

圖 1(a)

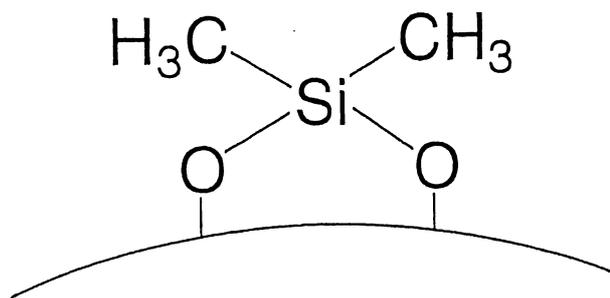


圖 1(b)

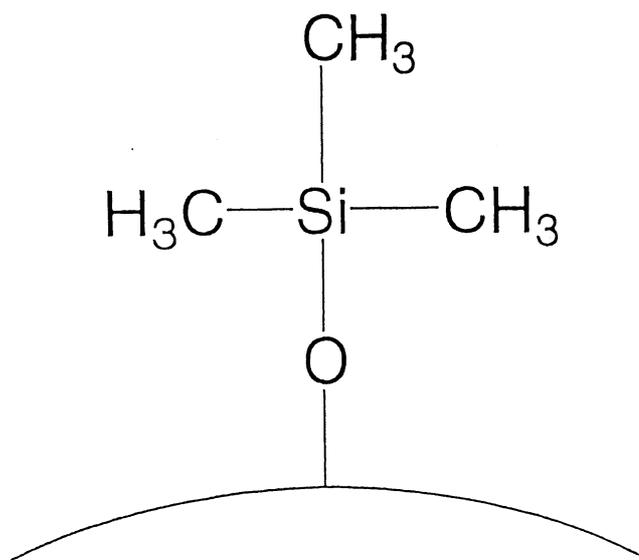


圖 1(c)

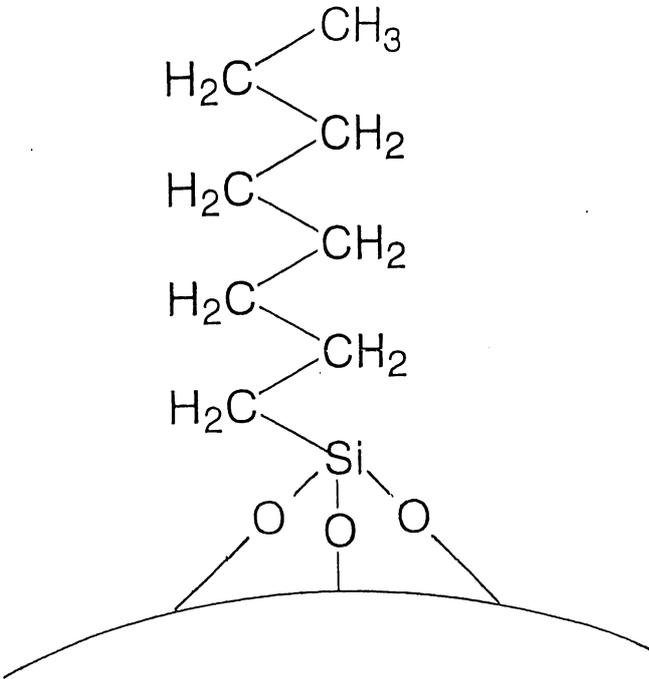


圖 1(d)

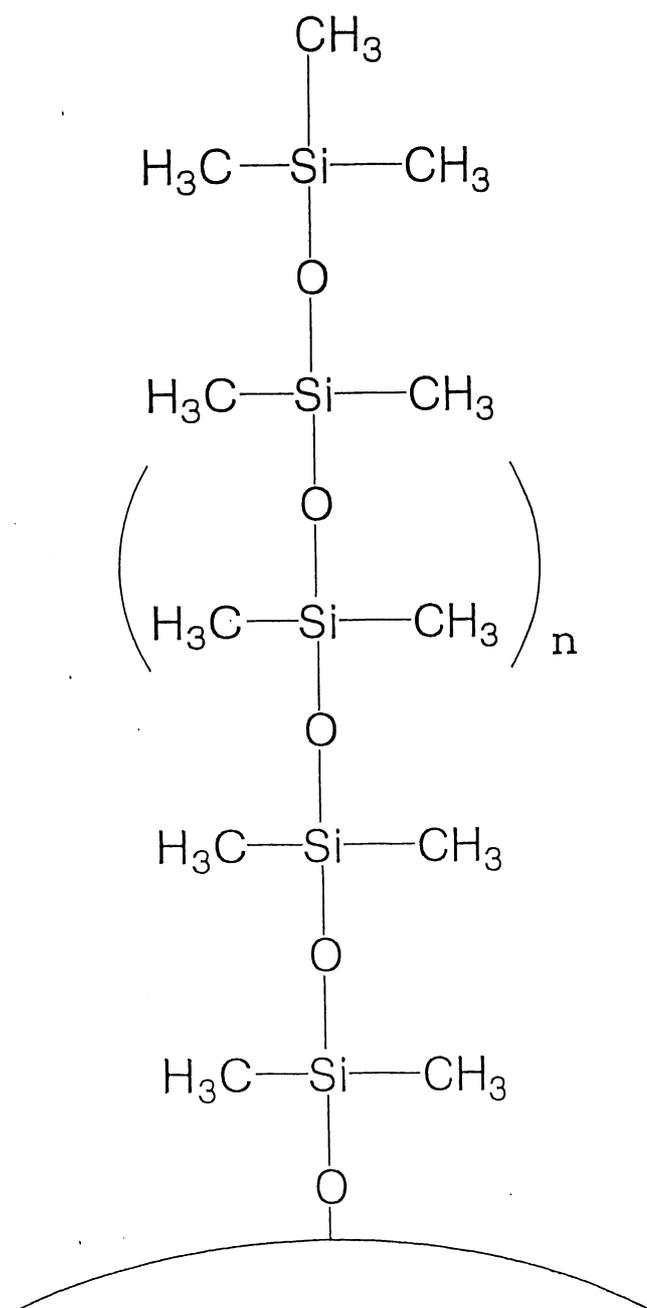


圖 1(e)

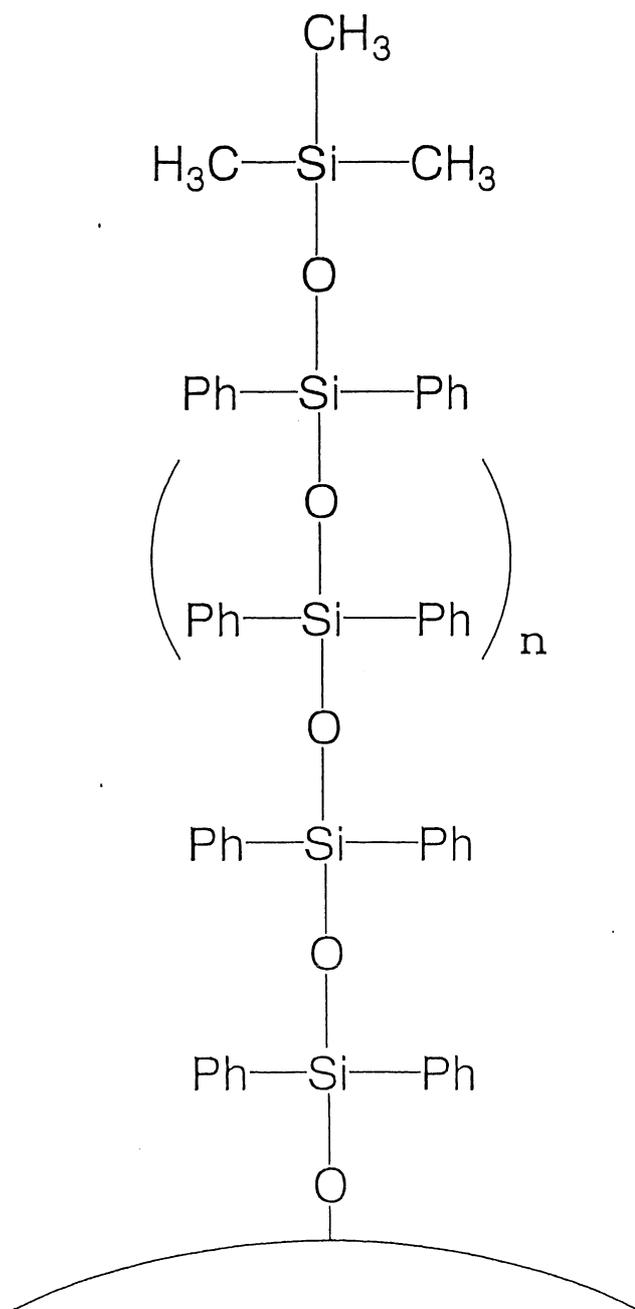


圖 2(a)

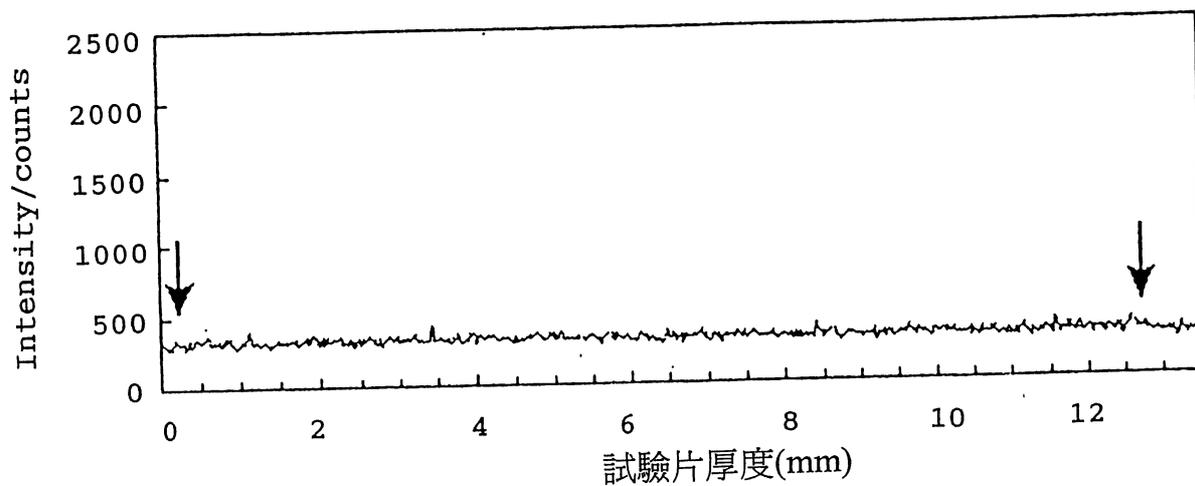


圖 2(b)

