

I289581

申請日期	91 年 11 月 6 日
案 號	91132711
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 湯瑪斯 艾伯林 Ebeling, Thomas Arnold
	國 籍	(4) 美國 (4) 美國印地安納州伊凡士維布魯克景觀路二〇一號 201 Brookview Drive, Evansville, IN 47711, U.S.A.
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(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 ☐無主張優先權美國 2001 年 11 月 12 日 10/015,053 ☒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

五、發明說明(1)

發明背景

本發明係關於阻燃性樹脂組成物，其包含(i)至少一種芳族聚碳酸酯；(ii)具有衍生自選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂酯單體之一或多種單體的結構單元之至少一種第二種聚合物，及(iii)至少一種經橡膠改質的接枝共聚物。在文獻中，提出改善包含芳族聚碳酸酯樹脂之組成物之阻燃性的不同方法。基本上，此方法使用鹵化的阻燃劑(據稱其會危害環境)或磷酸酯阻燃劑(其會損及摻合物的物性，如：降低耐熱性)。須要方法消除或減少含有芳族聚碳酸酯之組成物中的鹵化或磷酸酯阻燃劑的量，並提供良好阻燃性且不會損及其他所欲性質。

含有某些磺酸鹽和磷酸酯的阻燃性聚碳酸酯組成物已述於美國專利案第5,204,394號。但這樣的組成物在適應潮濕環境(此條件類似於製自這樣的組成物之市售物件會經歷的條件)之後的阻燃效能通常欠佳。據此，對於發展可用於包含聚碳酸酯之組成物的阻燃系統仍有需求存在。

發明概述

本發明者發現到阻燃性樹脂組成物除了其他有利性質以外，也能夠在適應濕氣環境之後改善阻燃性。這些阻燃性樹脂組成物包含：

- (i) 至少一種芳族聚碳酸酯；
- (ii) 至少一種第二種聚合物，其具有衍生自選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

酯單體中之一或多種單體的結構單元；

(iii) 至少一種經橡膠改質的接枝共聚物；

(iv) 至少一種聚合型或非聚合型有機磷物種；

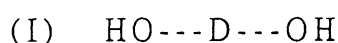
(v) 至少一種防滴落劑；及

(vi) 至少一種全氟烷磺酸鹽，以組成物總重計，其存在量介於約0.01重量%和約0.25重量%之間。

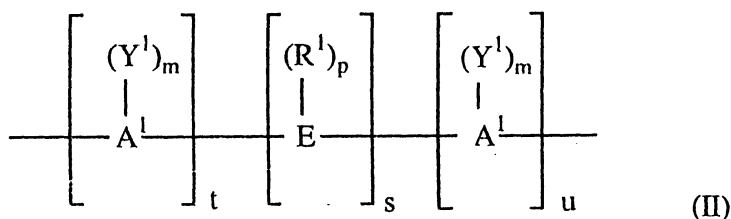
由下列描述和所附申請專利範圍會更瞭解本發明的各種其他特徵、觀點和優點。

詳細說明

本發明之阻燃性樹脂組成物包含至少一種芳族聚碳酸酯樹脂。適用於本發明的芳族聚碳酸酯樹脂包含結構單元衍生自至少一個二羥基酚和碳酸酯先質者。適當的二羥基酚包括式(I)表示者：



其中D包含二價芳族基團。各實施例中，D具式(II)所示結構：



其中， A^1 代表芳族基團，如：伸苯基、聯苯基、萘基..等。一些實施例中，E可以是伸烷基或亞烷基，包括，但不限於，伸甲基、伸乙基、亞乙基、伸丙基、亞丙基、異亞丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

、伸丁基、亞丁基、異亞丁基、伸戊基、亞戊基、異亞戊基。E是伸烷基或亞烷基時，其亦可由二或多個伸烷基或亞烷基藉伸烷基或亞烷基以外的原子團連接結合而構成；這樣的原子團如：芳族鏈結、三級胺基鏈、醚鏈結、羰基鏈結、含矽鏈結或含硫鏈結(包括，但不限於，硫醚、亞砒、砒)或含磷鏈結(包括，但不限於，膦基、磷醯)。其他實施例中，E可以是環脂基，包括，但不限於，亞環戊基、亞環己基、3,3,5-三甲基亞環己基、甲基亞環己基、2-[2.2.1]-二環亞庚基、新亞戊基、環亞十五烷基、環亞十八烷基、亞金剛基；含硫鏈結，如：硫醚、亞砒或砒；含磷鏈結，如：膦基或磷醯基；醚鏈結；羰基；三級氮基；或含矽鏈結，如：矽烷或矽氧烷。R¹代表氫或單價烴基(如：烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或環烷基。各式各樣實施例中，單價烴基R¹可經鹵素取代，特別是經氟-或氯取代，如：二氯亞烷基。Y¹可以是無機原子，包括，但不限於，鹵素，(如：氟、溴、氯、碘)；無機基團，包括，但不限於，硝基；有機基團，包括，但不限於，一價烴基(如：烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或環烷基)或氧基(如：OR²，其中R²是一價烴基、如：烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或環烷基)；唯一的要求是Y¹對製備聚碳酸酯所用反應物和反應條件呈惰性且不會受到它們的影響。一些特別的實施例中，Y¹包含鹵基或C₁-C₆烷基。之後的"m"代表整數，是由0(含)至A¹上可供取代的位置數中之任何者；p"代表整數，是0(含)至E上可供取代的位置數中之任何者；"t"代表至少等於1的整數；"u"代表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

包括0的任何整數。

超過一個Y¹取代基存在於前述式(II)表示者中時，它們可相同或相異。超過一個R¹取代基存在時，它們可相同或相異。式(II)中的"s"是0而"u"不是0時，芳族環直接連接而無居中的亞烷基或其他橋連。芳族原子團A¹上的羥基和可在鄰、間或對位位置上，且基團可位於鄰位、不對稱或對稱關係，芳族原子團的二或多個環碳原子可被Y¹或羥基所取代。

式(I)所示的二羥基酚的一些代表的非限制例包括美國專利案第4,217,438號中提出名稱和式(通式和特定式)之二羥基經取代的芳族烴。本發明的一些實施例中，二羥基酚包括6-羥基-1-(4'-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茛、4,4'-(3,3,5-三甲基亞環己基)二酚、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(一般稱為雙酚-A)、4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、2,4'-二羥基二苯基甲烷、雙(2-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-5-硝基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基乙烷)、1,1-雙(4-羥基-2-氯苯基)乙烷、2,2-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-丙烷、雙(4-羥基苯基)環己基甲烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羥基苯基)丙烷、2,4'-二羥基苯基砒、2,6-二羥基萘、6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙氫茛(有時稱為"SBI")、氫醌、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

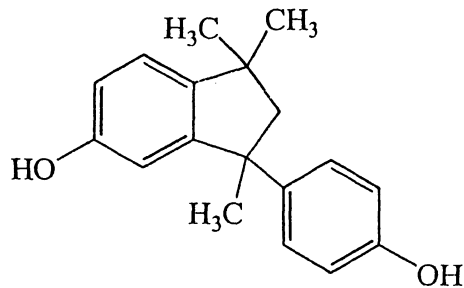
訂

線

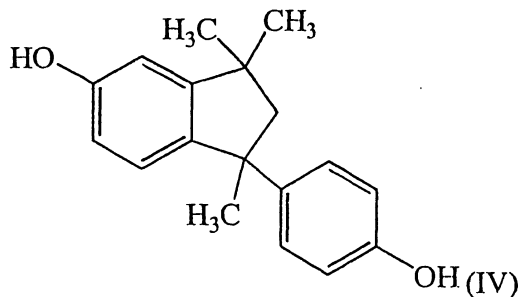
五、發明說明(5)

