 玻璃纖維，直徑10 μm，長度4.5 mm (來自PPG, NL)

【0150】

阻燃劑 FM 1 (組分C、D及E)：

根據US 7,420,007 B2的實施例3製備之含有0.9莫耳%乙基丁基次膦酸鋁及0.5莫耳%乙基膦酸鋁的二乙基次膦酸(diethylphosphinic acid)鋁鹽

【0151】

阻 燃 劑 FM 2 (組 分 C、D 及 E)：

根 據 US 7,420,007 B2 的 實 施 例 4 製 備 之 含 有 2.7 莫 耳 % 乙 基 丁 基 次 膦 酸 鋁 及 0.8 莫 耳 % 乙 基 膦 酸 鋁 之 二 乙 基 次 膦 酸 的 鋁 鹽

【 0152 】

阻 燃 劑 FM 3 (組 分 C、D 及 E)：

根 據 US 7,420,007 B2 的 方 法 製 備 之 含 有 0.5 莫 耳 % 乙 基 丁 基 次 膦 酸 鋁 及 0.05 莫 耳 % 乙 基 膦 酸 鋁 之 二 乙 基 次 膦 酸 的 鋁 鹽

【 0153 】

阻 燃 劑 FM 4 (組 分 C、D 及 E)：

根 據 US 7,420,007 B2 的 方 法 製 備 之 含 有 10 莫 耳 % 乙 基 丁 基 次 膦 酸 鋁 及 5 莫 耳 % 乙 基 膦 酸 鋁 之 二 乙 基 次 膦 酸 的 鋁 鹽

【 0154 】

阻 燃 劑 FM 5 (組 分 C)：

以 類 似 於 DE 196 07 635 A1 的 實 施 例 1 的 方 式 製 備 之 二 乙 基 次 膦 酸 的 鋁 鹽

【 0155 】

阻 燃 劑 FM 6 (組 分 C 及 E)：

含 有 8.8 莫 耳 % 乙 基 膦 酸 鋁 之 二 乙 基 次 膦 酸 的 鋁 鹽

【 0156 】

阻 燃 劑 FM 7 (組 分 H)：

根 據 DE 102011120218 A1 的 實 施 例 1 製 備 之 膦 酸

(phosphonic acid)的鋁鹽

【0157】

阻燃劑 FM 8 (組分 F)：

根據 WO 2000/002869 A1的實施例製備之聚磷酸三聚氰胺

【0158】

阻燃劑 FM 9 (非本發明)：

以類似於 WO 2000/002869 A1的方式製備，平均縮合度為18之聚磷酸三聚氰胺

【0159】

蠟1 (組分 G)：

Licomont[®] CaV 102 (褐煤蠟酸的鈣鹽)，來自 Clariant Produkte (Deutschland) GmbH

【0160】

蠟2 (組分 G)：

Licowax[®] E (褐煤蠟酸的酯類)，來自 Clariant Produkte (Deutschland) GmbH

2. 阻燃性聚醯胺模塑混配物的製造、加工及測試

【0161】阻燃性組分與蠟依表中指定的比例混合，並經由雙螺桿擠出機 (Leistritz的 ZSE27/44D)的側進料口於260至310℃的溫度加入 PA 6,6，於250至275℃加入 PA 6或於310至330℃加入 PA 6T/6,6。經由第二側進料口添加玻璃纖維。抽拉出均質聚合物股條，於水浴中冷卻，然後造

粒。

【0162】在充分乾燥後，將模塑混配物在射出成型機 (Arburg 320 C Allrounder)上於250至320℃的熔融溫度加工以測試樣品，並使用UL 94測試法 (Underwriter Laboratories)測試並分類阻燃性。不但分類，也記載續燃時間(afterflame time)。