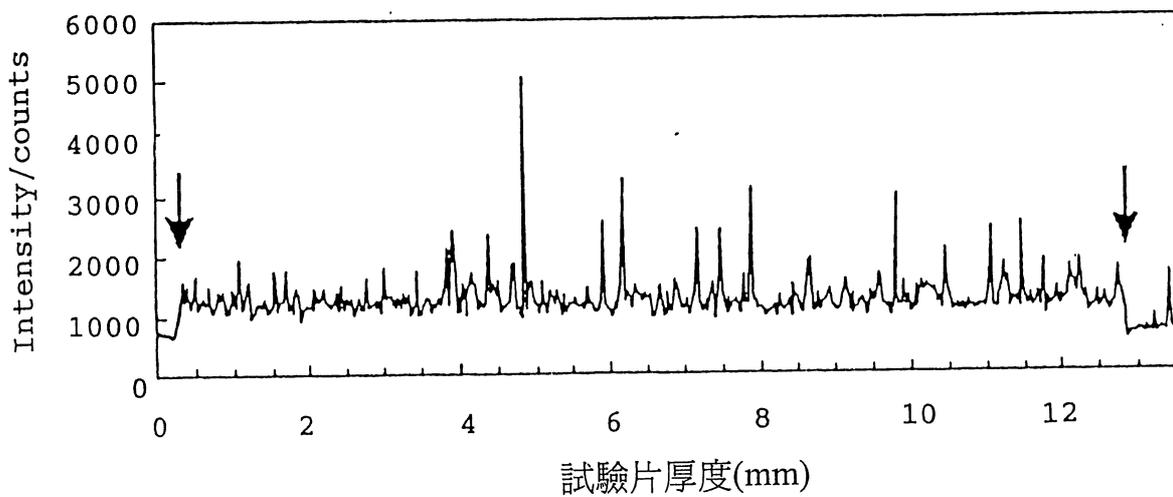


圖 3

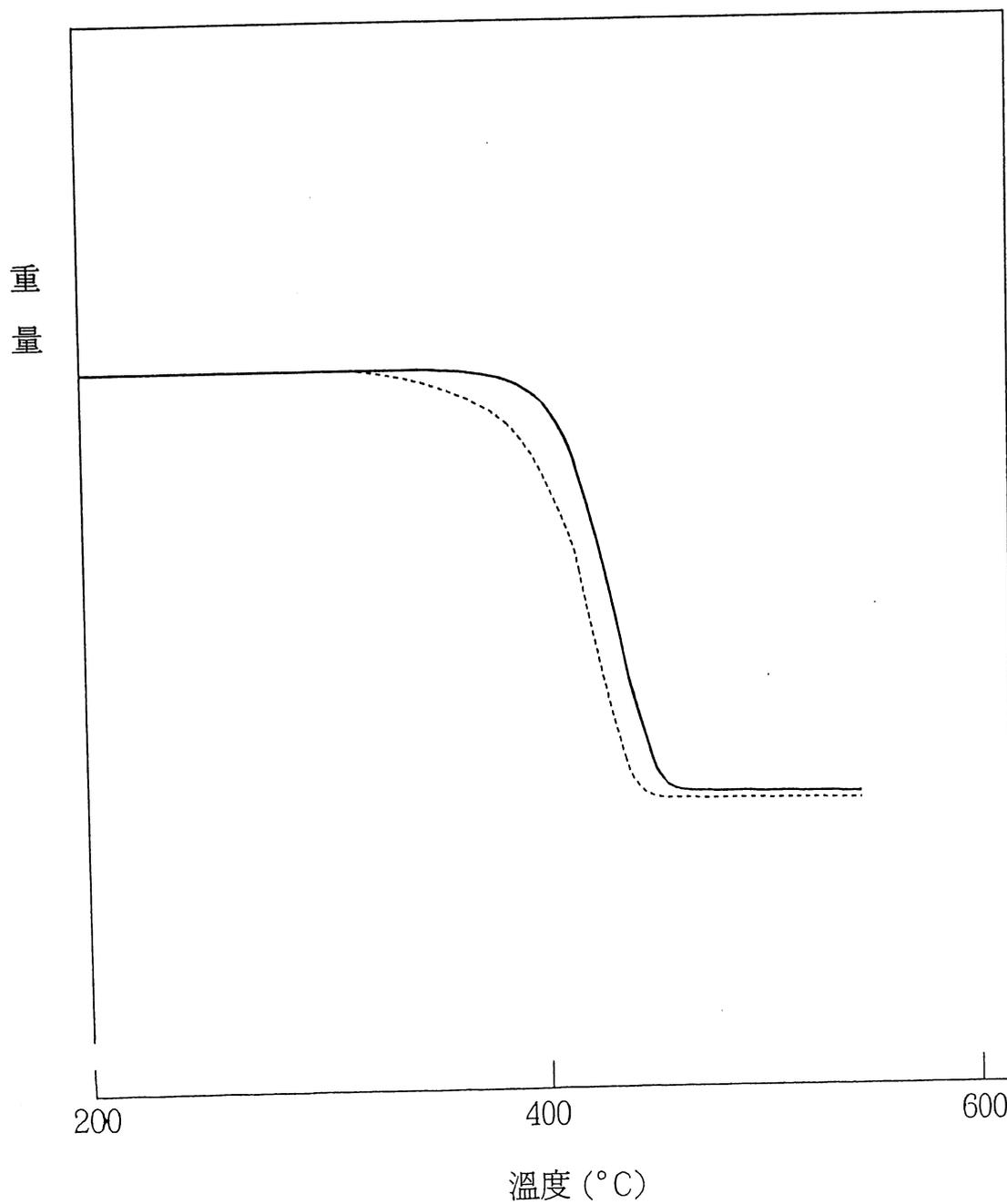


圖 4

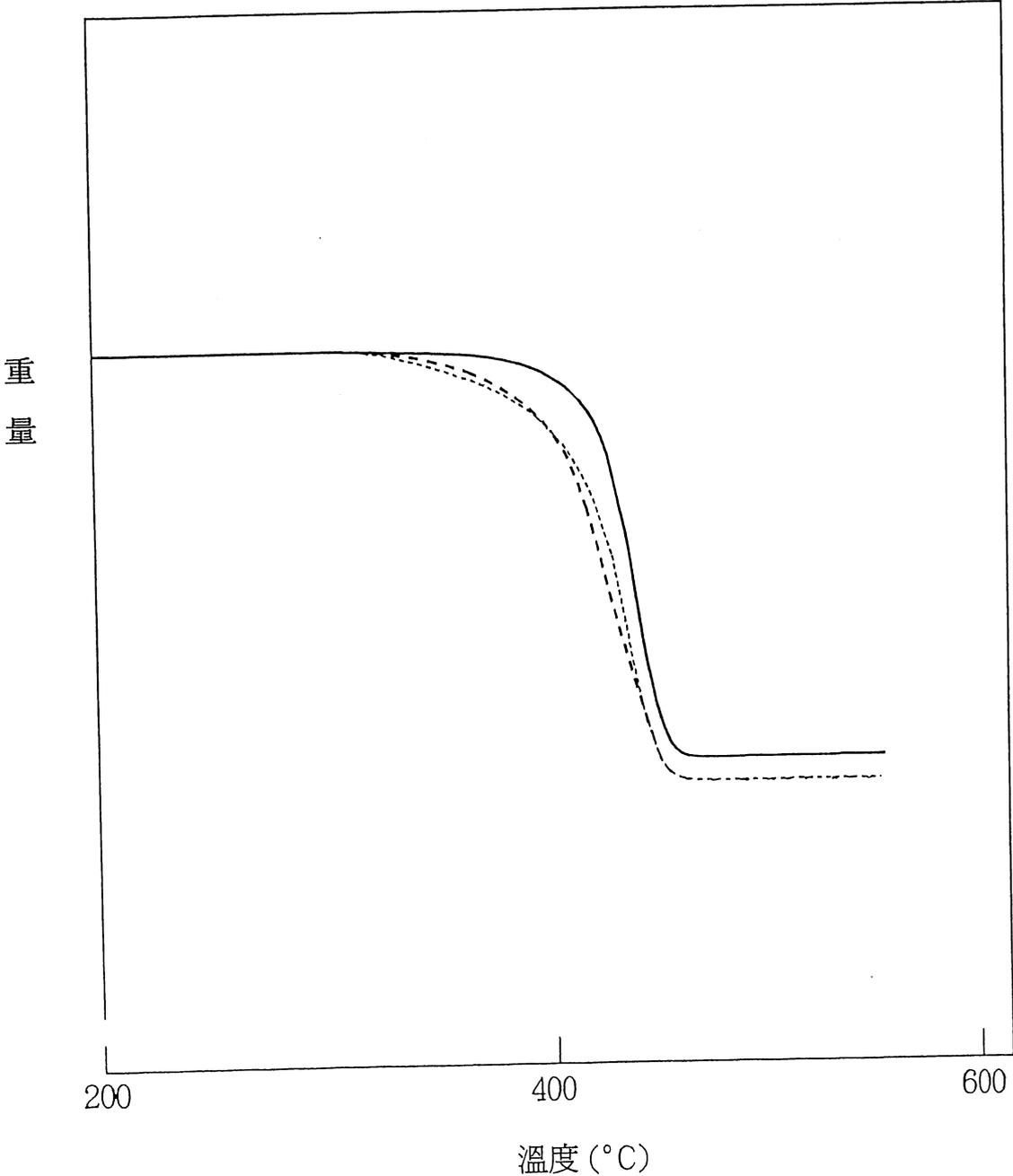
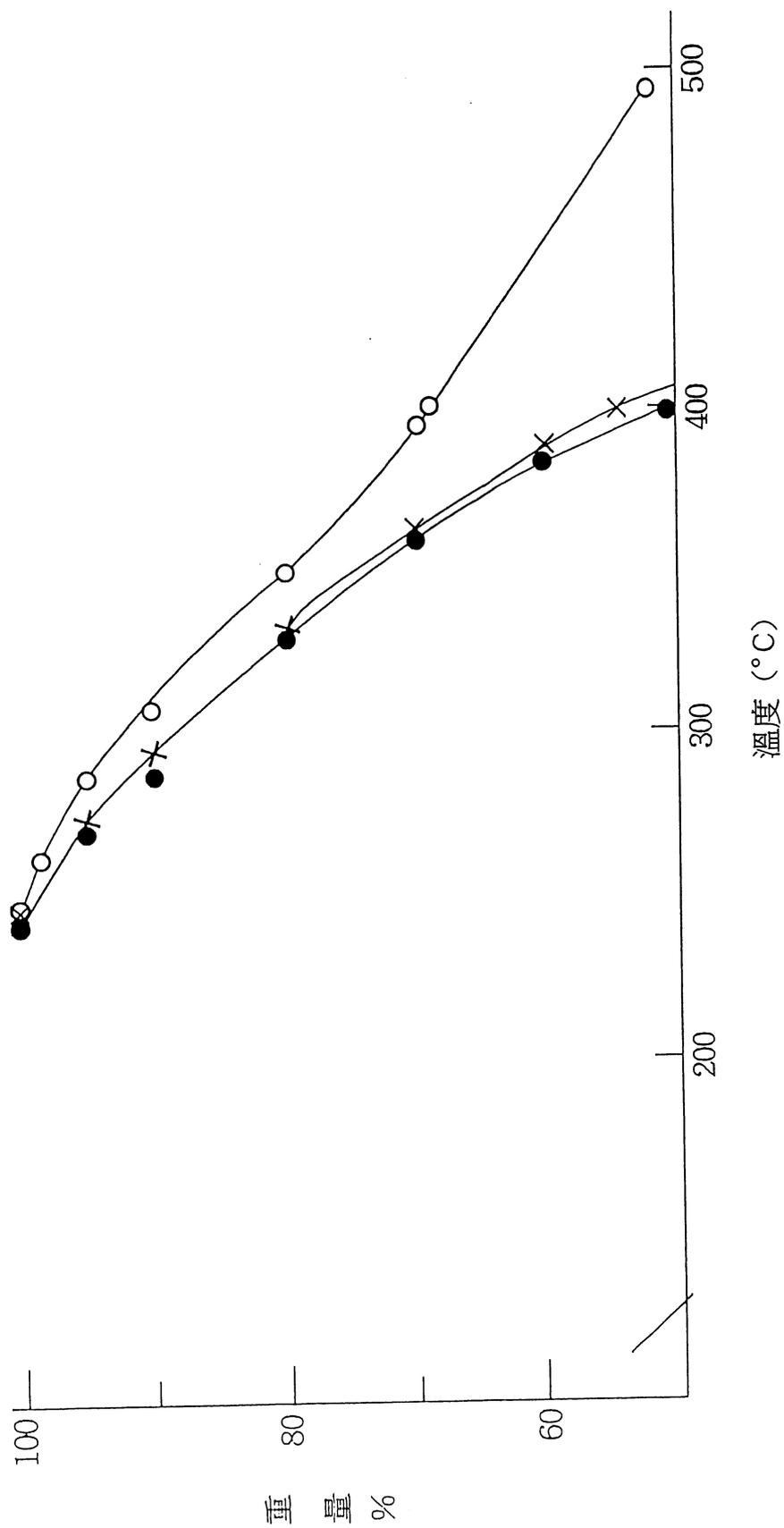


圖 5



I300424 正

92.10.31 補充

公告本

申請日期	91 年 6 月 21 日
案 號	91113810
類 別	C08K ⁹ /06, C08L ¹⁰ /00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (修正本)
新 型