間-苯二酚、經 C_{1-3} 烷基取代的間-苯二酚。特別的實施例中，二羟基酚包含雙酚A。

適當的二羟基酚亦包括那些含有氫茛結構單元者，如：式(III)所示者，此化合物是3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基氫茛-5-醇，及式(IV)所示者，此化合物是1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基氫茛-5-醇：



(III)



(IV)

各式各樣實施例中，用以製備聚碳酸酯的碳酸酯先質包括羰基鹵、碳酸酯或鹵甲酸酯中之至少一者。可用於此處的羰基鹵是羰基氯、羰基溴及它們的混合物。可用於此處的典型碳酸酯包括，但不限於，碳酸二芳酯，包括，但不限於，碳酸二苯酯、二(鹵苯基)碳酸酯、二(氯苯基)碳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

酯、二(溴苯基)碳酸酯、二(三氯苯基)碳酸酯、二(三溴苯基)碳酸酯、二(烷基苯基)碳酸酯、二(甲苯基)碳酸酯、二(萘基)碳酸酯、二(氯萘基)碳酸酯、苯基甲苯基碳酸酯、氯苯基氯萘基碳酸酯、二(甲基水楊基)碳酸酯及它們的混合物。適用於此處的鹵甲酸酯包括二羥基酚的雙鹵甲酸酯，其包括，但不限於，氫醌、雙酚-A、3-(4-羥基)-1,1,3-三甲基氫茛-5-醇、1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茛-5-醇、4,4'-(3,3,5-三甲基亞環己基)二酚、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷的雙氯甲酸酯之類；雙氯甲酸酯終端的聚碳酸酯低聚物，如：包含氫醌、雙酚-A、3-(4-羥基苯基)-1,1,3-三甲基氫茛-5-醇、1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茛-5-醇、4,4'-(3,3,5-三甲基亞環己基)二酚、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷的低聚物之類；二醇的雙鹵甲酸酯包括，但不限於，乙二醇、新戊二醇和聚乙二醇的雙鹵甲酸酯。可以使用鹵甲酸酯之混合物。特別的實施例中，使用羰基氯(亦稱為光氣)。另一特別的實施例中，使用碳酸二苯酯。聚碳酸酯製自己知方法，如：界面聚合反應、轉酯反應、溶液聚合反應或熔融聚合反應。

適當芳族聚碳酸酯樹脂包括直鏈芳族聚碳酸酯樹脂和支鏈芳族聚碳酸酯樹脂。適當的直鏈芳族聚碳酸酯樹脂包括，如：雙酚A聚碳酸酯樹脂。已經知道適當的支鏈聚碳酸酯，其於各式各樣實施例中，藉由使多官能性芳族化合物與二羥基酚和碳酸酯先質反應而形成支鏈聚合物而製得，此一般可參考，美國專利案第3,544,514、3,635,895和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

4,001,184號。此多官能性化合物一般是芳族物並含有至少三個基團為羧基、羧酸酐、酚、鹵甲酸酯或它們的混合物，如：1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、1,3,5-三羥基苯、苯偏三酸酐、苯偏三酸、苯偏三酸三氯、4-氯甲醯基苯二甲酸酐、苯均四酸、苯均四酸二酐、苯六羧酸、苯六羧酸酐、苯均三酸、二苯甲酮四羧酸、二苯甲酮四羧酸二酐。一些特別的實施例中，多官能性芳族化合物是1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、苯偏三酸酐或苯偏三酸或它們的鹵甲酸酯衍生物。

特別佳的實施例中，本發明之聚碳酸酯樹脂組份是衍生自雙酚A和光氣的直鏈聚碳酸酯樹脂。一些特別的實施例中，聚碳酸酯樹脂在一個實施例中的重均分子量由約10,000至約200,000克/莫耳，在另一實施例中由約20,000至約100,000克/莫耳，另一實施例中由約30,000至約80,000克/莫耳，另一實施例中由約40,000至約60,000克/莫耳，一實施例中由約40,000至約50,000克/莫耳，這些皆利用凝膠滲透層析法相對於聚苯乙烯標準品測得。這樣的樹脂在一個實施例中的內稟黏度由約0.1至約1.5分升/克，另一實施例中由約0.35至約0.9分升/克，另一實施例中由約0.4至約0.6分升/克，另一實施例中由約0.48至約0.54分升/克，這些皆於二氯甲烷中於25℃測得。

在含聚碳酸酯的摻合物中，一種分子量等級的聚碳酸酯與比一些分子量相對較低的類似聚碳酸酯合併，可改善熔融流動和/或其他物性。因此，本發明涵蓋僅包含一種分子量等級的聚碳酸酯之組成物，亦涵蓋包含二或多種分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

子量等級聚碳酸酯之組成物。二或更多種分子量等級的聚碳酸酯存在時，一個實施例中，分子量最低的聚碳酸酯之重均分子量是分子量最高的聚碳酸酯之重均分子量的約10%至約95%，另一實施例中是約40%至約85%，另一實施例中是約60%至約80%。一個代表性的非限制實施例中，含聚碳酸酯的摻合物包括包含重均分子量介於約40,000和約48,000之間的聚碳酸酯與重均分子量介於約25,000和約35,000之間(皆相對於聚苯乙烯標準品)的聚碳酸酯之組合。二或更多種分子量等級的聚碳酸酯存在時，各種分子量等級的重量比可由約1至約99份一種分子量等級和約99至約1份任何其他分子量等級。一些實施例中，使用兩種分子量等級聚碳酸酯之混合物，此時，一個實施例中，兩種等級的重量比可由約99:1至約1:99，另一實施例中是約80:20至約20:80，一個實施例中是約70:30至50:50。並非所有製造聚碳酸酯的方法皆能夠製造所有分子量等級，所以本發明涵蓋包含二或更多種分子量等級聚碳酸酯之組成物，其中，各種聚碳酸酯由不同製法製得。一個特別的實施例中，本發明涵蓋包含界面法製得之聚碳酸酯與熔融法製得之重均分子量不同之聚碳酸酯之組合的組成物。

至於聚碳酸酯在本發明之組成物中的量，以組成物總重計，一個實施例中是介於約88重量%和約98重量%之間，另一實施例中是介於約90重量%和約95重量%之間。

本發明之阻燃性樹脂組成物包含至少一種聚碳酸酯樹脂以外的第二種熱塑性樹脂。一些實施例中，此第二種熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

塑性樹脂在包含聚碳酸酯的組成物中形成第二相。此第二種熱塑性樹脂包含一或多種熱塑性聚合物，其於一個實施例中之玻璃化轉變溫度(T_g)高於約 25°C ，在另一實施例中高於或等於約 90°C ，另一實施例中則高於或等於約 100°C 。此處所述之聚合物的 T_g 是藉差示掃描卡計測得的 T_g 值(加熱速率 $20^{\circ}\text{C} / \text{分鐘}$ ，以折點為 T_g 值)。一個特別的實施例中，第二種熱塑性樹脂包含一或多種聚合物，其中各聚合物的結構單元衍生自選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基(甲基)丙烯酸酯單體中的一或多種單體。

適當的乙烯基芳族單體包含，如：苯乙烯和經取代的苯乙烯(具有一或多個烷基、烷氧基、羥基或鹵基取代基接於芳環上)，包括，如： α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、三甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、對-羥基苯乙烯、甲氧基苯乙烯，和經乙烯基取代的縮合芳環結構，如：乙烯基萘、乙烯基蒽，及乙烯基芳族單體。