【0163】模製物的相對漏電起痕指數(comparative tracking index)係根據國際電工委員會標準IEC-60112/3測定。

【0164】根據標準IEC-60695-2-12測定灼熱絲可燃性指數(GWIT指數)。

【0165】目測評估模製物表面的組成。

【0166】除非另行指明，否則個別系列中的所有測試皆在相同條件(如溫度程序、螺桿幾何形狀及射出成型參數)下進行，以供比較。

用PA 6,6的實施例1至6、1a、1b、5a及比較例C1至C12

【0167】以下列表引用的實施例列示PA 6,6模塑混配物的實驗結果。所有量皆以重量%記載，並基於包括阻燃劑、添加物及強化劑的聚醯胺模塑混配物。

表 1： PA 6,6 GF 30 測試結果 (1 至 6、1a、1b、5a 是發明例；C1 至 C10 是比較例；n.d. = 未測定)

實施例編號	1	C1	2	C2	3	C3	4	C4	5	C5	6	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	1a	1b	5a
尼龍-6,6	52.8	53	52.8	53	52.8	53	52.8	53	54.78	53	52.8	53	52.8	53	52.8	52.8	57.8	52.8	52.8	50.2	49.8
HP3610 玻璃纖維	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	16	-
C+D+E: FM 2	-	-	12	12	-	-	-	-	10	10	12	12	-	-	-	12	12	17	-	-	10
C+D+E: FM 3	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C: FM 5										-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-
H: FM 7	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	9	4	5
比較: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
G: 蠟 1	0.2	-	0.1	-	0.5	-	0.2	-	0.2	-	-	-	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
G: 蠟 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UL 94 0.4 mm / 時間 [sec]	V-0/25	V-0/25	V-0/20	V-0/20	V-0/40	V-0/40	V-0/25	V-0/25	V-0/10	V-0/10	V-0/20	V-0/20	V0/49	V0/48	V-0/45	n.d.	V-2/99	V-1/85	V-0/27	V-0/27	V-0/10
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	n.d.	850	900	960	960	960
CTI [伏特]	600	500	600	500	600	500	600	500	600	500	550	500	500	500	500	n.d.	600	600	600	600	600
表面	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	粗糙 ¹⁾	光滑	n.d.	光滑	光滑	光滑	光滑	光滑

自模貝移出模製物時有嚴重的問題

【0168】實施例1至6、1a、1b及5a之本發明的聚醯胺組成物係於0.4 mm達到UL94 V-0防火等級，同時具有CTI 600伏特或550伏特和GWFI 960°C，並顯示光滑表面的模塑混配物。用蠟1替換蠟2造成CTI值提高。所製造的模製物可毫無困難地脫模。於實施例5和5a中添加組分H導致由縮短的續燃時間所表現之阻燃性的進一步改進。

【0169】比較例V1至V6中省略組分G導致具有難以同時脫模之粗糙表面的模製物。阻燃性和GWFI值對應於含有組分G的模製物的值。與含有組分G的模製物相比，CTI值降低。

【0170】比較例V7和V8中省略組分D和E不僅造成比實施例1-4長的續燃時間，也造成降低的CTI值。根據比較例V8的模製物另具有粗糙表面並難以脫模。

【0171】比較例C9中省略組分D不僅造成比實施例1-4長的續燃時間，也造成降低的CTI值。

【0172】於比較例C10中用較低縮合度的組分替換組分F，結果導致聚醯胺股條於製造過程中起泡且無法進行測量。

【0173】於比較例C11中省略組分F不僅造成比實施例2衰退的防火等級，也造成降低的GWFI值。

【0174】於比較例V12中，與實施例V11相比，提高組分C、D及E的濃度達成防火等級的改進。然而，與實施例2相比，該聚醯胺組成物仍舊具有較低的防火等級及降低的GWFI值。

用 PA 6,6/PA 6 的實施例 7 至 12 及比較例 C12 至 C26

【0175】以下列表中引用的實施例列示 PA 6/PA 6,6 模塑混配物的實驗結果。所有量皆以重量 % 記載，並基於包括阻燃劑、添加物及強化劑的聚醯胺模塑混配物。