一、發明 名稱	中 文	聚合物用粒狀被覆難燃劑
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 西原一 (2) 佐久間稔治
	國 籍	(1) 日本國神奈川県横浜市磯子區森丘一一二五-八
三、申請人	住、居所	(2) 日本國神奈川県川崎市中原區下小田中三一一八-一五
	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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 2001年 6月 22日 2001-189972 有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係關於聚合物用粒狀被覆難燃劑者。更詳細而言係關於，包含各複數無機化合物粒子的表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子所成，對該被覆無機化合物粒子分散於聚合物所成之組成物中的該被覆無機化合物粒子做測定，得到數目平均粒子徑 (α) 為 $1\sim 1,000\text{nm}$ 為特徵之聚合物用粒狀被覆難燃劑。本發明的粒狀被覆難燃劑其不僅於聚合物中分散性優良，並隨之顯著提高聚合物的難燃性，且可製造出具有優良外觀之成形體，更可與過去的含無機化合物之難燃劑同時使用，而防止聚合物的安定性、特別為防止熱安定性之降低。

先前技術

聚碳酸酯或聚苯乙烯等熱可塑性聚合物，因具有優良成形性，耐衝極性、柔軟性，故可使用於汽車材料、電器材料、住宅材料為主的多樣領域中。

近年來，於相關領域中欲改良上述的熱可塑性聚合物之難燃性時，添加無機化合物，但欲賦予高度難燃性時，必須要添加大量的無機化合物，故會有因聚合物中的分散性不良而使外觀或機械性強度降低之問題。又，使用具有多活性點之無機化合物時，會引起聚合物的熱分解等，使熱安定性降低。

對於這些問題，有含由二氧化矽與聚二有機矽氧烷所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

成之平均粒子徑 $1\sim 1000\mu m$ 的聚矽氧烷聚合物粉末之樹脂組成物(美國專利 5,391,594 號公報)、熱可塑性樹脂中添加聚矽氧烷及無機物之混合物的難燃性樹脂組成物(日本國特開平 11-140329 號公報)、聚二有機矽氧烷橡膠與二氧化矽所成平均粒度為 $1\sim 1000\mu m$ 的聚矽氧烷橡膠粉末與聚伸苯基醚之樹脂組成物(日本國特開平 5-230362 號公報)、非經性熱可塑性樹脂、平均粒子徑為 $400nm$ 以下的矽等氧化物、難燃劑所成之樹脂組成物(歐洲專利 1169386 號公報)、芳香族聚碳酸酯、平均粒子徑為 $0.1\sim 100nm$ 之金屬或金屬化合物,及難燃劑所成之樹脂組成物(美國專利 5849827 號公報)、熱可塑性樹脂、難燃劑、平均粒子徑 $100nm$ 以下的無機質微粉末所成之樹脂組成物(日本國特開昭 53-25660 號公報)、含有芳香族聚碳酸酯及以膠狀分散之氧化鋁載持二氧化矽之難燃樹脂組成物(美國專利 5274017 號公報)、芳香族聚碳酸酯、 $10\mu m$ 以下的疏水性二氧化矽、氟化烴、金屬錯合鹽、顏料所成之樹脂組成物(美國專利 4772655 號公報)所揭示者。然而,上述公報中,聚合物中的無機化合物粒子之分散性、作為聚合物組成物之難燃性、或聚合物的熱安定性皆會惡化,故期待具有較高性能之難燃性聚合物組成物之難燃劑。

無機化合物粒子,一般於表面上具有活性基,因此含有無機化合物粒子的聚合物組成物於成形時,因高溫熔融狀態下會引起聚合物的熱分解等,產生所得組成物的各種物理性質下降之問題。對於如此問題,有提出無機化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

粒子的表面以聚矽氧烷等做處理可抑制活性基的作用之方法（美國專利 5274017 號公報等）。但，該無機化合物粒子與使用於表面處理的聚矽氧烷等之間，因以非常弱的相互作用（范德瓦耳力等物理性吸附或氫鍵結）鍵結，兩者與聚合物於高溫下進行高剪切之熔融混練時較易分離。結果，有著回收時因物理性質下降而使成形品外觀不良等問題。

發明的概要

於如此狀態下，本發明者欲解決先前技術的上述問題進行詳細檢討研究。其結果，意外地發現包含各複數無機化合物粒子的表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子所成，對該被覆無機化合物粒子分散於聚合物所成之組成物中的該被覆無機化合物粒子做測定，得到數目平均粒子徑（ α ）為 1~1,000nm 為特徵之聚合物用粒狀被覆難燃劑。使用該粒狀被覆難燃劑其不僅於聚合物中分散性優良，並隨之顯著提高聚合物的難燃性，且可製造出具有優良外觀之成形體，更可與過去的含無機化合物之難燃劑同時使用，而防止聚合物的安定性、特別為防止熱安定性之降低。基於上述完成本發明。

因此，本發明的主要目的之一為提供一種粒狀被覆難燃劑，其於聚合物中分散性優良，並隨之顯著提高聚合物的難燃性，且可製造出具有優良外觀之成形體，更可與過

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4)

去的含無機化合物之難燃劑同時使用，而防止聚合物的安定性、特別為防止熱安定性之降低者。

本發明的上述及其他各目的、各特徵其各利益，可由參照附件的圖式其下述詳細說明及申請專利範圍而明瞭。

圖式簡單說明

圖 1 (a) ~ 圖 1 (e) 表示，無機化合物粒子的表面上介著共價鍵進行鍵結之被覆化合物的圖例。

圖 2 (a) 及圖 2 (b) 分別表示，有關由實施例 1 及比較例 1 所得之組成物所得之成形物厚度方向，經 EPMA 法 (電子微探儀) ，測定出矽原子的分布所得之結果圖 (2 個箭頭中間區域即為對成形體所做的分析結果，檢測峰越多表示矽原子的凝集越多) 。

圖 3 表示，實施例 14 及比較例 4 所得之組成物的熱分解過程圖 (實線 (—) 表示實施例 14 所得之組成物熱分解過程，虛線 (----) 表示比較例 4 所得之組成物熱分解過程) 。

圖 4 表示，實施例 15、比較例 5 及比較例 6 所得之組成物的熱分解過程圖 (實線 (—) 表示實施例 15 所得之組成物熱分解過程，虛線 (----) 表示比較例 6 所得之組成物熱分解過程，破線 (- - - -) 表示比較例 5 所得之組成物熱分解過程) 。

圖 5 表示，實施例 16、比較例 7 及比較例 8 所得之組成物的熱分解過程圖 (● 表示實施例 7 所得之組成物熱分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

解過程，○表示實施例 16 所得之組成物熱分解過程，×表示比較例 8 所得之組成物熱分解過程)。

發明的詳細說明

本發明的其中一型態，提供一種聚合物用粒狀被覆難燃劑，其特徵為複數無機化合物粒子的各表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子所成，

對該被覆無機化合物粒子分散於聚合物所成之組成物中的該被覆無機化合物粒子做測定，得到數目平均粒子徑 (α) 為 1~1,000nm 者。

其次，為更容易瞭解本發明，首先列舉出本發明的基本特徵及較佳型態。

1. 一種聚合物用粒狀被覆難燃劑，其特徵為包含複數無機化合物粒子的各表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子所成，

對該被覆無機化合物粒子分散於聚合物所成之組成物中的該被覆無機化合物粒子所測定出之數目平均粒子徑 (α) 為 1~1,000nm 者。

2. 如上述 1. 的聚合物用粒狀被覆難燃劑，其中對該被覆無機化合物粒子的一次粒子所測定之數目平均粒子徑 (β) 為 1~100nm 者。

3. 如上述 1 或 2 的粒狀被覆難燃劑，其中存在於該被覆無機化合物粒子的表面之羥基數為 2 個/nm² 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

4.如上述 1 至 3 中任一之粒狀被覆難燃劑，其中該無機化合物粒子係由金屬氧化合物所成。

5.如上述 1 至 4 中任一之粒狀被覆難燃劑，其中該被覆化合物為至少 1 種選自於含矽化合物、含有芳香族基的化合物、及熱可塑性聚合物所成群之化合物。

6. 一種難燃性聚合物組成物，其特徵為含有包含複數無機化合物粒子的各表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子的聚合物用粒狀被覆難燃劑 (A) 、及

熱可塑性聚合物 (B) 、

該粒狀被覆難燃劑 (A) 分散於該熱可塑性聚合物 (B) 中，

對分散於該熱可塑性聚合物 (B) 中的該被覆無機化合物粒子所測定出之數目平均粒子徑 (α) 為 1~1,000nm。

7.如上述 6 的難燃性聚合物組成物，其中對該被覆無機化合物粒子的一次粒子所測定之數目平均粒子徑 (β) 為 1~100nm。

8.如上述 6 或 7 的難燃性聚合物組成物，其中存在於該被覆無機化合物粒子的表面之羥基數為 2 個/nm² 以下。

9.如上述 6 至 8 中任一之難燃性聚合物組成物，其中該無機化合物粒子係由金屬氧化合物所成。

10.如上述 6 至 9 中任一之難燃性聚合物組成物，其中該被覆化合物為至少 1 種選自於含矽化合物、含有芳香族基的化合物、及與該熱可塑性聚合物 (B) 相同或相異的熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

可塑性聚合物所成群之化合物。

11.如上述 6 至 10 中任一之難燃性聚合物組成物，其中熱可塑性聚合物 (B) 係以芳香族聚碳酸酯為主體的聚合物。

12.如上述 6 至 10 中任一之難燃性聚合物組成物，其中更含有該粒狀被覆難燃劑 (A) 以外之難燃劑 (C) 。

13.如上述 12 之難燃性聚合物組成物，其中該難燃劑 (C) 為含有硫之難燃劑。

14.如上述 13 之難燃性聚合物組成物，其中該含有硫之難燃劑為有機磺酸金屬鹽所成者。

15.如上述 12 之難燃性聚合物組成物，其中該難燃劑 (C) 係由有機磺酸金屬鹽及含氟聚合物所成。

16. 如上述 12 之難燃性聚合物組成物，其中該粒狀被覆難燃劑 (A) 的量對 100 重量份的該熱可塑性聚合物 (B) 而言，為 0.001~10 重量份，該難燃劑 (C) 的量對 100 重量份的熱可塑性聚合物 (B) 而言為 0.001~10 重量份。

17.一種成形體，其特徵為成形如前述 6 至 16 中任一之難燃性聚合物組成物所得者。

以下對本發明做詳細說明

本發明的粒狀被覆難燃劑，其包含複數無機化合物粒子的各表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子所成。

本發明的粒狀被覆難燃劑中，無機化合物粒子的表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

經被覆，可提升聚合物中的分散性。且，無機化合物粒子表面的活性點經被覆化合物的不活性化，使含有本發明的粒狀被覆難燃劑的難燃性聚合物組成物所得之成形體，即使曝露於高溫、藥品等嚴格的外面環境下，較少有經無機化合物粒子的聚合物安定性之降低。

欲得到如上述優良效果，對於表面經被覆的無機化合物粒子而言，無機化合物粒子表面與被覆化合物必須形成共價鍵。若被覆化合物僅吸著於無機化合物粒子等物理性鍵結的狀況時，無機化合物表面的活性點無法充分地不活性化，且即使被覆化合物被充分地吸附，於製造聚合物組成物時的高溫或高剪切下會脫離，產生無機化合物粒子的分散性、聚合物的難燃性及聚合物熱安定性之降低等問題。

無機化合物粒子表面上欲共價鍵被覆化合物時，於無機化合物粒子表面上必須存在可得到共價鍵之官能基。作為如此官能基的代表例子可舉出羥基。該官能基可為無機化合物本來即具有者，或具有存在於無機化合物中的雜質者亦可。

羥基的狀況，因可作為引起聚合物熱分解之活性基而作用，故該羥基若能與被覆化合物進行共價鍵而消失則非常有效果。

對於本發明的粒狀被覆難燃劑而言，對該被覆無機化合物粒子分散於聚合物所成之組成物中的該被覆無機化合物粒子所測定出之數目平均粒子徑 (α) 必須為 1~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

1,000nm, 較佳為 1~800nm, 更佳為 1~500nm, 最佳為 1~300nm。

使組成物中的該被覆無機化合物粒子之數目平均粒子徑 (α) 較少時, 可使聚合物的百萬分之一中可多數分布, 提升難燃化的效率, 粒子彼此間凝集所形成的成形品外觀不良現象會較為不顯著而較佳。

又, 作為聚合物中的該被覆無機化合物粒子的粒徑分布, 具有 10 倍以上數目平均粒子徑 (α) 之粒子數為全粒子數的 20% 以下為佳, 更佳為 10% 以下。

本發明中, 上述的平均粒子徑 (α) 可由下述方法測定: 由成形本發明粒狀被覆難燃劑及聚合物所成之組成物所得之成形體, 以超薄切片法切出 $1\mu\text{m}$ 厚度的平板試驗片, 製作出之試驗片經透過型電子顯微鏡進行照相, 對所得之顯微鏡照片中的 500 個粒子測定其粒子徑, 該平均值作為平均粒子徑 (α)。此時聚合物中的粒子, 可為一次粒子或凝集成 2 次粒子。