本發明中所謂"單乙烯系不飽和腈單體"是指每分子包含單一腈基及單一乙烯系不飽和位址的非環狀化合物，其包括，如：丙烯腈、異丁烯腈和 α -氯丙烯腈。

所謂"(甲基)丙烯酸酯單體"是丙烯酸酯單體和異丁烯酸酯單體的統稱。適當(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基酯單體包含丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基酯，如：丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、2-乙基己基丙烯酸酯，及它們的異丁烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷酯同系物(如：異丁烯酸甲酯、異丁酸乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

酯、異丁酸丙酯、異丁酸異丙酯、異丁烯酸丁酯、異丁烯酸己酯及異丁烯酸癸酯。

特別的實施例中，第二種熱塑性樹脂包含乙烯基芳族聚合物，其具有第一個結構單元衍生自一或多個乙烯基芳族單體(如：苯乙烯)並具有第二個結構單元衍生自一或多個單乙烯系不飽和腈單體(如：丙烯腈)。一些實施例中，第二種熱塑性樹脂包含約55至約99重量%(其他實施例中是約60至約90重量%)結構單元衍生自苯乙烯，一些實施例中，約1至約45重量%(其他實施例中是約10至約40重量%)結構單元衍生自丙烯腈。特別的實施例中，第二種熱塑性樹脂的重均分子量由約50,000至約100,000克/莫耳，此相對於聚苯乙烯標準品。

只要能夠滿足樹脂的T_g限制，第二種熱塑性樹脂可視情況包括衍生自一或多種其他可共聚單乙烯系不飽和單體(如：單乙烯系不飽和羧酸，如：丙烯酸、異丁烯酸和衣康酸)、經基C₁-C₁₂烷基(甲基)丙烯酸酯單體(如：經基乙基異丁烯酸酯)、C₄-C₁₂環烷基(甲基)丙烯酸酯單體(如：異丁烯酸環己酯)、(甲基)丙烯醯胺單體(如：丙烯醯胺和異丁烯醯胺)、馬來醯亞胺單體(如：N-烷基馬來醯亞胺、N-芳基馬來醯亞胺)、馬來酸酐及乙烯酯(如：乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)的結構單元。本說明書所謂的"C₄-C₁₂環烷基"是指每個基團具4至12個碳原子的環狀烷基取代基，所謂"(甲基)丙烯醯胺"是指丙烯醯胺和異丁烯醯胺。

以組成物總重計，第二種樹脂組成物在本發明之組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

物中的量在一個實施例中是介於約0.05重量%和約10重量%之間，另一實施例中是介於約0.1重量%和約8重量%之間，另一實施例中是介於約0.2重量%和約6重量%之間，另一實施例中是介於約0.5重量%和約4重量%之間。

本發明之阻燃性樹脂組成物包含至少一種經橡膠改質的接枝共聚物，其包含不連續橡膠相分散於連續硬質熱塑相中，其中，至少一部分硬質熱塑相以化學方式接枝於橡膠相。下文中，經橡膠改質的接枝共聚物有時是指經橡膠改質的熱塑性樹脂。一個實施例中，經橡膠改質的接枝共聚物包含藉整體聚合法製得者。另一實施例中，經橡膠改質的接枝共聚物包含藉乳液聚合反應製得者。

適用以製造橡膠相的橡膠包含玻璃化轉變溫度(T_g)低於或等於25°C者，另一實施例中是低於或等於0°C者，另一實施例中是低於或等於-30°C者。一個實施例中，橡膠包含聚合物，通常是直鏈聚合物，其具有結構單元衍生自一或多個共軛二烯單體。適當的共軛二烯單體包含，如：1,3-丁二烯、異間戊二烯、1,3-庚二烯、甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、二氯丁二烯、溴丁二烯和二溴丁二烯及共軛二烯單體混合物。特別的實施例中，共軛二烯單體是1,3-丁二烯或異間戊二烯中之至少一者。

此橡膠可視情況地包括衍生自可共聚合單乙烯系不飽和單體(選自 C_2 - C_8 烯烴單體、乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{12} 酯單體)中之一或多者的結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

構單元。此處所謂的" C_2 - C_8 烯烴單體"是指每分子具2至8個碳原子及一個單一乙烯系不飽和位址的化合物。適當 C_2 - C_8 烯烴單體包含，如：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯和庚烯。適當乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{12} 酯包含前面關於第二種熱塑性樹脂中所描述者。

特別的實施例中，此橡膠是聚丁二烯均聚物。另一實施例中，橡膠是共聚物，如：團聯共聚物，包含衍生自一或多個共軛二烯單體的結構單元及高至50重量%結構單元衍生自選自乙烯基芳族單體和單乙烯系不飽和腈單體中的一或多種單體，如：苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物或苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物。另一特別的實施例中，橡膠是苯乙烯-丁二烯團聯共聚物，其含有約50至約95重量%結構單元衍生自丁二烯，及約5至約50重量%結構單元衍生自苯乙烯。另一特別的實施例中，橡膠包含衍生自丙烯酸丁酯的結構單元。另一特別的實施例中，橡膠是經乙烯-丙烯-二烯改質的橡膠。

此彈性橡膠相可在自由基引發劑、多元酸界面活性劑及選用的鏈轉移劑存在時，製自水性乳液聚合法，並聚成彈性相材料顆粒。適當引發劑包含慣用自由基引發劑，如：有機過氧化物化合物(如：苯甲醯化過氧)、過硫酸鹽化合物(如：過硫酸鉀)、偶氮腈化合物(如：2,2'-偶氮雙-2,3,3-三甲基丁腈)；或氧化還原引發劑系統，如：枯烯過氧化氫、硫酸亞鐵、焦磷酸四鈉和具還原力的糖或甲醛磺酸鈉之組合。適當鏈轉移劑包含，如： C_9 - C_{13} 烷基硫醇化合物，如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

：壬基硫醇或三級十二基硫醇。

經乳液聚合的彈性橡膠相材料顆粒之重量平均顆粒尺寸在一個實施例中是約50至約1000奈米，另一實施例中約50至約800奈米，另一實施例中是100至500奈米，此藉透光率測得。根據已知技巧，經乳液聚合的彈性顆粒尺寸可視情況地藉經乳液聚合的顆粒之機械、膠態或化學附聚而提高。

硬質熱塑性樹脂相包含一或多種熱塑性聚合物且在一個實施例中的 T_g 大於約 25°C ，在另一實施例中大於或等於約 90°C ，另一實施例中大於或等於約 100°C 。特別的實施例中，硬質熱塑相包含一或多種聚合物，其中各者具有衍生自選自(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷酯單體、乙烯基芳族單體和單乙烯系不飽和腈單體中之一或多種單體的結構單元。適當乙烯基芳族單體和單乙烯系不飽和腈單體及(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 酯單體包含前述關於橡膠相中描述者。

特別的實施例中，硬質熱塑性樹脂相包含乙烯基芳族聚合物(其具有第一種結構單元衍生自一或多種乙烯基芳族單體(如：苯乙烯)和第二種結構單元衍生自一或多種單乙烯系不飽和腈單體(如：丙烯腈))。一些實施例中，硬質相包含約55至約99重量%(另一實施例中是約60至約90重量)結構單元衍生自苯乙烯，一些實施例中，包含約1至約45重量%(另一實施例中是約10至約40重量)結構單元衍生自丙烯腈。

以經橡膠改質的接枝共聚物重量計，經橡膠改質的接枝共聚物中的橡膠相的相對量在一個實施例中是約2重量%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

至約70重量%，另一實施例中是約6重量%至約65重量%，另一實施例中是約8重量%至約50重量%，實施例中是約10重量%至約40重量%，另一實施例中是約12重量%至約24重量%。硬質熱塑相和橡膠相之間的接枝量視橡膠相的相對量和組成而改變。一個實施例中，約10至約90重量%以化學力接枝於橡膠相，約10至約90重量%硬質熱塑相維持"自由"，即，未接枝。另一實施例中，約40至約75重量%硬質熱塑相以化學力接枝於橡膠相，約25至約60重量%硬質熱塑相維持自由。