表 2： PA 6/PA 6,6 GF 30 測試結果 (7 至 12 是發明例；C11 至 C20 是比較例；n.d. = 未測定)

實施例編號.	7	C12	8	C13	9	C14	10	C15	11	C16	12	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
A: 尼龍-6,6	37.8	38	37.8	38	37.8	38	37.8	38	37.8	38	37.8	38	37.8	38	37.8	37.8	42.8	37.8
A: 尼龍 6	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
HP3610 玻璃纖維	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	-	12	12	-	-	-	-	10	10	12	12	-	-	-	12	12	17
C+D+E: FM 3	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-	-	-
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-
H: FM 7	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-
比較: FM 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
G: 蠟 1	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	-	-	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2
G: 蠟 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
UL 94 0.4 mm / 時間 [sec]	V-0/29	V-0/29	V-0/23	V-0/23	V-0/44	V-0/44	V-0/28	V-0/28	V-0/14	V-0/14	V-0/23	V-0/23	V-0/49	V-0/49	V-0/47	n.d.	V-2/103	V-1/89
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	960	n.d.	850	900
CTI [伏特]	600	500	600	500	600	500	600	600	600	500	550	500	500	500	500	n.d.	600	600
表面	光滑	粗糙*)	光滑	粗糙*)	光滑	粗糙*)	光滑	光滑	光滑	粗糙*)	光滑	粗糙*)	光滑	粗糙*)	光滑	n.d.	光滑	光滑

*)自模具移出模製物時有嚴重的問題

【0176】實施例7至12之本發明的聚醯胺組成物係於0.4 mm達到UL94 V-0防火等級，同時具有CTI 600伏特或550伏特和GWFI 960°C、及光滑表面的模塑混配物。用蠟1替換蠟2造成CTI值提高。所製造的模製物可毫無困難地脫模。於實施例11中添加組分H導致由縮短的續燃時間所表現之阻燃性的進一步改進。

【0177】比較例V12至V17中省略組分G導致具有難以同時脫模之粗糙表面的模製物。阻燃性及GWFI對應於含有組分G的模製物的值。與含有組分G的模製物相比，CTI值降低。

【0178】比較例V18和V19中省略組分D和E不僅造成延長的續燃時間，而且與實施例7至10相比也造成降低的CTI值。根據比較例V19的模製物另具有粗糙表面並難以脫模。

【0179】比較例C20中省略組分D不僅造成延長的續燃時間，而且與實施例7至10相比也導致降低的CTI值。

【0180】於比較例C21中用較低縮合度的組分替換組分F，結果導致聚醯胺股條於製造過程中起泡且無法進行測量。

【0181】於比較例C22中省略組分F不僅造成比實施例8衰退的防火等級，且也造成降低的GWFI值。

【0182】於比較例V23中，與實施例V22相比，提高組分C、D及E的濃度達成防火等級的改進。然而，與實施例8相比，該聚醯胺組成物仍舊具有較低的防火等級及降

低的 GWFI 值。

用 PA 6T/6,6 的比較例 C24 至 C29

【0183】以下列表中引用的實施例列示 PA 6T/6,6 模塑混配物的實驗結果。所有量皆以重量 % 記載，並基於包括阻燃劑、添加物及強化劑的聚醯胺模塑混配物。

表 3： PA 6T/6,6 GF 30 測試結果 (n.d. = 未測定)

實施例編號	C24	C25	C26	C27	C28	C29
A: 尼龍 -6T/6,6	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8
B: HP3610 玻璃纖維	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	10	-
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	12
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	-
I: FM 7	-	-	-	-	2	-
F: FM 8	5	5	5	5	5	5
比較: FM 9	-	-	-	-	-	-
G: 蠟 1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
UL 94 0.4 mm / 時間 [sec.]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GWFI [°C]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MVR [cm ³ /10 min.]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
顏色	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CTI [伏特]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