平均粒子徑 (α) 具體而言可適宜調整下述條件 (a) ~ (c) 而得到上述的範圍。

(a) 被覆無機化合物粒子的一次粒子的數目平均粒子徑

(b) 經被覆化合物的被覆程度、及

(c) 含有如後述的粒狀被覆難燃劑之難燃性聚合物組成物之製造中, 熔融混練各成分時之混練條件。

有關上述條件 (b) (經被覆化合物的被覆程度), 因

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (1b)

增加被覆量，可抑制被覆無機化合物粒子的凝集，其結果可控制上述數目平均粒子徑 (α) 於所定範圍中。

又，有關上述條件 (c) (對於難燃性聚合物組成物的製造，熔融混練各成分時的混練條件)，經較高剪切下長時間的混練，可抑制被覆無機化合物粒子的凝集而均勻地分散，可控制上述數目平均粒子徑 (α) 於所定範圍中。

且，上述條件 (a) 的一次粒子係意味，強力聚塊狀態之無機化合物所形成的粒子，於一般熱可塑聚合物之加熱加工條件下不會再分離或斷裂之最小粒子而言。

本發明的被覆無機化合物粒子之一次粒子的數目平均粒子徑 (β) 以 1~100nm 為佳，1~50nm 為更佳。數目平均粒子徑 (β) 於此範圍內時，被覆無機化合物粒子分散於聚合物之狀態下所測定的數目平均粒子徑 (α) 可較易被控制至 1~1,000nm 的範圍。

有關被覆無機化合物粒子的一次粒子，因適宜調節無機化合物粒子的製造條件可得到所定粒子徑者。例如，如後述乾式下製造無機化合物粒子時，適當調節原料物質的量比，可得到目標之具有一次粒子徑之無機化合物粒子。

被覆無機化合物粒子之一次粒子的數目平均粒子徑 (β)，可由以下方法測得。即，首先無須凝集被覆無機化合物粒子而分散性溶劑中，經透過型顯微鏡而放大照相。(作為上述溶劑，僅可為無須凝集被覆無機化合物粒子而分散性溶劑中者並無特別限制，例如配合所使用的被覆化合物種類等可適當選自一般溶劑。作為溶劑的具體例子可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (1)

舉出乙醇) 對照片中的 500 個粒子進行面積 S 的測定。使用 S 以 $(4S/\pi)^{0.5}$ 作為各粒子的粒子徑, 算出數目平均粒子徑。

作為使用於本發明的粒狀被覆難燃劑之無機化合物具體例子, (甲) 氧化矽、氧化鋁、氧化鐵、氧化鉍、氧化鋅、氧化鈦、氧化鈮、氧化鋯、氧化錫、氧化鉦、氧化鎂、氧化錳、氧化鉬、氧化鎳、鈷藍 ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 等之金屬氧化物、(乙) 鐵、矽、鎢、錳、鎳、鉑等金屬、(丙) 碳黑、石墨、碳化矽、碳化硼、碳化鋯等碳系物質、(丁) 硼酸鋅、甲基硼酸鋅、甲基硼酸鈳等硼酸鹽、(戊) 碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鉀、碳酸鈳等碳酸鹽、(己) 鉬酸鈣鋅、鉬酸鋅、磷酸鋅等酸鹽基、及(庚) 金屬酞菁等有機金屬化合物。其中較易製作適用於本發明粒狀被覆難燃劑的製造之微粒子, 較易進行表面被覆處理, 以金屬氧化物為佳, 特佳為氧化鋁、氧化鈦。且, 既使單獨使用上述的無機化合物, 或組合 2 種類以上使用亦可。

適用於本發明的粒狀被覆難燃劑的金屬氧化物之粒子可由濕式方法或乾式方法製造, 但由較易製作適用於本發明粒狀被覆難燃劑的製造之微粒子, 或聚合物中的分散性等觀點來看, 使用乾式方法製造出的金屬氧化物粒子為佳。作為以乾式方法製造之金屬氧化物粒子的例子, 可舉出日本國專利公開 2000-24493 號公報 (美國專利 5460701 號公報對應案) 等所記載者。作為如此金屬氧化物粒子的具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (12)

體例，可舉出美國那農福司技術公司所販賣的超粒子 nanotick。又，可使用美國 Sehrwin-Williams 公司製作的鉬酸金屬鹽。

本發明所使用的無機化合物中亦以氧化矽為極佳。作為氧化矽使用合成二氧化矽為佳，其製造方法大略可分為濕式方法與乾式方法的 2 種合成方法。作為經濕式方法的二氧化矽合成方法，例如可舉出鹼金屬矽酸鹽與酸進行反應而合成之方法，及經烷基矽烷的水分解而合成之方法等。作為經乾式方法的二氧化矽合成方法，例如可舉出鹵化矽的氫氧焰中的高溫水解而合成之方法等。由如此方法所得之合成二氧化矽以非晶體為佳。特別為使用乾式方法合成二氧化矽為佳。

經上述濕式方法的合成二氧化矽，可經由水與鹼金屬矽酸鹽（例如矽酸鈉鹽）之混合物中於 60~90 下添加無機酸而製造。水與矽酸鹽可分別加熱，或混合加熱皆可。鹼金屬矽酸鹽係為間或二矽酸鹽的烷基金屬或鹼土類金屬鹽等，無特別限制。作為鹼金屬，使用至少 1 種選自 Li、Na 及 K 所成群為佳，作為鹼土類金屬，使用至少 1 種選自 Ca、Sr、Ba、Be 及 Mg 所成群為佳。作為於此所使用的無機酸具體例子可舉出鹽酸及硫酸等。又，作為反應介質可使用硫酸鈉等電解質為佳。

作為經乾式方法合成二氧化矽的例子，可舉出稱為煙霧 (fumed) 二氧化矽，親水性或疏水性煙霧二氧化矽。特別以疏水性煙霧二氧化矽為佳。如此疏水性煙霧二氧化矽，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

例如可由日本國特開 2000-86227 號公報所記載的方法製造。具體而言，可經使用 4 氯化矽與氫素、氧素、水，高溫水分解 4 氯化矽的乾式方法而製造。例如以揮發性矽化合物作為原料，將此與可燃性氣體及含氧混合氣體同時供給於火焰中，經燃燒的火焰中進行 1000~2100℃ 的高溫加熱分解而得到疏水性煙霧二氧化矽。作為原料的揮發性矽化合物的例子，可舉出 SiH_4 ， SiCl_4 ， CH_3SiCl_3 ， $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ， HSiCl_3 ， $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ， $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ， $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ ，烷氧基矽烷等，其中鹵化矽化合物為佳， SiCl_4 為特佳。又可燃氣體為可生成水的物質為佳，氫素或甲烷、丁烷等較適當，作為含氧氣體可使用氧素、空氣等。

與揮發性矽化合物的混合氣體之量比為，1 莫耳當量的揮發性矽化合物而言，調整含有氧氣及可燃性氣體的氫氣之混合氣體中氧氣的莫耳當量為 2.5~3.5 的範圍，氫氣的莫耳當量調節成 1.5~3.5 的範圍為佳，且對該氧氣與氫氣的莫耳當量，係指與各原料化合物（揮發性矽化合物）反應之化學當量而言。又，使用甲烷等烴燃料時，係指氫氣所算出的莫耳當量而言。欲使二氧化矽的平均粒子徑變小，對於揮發性矽化合物而言，因使用過量的氫素、氧素，而使反應混合物中的固體（二氧化矽）/氣體（氧素、氫素）的比變小，而使固體粒子間的衝突減少進而可抑制因熔融狀態的粒子成長。

較佳的合成二氧化矽之具體例子，如上述乾式方法所製造的美國那農福司技術公司所製造的合成二氧化矽。且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (14)

，較佳的合成二氧化矽之具體例子，有美國 Hybrid Plastics 公司製造的 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS)，經有機-無機雜交法而製造。

其次，對有關使用於本發明的粒狀被覆難燃劑之被覆化合物做說明。

對於無機化合物粒子表面的被覆方法，雖無特別限制，但以使用具有與無機化合物粒子表面成共價鍵之官能基的被覆化合物之方法為佳。作為被覆化合物，可使用至少一種選自含矽化合物、含芳香族基化合物、或含芳香族基與矽的化合物、熱可塑性聚合物所成群者為佳。作為被覆方法的例子，對上述無機化合物而言最佳的二氧化矽合成方式，可舉出將二氧化矽的矽烷醇基與具有可反應的官能基之聚合物，或二氧化矽偶合劑等進行二氧化矽的表面處理，形成共價鍵的方法。

上述無機化合物的羥基與具有可反應的官能基之熱可塑性聚合物作為被覆化合物使用時，可使用與使用於後述難燃性聚合物組成物的熱可塑性聚合物 (B) 例子的熱可塑性聚合物進行鍵結的聚合物。

與含有後述熱可塑性聚合物 (B) 的難燃性聚合物組成物所使用熱可塑性聚合物 (B) 相異之熱可塑性聚合物作為被覆化合物使用時，對於熱可塑性聚合物 (B) 具有相容性或相互作用之聚合物為佳。

作為與羥基可反應之官能基，可舉出環氧基、異氰酸酯基、馬來酸酯等酯基、胺基、羧酸基、無水羧酸基等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

較佳的被覆化合物之一，使用作為熱可塑性聚合物 (B) 之苯乙烯系聚合物時為環氧基變性苯乙烯系聚合物。

可與無機化合物的羥基反應的被覆化合物之其他例子，可舉出二氧化矽偶合劑。其中二氧化矽偶合劑為如下述化學式 (1)、(2) 及 (3) 所表示的化合物。

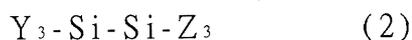


(式中，

各 R 分別表示獨立的碳數 1~20 的烷基、碳數 1~20 的烷氧基、丙烯氧基、甲基丙烯氧基、胺基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~20 的烷芳基、碳數 7~20 的芳烷基、碳數 10~20 的芳基甲基丙烯氧基、碳數 7~20 的芳基烷氧基，其中碳數 1~20 的烷基、碳數 1~20 的烷氧基、碳數 7~20 的烷芳基、碳數 7~20 的芳烷基、碳數 10~20 的芳基甲基丙烯氧基、碳數 7~20 的芳基烷氧基為佳，

各 X 分別表示獨立的鹵素基、甲氧基、乙氧基或羥基，

m 及 n 分別表示獨立的 1~3 整數，但 $m+n=4$ 。)、



(式中，各 Y 分別表示獨立的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~20 的芳基，

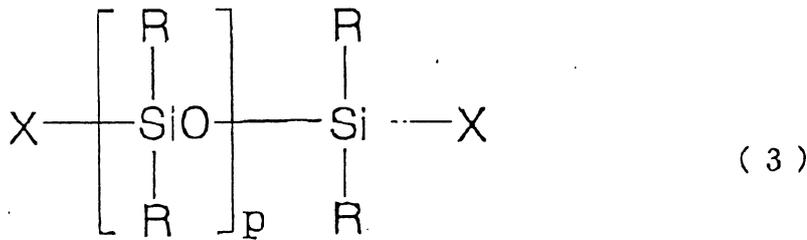
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

20 的芳基，

各 Z 分別表示獨立的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~20 的芳基)、及



(式中，

R 如式 (I) 所定義，

各 X 分別表示獨立的羧基、甲醇基、氫硫基、苯基、環氧基、胺基、烷氧基、或聚酯基等，

P 表示 1 以上正整數)。

作為二氧化矽偶合劑，例如可舉出二甲基二氯二氧化矽、六甲基二矽胺烷〔使用該二氧化矽偶合劑的表面處理(三甲基二氧化矽處理)時，於無機化合物粒子表面上鍵結該二氧化矽偶合劑之狀態如圖 1(b)表示〕，辛基三氯二氧化矽〔使用該二氧化矽偶合劑的表面處理(辛基二氧化矽處理)時，於無機化合物粒子表面上鍵結該二氧化矽偶合劑之狀態如圖 1(c)表示〕，甲基丙烯氧基三氯二氧化矽、胺基三氯二氧化矽、二甲基聚矽氧烷油、二苯基二氯二氧化矽、甲基苯基二氯二氧化矽、六苯基二矽胺烷、苯基烷基二氯二氧化矽、苯基甲基丙烯氧基二氯二氧化矽、苯基胺基二氯二氧化矽、含有苯基的聚矽氧烷三氯二氧化矽、 α -羥基聚二甲基矽氧烷〔使用該二氧化矽偶合劑的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