各種實施例中，經橡膠改質的熱塑性樹脂的硬質熱塑相可形成自：(i)有橡膠相存在時，完全藉由聚合反應，或(ii)將一或多種分別聚合的硬質熱塑性聚合物加至已於橡膠相存在時聚合的硬質熱塑性聚合物中。一個特別的實施例中，一或多種分別聚合的硬質熱塑性聚合物與已於橡膠相存在時聚合的硬質熱塑性聚合物合併，以有助於將本發明之組成物的黏度調整至一些所欲範圍內。一個特別的實施例中，一或多種分別聚合的硬質熱塑性聚合物的重均分子量由約50,000至約100,000克/莫耳，此相對於聚苯乙烯標準品。

另一特別的實施例中，經橡膠改質的熱塑性樹脂包含橡膠相和硬質熱塑相，前者包含結構單元衍生自一或多種共軛二烯單體及視情況地，尚包含其他結構單元衍生自選自乙烯基芳族單體和單乙烯系不飽和腈單體中之一或多種單體的聚合物，後者包含結構單元衍生自選自乙烯基芳族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

單體和單乙烯系不飽和腈單體中之一或多種單體的聚合物。另一特別的實施例中，經橡膠改質的熱塑性樹脂包含聚丁二烯或聚(苯乙烯-丁二烯)橡膠，硬質相包含苯乙烯-丙烯腈共聚物。

只要滿足各相的 T_g 限制，經橡膠改質的熱塑性樹脂中的橡膠相和硬質熱塑性樹脂相之聚合物可視情況地包括衍生自一或多種其他可共聚單乙烯系不飽和單體(如：單乙烯系不飽和羧酸(如：丙烯酸、異丁烯酸和衣康酸)、羥基 C_1 - C_{12} 烷基(甲基)丙烯酸酯單體(如：羥基乙基異丁烯酸酯)、 C_4 - C_{12} 環烷基(甲基)丙烯酸酯單體(如：異丁烯酸環己酯)、(甲基)丙烯醯胺單體(如：丙烯醯胺和異丁烯醯胺)、馬來醯亞胺單體(如：N-烷基馬來醯亞胺、N-芳基馬來醯亞胺)、馬來酸酐及乙烯酯(如：乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯))的結構單元。本說明書中所謂的" C_4 - C_{12} 環烷基"是指每個基團具有4至12個碳原子的環狀烷基取代基，所謂"(甲基)丙烯醯胺"是丙烯醯胺和異丁烯醯胺的統稱。經橡膠改質的熱塑性樹脂的橡膠相的顆粒尺寸中，在一個實施例中是約0.1至約10微米，另一實施例中由約0.1至約3.0微米，另一實施例中由約0.2至約2.0微米。一些實施例中，本發明之組成物可包含至少一種芳族聚碳酸酯樹脂與至少一種經橡膠改質的接枝共聚物和至少一種聚碳酸酯樹脂以外的第二種熱塑性樹脂(此第二種熱塑性樹脂所包含的主要單體結構與經橡膠改質的接枝共聚物的硬質熱塑相相同)之混合物之組合。

至於經橡膠改質的接枝共聚物在本發明之組成物中的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

存在量，以組成物總重計，一個實施例中是介於約0.05重量%和約10重量%之間，另一實施例中是介於約0.1重量%和約8重量%之間，另一實施例中是介於約0.2重量%和約6重量%之間，另一實施例中是介於約0.5重量%和約4.5重量%之間。

本發明之阻燃性樹脂組成物包含至少一種聚合型或非聚合型有機磷物種選自磷酸酯(phosphate esters)、硫代磷酸酯、亞磷酸酯(phosphonate esters)、硫代亞磷酸酯、次磷酸酯(phosphinate esters)、硫代次磷酯、磷(包括三苯基磷)、磷氧化物(包括氧化三苯基磷和氧化參(2-氰乙基)磷)、硫代磷氧化物和磷鹽。一些實施例中，有機磷物種是非聚合型磷酸酯，包括：如：烷基磷酸酯、芳基磷酸酯、以間-苯二酚為基礎的磷酸酯及以雙酚為基礎的磷酸酯。其他實施例中，有機磷物種是芳族磷酸酯。這樣的磷物種的代表非限制例包括三苯基磷酸酯、三甲酚磷酸酯、間-苯二酚雙(二苯基磷酸酯)、雙酚A雙(二苯基磷酸酯)和此技術中已知的其他芳族磷酸酯。

至於有機磷物種在本發明之組成物中的存在量，以組成物總重計，在一個實施例中介於約0.5重量%和約15重量%之間，另一實施例中是介於約1重量%和約8重量%之間，另一實施例中是介於約2重量%和約6重量%之間。

各式各樣的實施例中，本發明的阻燃性樹脂組成物包含的氟聚合物量能夠有效提供此樹脂組成物防滴落性質。一個實施例中，以組成物總重計，存在於組成物中的氟聚

(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)

合物量介於約 0.01 重量 % 和約 2 重量 % 之間，另一實施例中是介於約 0.1 重量 % 和約 1 重量 % 之間。已經知道適當的氟聚合物和這樣的氟聚合物之製法，請參考，如：美國專利案第 3,671,487 和 3,723,373 號。適當氟聚合物包括包含衍生自一或多種氟化 α -烯烴單體之結構單元的均聚物和共聚物。所謂“氟化 α -烯烴單體”是指包括至少一個氟原子取代基的 α -烯烴單體。適當的氟化 α -烯烴單體包括，如：氟乙烯(如： $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 和 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$) 和氟丙烯(如： $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)。一個特別的實施例中，氟化 α -烯烴單體是四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、氯三氟乙烯($\text{CClF}=\text{CF}_2$)、偏氟乙烯($\text{CH}_2=\text{CF}_2$)和六氟丙烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$)中之一或多者。各式各樣實施例中，適當的氟化 α -烯烴單體均聚物包括，如：聚(四氟乙烯)和聚(六氟乙烯)。

其他實施例中，適當的氟化 α -烯烴共聚物包括包含衍生自二或多種氟化 α -烯烴共聚物之結構單元的共聚物(如：聚(四氟乙烯 - 六氟乙烯)及包含衍生自單或多種氟化單體和一或多種可與氟化單體共聚之非氟化單乙烯系不飽和單體之結構單元的共聚物(如：聚(四氟乙烯 - 乙烯 - 丙烯)共聚物)。適當的非氟化單乙烯系不飽和單體包括，如： α -烯烴單體(如：乙烯、丙烯、丁烯)、丙烯酸酯單體(如：異丁烯酸甲酯、丙烯酸丁酯)、乙烯醚(如：環己基乙烯醚、乙基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

烯醚、正丁基乙烯醚)、乙烯酯(如：乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯)。一個特別的實施例中，氟聚合物顆粒尺寸範圍由約50奈米至約500奈米，此由電子顯微鏡測得。一個特別的實施例中，氟聚合物是聚(四氟乙烯)共聚物("PTFE")。

因為難直接將氟聚合物摻入熱塑性樹脂組成物中，因此，一個實施例中，氟聚合物以一些方式預先摻入第二種聚合物中而形成濃縮物。一個實施例中，第二種聚合物是至少一種不同於組成物之樹脂組份者。特別的實施例中，第二種聚合物是熱塑性樹脂，如：芳族聚碳酸酯樹脂或苯乙烯-丙烯腈樹脂。例如，氟聚合物和聚碳酸酯樹脂的水性分散液可經蒸汽沉澱而形成氟聚合物濃縮物，作為熱塑性樹脂組成物中的滴落抑制劑添加物，此如美國專利案第5,521,230號中所述者，或者，可以使用苯乙烯-丙烯腈樹脂水性乳液或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂水性乳液，一併凝聚的氟聚合物-熱塑性樹脂組成物沉澱之後，經乾燥，提供PTFE-熱塑性樹脂粉末，此如美國專利案第4,579,906號中所述者。