【0184】比較例C24至C29的PA模塑混配物皆未能製造試片，因為發現PA模塑混配物無法操作。聚醯胺股條在製造過程中起泡且不可能製造出適合測量的任何試片。



201920472

【發明摘要】

【中文發明名稱】

阻燃性聚醯胺組成物及其用途

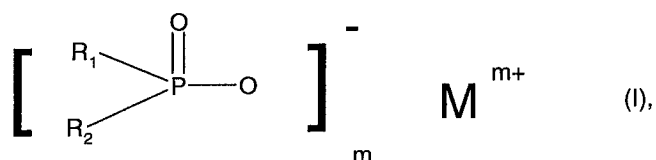
【英文發明名稱】

FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITIONS AND USE THEREOF

【中文】

本發明關於阻燃性聚醯胺組成物，其包含：

- 熔點不高於290℃的聚醯胺作為組分A，
- 填料及/或強化劑作為組分B，
- 式(I)的次磷酸鹽作為組分C，



其中R₁及R₂係乙基，

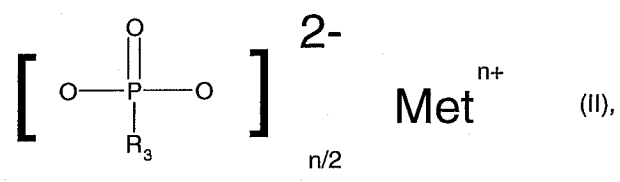
M係Al、Fe、TiO_p或Zn，

m係2至3，且

$$p=(4-m)/2$$

- 選自由乙基丁基次磷酸、二丁基次磷酸、乙基己基次磷酸、丁基己基次磷酸及/或二己基次磷酸的Al、Fe、TiO_p及Zn鹽所組成之群組的化合物作為組分D，

- 式 (II) 的磷 酸 鹽 作 為 組 分 E ,



其中 R₃ 係 乙 基 ,

Met 係 Al 、 Fe 、 TiO_q 或 Zn ,

n 係 2 至 3 , 且

$$q=(4-n)/2$$

- 平 均 縮 合 度 為 2 至 200 的 聚 磷 酸 三 聚 氰 胺 作 為 組 分 F , 及

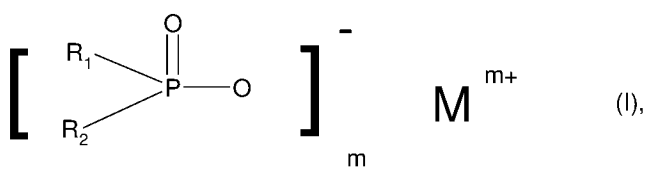
- 選 自 由 聚 烯 烴 蠟 、 醯 胺 蠟 、 天 然 蠟 、 長 鏈 脂 族 羧 酸 及 / 或 其 酯 或 鹽 所 組 成 之 群 組 的 蠟 作 為 組 分 G 。

該 聚 醯 胺 組 成 物 可 用 於 纖 維 、 膜 及 成 形 體 的 製 造 , 尤 其 是 用 於 電 氣 及 電 子 領 域 的 應 用 。

【 英文 】

The invention relates to flame-retardant polyamide compositions comprising

- polyamide having a melting point of not more than 290 °C as component A,
- fillers and/or reinforcers as component B,
- phosphinic salt of the formula (I) as component C



