202415689

(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 202415689 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：112136433 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl.： *C08F220/14 (2006.01)* *C08F220/18 (2006.01)*
C08F220/40 (2006.01) *C08F230/02 (2006.01)*
C08F265/04 (2006.01) *C08F275/00 (2006.01)*
C09K21/14 (2006.01) *C08L33/08 (2006.01)*
C08L51/06 (2006.01) *C08L69/00 (2006.01)*

(30)優先權：2022/09/30 美國 63/411,648

(71)申請人：美商羅門哈斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)
美國

(72)發明人：羅 普 LUO, PU (US)；伊凡斯 安E EVANS, ANN E. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

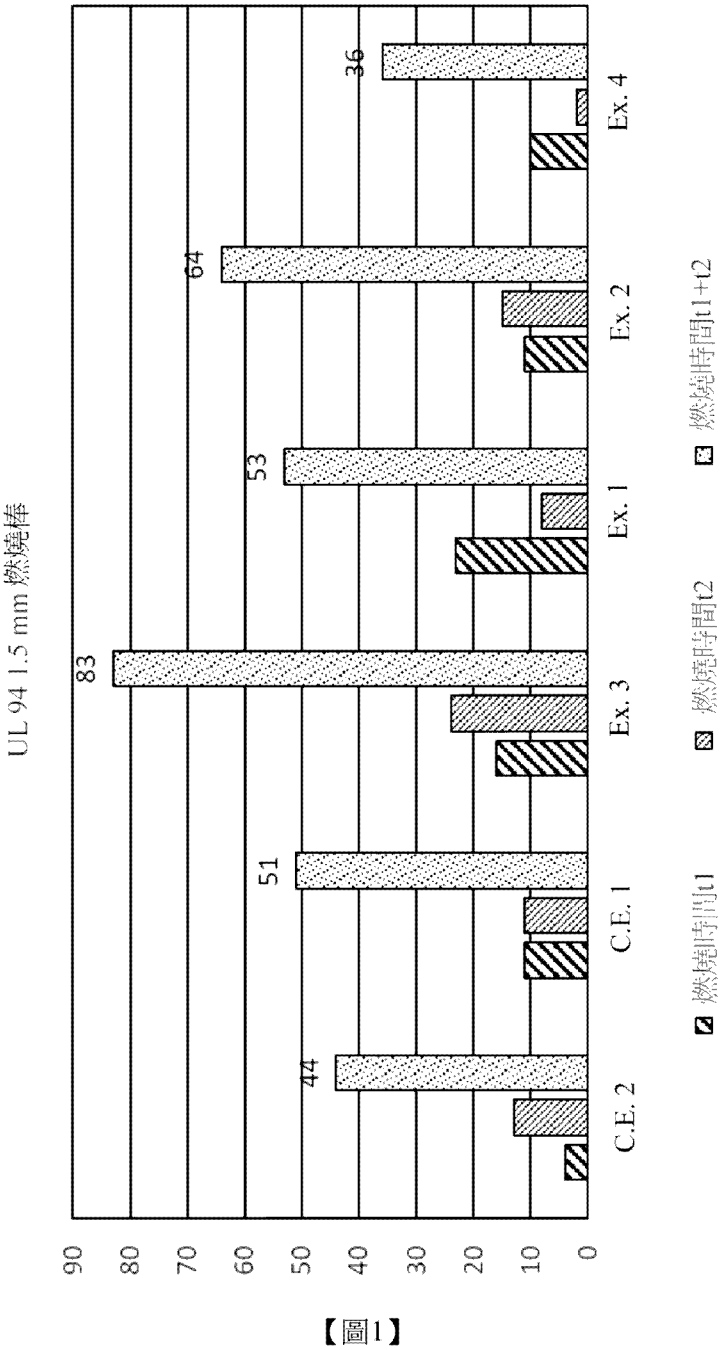
阻燃丙烯酸粉末組成物

(57)摘要

一種多階段丙烯酸組成物包含第一階段丙烯酸聚合物及在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成的最終階段丙烯酸聚合物。該最終階段丙烯酸聚合物包含至少一種有機磷單體之結構單元。該多階段丙烯酸組成物呈粉末形式。

A multistage acrylic composition comprises a first stage acrylic polymer and a final stage acrylic polymer formed on or around the first stage acrylic polymer. The final stage acrylic polymer comprises structural units of at least one organo-phosphorus monomer. The multistage acrylic composition is in the form of a powder.