氟聚合物添加物(氟聚合物-熱塑性樹脂粉末形式)包含約10至約90重量%(另一例中是約30至約70重量%，又另一例中是約40至約60重量%)氟聚合物及約30至約70重量%(另一例中是約40至約60重量%)第二種聚合物。

另一實施例中，氟聚合物添加物可製自：氟聚合物水性分散液存在時，一或多種單乙烯系不飽和單體之乳液聚合反應，以於氟聚合物存在時形成第二種聚合物。適當的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

單乙烯系不飽和單體如前述者。之後藉由，如：添加硫酸而使乳液沉澱。使沉澱物脫水(如：藉由離心)，之後經乾燥形成氟聚合物添加物，其中包含氟聚合物和相關第二種聚合物。此經無水乳液聚合的氟聚合物添加物為自由流動粉末形式。另一實施例中，可經乳液聚合成第二種聚合物的單乙烯系不飽和單體包含選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷酯單體中的一或多種單體。適當的乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷酯單體如前述者。一個特別的實施例中，第二種聚合物包含衍生自苯乙烯和丙烯腈的結構單元。另一特別的實施例中，第二種聚合物包含約60至約90重量結構單元衍生自苯乙烯和約10至約40重量%結構單元衍生自丙烯腈。此乳液聚合反應混合物可視情況地包括乳化或分散的第三種聚合物顆粒，如：乳化的丁二烯橡膠乳膠。此乳液聚合反應可藉慣用自由基引發劑引發，此如前文關於經橡膠改質的接枝共聚物中所述者。聚合反應期間內，一種鏈轉移劑(如： C_9 - C_{13} 烷基硫醇化合物，如：壬基硫醇、三級十二基硫醇)可視情況地加至反應槽中，以降低第二種聚合物的分子量。特別的實施例中，未使用鏈轉移劑。另一實施例中，經穩定的氟聚合物分散液被引至反應槽中並攪拌加熱。在氟聚合物顆粒分散液存在時，引發劑系統和一或多種單乙烯系不飽和單體之後引至反應槽中並加熱而使單體聚合以形成第二種聚合物。適當的氟聚合物添加物和乳液聚合法述於如：美國專利案第5,804,654號。特別

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

的實施例中，第二種聚合物的重均分子量由約10,000至約200,000克/莫耳，此相對於聚苯乙烯標準品。

本發明之阻燃性樹脂組成物包含至少一種聚合型或非聚合型全氟烷磺酸鹽。各式各樣的實施例中，全氟烷磺酸鹽包含衍生自全氟甲基丁磺酸、全氟甲磺酸、全氟乙磺酸、全氟丙磺酸、全氟丁磺酸(亦稱為九氟丁磺酸)、全氟戊磺酸、全氟己磺酸、全氟庚磺酸、全氟辛磺酸和其他全氟烷磺酸中之至少一者。各式各樣實施例中，全氟烷磺酸鹽包含鹼金屬或銨鹽，如：鈉、鉀、四烷基銨、四乙基銨、四丁基銨和甲基三丁基銨鹽，但不在其限。特別的實施例中，全氟烷磺酸鹽包含全氟丁酸鉀、全氟辛酸鉀、全氟丁磺酸四乙銨和全氟甲基丁磺酸四乙銨。

至於全氟烷磺酸鹽於本發明之組成物中的存在量，以組成物總重計，在一個實施例中介於約0.01重量%和約0.25重量%之間，另一實施例中介於約0.03重量%和約0.2重量%之間，另一實施例中介於約0.05重量%和約0.15重量%之間，另一實施例中介於約0.07重量%和約0.13重量%之間。

本發明之阻燃性樹脂組成物可視情況地包含至少一種衝擊性質修飾劑，其與前述任何經橡膠改質的接枝共聚物和經橡膠改質的接枝共聚物中之任何橡膠不同。各式各樣的實施例中，適當的衝擊性質修飾劑包含具聚(丙烯酸烷酯)或聚(異丁烯酸烷酯)外殼的核心-外殼型衝擊性質修飾劑。其他實施例中，適當的衝擊性質修飾劑包含具聚(異丁烯酸甲酯)外殼的核心-外殼型衝擊性質修飾劑。其他實施例中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

，適當的衝擊性質修飾劑是核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑，其外殼包含聚(異丁烯酸甲酯)，核心包含聚丁二烯橡膠。其他實施例中，適當的衝擊性質修飾劑是核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑，其外殼包含聚(異丁烯酸甲酯)，核心包含矽酮橡膠。代表性的矽酮橡膠包含聚(二有機矽氧烷)，如：聚(二甲基矽氧烷)。其他實施例中，適當的衝擊性質修飾劑是核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑，其外殼包含聚(異丁烯酸甲酯)，核心包含矽酮橡膠和至少一種玻璃化轉變溫度高於矽酮橡膠的其他聚合物。其他實施例中，適當的衝擊性質修飾劑是核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑，其外殼包含聚(異丁烯酸甲酯)，核心包含矽酮橡膠和至少一種玻璃化轉變溫度比矽酮橡膠來得高的聚(丙烯酸烷酯)。一個特別的實施例中，適當的衝擊性質修飾劑是核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑，其外殼包含聚(異丁烯酸甲酯)，核心包含矽酮橡膠和聚(丙烯酸丁酯)。一種適當的核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑可根據 Sasaki 等人的方法製得，此述於美國專利案第 5,132,359 號。一些實施例中，適當的衝擊性質修飾劑包括 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 以註冊名稱 METABLEN 銷售者。

衝擊性質修飾劑存在於本發明之組成物中時，以組成物總重計，一個實施例中，其存在量在介於約 0.0 重量%和約 4 重量%之間，另一實施例中，其存在量在介於約 0.02 重量%和約 2 重量%之間，另一實施例中介於約 0.05 重量%和約 1 重量%之間，另一實施例中介於約 0.1 重量%和約 1 重量%之間，另一實施例中介於約 0.2 重量%和約 1 重量%之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(22)

本發明的各實施例中所謂的"烷基"是指直鏈烷基、支鏈烷基、芳烷基和環烷基。各實施例中，直鏈和支鏈烷基具1至約12個碳原子，代表性的非限制例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基和十二基。各實施例中，環烷基是具3至約12個碳原子者。這些環烷基的一些代表性非限制例包括環丁基、環戊基、環己基、甲基環己基和環庚基。各式各樣實施例中，芳烷基是具7至約14個碳原子者；這些包括，苯甲基、苯丁基、苯丙基和苯乙基，但不在其限。各式各樣實施例中，本發明之各式各樣實施例中的芳基是具6至12個環碳原子者。這些芳基的一些代表性非限制例包括苯基、聯苯基和萘基。本發明的一些實施例中所用鹵素基團是氯和溴。

本發明之阻燃性樹脂組成物亦可含有其他慣用添加劑，包括抗靜電劑、安定劑(如：熱安定劑和光安定劑)、顏料、染料、濾UV劑、抑制劑、塑化劑、流動促進劑、輔助阻燃劑、脫模劑、輔助衝擊性質修飾劑、酯交換抑制劑、其他防滴落劑和填料。一些實施例中，本發明之組成物包含至少一種增充填料或至少一種強化填料或包含至少一種增充填料和至少一種強化填料。增充填料的代表例包含碳黑、矽石、礬土、氧化鎂、滑石、雲母、玻璃珠、中空玻璃珠之類。強化填料的代表例包含碳纖維、玻璃纖維、石英之類。脫模劑的代表例包括季戊四醇四酒石酸酯、二十二酸辛酯和聚乙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