表面上鍵結該二氧化矽偶合劑之狀態如圖 1 (d) 表示 (圖中, n 表示 0~1,000 的整數)]、 α -羥基聚二苯基矽氧烷 [使用該二氧化矽偶合劑的表面處理 (二苯基二氧化矽處理) 時, 於無機化合物粒子表面上鍵結該二氧化矽偶合劑之狀態如圖 1 (e) 表示 (圖中, Ph 表示苯基、n 表示 0~1,000 的整數)]、聚乙二醇聚二甲基矽氧烷、二胺基聚二甲基矽氧烷、二環氧基聚二甲基矽氧烷等。

作為特佳的二氧化矽偶合劑之例子, 可舉出 JIS-K2410 規定的 25°C 下動粘度為 10~100 萬 cs、較佳為 100~10 萬 cs, 更佳為 100~1 萬 cs 以下的化合物: 變性聚二甲基二氧化矽、聚甲基苯基矽氧烷等變性聚二有機矽氧烷; 二甲基二氯二氧化矽 [使用該二氧化矽偶合劑的表面處理 (二甲基二氧化矽處理) 時, 於無機化合物粒子表面上鍵結該二氧化矽偶合劑之狀態如圖 1 (a) 表示] 等之二烷基二鹵化二氧化矽; 變性聚苯基矽氧烷、變性聚甲基苯基矽氧烷等的含有芳香族基的變性聚二有機矽氧烷; 及二苯基二氯二氧化矽、苯基烷基二氯二氧化矽等含有芳香族的二鹵化二氧化矽。

作為使被覆化合物共價鍵方式鍵結於無機化合物粒子表面的方法, 例如可舉出日本國特開平 9-310027 號公報、日本國特開平 9-59533 號公報、日本國特開平 6-87609 號公報所記載的方法。即, 於備有漢氏攪拌器等的攪拌裝置之容器中, 加入無機化合物粒子, 邊攪拌邊添加被覆用化合物 (此時, 較佳以噴霧方式均勻散佈被覆化合物而混合)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

，此後於 200~400℃ 高溫下繼續加熱攪拌 30~50 分鐘進行反應。

如美國專利第 5274017 號公報所記載，使用聚矽氧烷處理無機化合物粒子表面之方法中，聚矽氧烷與無機化合物之間的相互作用，僅為物理性之吸附而已，比德瓦耳力弱之相互作用。因此，兩者與聚合物於高溫下，及高剪切下的熔融混練時較易分離。其結果，引起無機化合物粒子的凝集，或引起聚合物的熱分解，故會導致成形品的物理性質降低或外觀不良之現象。且，難燃性亦降低。此可由本發明的實施例 1 與比較例 2 之差做具體說明。

作為被覆化合物使用熱可塑性聚合物時，例如可使用無機化合物粒子存在下將苯乙烯等聚合性單體與自由基起始劑或光增感劑同時進行熱處理或光照射，使無機化合物粒子表面被覆聚苯乙烯等聚合物之方法。有關具體的方法，可參照 Y. Shirai, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, vol. 39, 2157-2163(2001); N. Tsubokawa, 同上, vol.30, 2241-2246(1992)。

前述美國 Hybrid Plastics 公司所製造的 POSS (合成二氧化矽) 含有以低分子化合物或聚合物做表面被覆之合成二氧化矽，例如以醇類、酚、胺、氯化二氧化矽、環氧基、酯、氟化烷基、鹵化物、異氰酸酯、丙烯甲酯、丙烯酸酯、聚矽氧烷、腈基、原菠烯基、鏈烯烴、磷化氫、矽烷、硫醇、聚苯乙烯等做表面被覆。

本發明的粒狀被覆難燃劑，該被覆化合物與無機化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

物粒子間形成共價鍵可由以下的方法確認。

測定以被覆化合物做表面被覆前的無機化合物粒子的重量 (W_0)。其後，測定無機化合物粒子的表面以被覆化合物被覆所得之粒狀被覆難燃劑之重量 (W_1)。且該粒狀被覆難燃劑於正己烷中進行 6 小時的迴流。分離除去萃取液，由粒狀被覆難燃劑中除去正己烷後乾燥，測定其重量 (W_2)。此時，無機化合物粒子的表面無須介著共價鍵而鍵結之被覆化合物，於正己烷中脫離而存在。因此 ($W_1 - W_0$) 表示無機化合物粒子的表面介著共價鍵而鍵結之被覆化合物，與無介著共價鍵而鍵結之被覆化合物之總量。另一方面 ($W_2 - W_0$) 表示無機化合物粒子的表面介著共價鍵而鍵結的被覆化合物之量。故測定該值可確認共價鍵的存在。

本發明中，如上述所測定之無機化合物粒子表面上介著共價鍵而鍵結的被覆化合物之量，對於無機化合物粒子重量而言，以 0.01~100 重量% 為佳，較佳為 0.1~100 重量%，更佳為 1~50 重量%，特佳為 5~50 重量%，最佳為 10~50 重量%。

無機化合物粒子表面的被覆量，特別為金屬氧化物的情況，依據存在於粒子表面的羥基量之變化可定量出。

又，有關具有被覆無機化合物粒子之羥基而言，欲避免被覆無機化合物粒子之凝集，羥基的量以 2 個/ nm^2 以下為佳，更佳為 1.5 個/ nm^2 以下，最佳為 1 個/ nm^2 以下，最佳為 0.5 個/ nm^2 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

又，有關本發明的粒狀被覆難燃劑，以 JIS-K6751 所規定的酸價 1mgKOH/g 以下為佳，更佳為 0.7mgKOH/g 以下，更佳為 0.5mgKOH/g 以下，最佳為 0.2mgKOH/g 以下。粒狀被覆難燃劑的酸價若於上述範圍時，可防止因粒狀被覆難燃劑所引起的聚合物安定性之阻礙。

又，本發明的粒狀被覆難燃劑作為雜質而含有鹵素時，鹵素含有量為 1000ppm 以下為佳，更佳為 500ppm 以下，更佳為 100ppm 以下，最佳為 50ppm 以下。鹵素含有量若於上述範圍時，可防止因粒狀被覆難燃劑所引起的聚合物安定性之阻礙。

其次，對有關使用本發明粒狀被覆難燃劑的難燃性聚合物組成物做說明。

本發明的難燃性聚合物組成物，含有上述粒狀被覆難燃劑 (A) 及熱可塑性聚合物 (B)，該粒狀被覆難燃劑 (A) 分散於熱可塑性聚合物 (B) 中所成，對該熱可塑性聚合物 (B) 中所分散的該被覆無機化合物粒子測定其數目平均粒子徑 (α) 為 $1\sim 1,000\text{nm}$ 之難燃性聚合物組成物。

本發明的聚合物組成物中，含有該粒狀被覆難燃劑 (A) 以外，更含有難燃劑 (C) 為佳，可應需要更含有至少一種選自纖維狀添加劑 (D)、加工助劑 (E)、及耐光性改良劑 (F) 所成群之添加劑。

且，本發明的聚合物組成物可含有滿足本發明上述要件之 2 種以上的粒狀被覆難燃劑 (A)。

粒狀被覆難燃劑 (A) 的量，對 100 重量份的熱可塑性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

聚合物 (B) 而言，為 0.001 ~ 100 重量份為佳，較佳為 0.001 ~ 50 重量份，更佳為 0.001 ~ 20 重量份，最佳為 0.001 ~ 10 重量份，特佳為 0.001 ~ 1 重量份。

既使粒狀被覆難燃劑 (A) 的量為少量，因粒子徑較為小，故聚合物 (B) 以百萬分之一中多數分布，可提升難燃化的效率，且可改善因粒子間彼此凝聚使成型品的外觀不良。

以下則說明有關本發明難燃性聚合物組成物之粒狀被覆難燃劑 (A) 以外的成分。

熱可塑性聚合物 (B)

作為本發明的熱可塑性聚合物 (B) 之中較佳者，例如可單獨使用或混合 2 種以上者的聚芳香族乙烯系、聚碳酸酯系、聚伸苯基醚系、聚烯烴系、聚氯化乙烯系、聚醯胺系、聚酯系、聚伸苯基硫化物系、聚甲基丙烯酸酯系的熱可塑性聚合物。特別為聚芳香族乙烯系、聚碳酸酯系、聚伸苯基醚系的熱可塑性聚合物。其中可單獨使用芳香族聚碳酸酯或使用以芳香族聚碳酸酯作為主體的熱可塑性聚合物極佳，例如芳香聚碳酸酯與芳香族乙烯系聚合物所成的摻合物、或由芳香族碳酸酯、芳香族乙烯系聚合物、及聚伸苯基醚所成之摻合物最佳。

作為本發明組成物之 (B) 成分所使用的芳香族聚碳酸酯，可選自芳香族同型聚碳酸酯與芳香族共聚碳酸酯。作為製造方法，可使用 2 官能酚系化合物於苛鹼及溶劑的存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

在下將光氣吹入的光氣法、或例如，可舉出 2 官能酚系化合物與碳酸二乙基於觸媒存在下，進行酯交換的酯交換方法。有關該芳香族聚碳酸酯的分子量，由膠體浸透色層法 (GPC) 所測定之重量平均分子量為 1 萬 ~ 10 萬的範圍為佳，更佳為 1 萬 ~ 3 萬，最佳為 1.5 萬 ~ 2.5 萬。

其中作為上述 2 官能酚系化合物的例子，可舉出 2,2'-雙 (4-羥基苯基) 丙烷、2,2'-雙 (4-羥基-3,5-二甲基苯基) 丙烷、雙 (4-羥基苯基) 甲烷、1,1'-雙 (4-羥基苯基) 乙烷、2,2'-雙 (4-羥基苯基) 丁烷、2,2'-雙 (4-羥基-3,5-二苯基) 丁烷、2,2'-雙 (4-羥基-3,5-二丙基苯基) 丙烷、1,1'-雙 (4-羥基苯基) 環己基、1-苯基-1,1'-雙 (4-羥基苯基) 乙烷等，特為 2,2'-雙 (4-羥基苯基) 丙烷 [雙酚 A] 為佳。本發明中 2 官能酚系化合物可單獨使用，或亦可並用這些使用。

作為本發明的 (B) 成分的芳香族乙烯系聚合物，以至少 1 種選自橡膠變性芳香族乙烯系樹脂、橡膠非變性芳香族乙烯系樹脂、芳香族乙烯系熱可塑性彈性體之芳香族乙烯系聚合物為佳。

上述橡膠變性芳香族乙烯樹脂係由，芳香族乙烯系樹脂的基質及分散其中之橡膠粒子所成，該橡膠變性芳香族乙烯系樹脂係由，橡膠狀聚合物存在下加入芳香族乙烯單體，及若需要同時加入可共聚合的乙烯單體，單體 (或其混合物) 以公知塊狀聚合法、塊狀懸浮聚合法、溶液聚合法、或乳化聚合法，接枝聚合橡膠狀聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

作為如此的聚合物的例子，可舉出耐衝極性聚苯乙烯、ABS 樹脂（丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物）、AAS 樹脂（丙烯酸-丙烯酸基橡膠-苯乙烯共聚物）、AES 樹脂（丙烯酸-乙炔丙烯橡膠-苯乙烯共聚物）等。

其中，前述橡膠狀聚合物的玻璃轉移溫度（ T_g ）必須為 -30°C 以下，若超過 -30°C 可降低耐衝擊性。

作為如此的橡膠狀聚合物的例子，可舉出聚丁二烯、聚（苯乙烯-丁二烯）、聚（丙烯酸-丁二烯）等之經氫化的二烯系橡膠及上述二烯橡膠之飽和橡膠、異、丁烯橡膠、氯丁烯橡膠、聚丙烯酸丁基等之丙烯酸系橡膠及乙炔-丙炔-二烯單體三元共聚物（EPDM）等。特別以二烯系橡膠為佳。