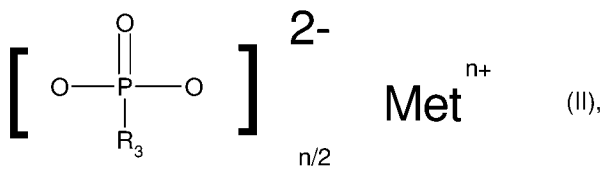
in which R₁ and R₂ are ethyl,

M is Al, Fe, TiO_p or Zn,

m is 2 to 3, and

$$p = (4 - m) / 2$$

- compound selected from the group of the Al, Fe, TiO_p and Zn salts of ethylbutylphosphinic acid, of dibutylphosphinic acid, of ethylhexylphosphinic acid, of butylhexylphosphinic acid and/or of dihexylphosphinic acid as component D
- phosphonic salt of the formula (II) as component E



in which R₃ is ethyl,

Met is Al, Fe, TiO_q or Zn,

n is 2 to 3, and

$$q = (4 - n) / 2$$

- melamine polyphosphate having an average degree of condensation of 2 to 200 as component F, and
- wax selected from the group of the polyolefin waxes, amide waxes, natural waxes, long-chain aliphatic carboxylic acids and/or the esters or salts thereof as component G.

The polyamide compositions can be used for production of fibers, films and shaped bodies, especially for applications in the electricals and electronics sector.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

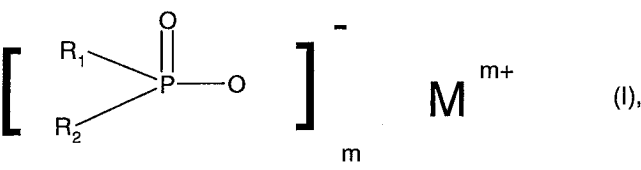
【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種阻燃性聚醯胺組成物，其包含：

- 熔點不高於290℃的聚醯胺作為組分A，
- 填料及/或強化劑作為組分B，
- 式(I)的次磷酸鹽作為組分C，



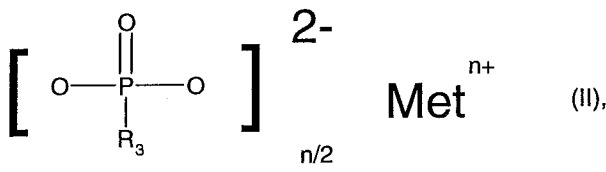
其中R₁及R₂係乙基，

M係Al、Fe、TiO_p或Zn，

m係2至3，且

$$p=(4-m)/2$$

- 選自由乙基丁基次磷酸、二丁基次磷酸、乙基己基次磷酸、丁基己基次磷酸及/或二己基次磷酸的Al、Fe、TiO_p及Zn鹽所組成之群組的化合物作為組分D，
- 式(II)的磷酸鹽作為組分E，



其中R₃係乙基，

Met係Al、Fe、TiO_q或Zn，

n係2至3，且

$$q=(4-n)/2$$

- 平均縮合度為2至200的聚磷酸三聚氰胺作為組分F，及
- 選自由聚烯烴蠟、醯胺蠟、天然蠟、長鏈脂族羧酸及/或其酯或鹽所組成之群組的蠟作為組分G。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之阻燃性聚醯胺組成物，其中M及Met係Al，m及n係3，且組分D係鋁鹽。

【第3項】

如申請專利範圍第1及2項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中

- 該組分A的比例係25重量%至95重量%，
- 該組分B的比例係1重量%至45重量%，
- 該組分C的比例係1重量%至35重量%，
- 該組分D的比例係0.01重量%至3重量%，
- 該組分E的比例係0.001重量%至1重量%，
- 該組分F的比例係1重量%至25重量%，且
- 該組分G的比例係0.05重量%至5重量%，

其中該等百分比係以該聚醯胺組成物的總量為基準計。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之阻燃性聚醯胺組成物，其中