雖然本發明與任何操作理論無關，但在某些加工條件下，添加物或聚合型樹脂或二者可能至少部分參與反應(如：轉酯反應)，此為此技術中已知者。本發明的各式各樣實施例含括一或多種組份本身或與至少一種其他的摻雜組份驅動化學反應的組成物。換言之，本發明包括該組份於初時就存在的組成物及包含其任何反應產物的組成物。指定組成物中之比例時，它們用於原摻雜的材料中，而非在這樣的反應之後殘留。

本發明的其他實施例包含此處所揭示的組成物之製法。本發明的阻燃性樹脂組成物可製自：在適用以形成組份之摻合物的條件下，合併和混合組成物的組份，如：使用，如：二滾筒碾磨機、班伯里混合器或單股螺旋或雙股螺旋壓出機而使它們熔融混合，及視情況地於之後將形成的組成物製成細粒形式(如：造粒或研磨此組成物)。一些實施例中，一或多種組份可以水性混合物或溶液形式加至組成物中，之後在適當加工設備(如：壓出機)中脫揮發。本發明之熱塑性樹脂組成物可藉許多設備(如：注模機、壓出機、旋轉模製機、吹塑模製機和熱成形機)模製成可資利用的成型物件，製成，如：電腦、事業機械框架、家用品。

無須進一步解釋，咸信嫻於此技術者能夠由此處的描述將本發明發揮至極限。下列實例用以提供嫻於此技術者實施所提出的發明的進一步資訊。所提出的例子僅為實施本發明的代表例。據此，不欲因這些實例而對本發明造成任何限制，本發明範圍由所附申請專利範圍定義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(24)

實例 1-3 和 比較例 1-6

下列實例中，組份是重均分子量(相對於聚苯乙烯標準品)範圍介於約 40,000 和約 50,000 之間的雙酚 A 聚碳酸酯；ABS，包含約 75：25 重量 % 苯乙烯 / 丙烯腈和約 8-25% 接枝的聚丁二烯，其苯乙烯 / 丙烯腈部分的總重均分子量介於約 50,000 和約 100,000 之間(相對於聚苯乙烯標準品)；SAN，包含約 75：25 重量比苯乙烯 / 丙烯腈，總重均分子量介於約 50,000 和約 100,000 之間(相對於聚苯乙烯標準品)；和聚四氟乙烯，其以於 SAN 中之 50 重量 % 濃縮物形式添加，得到以組成物總重計之 0.5 重量 % 聚四氟乙烯。除非特別聲明，否則實例中所有組成物亦含 0.52 重量 % 脫模劑和熱安定劑，咸信此不會影響阻燃性。如所示者，全氟丁磺酸鉀(在附表中縮寫成"鹽")加至組成物中。如所示者，至少一種有機磷酸酯加至組成物中。縮寫"RDP"代表間-苯二酚雙(二苯基磷酸酯)；縮寫"BPADP"代表雙酚 A 雙(二苯基磷酸酯)。如所示者，一些實例中，添加衝擊性質修飾劑("IM")。此衝擊性質修飾劑是核心 - 外殼類型材料，其核心包含矽酮橡膠，外殼包含聚(異丁烯酸甲酯)，由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 以 METABLEN S-2001 名稱銷售。

實例中的組成物藉由在 Henschel 混合機中無水摻合及使用典型加工設備於約 250-280°C 壓出和模製而製得。"製得的模製品平均 FOT"是指 10 個 1/6 英吋厚的試驗條在模製之後不久於 UL94 規則下測試時，第一和第二次滅火時間的平均值

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

和(單位是秒鐘)。“經適應者的平均FOT”是指於23℃ 50%濕度條件下適應至少48小時之後，10個1/6英吋厚的試驗條於UL94規則下測試時，第一和第二次滅火時間的平均值和(單位是秒鐘)。阻燃試驗結果示於附表1，其與不含磷酸酯和全氟烷磺酸鹽的對照組成物作比較。縮寫“CE_x”代表比較例。

附表 1

實例	PC %	SAN %*	ABS %	IM %	磷酸酯 (%)	鹽 %	製得的模 製品平均 FOT(秒)	經適應者 的平均FOT (秒)
CE _{x.1}	94.48	0.5	4	0	--	--	2.9	12.4
CE _{x.2}	94.38	0.5	4	0	--	0.1	3.77	14.1
CE _{x.3}	92.48	0.5	4	0	RDP(2)	--	3.1	14.5
1	92.38	0.5	4	0	RDP(2)	0.1	2.7	5.1
2	92.38	0.5	2	0	RDP(4)	0.1	2.1	8.1
CE _{x.4}	92.18	0.5	2	0	RDP(4)	0.3	2.4	29.8
CE _{x.5}	94.28	4	0.2	0.2	--	--	--	29
CE _{x.6}	94.2	4	0.5	0.2	--	0.08	--	11.5
3	92.2	4	0.5	0.2	BPADP (2)	0.08	--	7.2

*包括0.5重量%衍生自聚四氟乙烯濃縮物的SAN。

數據顯示無全氟烷磺酸鹽或磷酸酯的對照組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

(CE_{x.1})在適應之後的FOT無法被接受。類似地，包含全氟烷磺酸鹽但不含磷酸酯或含磷酸酯但不含全氟烷磺酸鹽的組成物(CE_{x.2}和CE_{x.3})在適應之後的FOT無法被接受。包含磷酸酯和全氟烷磺酸鹽的相對組成物中，後者的量介於以組成物總重計之約0.01重量%和約0.25重量%之間，適應之後的FOT獲改善(實例1和2)。包含磷酸酯和0.3重量%全氟烷磺酸鹽的對照組成物(CE_{x.4})於適應之後的FOT無法被接受。包含衝擊性質修飾劑的組成物得到類似的結果。這些結果顯示：本發明之組成物使得由彼製得的物件在暴於市售物件會經歷的類似濕度條件下之後具有良好阻燃性。因此，本發明的另一實施例包含使得模製物件於室溫暴於至少50%相對濕度至少48小時之後，獲致UL94V-0阻燃等級的方法。一些特別的實施例中，本發明之組成物包含約0.07重量%至約0.13重量%全氟烷磺酸鹽、約3重量%至約5重量%有機磷物種及約3重量%至約5重量%ABS，其中所有量係基於組成物總重計。本發明的其他特定實施例中，包含約0.07重量%至約0.13重量%全氟烷磺酸鹽、約1重量%至約2.5重量%有機磷物種和約1重量%至約2.5重量%ABS，其中所有量係基於組成物總重計。

已在典型實施例中說明本發明，因為能夠在不違背本發明之精神的情況作出各式各樣修飾和替代，所以不希望限於所述細節。因此，嫻於此技術者能夠藉慣用實驗對此處所述的發明作出進一步修飾和對等項，咸信所有的這樣的修飾和對等項均在下列申請專利範圍定義之本發明的精

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(27)

神和範圍內。茲將此處所列所有專利案全數列入參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

阻燃性樹脂組成物與方法

所揭示者是阻燃性樹脂組成物，其包含(i)至少一種芳族聚碳酸酯；(ii)至少一種第二種聚合物，其具有衍生自選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C_1-C_{12} 酯單體中之一或多種單體的結構單元；(iii)至少一種經橡膠改質的接枝共聚物；(iv)至少一種聚合型或非聚合型有機磷物種；(v)至少一種防滴落劑；及(vi)至少一種全氟烷磺酸鹽，以組成物總重計，其存在量介於約0.01重量%和約0.25重量%之間。亦提出該組成物之製法。

(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：

)

FLAME RETARDANT RESINOUS COMPOSITIONS AND METHOD

ABSTRACT

Disclosed are flame retardant resinous compositions comprising (i) at least one aromatic polycarbonate; (ii) at least one of a second polymer having structural units derived from one or more monomers selected from the group consisting of vinyl aromatic monomers, monoethylenically unsaturated nitrile monomers, and C_1-C_{12} alkyl (meth)acrylate monomers; (iii) at least one rubber modified graft copolymer; (iv) at least one polymeric or non-polymeric organic phosphorus species; (v) at least one antidrip agent; and (vi) at least one perfluoroalkanesulfonate salt present in an amount in a range between about 0.01 wt % and about 0.25 wt %, based on the weight of the entire composition. Also disclosed are methods for making said compositions.