上述橡膠狀聚合物存在下，聚合可接枝聚合的單體混合物中，作為必須成分之芳香族乙炔單體，例如可舉出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯等，最佳為苯乙烯，但以苯乙烯為主體，共聚合上述其他芳香族乙炔單體亦可。

又，作為（B）成分中的橡膠變性芳香族乙炔系樹脂的成分，若必要可導入至少 1 種於芳香族乙炔單體中可共聚合之單體成分。若必須提高耐油性時，可使用丙烯酸、甲基丙烯酸等不飽和羧單體。

因此，摻合時必須降低熔融粘度時，可使用具有碳數為 1~8 的烷基之丙烯酸酯。且，更必須提高難燃性聚合物組成物之耐熱性時，可共聚合 α -甲基苯乙烯、丙烯酸、甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (24)

基丙烯酸、無水馬來酸、N-取代馬來酸酐縮亞胺等單體。單體混合物中，可與上述乙烯芳香族單體共聚合的上述單體之含量為 0~40 重量%。

橡膠變性芳香族乙烯系樹脂之橡膠狀聚合物較佳為 5~80 重量%，特佳為 10~50 重量%。可接枝聚合的單體混合物較佳為 95~20 重量%，更佳為 90~50 重量%之範圍。該範圍內，作為目的的聚合物組成物之耐衝擊性與剛性的平衡性會提高。且，芳香族乙烯系聚合物的橡膠粒子徑為 0.1~5.0 μm 為佳，特佳為 0.2~3.0 μm 。上述範圍內特別可提升聚合物組成物之耐衝擊性。

橡膠變性芳香族乙烯系樹脂的分子量程度之樹脂部分還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、30°C 下測定；基質樹脂為聚乙烯時為甲苯溶液，基質樹脂為不飽和腈-芳香族乙烯共聚物時為甲基乙基酮) 為 0.30~0.80dl/g 之範圍為佳，0.40~0.60dl/g 之範圍較佳。作為滿足有關橡膠變性芳香族乙烯系樹脂之還元粘度 η_{sp}/c 的上述要件之方法，可舉出聚合起始量、聚合溫度、連鎖移動劑量之調整等。

作為橡膠變性芳香族乙烯系樹脂的製造方法，特別為由橡膠狀聚合物、單體（或單體混合物）、及聚合溶劑所成之均一聚合原液，提供於附有攪拌機的連續多段式塊狀聚合反應機中，進行連續聚合的塊狀聚合方法為佳。經塊狀聚合法製造橡膠變性芳香族乙烯聚合物時，還元粘度 η_{sp}/c 的控制經適當調整聚合溫度、起始劑種類與量、溶劑、及連鎖移動劑量而進行。又，使用單體混合物時，共聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

合組成的控制由適當調節裝入的單體組成而進行。因此，橡膠粒子徑的控制可調節攪拌迴轉數而進行。即，提高小粒子化的迴轉數而降低大粒子化的迴轉數而達成。

對於本發明的組成物中所使用的成分 (B) 之芳香族乙烯系熱可塑性彈性體，使用由芳香族乙烯單位與共軛二烯單位所成之嵌段共聚物、或上述共軛二烯單位部分經部分氫化之嵌段共聚物為佳。

構成上述嵌段共聚物的芳香族乙烯單體，例如以苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、對溴苯乙烯、2,4,5-三溴苯乙烯等，雖以苯乙烯最佳，可以苯乙烯為主體而共聚合上述其他芳香族乙烯單體為佳。

又，構成上述嵌段共聚物之共軛二烯單體可舉出 1,3-丁二烯、異戊二烯等。

因此，嵌段共聚物的嵌段構造，芳香族乙烯單位所成的聚合物嵌段以 S 表示，共軛二烯及/或該部分性氫化之單位所成的聚合物嵌段以 B 表示時，SB、S (BS)_n、(但，n 表示 1~3 的整數)、S (BSB)_n、(但，n 表示 1~2 的整數) 之線性嵌段共聚物、或 (SB)_nX (但，n 表示 3~6 的整數。X 表示四氯化矽、四氯化錫、聚環氧化合物等偶合劑殘基。) 所表示的以 B 部分為鍵結中心之星狀嵌段共聚物為佳。其中 SB 的 2 型、SBS 的 3 型、SBSB 的 4 型之線性嵌段共聚物為佳。

本發明中，成分 (B) 的其中一例之聚亞苯酯係為，具有芳香環為主鏈，這些經酯鍵結進行鍵結之單獨聚合物及/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

或共聚物，具體而言與聚(2,6-二甲基-1,4-亞苯酯)、2,6-二甲基酚及2,3,6-三甲基酚之共聚物等為佳，其中以聚(2,6-二甲基-1,4-亞苯酯)為佳。有關聚亞苯酯的製造方法雖無特別限制，但例如可依據美國專利第3306874號說明書所記載的方法，使用亞酮鹽與胺之複合體作為觸媒，例如可容易氧化聚合2,6-二甲苯酚而製得。其他亦可由美國專利第3306875號說明書、美國專利第3257357號說明書、美國專利第3257358號說明書及日本特公昭52-17880號公報、日本特開昭50-51197號公報所記載的方法容易製得。使用於本發明的上述聚亞苯酯的還元粘度 $\eta_{sp/c}$ (0.5g/dl, 氯仿溶液, 30°C下測定)以0.20~0.70dl/g之範圍為佳, 0.30~0.60dl/g之範圍較佳。作為滿足有關聚亞苯酯之還元粘度 $\eta_{sp/c}$ 的上述要件之方法, 可舉出製造前述聚亞苯酯時的觸媒量之調整等。

粒狀被覆難燃劑(A)以外的難燃劑(C)

添加本發明的粒狀被覆難燃劑(A)所得之聚合物組成物, 若必要可同時含有(A)之外, 含有難燃劑(C)。例如, 作為難燃劑(C), 可使用1種以上選自硫磺系、鹵素系、磷系、氮素系難燃劑或含鹵素聚合物等之難燃劑。又以未損害難燃性的程度下, 亦可含有未滿足申請專利範圍第1項要件之無機化合物。

可用作為上述難燃劑(C)的硫磺系難燃劑之例子, 可舉出三氯苯磺酸鉀、全氟丁磺酸鉀、二苯基磺-3-磺酸鉀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

等有機磺酸金屬鹽；芳香族硫醯亞胺金屬鹽；及磺酸金屬鹽、硫酸金屬鹽、磷酸鹽與磺酸鹽之混合物、硼酸鹽與磺酸鹽之混合物等之與芳香族環鍵結之苯乙烯系聚合物、聚亞苯酯等含芳香族基聚合物（例如，可舉出聚苯乙烯磺酸鉀金屬鹽等）。如此的硫磺系難燃劑，特別使用作為聚合物（B）之聚碳酸酯時，燃燒時促進脫碳酸而提升難燃性。且聚苯乙烯磺酸鉀金屬鹽中，磺酸金屬鹽於燃燒時會成交聯點而有助於碳化被膜的形成。

使用可作為前述難燃劑（C）的鹵素系難燃劑的例子，可舉出鹵素化雙酚、鹵素化聚碳酸酯、鹵素化芳香族乙烯系聚合物、鹵素化三聚氰酸酯、鹵素化聚亞苯酯等，較佳為氧化十溴二苯基、四溴雙酚 A、四溴雙酚 A 的寡聚物、溴化雙酚系苯氧基樹脂、溴化雙酚系聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化交聯聚苯乙烯、溴化聚氧化亞苯基、聚氧化二溴亞苯基、氧化十溴二苯基雙酚縮合物、及含鹵素磷酸酯等。

作為前述難燃劑（C）所使用的磷系難燃劑的例子，可舉出磷、氧化磷、雙磷、磷酸、次磷酸鹽、磷酸酯、亞磷酸酯等。較具體而言可舉出三苯基磷酸鹽、甲基新戊基磷酸鹽、季戊四醇二乙基二磷酸鹽、甲基新戊基磷酸鹽、苯基新戊基磷酸鹽、季戊四醇二苯基二磷酸鹽、二環戊基次磷酸鹽、二新戊基次磷酸鹽、苯基焦兒茶酚磷酸鹽、乙基焦兒茶酚磷酸鹽、二焦兒茶酚次二磷酸鹽、聚磷酸銨、磷肌酸、含芳香族基磷肌酸、佛靈。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (28)

其中，特以有機磷酸化合物為佳，其中以芳香族系磷酸酯單體、芳香族系統磷酸酯縮合物為佳。

作為可使用於前述難燃劑 (C) 的氮素系難燃劑之例子，以含有三氮雜苯骨架的化合物作為代表，其為更進一步地提升磷系難燃劑的難燃性之成分。作為具體例子可舉出，蜜胺、蜜白胺、蜜勒胺、蜜弄 (600℃ 下由 3 分子的蜜勒胺經 3 分子的脫氨生成物)、蜜胺氰尿酸鹽、磷酸蜜胺、琥珀鳥糞胺、己二鳥糞胺、甲基戊二鳥糞胺、蜜胺樹脂、BT 樹脂。但由低揮發性的觀點來看特別以蜜胺氰尿酸鹽為佳。

作為前述難燃劑 (C) 使用的含氟聚合物，係為防止火種滴下而使用的難燃劑，添加拾或加工時呈纖維狀。作為該具體例，可舉出聚單氟乙烯、聚二氟乙烯、聚三氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物等。又，若必要可並用可與上述含氟單體共聚合的單體。

可單獨使用作為難燃劑 (C) 而舉例的化合物，或使用組合複數種類者。

難燃劑 (C) 的量，對 100 重量份的聚合物 (B) 而言為 0.001~100 重量份，以 0.001~50 重量份為佳，較佳為 0.001~20 重量份，更佳為 0.001~10 重量份，最佳為 0.001~1 重量份。

纖維狀添加劑 (D)

添加本發明的聚合物用粒狀被覆難燃劑 (A) 所得之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

合物組成物，若必要可含有纖維狀添加劑 (C) 。作為成分 (D) 可使用亦含有如板狀填充物之各向異性填充物的廣義纖維狀添加劑，而無特別限制。(D) 的平均纖維直徑以 $0.01 \sim 1000 \mu m$ 為佳，較佳為 $0.1 \sim 500 \mu m$ ，更佳為 $1 \sim 100 \mu m$ ，最佳為 $5 \sim 50 \mu m$ ，又方向比 (長度 / 直徑) 以 $2 \sim 10000$ 為佳，較佳為 $50 \sim 500$ ，更佳為 $50 \sim 300$ ，最佳為 $100 \sim 200$ 。

平均纖維直徑為不足 $0.01 \mu m$ 時，補強效果較小，機械性強度較劣，另一方面，若超過 $1000 \mu m$ 時分散性會下降，相同地機械強度亦有降低的傾向。又，方向比 (長度 / 直徑) 不足 2 時，因各向異性不足而有難燃性提升效果及補強效果較小之傾向，另一方面，若超過 10000 時，因混練時會被切斷而有失去補強效果之傾向。

作為上述 (D) 的具體例子，可舉出棉、絲、羊毛、麻等之天然纖維、人造絲、銅鉍纖維、乙酸鹽、promix 等半合成纖維、聚酯、聚丙烯腈、聚醯胺、alamide、聚烯烴、碳素、乙烯等合成纖維、玻璃、石棉等無機纖維、或金屬纖維等纖維，或滑石、陶土或粘土化合物等板狀填充物。

本發明中，作為 (D) 特別以 alamide 纖維、聚丙烯腈纖維、玻璃纖維為佳。

上述 alamide 纖維係由，將異鄰苯二甲醯胺、或聚間苯撐對苯二醯基醯胺溶解於醯胺系極性溶劑或硫酸中，經由濕式或乾式方法進行溶液紡紗而製造。

前述聚丙烯腈纖維係由，溶解於二甲基甲醯胺等溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

中，經 400℃ 的空氣氣流中進行乾式紡紗的乾式紡紗，或將聚合物溶解於硝酸等溶劑中，於水中進行濕式紡紗的濕式紡紗法而製造。

又，成分 (D) 以無水馬來酸、或矽烷偶合處理劑等進行表面處理後，可更提升纖維補強效果。

成分 (D) 的量對於 100 重量份的聚合物 (B) 而言，一般為 0.1~200 重量份，以 1~150 重量份為佳，較佳為 10~100 重量份，更佳為 20~100 重量份，最佳為 30~70 重量份。

加工助劑 (E)