- 該組分A的比例係25重量%至75重量%，
- 該組分B的比例係20重量%至40重量%，

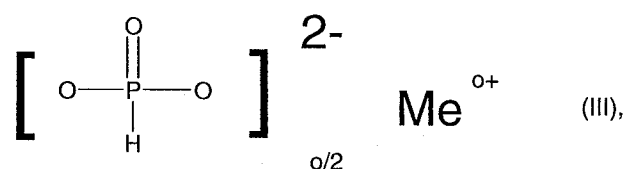
- 該組分 C 的比例係 5 重量 % 至 20 重量 %，
- 該組分 D 的比例係 0.05 重量 % 至 1.5 重量 %，
- 該組分 E 的比例係 0.01 重量 % 至 0.6 重量 %，
- 該組分 F 的比例係 2 重量 % 至 10 重量 %，且
- 該組分 G 的比例係 0.1 重量 % 至 2 重量 %。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 至 4 項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該聚醯胺組成物包含無機磷酸鹽作為另一種組分 H。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 5 項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該無機磷酸鹽係式 (III) 的化合物



其中 Me 係 Fe、TiO_r、Zn 或尤其是 Al，

o 係 2 至 3，較佳為 2 或 3，且

$$r = (4 - o) / 2,$$

其中該式 (III) 的化合物之量以該聚醯胺組成物的總量為基準計為 0.005 重量 % 至 10 重量 %，尤其是 0.02 重量 % 至 5 重量 %。

【第 7 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其由國際電工委員會標準 IEC-60112/3 測得的相

對漏電起痕指數(comparative tracking index)係不小於500伏特。

【第8項】

如申請專利範圍第1至7項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其根據UL94從厚度為3.2 mm至0.4 mm達到V-0評值。

【第9項】

如申請專利範圍第1至8項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其具有根據IEC-60695-2-12於厚度為0.75至3 mm不低於960°C的灼熱絲可燃性(glow wire flammability)。

【第10項】

如申請專利範圍第1至9項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中組分A係選自由PA 6、PA 6,6、PA 4,6、PA 12、PA 6,10所組成的群組中之一或多種聚醯胺。

【第11項】

如申請專利範圍第10項之阻燃性聚醯胺組成物，其中組分A係尼龍-6,6或包含尼龍-6,6及尼龍-6的聚合物混合物。

【第12項】

如申請專利範圍第11項之阻燃性聚醯胺組成物，其中組分A由至少75重量%的尼龍-6,6及至多25重量%的尼龍-6組成。

【第13項】

如申請專利範圍第1至12項中至少一項之阻燃性聚醯

胺組成物，其中玻璃纖維係用作組分B。

【第14項】

如申請專利範圍第1至13項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中組分C、D、E及F係呈顆粒狀，其中這些組分的中值粒徑(median particle size) d_{50} 係1至100 μm 。

【第15項】

如申請專利範圍第1至14項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該聚磷酸三聚氰胺的平均縮合度係2至100。

【第16項】

如申請專利範圍第1至15項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中該聚磷酸三聚氰胺具有不低於320°C的破壞溫度(breakdown temperature)。

【第17項】

如申請專利範圍第1至16項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中組分G係鏈長度為C₁₄至C₄₀的長鏈脂族羧酸之酯或鹽。

【第18項】

如申請專利範圍第1至16項中至少一項之阻燃性聚醯胺組成物，其中組分G係藉由使氮或仲烷基二胺與具有14至40個碳原子的飽和及/或不飽和脂肪酸反應所製備之聚醯胺蠟。

【第19項】

如申請專利範圍第1至18項中至少一項之阻燃性聚醯

胺組成物，其包含其他添加物作為組分 I，其中該其他添加物係選自由抗氧化劑、UV安定劑、 γ 射線安定劑、水解安定劑、抗氧化劑的共安定劑(costabilizer)、抗靜電劑、乳化劑、成核劑、可塑劑、加工助劑、耐衝擊改質劑、染料、顏料及/或組分 C、D、E及F以外的其他阻燃劑。

【第20項】

一種如申請專利範圍第1至19項中任一項之聚醯胺組成物之用途，其係用於製造纖維、膜及成形體，尤其是用於電氣及電子領域的應用。