訂

錄

五、(一)、本案指定代表化學式爲：第_____化學式

無

公告本

補充

申請日期	91 年 11 月 6 日
案 號	91132711
類 別	C08L 69/00, 53/02, C08K 5/49

A4

C4

I289581

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	阻燃性樹脂組成物與方法
	英 文	Flame retardant resinous compositions and method
二、發明 創作人	姓 名	(1) 約翰 坎培爾 Campbell, John Robert (2) 湯瑪斯 麥貝克 Miebach, Thomas (3) 蒙尼卡 馬魯根 Marugan, Monica (1) 美國 (2) 德國 (3) 西班牙
	國 籍	(1) 美國紐約州克里夫頓公園培伯賀洛四一號 41 Pepper Hollow, Clifton Park, NY 12065, USA
	住、居所	(2) 美國紐約州巴斯頓斯帕利索路三號 3 Thistle Drive, Ballston Spa, NY 12020, U.S.A. (3) 荷蘭柏根歐普松史帕曼路七十號 Scuaepmanlaan 70, 4623 XZ Bergen op Zoom, the Netherlands
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 凱瑟琳 溫特 Winter, Catherine J.



95.10.17

六、申請專利範圍

附件 3A:

第 91132711 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 95 年 10 月 17 日修正

1. 一種阻燃性樹脂組成物，包含

(i) 至少一種芳族聚碳酸酯；

(ii) 以整個組成物重量計，介於約 0.05 重量%和約 10 重量%之間的至少一種第二種聚合物，其具有衍生自選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₂ 烷酯單體中之一或多種單體的結構單元；

(iii) 以整個組成物重量計，介於約 0.05 重量%和約 10 重量%之間的至少一種經橡膠改質的接枝共聚物，此經橡膠改質的接枝共聚物包含不連續橡膠相分散於連續硬質熱塑相中，其中硬質熱塑性樹脂的玻璃化轉變溫度高於約 25℃，約 10 重量%至約 90 重量%硬質熱塑相以化學方式接枝於橡膠相；

(iv) 以整個組成物重量計，介於約 0.5 重量%和約 15 重量%之間的至少一種聚合型或非聚合型有機磷物種；

(v) 以整個組成物重量計，介於約 0.01 重量%和約 2 重量%之間的至少一種防滴落劑；及

(vi) 至少一種全氟烷磺酸鹽，以整個組成物重量計，其存在量介於約 0.01 重量%和約 0.25 重量%之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中芳族聚碳酸酯包含衍生自至少一種二羟基酚的結構單元，此二羟基酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

選自 6-羥基-1-(4'-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茛、4,4'-(3,3,5-三甲基亞環己基)二酚、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、2,4'-二羥基二苯基甲烷、雙(2-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-5-硝基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基-2-氯苯基)乙烷、2,2-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-丙烷、雙(4-羥基苯基)環己基甲烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羥基苯基)丙烷、2,4'-二羥基苯基砒、2,6-二羥基萘、6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙氫茛、氫醌、間-苯二酚、經 C₁₋₃ 烷基取代的間-苯二酚、3-(4-羥基苯基)-1,1,3-三甲基氫茛-5-醇和 1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茛-5-醇。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中二羥基酚包含雙酚 A。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中第二種聚合物包含衍生自一或多種乙烯基芳族單體的第一種結構單元和衍生自一或多種單乙烯系不飽和腈單體的第二種結構單元。

5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中第二種聚合物包含衍生自苯乙烯和丙烯腈的結構單元。

6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中橡膠相的玻

六、申請專利範圍

璃化轉變溫度低於或等於 25℃。

7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中橡膠包含衍生自 1,3-丁二烯、異戊二烯或丙烯酸丁酯中之至少一者的結構單元。

8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中橡膠相包含聚丁二烯橡膠、聚(苯乙烯-丁二烯)橡膠、聚(丙烯酸丁酯)橡膠或經乙烯-丙烯-二烯改質的橡膠；硬質熱塑相包含苯乙烯-丙烯腈共聚物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中有機磷物種選自磷酸酯、硫代磷酸酯、亞磷酸酯、硫代亞磷酸酯、次磷酸酯、硫代次磷酸酯、膦、三苯基膦、膦氧化物、氧化三苯基膦、氧化參(2-氰乙基)膦、硫代膦氧化物和磷鹽。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中有機磷物種是芳族磷酸酯。

11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中芳族磷酸酯選自三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、間苯-二酚雙(二苯基磷酸酯)和雙酚 A 雙(二苯基磷酸酯)。

12. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中防滴落劑包含至少一種氟聚合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中氟聚合物包含聚四氟乙烯。

14. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中氟聚合物以於組成物中的至少一種其他樹脂組份中之濃縮物形式加至組成物中。

六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中氟聚合物以於苯乙烯－丙烯腈共聚物中之濃縮物形式加至組成物中。

16. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中全氟烷磺酸鹽包含全氟烷磺酸(選自全氟甲基丁磺酸、全氟甲磺酸、全氟乙磺酸、全氟丙磺酸、全氟丁磺酸、全氟戊磺酸、全氟己磺酸、全氟庚磺酸、全氟辛磺酸及它們的混合物)的鈉、鉀或四烷基銨鹽。

17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中全氟烷磺酸鹽包含全氟丁磺酸鉀。

18. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中另包含至少一種包含聚(丙烯酸烷酯)或聚(異丁烯酸烷酯)外殼的核心－外殼型衝擊性質修飾劑。

19. 如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中核心－外殼型衝擊性質修飾劑包含聚(異丁烯酸甲酯)外殼。

20. 如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中衝擊性質修飾劑的存在量以整個組成物重量計介於約 0.01 重量%和約 4 重量%之間。

21. 一種阻燃性樹脂組成物，包含

(vii) 雙酚 A 聚碳酸酯，其存在量介於約 88 重量%和約 98 重量%之間；

(viii) 苯乙烯－丙烯腈共聚物，其存在量介於約 0.2 重量%和約 6 重量%之間；

(ix) 經橡膠改質的接枝共聚物，其存在量介於約 0.2

六、申請專利範圍

重量%和約 6 重量%之間，並包含聚丁二烯或聚(苯乙烯-丁二烯)橡膠，及苯乙烯-丙烯腈共聚物；

(x) 芳族磷酸酯，其存在量介於約 2 重量%和約 6 重量%之間，選自三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、間-苯二酚雙(二苯基磷酸酯)及雙酚 A 雙(二苯基磷酸酯)；

(xi) 聚四氟乙烯，其存在量介於約 0.1 重量%和約 1 重量%之間；及

(xii) 全氟丁磺酸鉀，其存在量介於約 0.05 重量%和約 0.2 重量%之間；

其中所有量皆以整個組成物重量計。

22. 如申請專利範圍第 21 項之組成物，其中另包含至少一種核心-外殼型衝擊性質修飾劑，其存在量以整個組成物重量計介於約 0.1 重量%和約 1 重量%之間，並包含聚(異丁烯酸甲酯)外殼。