添加本發明的聚合物用粒狀被覆難燃劑 (A) 所得之聚合物組成物，欲提升粒狀被覆難燃劑 (A) 的分散性、或粒狀被覆難燃劑 (A) 與聚合物 (B) 所成之聚合物組成物的熔融流動性、脫膜性等成形性，可含有加工助劑 (E)。作為加工助劑 (E) 例如可使用 1 種或 2 種以上選自以聚乙烯蠟作代表之聚烯烴蠟、流動石蠟等脂肪族烴、高級脂肪酸、高級脂肪酸酯、高級脂肪醯胺、高級脂肪族醇、或金屬肥皂之加工助劑。

加工助劑 (E) 的量，對 100 重量的聚合物 (B) 而言為 0.1~20 重量份為佳，更佳為 0.5~10 重量份，最佳為 1~5 重量份。

耐光性改良劑 (F)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

添加本發明的聚合物用難燃劑所得之聚合物組成物，欲提升粒狀被覆難燃劑 (A) 的耐光性，可含有耐光性改良劑 (F) 。作為耐光性改良劑 (F) ，例如可使用至少 1 種選自紫外光吸收劑、HALS 胺系光安定劑、抗氧化劑、鹵素捕捉劑、遮光劑、金屬惰性劑、或消光劑。

(F) 的量對 100 重量份的聚合物 (B) 而言為 0.05 ~ 20 重量份為佳，更佳為 0.1 ~ 10 重量份，最佳為 0.2 ~ 5 重量份。

添加本發明的聚合物用粒狀被覆難燃劑所得之聚合物組成物，若必要於提高功能性時可含有上述之外的添加劑。

作為構成本發明組成物的成分之最佳組合，例如作為熱可塑性聚合物 (B) ，以單獨聚碳酸酯或以聚碳酸酯作為主體之聚合物時，作為難燃劑 (C) ，使用鹵素化磺酸鹽或單獨芳香族磺酸鹽、或聚四氟乙烯 (PTFE) 與鹵素化磺酸鹽或單獨芳香族磺酸鹽並用時可表現極優良的難燃性。此時，難燃劑 (C) 的添加量對 100 重量份的聚合物 (B) 而言，較佳為 0.001 ~ 100 重量份、更佳為 0.01 ~ 10 重量份，極佳為 0.01 ~ 1 重量份。

本發明難燃性聚合物組成物之製造中，可採用使用於一般的樹脂組成物、橡膠組成物的製造之班伯里混練機、捏和機、單軸壓出機、雙軸壓出機等之一般方法，但以使用雙軸壓出機為佳。雙軸壓出機係將成分 (A) 、成分 (B) 及因應必要與成分 (D) 分散成均勻且微細，更添加其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

成分 (D) ~ (F) 而連續製造出本發明組成物。

具體的上述製造方法可為，首先將難燃劑 (A) 分散於聚合物 (B) 中使平均粒子徑 (α) 成爲如上述範圍而得到聚合物組成物，所得之組成物經熔融壓出，或一邊同時熔融壓出難燃劑 (A) 及聚合物 (B)，一般使平均粒子徑 (α) 成爲如上述範圍而製造，其製造方法並無特別限制。有關壓出時的溫度並無特別限制，但以 100 ~ 350°C 爲佳，較佳爲 150 ~ 300°C。

欲使聚合物 (B) 中的數平均粒子徑 (α) 成爲本發明的較佳範圍，作爲熔融壓出方法，可使用以原料添加部作爲基點的塑模方向之長爲 L，而 L/D 爲 5 ~ 100 (但達螺旋直徑) 之雙軸壓出機爲佳。雙軸壓出機，其具有與先端部距離相異之主送料部與側送料部之複數處的供給用部，複數的上述供給用部之間，及上述先端部與其較近距離之供給用部之間具有連接部，上述連接部的長度分別以 3D ~ 10D 爲佳。

以上述製造方法製造時，因溶解二氧化碳而降低熔融粘度下製造時，發現卓越的難燃性、分散性、聚合物安定性而佳。其中，較佳爲對未溶解二氧化碳時之剪切熔融粘度，因溶解二氧化碳使剪切熔融粘度降低 10% 以上而製造者。另一較佳製造方法的例子，可舉出不含二氧化碳，預先製造聚合物組成物，接著邊導入二氧化碳邊熔融混練之方法。作爲預先聚合物組成物的製造方法，例如爲直接混合難燃劑 (A) 與聚合物 (B) 再以壓出機進行熔融混練的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

方法，或先熔融難燃劑 (A)，再添加聚合物 (B)，以同一壓出機進行熔融混練之方法，或製造配合聚合物 (B) 之母煉膠後，進行混練上述母煉膠與聚合物 (B) 的方法。

且，有關使用上述二氧化碳之方法，可參照 WO 01/44351。

如此所得之聚合物組成物可由任意成形方法使用於各種成形品的製造上。較佳可使用射出成形、壓出成形、壓縮成形、吹氣成形、壓延機成形、發泡成形等。其中最佳的成形方法為射出成形、壓出成形。此時亦以溶解二氧化碳而降低熔融粘度為佳。

實施發明的最佳型態

以下以本發明的實施例、比較例對本發明做具體之說明，但本發明未受到這些例子之任何限制。

且，這些實施例及比較例之測定及評估由以下方法進行。

(1) 與無機化合物粒子表面以共價鍵的被覆化合物之定量

測定以被覆化合物做表面被覆前的無機化合物粒子的重量 (W_0)。其後，測定無機化合物粒子的表面以被覆化合物被覆所得之粒狀被覆難燃劑之重量 (W_1)。且該粒狀被覆難燃劑於正己烷中進行 6 小時的迴流。分離除去萃取液，由粒狀被覆難燃劑中除去正己烷後乾燥，測定其重量 (W_2)。此時，無機化合物粒子的表面無須介著共價鍵而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

鍵結之被覆化合物，於正己烷中脫離而存在。因此 ($W_1 - W_0$) 表示無機化合物粒子的表面介著共價鍵而鍵結之被覆化合物，與無介著共價鍵而鍵結之被覆化合物之總量。另一方面 ($W_2 - W_0$) 表示無機化合物粒子的表面介著共價鍵而鍵結的被覆化合物之量，故測定該值作為與無機化合物粒子表面以共價鍵的被覆化合物之 (對被覆前的無機化合物粒子重量之重量%)。

(2) 粒狀被覆難燃劑 (A) 中，被覆無機化合物粒子的平均粒子徑

(α) (測定聚合物組成物中該被覆無機化合物粒子之數平均粒子徑) 及分散狀態

平均粒子徑 (α) 如下述測定。由實施例及比較例所得之成形體，以薄切片法 (ultramicrotomy) [參照「化學大辭典」(日本國東京化學同人發行，1989年) 1436頁] 切出 0.5mm 邊、1 μ m 厚度之平板試驗片，平板試驗片的面以鑽石刀切削處理。如此所製作的試驗片經透過型電子顯微鏡 (日本國，日本電子工業 (股) (JEOL) 製作所照的照片中 500 個無機化合物粒子的粒子徑由以下方法算出。即，各粒子的粒子徑由各粒子的面積 S 求得，使用 S，以 ($4S/\pi$)^{0.5} 作為各粒子的粒子徑。所得之粒子徑數平均算出平均粒子徑 (α)。

另一方面，被覆無機化合物粒子的分散狀態，由以下方法做評估。實施例及比較例所得之成形體厚度方向的分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

散狀態，以電子微探儀法（EPMA 法）進行觀察。由 EPMA 法可測定出金屬原子的分佈。分析條件記載於下。

裝置：島津製作所 EPMA-1600

電子線條件：15kV, 30nA

射線徑：10 μ m

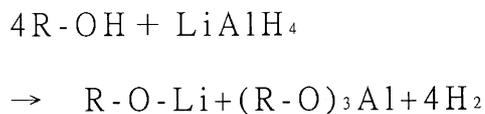
分析形式：線分析（階段掃瞄方式）

段寬：5 μ m/段

積分時間：25 秒/段

(3)無機化合物粒子表面的羥基定量

將無機化合物粒子，使用真空乾燥機於 100℃ 下乾燥 1 小時後，分散於二乙二醇二甲酯中，室溫下添加氫化鋰鋁（LiAlH₄）至氫氣不再產生，由羥基與 LiAlH₄ 的如下所示的量論關係算出。



又，無機化合物粒子的表面積由 BET 法（DIN-66131）測定出。

(4)燃性

以 UL-94 為依據之 HB（Horizontal Burning）法，進行

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (36)

自身消火性之評估與以 VB (Vertical Burning) 法進行自身消火性之評估。有關 (1/8 英吋厚度試驗片) UL-94 VB 法如下的基準作判斷。

- ◎：20 秒未滿下自身消火性
- ：20 以上 40 秒未滿下自身消火性
- △：40 秒以上下自身消火性
- ×：全燒

(5) 粒狀被覆難燃劑 (A) 的分散性

實施例及比較例所得之射出成形品的表面外觀進行目視觀察，進行粒狀被覆難燃劑 (A) 的分散性評估。(1/8 英吋厚度試驗片)

- ◎：非常良好
- ：良好
- △：觀察到稍有凝集物
- ×：凝集物多，外觀不良

(6) 熱安定性

由實施例及比較例所得之聚合物組成物導入射出成形機 (日本製鋼所製作，JSW-J100E-P)，注射筒溫度為 280℃，金屬模型溫度為 60℃ 條件下對成形體形成壓力為 P1 而言，於 280℃ 下 30 分鐘成形機內停留上述聚合物組成物後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

之成形體形成壓力為 P2 之比： $P2/P1$ 作為安定性的指標。

$P2/P1$ 的比變小係意味者，因熱過程使聚合物分子量降低，而降低射出壓力。因此， $P2/P1$ 接近 1 時安定性較為優良。

又，作為高溫下的熱安定性之指標，可測定熱分解過程。即，使用日本、島津製作所製作的熱重量天秤島津熱分解裝置 DT-40，氮氣留下，以 $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 進行升溫，50 重量 % 減量溫度作為熱安定性之指標。

(7) 彎曲彈性率

依據 JIS K6758 之方法於 23°C 下進行測定。

實施例、比較例下所使用的各成分如以下。

(甲) 粒狀被覆難燃劑 (A) (表面經被覆的被覆無機化合物粒子)

依據日本國特開 2000-86227 號公報所記載的方法，將四氯化矽經氫氧焰中高溫水分解進行合成，製造相異平均粒子徑的二氧化矽。具體而言，將 1.0 莫耳當量的四氯化矽，與事先 60°C 預熱的氧與氫之混合氣體 (2.69 莫耳當量的氧氣、1.60 莫耳當量的氫氣) 同時供給於火焰中，使其燃燒 (1600°C) 製造出微粒子狀之二氧化矽。平均粒子徑的控制可由對 1.0 莫耳當量的四氯化矽而言，調節氧氣與氫氣之莫耳當量比而進行。

其次，被覆化合物做表面被覆。表面被覆方法可由日

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

本國特開平 9-310027、同 9-59533、同 6-87609 號公報所記載的方法進行。具體而言，上述二氧化矽放入密閉型漢氏攪拌器中，容器內以氮氣於室溫・常壓下取代後，邊攪拌邊對 100 重量份的二氧化矽而言為 20 重量份的被覆化合物進行噴霧混合。其後，25℃下繼續加熱攪拌 30 分鐘，冷卻至室溫後製造出表面處理二氧化矽（被覆無機化合物粒子）。以聚矽氧烷做表面被覆時，使用變性聚有機矽氧烷。實施例及比較例中所使用的表面被覆化合物如表 1~3 所示。

實施例 1~12 及比較例 1~2 所使用的各種微粒子狀二氧化矽，分散於適當的溶劑後（作為上述溶劑，因考慮到所使用的被覆化合物之種類等，而選擇使用不會凝集微粒狀二氧化矽而可分散之適當溶劑。），一次數平均粒子徑使用透過型電子顯微鏡（日本國，日本電子工業（股）（JEOL）製）進行測定時為 12nm。又，同樣測定之比較例 3 所使用的微粒子狀二氧化矽之一次數平均粒子徑為 50nm。

（乙）熱可塑性聚合物（B）

實施例及比較例所使用的聚合物如以下。

（i）雙酚 A 型聚碳酸酯（PC）

（重量平均分子量 = 27000）

（ii）橡膠變性聚苯乙烯（HIPS）（ $\eta_{sp/c}=0.60\text{dl/g}$ ）

（iii）ABS 樹脂（ABS）（ $\eta_{sp/c}=0.65\text{dl/g}$ ）

（iv）聚苯撐酯（PPE）（ $\eta_{sp/c}=0.40\text{dl/g}$ ）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (39)