23. 一種製造包含下列物種之阻燃性樹脂組成物之方法：

(i) 至少一種芳族聚碳酸酯；

(ii) 以整個組成物重量計，介於約 0.05 重量%和約 10 重量%之間的至少一種第二種聚合物，其具有衍生自選自乙烯基芳族單體、單乙烯系不飽和腈單體和(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₂ 烷酯單體中之一或多種單體的結構單元；

(iii) 以整個組成物重量計，介於約 0.05 重量%和約 10 重量%之間的至少一種經橡膠改質的接枝共聚物，此經橡膠改質的接枝共聚物包含不連續橡膠相分散於連續硬質熱塑

六、申請專利範圍

相中，其中硬質熱塑性樹脂的玻璃化轉變溫度高於約 25℃，約 10 重量%至約 90 重量%硬質熱塑相以化學方式接枝於橡膠相；

(iv) 以整個組成物重量計，介於約 0.5 重量%和約 15 重量%之間的至少一種聚合型或非聚合型有機磷物種；

(v) 以整個組成物重量計，介於約 0.01 重量%和約 2 重量%之間的至少一種防滴落劑；及

(vi) 至少一種全氟烷磺酸鹽，以整個組成物重量計，其存在量介於約 0.01 重量%和約 0.25 重量%之間，

其包含在適合形成組份之摻合物的條件下，合併及混合組成物的組份，及視情況地將所形成的組成物製成細粒形式。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中芳族聚碳酸酯包含衍生自至少一種二羥基酚的結構單元，此二羥基酚選自 6-羥基-1-(4'-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茚、4,4'-(3,3,5-三甲基亞環己基)二酚、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、2,4'-二羥基二苯基甲烷、雙(2-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-5-硝基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基-2-氯苯基)乙烷、2,2-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-丙烷、雙(4-羥基苯基)環己基甲烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

、2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羥基苯基)丙烷、2,4'-二羥基苯基砒、2,6-二羥基萘、6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙氫茚、氫醌、間-苯二酚、經 C₁₋₃ 烷基取代的間-苯二酚、3-(4-羥基苯基)-1,1,3-三甲基氫茚-5-醇和 1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫茚-5-醇。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中二羥基酚包含雙酚 A。

26. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中第二種聚合物包含衍生自一或多種乙烯基芳族單體的第一種結構單元和衍生自一或多種單乙烯系不飽和腈單體的第二種結構單元。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中第二種聚合物包含衍生自苯乙烯和丙烯腈的結構單元。

28. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中橡膠相的玻璃化轉變溫度低於或等於 25℃。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中橡膠包含衍生自 1,3-丁二烯、異戊二烯或丙烯酸丁酯中之至少一者的結構單元。

30. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中橡膠相包含聚丁二烯橡膠、聚(苯乙烯-丁二烯)橡膠、聚(丙烯酸丁酯)橡膠或經乙烯-丙烯-二烯改質的橡膠；硬質熱塑相包含苯乙烯-丙烯腈共聚物。

31. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中有機磷物種選自磷酸酯、硫代磷酸酯、亞磷酸酯、硫代亞磷酸酯、次

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

磷酸酯、硫代次磷酸酯、膦、三苯基膦、膦氧化物、氧化三苯基膦、氧化參(2-氰乙基)膦、硫代膦氧化物和磷鹽。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中有機磷物種是芳族磷酸酯。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中芳族磷酸酯選自三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、間-苯二酚雙(二苯基磷酸酯)和雙酚 A 雙(二苯基磷酸酯)。

34. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中防滴落劑包含至少一種氟聚合物。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中氟聚合物包含聚四氟乙烯。

36. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中氟聚合物以於組成物中的至少一種其他樹脂組份中之濃縮物形式加至組成物中。

37. 如申請專利範圍第 36 項之方法，其中氟聚合物以於苯乙烯-丙烯腈共聚物中之濃縮物形式加至組成物中。

38. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中全氟烷磺酸鹽包含全氟烷磺酸(選自全氟甲基丁磺酸、全氟甲磺酸、全氟乙磺酸、全氟丙磺酸、全氟丁磺酸、全氟戊磺酸、全氟己磺酸、全氟庚磺酸、全氟辛磺酸及它們的混合物)的鈉、鉀或四烷基銨鹽。

39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中全氟烷磺酸鹽包含全氟丁磺酸鉀。

40. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中另包含至少

(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

一種包含聚(丙烯酸烷酯)或聚(異丁烯酸烷酯)外殼的核心－外殼型衝擊性質修飾劑。

41. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中核心－外殼型衝擊性質修飾劑包含聚(異丁烯酸甲酯)外殼。

42. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中衝擊性質修飾劑的存在量以整個組成物重量計介於約 0.01 重量%和約 4 重量%之間。

43. 一種製造包含下列物種之阻燃性樹脂組成物之方法：

(vii) 雙酚 A 聚碳酸酯，其存在量介於約 88 重量%和約 98 重量%之間；

(viii) 苯乙烯－丙烯腈共聚物，其存在量介於約 0.2 重量%和約 6 重量%之間；

(ix) 經橡膠改質的接枝共聚物，其存在量介於約 0.2 重量%和約 6 重量%之間，並包含聚丁二烯或聚(苯乙烯-丁二烯)橡膠，及苯乙烯－丙烯腈共聚物；

(x) 芳族磷酸酯，其存在量介於約 2 重量%和約 6 重量%之間，選自三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、間-苯二酚雙(二苯基磷酸酯)及雙酚 A 雙(二苯基磷酸酯)；

(xi) 聚四氟乙烯，其存在量介於約 0.1 重量%和約 1 重量%之間；及

(xii) 全氟丁磺酸鉀，其存在量介於約 0.05 重量%和約 0.2 重量%之間；

其中所有量皆以整個組成物重量計，

(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

此方法包含在適合形成組份之摻合物的條件下，合併及混合組成物的組份，及視情況地將所形成的組成物製成細粒形式。

44. 如申請專利範圍第 43 項之方法，尚包含至少一種核心 - 外殼型衝擊性質修飾劑，其存在量以整個組成物重量計介於約 0.1 重量%和約 1 重量%之間，並包含聚(異丁烯酸甲酯)外殼。

45. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中第二種聚合物的存在量以整個組成物重量計介於 0.1 重量%和 8 重量%之間。

46. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中橡膠相的玻璃化轉變溫度低於或等於 0℃。

47. 如申請專利範圍第 46 項之組成物，其中橡膠相的玻璃化轉變溫度低於或等於 -30℃。

48. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 40 重量%至 75 重量%的硬質熱塑相以化學方式接枝於橡膠相。

49. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，經橡膠改質的接枝共聚物的存在量以整個組成物重量計介於 0.1 重量%和 8 重量%之間。

50. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中有機磷物種的存在量以整個組成物重量計介於 1 重量%和 8 重量%之間。

51. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中氟聚合物的存在量以整個組成物重量計介於 0.1 重量%和 1 重量%之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

間。

52. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中第二種聚合物的存在量以整個組成物重量計介於 0.1 重量%和 8 重量%之間。

53. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中橡膠相的玻璃化轉變溫度低於或等於 0℃。

54. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中橡膠相的玻璃化轉變溫度低於或等於 -30℃。

55. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中 40 重量%至 75 重量%的硬質熱塑相以化學方式接枝於橡膠相。

56. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，經橡膠改質的接枝共聚物的存在量以整個組成物重量計介於 0.1 重量%和 8 重量%之間。

57. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中有機磷物種的存在量以整個組成物重量計介於 1 重量%和 8 重量%之間。

58. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中氟聚合物的存在量以整個組成物重量計介於 0.1 重量%和 1 重量%之間。

訂