(v) TPV (TPV : EPDM/PP/石蠟油 = 50/50/30 (重量比) 中使用有機過氧化物與異氰尿酸三烯丙酯，於雙軸壓出機下經動態進行交聯之熱可塑性聚丙烯 [熔體流動速率 (MFR) = 0.2g/10mm (230°C , 2.16kgf)] 。

(丙) 難燃劑 (C)

1) 有機脂肪酸磺酸鹽

全氟丁烷-磺酸鉀鹽 (稱爲 SF) 。

2) 有機芳香族磺酸鹽

二苯基碼-3-磺酸鉀 (以下，稱爲「ASF」) [日本國 UCB 日本 (股) 製]

3) 聚四氟乙烯

大金工業 (股) 製，(稱爲 PTFE)

4) 雙酚 A 雙 (雙苯基磷酸鹽)

大八化學工業 (股) 製 商品名 CR741 (稱 P1)

(丁) 玻璃纖維 (GF)

由日本國特願 2002-029933 號公報揭示的方法製造。
上述申請案說明書所揭示的方法進行測定之平均纖維直徑與方向比 (長度 / 直徑)，分別爲 13 μ m、230 μ m。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (40)

實施例 1~16、及比較例 1~8

實施例 1~16、及比較例 1 及 3~8 中，於漢氏攪拌機下混合表 1~5 所記載的各成分，得到組成物，繼續使用桶中央部具有注入口的雙軸壓出機（ $40\text{mm}\phi$ ， $L/D=47$ （ L 表示注入口至塑模的長度， D 表示螺旋直徑）， 250°C 的溫度條件下進行熔融壓出。作為螺旋體則使用注入口的前後具有混練部之 2 條螺旋。

對於比較例 2 而言，首先漢氏攪拌機中，室溫下對 100 重量份的二氧化矽而言，噴霧 0.3 重量份的聚二甲基矽氧烷，室溫下攪拌約 15 分鐘，二氧化矽粒子表面上均勻附著聚二甲基矽氧烷。其後，與實施例 1~16、及比較例 1 及 3~8 同樣地，於漢氏攪拌機中混合表 1 記載的組成物，以雙軸壓出機進行熔融壓出。

使用如此所得之組成物，注射筒溫度設定為 250°C ，金屬模型溫度為 60°C 下進行射出成形而製造成形體，以上述方法進行評估。其結果如表 1~5 記載。

由表 1~5 的結果得知，因使用包含平均粒子徑（ a ）為本發明範圍內，且無機化合物粒子表面與被覆化合物成共價鍵所成之被覆無機化合物粒子之被覆粒狀難燃劑，不僅對熱可塑性聚合物可賦予優良的難燃性，且可防止熱可塑性聚合物之熱安定性下降，且可得到表面外觀優良之成形體。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (4)

表 1

成分	實施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A)	無機化合物	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
	添加量(重量份)	0.3	0.3	0.3
	平均粒子徑(nm)	100	97	1500
	表面被覆化合物	α-羥基聚二 甲基矽氧烷	—	—
(B)	粒子表面的羥基量(個/nm ²)	0.6	2.4	2.7
	種類	PC	PC	PC
	含有量(重量份)	100	100	100
(C)	聚二甲基矽氧烷添加量(重量份)	—	0.3	—
組成物	與無機化合物粒子表面形成共價鍵 的被覆化合物(wt%)	10.2	0	0
	難燃性 (HB 法)	自身消火性 有發泡	全燒 無發泡	全燒 無發泡
	分散性 成形品外觀 依 EPMA 法評估	◎ 圖 2(a)參照* 分布偏差小	× 圖 2(b)參照* 分布偏差大	△ ×
安定性(熱滯留試驗) P2/P1 比	0.92	0.53	0.63	0.51

*)注: 圖 2(a)及圖 2(b)中, 檢測出的峰越多表示矽原子的凝集越多。實施例 1[圖 2(a)]而言, 由成形體的單表面厚度方向至反面表面, 矽原子幾乎均勻分布, 對於此比較例 1[圖 2(b)]中, 因矽原子的凝集而觀察到多數的分布不均。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

表 2

成分	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	
(A)	無機化合物	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	
	添加量(重量份)	0.3	0.3	0.3	
	平均粒子徑(nm)	100	110	90	
	表面被覆化合物	二甲基二氯矽烷	己基甲基二矽胺烷	辛基三氯矽烷	α-羥基聚二苯矽氧烷
(B)	種類	PC	PC	PC	
	含有量(重量份)	100	100	100	
評估	與無機化合物粒子表面形成共價鍵的被覆化合物(wt%)	3.2	2.5	5.5	18.5
	難燃性(HB法)	自身消火性	自身消火性	自身消火性	自身消火性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (43)

表 3

成分	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
無機化合物	SiO ₂					
添加量(重量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(A) 平均粒子徑(nm)	98	105	97	103	97	100
表面被覆化合物	α-羥基聚二 甲基矽氧烷	α-羥基聚二 甲基矽氧烷	α-羥基聚二 甲基矽氧烷	α-羥基聚二 甲基矽氧烷	α-羥基聚二 甲基矽氧烷	α-羥基聚二 甲基矽氧烷
種類	PC	PC	PC/ABS	HIPS	HIPS/PPE	ABS
(B) 含有量(重量份)	100	100	95/5	100	80/20	100
種類	SF	SF/PTFE	SF/PTFE	P1	P1	P1
(C) 添加量(重量份)	0.3	0.3/0.3	0.3/0.3	5	5	5
與無機化合物粒子表面形成共價 鍵的被覆化合物(wt%)	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
難燃性 (VB 法)	○	◎	◎	○	◎	○
分散性 成形品外觀	◎	○	○	◎	◎	◎
安定性(熱滯留試驗) P2/P1 比	0.91	0.93	0.91	0.85	0.87	0.82
組成物						
評估						

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

表 4

組成物	成分		實施例 12	實施例 13
	組 成 物	(A)	無機化合物	SiO ₂
添加量(重量份)			0.3	0.3
平均粒子徑(nm)			105	100
表面被覆化合物			α-羟基聚二 甲基矽氧烷	α-羟基聚二 甲基矽氧烷
(B)		種類	PC	PC
		含有量(重量份)	100	100
(C)		種類	ASF/PTFE	ASF/PTFE
		添加量(重量份)	0.3/0.3	0.3/0.3
(D)		GF 添加量(重量份)	0	20
評 估		與無機化合物粒子表面形成共價鍵的被 覆化合物(wt%)		10.2
	難燃性(VB法)		◎	◎
	分散性 成形品外觀		○	○~△
	安定性(熱滯留試驗) P2/P1 比		0.93	0.90
	彎曲彈性率(MPa)		1800	6100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (43)

表 5

成分	比較例 4	實施例 14	比較例 5	實施例 15	比較例 6	比較例 7	實施例 16	比較例 8
組成物	無機化合物	—	SiO ₂	—	SiO ₂	—	SiO ₂	—
	添加量(重量份)	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—
	平均粒子徑(nm)	—	110	—	105	—	110	—
	表面被覆化合物	—	α-羟基聚二甲基矽氧烷	—	α-羟基聚二甲基矽氧烷	—	α-羟基聚二甲基矽氧烷	—
(A)	種類	HIPS						
	含量(重量份)	100						
	種類	—	—	P1	—	—	—	—
(B)	含有量(重量份)	—	—	5	—	—	—	—
	與無機化合物粒子表面形成共價鍵的被覆化合物(wt%)	0	10.2	0	10.2	0	10.2	0
	熱安定性	—	—	—	—	—	—	—
評估	50 重量%減量溫度(°C)	415	428	426	438	427	495	406
	以(A)無添加為基準之提高率(%)	基準	3	基準	3	0	24	2
		圖 3 參照		圖 4 參照		圖 5 參照		

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

產業上可利用性

本發明的聚合物用粒狀被覆難燃劑，於聚合物中的分散性優良，因此不僅可顯著提升聚合物的難燃性，且可防止伴隨使用過去含有無機化合物的難燃劑時，聚合物的安定性，特別為熱安定性之降低。本發明的粒狀被覆難燃劑使用於，作為與熱可塑性聚合物經熔融混練之聚合物組成物時，可得到無機化合物粒子的凝集較為少，外觀優良的成形體。又，可得到如上述，既使聚合物組成物作為回收使用時，可得到無機化合物粒子的凝集亦少，且難燃性或外觀皆優良之成形品。

含有本發明的聚合物用難燃劑與熱可塑性聚合物之聚合物組成物可使用於 VTR、配電盤、電視、音響、冷凝器、家庭用插座、錄音機、錄影機、VCD 放影機、冷氣機、加濕機、電溫風機等家電外殼、底盤或元件、CD-ROM 的主架（機械底盤）、影印機、傳真機、PPC、CRT、文字處理機、影印機、電子計算機、辦公室電腦系統、磁碟片驅動物、電腦鍵盤、打字機、ECR、計算機、碳粉匣、電話等 OA 機器外殼、底盤或元件、插頭座、線軸、開關、繼電器、繼電器插座、LED、可變電容器、AC 轉接器、FBT 高壓軸、FBT 匣、IFT 線軸、插頭、音量軸、電動機元件等的電子·電器材料，因此儀表面板、輻射格柵、線束、喇叭格柵、防直射燈罩、操作檯、除霜裝置、裝飾品、保險絲、繼電器匣、插頭座移動帶等的自動車材料等為佳，這些對於產業上有極大貢獻。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 聚合物用粒狀被覆難燃劑)

本發明提供一種聚合物用粒狀被覆難燃劑，其特徵為包含複數無機化合物粒子的各表面上被覆化合物介著共價鍵進行鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子所成，

對該被覆無機化合物粒子分散於聚合物所成之組成物中的該被覆無機化合物粒子所測定出之數目平均粒子徑(α) 為 1~1,000nm 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

訂

線

六、申請專利範圍 1

第 91113810 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 11 月 17 日修正

1. 一種難燃性聚合物組成物，其特徵為含有包含複數之無機化合物粒子的各表面上被覆化合物介著共價鍵而鍵結，表面由被覆化合物被覆之被覆無機化合物粒子的聚合物用粒狀被覆難燃劑（A）、及

熱可塑性聚合物（B）、

該被覆化合物為至少 1 種選自含矽化合物、含芳香族基化合物、及與熱可塑性聚合物（B）相同或相異的熱可塑性聚合物所成群之化合物，

該粒狀被覆難燃劑（A）的量對於 100 重量份的熱可塑性聚合物（B）而言為 0.001~10 重量份，

該粒狀被覆難燃劑（A）分散於該熱可塑性聚合物（B）中，

對分散於該熱可塑性聚合物（B）中的該被覆無機化合物粒子所測定出之數目平均粒子徑（ α ）為 1~1,000nm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚合物組成物，其中對該被覆無機化合物粒子的一次粒子所測定之數目平均粒子徑（ β ）為 1~100nm。

3. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚合物組成物，其中存在於該被覆無機化合物粒子的表面之羥基數為 2 個/nm² 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚合物組成物，其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍 2

中該無機化合物粒子係由金屬氧化物所成。

5. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚合物組成物，其中熱可塑性聚合物（B）係以芳香族聚碳酸酯為主體的聚合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚合物組成物，其中更含有該粒狀被覆難燃劑（A）以外之難燃劑（C）。

7. 申請專利範圍第 6 項之難燃性聚合物組成物，其中該難燃劑（C）為含有硫之難燃劑。

8. 申請專利範圍第 7 項之難燃性聚合物組成物，其中該含有硫之難燃劑為有機磺酸金屬鹽所成者。

9. 申請專利範圍第 6 項之難燃性聚合物組成物，其中該難燃劑（C）係由有機磺酸金屬鹽及含氟聚合物所成。

10. 申請專利範圍第 6 項之難燃性聚合物組成物，其中該粒狀被覆難燃劑（A）的量對 100 重量份的該熱可塑性聚合物（B）而言，為 0.001~10 重量份，該難燃劑（C）的量對 100 重量份的熱可塑性聚合物（B）而言為 0.001~10 重量份。

11. 一種成形體，其特徵為成形申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之難燃性聚合物組成物所得者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