指定代表圖：


UL 94 1.5 mm 燃燒棒
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
C.E. 2
C.E. 1
Ex. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 4
44
51
83
53
64
36
燃燒時間t1
燃燒時間t2
燃燒時間t1+t2

【圖1】

202415089
專利案號：112136433

【發明摘要】

【中文發明名稱】　阻燃丙烯酸粉末組成物

【英文發明名稱】　FLAME RETARDANT ACRYLIC POWDER COMPOSITION

【中文】

一種多階段丙烯酸組成物包含第一階段丙烯酸聚合物及在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成的最終階段丙烯酸聚合物。該最終階段丙烯酸聚合物包含至少一種有機磷單體之結構單元。該多階段丙烯酸組成物呈粉末形式。

【英文】

A multistage acrylic composition comprises a first stage acrylic polymer and a final stage acrylic polymer formed on or around the first stage acrylic polymer. The final stage acrylic polymer comprises structural units of at least one organo-phosphorus monomer. The multistage acrylic composition is in the form of a powder.

【指定代表圖】圖1

【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】　阻燃丙烯酸粉末組成物

【英文發明名稱】　FLAME RETARDANT ACRYLIC POWDER COMPOSITION

【技術領域】

【0001】　本發明大致上係關於可用作衝擊改質劑的多階段丙烯酸聚合物組成物。該組成物在多階段丙烯酸聚合物之最終階段含有有機磷單體。

【先前技術】

【0002】　丙烯酸衝擊改質劑通常以核殼橡膠(core-shell rubber, CSR)形式製備，其具有覆蓋有較硬接枝殼之軟丙烯酸核。核殼橡膠丙烯酸衝擊改質劑一般藉由習知乳液聚合製備且分離成粉末。

【0003】　丙烯酸衝擊改質劑可用於各種熱塑性塑膠，包括聚碳酸酯(polycarbonate, PC)。

【0004】　長期以來一直希望將阻燃部分、分子或原子引入丙烯酸衝擊改質劑。然而，由於與併入此類阻燃部分、分子或原子相關的困難，此類努力僅取得有限的成功。

【0005】　美國專利第11,254,990號揭示一種組成物，其包含次微米尺寸粒子及微米尺寸聚合物珠粒之水性分散液，其中聚合物粒子或珠粒中之一或二者用磷酸基官能化。然而，組成物係水性分散液而非粉末。

【0006】　歐洲專利EP 2 235 077 B1揭示一種水性組成物，其包含含有含磷單體之乳液聚合物組成物。

【0007】　美國專利第7,820,754號揭示一種獲自單體混合物的水性聚合物組成物，該單體混合物包括至少一種帶有至少一個選自磷酸酯、膦酸酯或亞膦酸酯之第二官能基的烯系不飽和單體。

【0008】　美國專利第7,803,858號揭示一種水性組成物，其包含顏料粒子、含有磷酸酯或膦酸酯基之丙烯酸聚合物粒子、及至少一種含有焦磷酸鍵聯且具有不大於12%碳之化合物。

【0009】　此等先前技術嘗試中之各者提供水性組成物而非粉末。

【0010】　希望提供呈粉末形式的阻燃多階段丙烯酸組成物。

【發明內容】

【0011】　本發明之一個態樣提供一種多階段丙烯酸組成物，其包含(a)第一階段聚合物，其中該第一階段聚合物包含至少一種有機磷單體之結構單元，及(b)在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成之最終階段聚合物。該多階段丙烯酸組成物呈粉末形式。

【0012】　在另一態樣中，本發明提供一種基質樹脂組成物，其包含(A)多階段丙烯酸組成物，該組成物包含(a)第一階段聚合物，其中該第一階段聚合物包含至少一種有機磷單體之結構單元，及(b)在該第一階段聚合物上或周圍形成之最終階段聚合物，以及(B)一或多種基質樹脂。

【圖式簡單說明】

【0013】　圖1係顯示根據本發明實施例之聚碳酸酯配方在燃燒之後的總燃燒時間的圖表。

【實施方式】

【0014】 發明人出人意料地發現，在多階段丙烯酸聚合物之最終階段中併入有機磷單體可改善丙烯酸聚合物之可燃性。此外，發明人已發現，多階段丙烯酸聚合物可形成為粉末，且當用於樹脂（諸如聚碳酸酯）中時提供所欲耐衝擊性。

【0015】 如本文所用，用語「聚合物(polymer)」係指藉由聚合相同或不同類型之單體製備的聚合化合物。通用用語「聚合物」包括用語「均聚物(homopolymer)」、「共聚物(copolymer)」、「三聚物(terpolymer)」、及「樹脂(resin)」。如本文所用，用語「結構單元(structural unit)」係指聚合後所述單體之殘餘物。如本文所用，用語「(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)」係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其組合，且用語「(甲基)丙烯酸((meth)acrylic)」係指丙烯酸或甲基丙烯酸或其組合。如本文所用，用語「經取代(substituted)」係指具有至少一個附接的化學基團，例如烷基、烯基、乙烯基、羥基、羧酸基、其他官能基、及其組合。

【0016】 如本文所用，用語「丙烯酸聚合物(acrylic polymer)」係指一種聚合物，其中大於50 wt%之構成聚合物之結構單元包含(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。較佳地，至少60 wt%之丙烯酸聚合物之結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。更佳的是，至少70 wt%之丙烯酸聚合物之結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。甚至更佳的是，至少80 wt%之丙烯酸聚合物之結構單元之係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯

單體。更佳的是，至少90 wt%之丙烯酸聚合物之結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。

【0017】 如本文所用，用語「有機磷(organo-phosphorus)」係指含有磷之有機化合物。如本文所用，用語「磷酸鹽(phosphate)」係指由磷及氧原子構成之陰離子。包括正磷酸鹽(PO_4^{-3})、聚磷酸鹽（$P_nO_{3n+1}^{-(n+2)}$，其中n係2或更大）、及偏磷酸鹽（具有式$P_mO_{3m}^{-m}$之環狀陰離子，其中m係2或更大）。如本文所用，「鹼性磷酸鹽(alkaline phosphate)」係指鹼金屬陽離子與磷酸根陰離子之鹽。鹼性磷酸鹽包括鹼金屬正磷酸鹽、鹼金屬聚磷酸鹽、及鹼金屬偏磷酸鹽。鹼性磷酸鹽亦包括磷酸之部分中和鹽，包括例如正磷酸之部分中和鹽，諸如磷酸二氫鈉及磷酸氫二鈉。

【0018】 如本文所用，用語「多階段聚合物(multistage polymer)」係指如下製得的聚合物：形成（亦即，聚合）稱為「第一階段(first stage)」或「第一階段聚合物(first stage polymer)」之第一聚合物，隨後在第一階段存在下，在第一階段上或周圍形成稱為「第二階段(second stage)」或「第二階段聚合物(second stage polymer)」之第二聚合物，其可為中間階段或最終階段。多階段聚合物具有至少第一階段及最終階段，以及在第一階段與最終階段之間形成的可選的中間階段。各中間階段係在由緊鄰該中間階段之前的一階段聚合產生的聚合物存在下形成。在各後續階段在前一階段剩餘粒子中之各者周圍形成部分或完整殼的此類實施例中，由此產生的多階段聚合物被稱為「核/殼(core/shell)」聚合物，其中第一階段聚合物包含核且各後續階段包含前一階段上之殼，最終階段形成最外殼。

【0019】 如本文所用，用語「重量平均分子量(weight average molecular weight)」或「M_w」係指藉由凝膠滲透層析法(gel permeation chromatography, "GPC")所測量的聚合物之重量平均分子量，GPC針對丙烯酸聚合物相對於聚苯乙烯校準標準物遵循ASTM D5296-11 (2011)進行，且使用四氫呋喃(tetrahydrofuran, "THF")作為移動相及稀釋劑。如本文所用，用語「聚合物之重量(weight of polymer)」意謂聚合物之乾重。

【0020】 如本文所用，用語「玻璃轉移溫度(glass transition temperature)」或「T_g」係指玻璃態聚合物將經歷聚合物鏈之鏈段運動的溫度或高於該溫度的溫度。共聚物之玻璃轉移溫度可藉由福克斯方程式(Fox equation) (*Bulletin of the American Physical Society*, 1 (3) Page 123 (1956))如下評估：

$$1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$$

對於共聚物，w_1及w_2係指二種共單體之重量分率，且$T_{g(1)}$及$T_{g(2)}$係指由單體製成之二種對應均聚物的玻璃轉移溫度。對於含有三種或更多種單體之聚合物，添加額外項($w_n/T_{g(n)}$)。均聚物之玻璃轉移溫度可見於例如「Polymer Handbook」，J. Brandrup及E.H.Immergut編，Interscience Publishers。聚合物之T_g亦可藉由各種技術測量，包括例如微差掃描熱量法(differential scanning calorimetry, "DSC")。如本文所用，片語「計算T_g」應意謂藉由福克斯方程式計算的玻璃轉移溫度。當測量多階段聚合物之T_g時，可觀測到多於一個T_g。對於多階段聚合物之一階段觀測到的T_g可與作為形成該階段之聚合物之特徵的T_g（亦即，若形成該階段之聚合物與其他階段分開形成且測量，則會觀測到的

T_g）相同。當單體被稱為具有某一T_g時，意謂由該單體製成之均聚物具有該T_g。

【0021】　如本文所用，當陳述「聚合物組成物含有極少或不含(the polymer composition contains little or no)」某一物質時，意謂聚合物組成物不含該物質，或若任何該物質存在於本組成物中，則該物質之量係以聚合物組成物之重量計1重量%或更少。在本文中描述為具有「極少或不具有(little or no)」某一物質的實施例中，設想不存在該某一物質之實施例。

【0022】　本發明之聚合物組成物含有藉由水性乳液聚合製成之多階段丙烯酸聚合物。在水性乳液聚合中，水形成發生聚合之連續介質。水可與或可不與一或多種可與水混溶或溶解於水中的額外化合物混合。以連續介質之重量計，連續介質可含有30重量%或更多水、或50重量%或更多水、或75重量%或更多水、或90重量%或更多水。

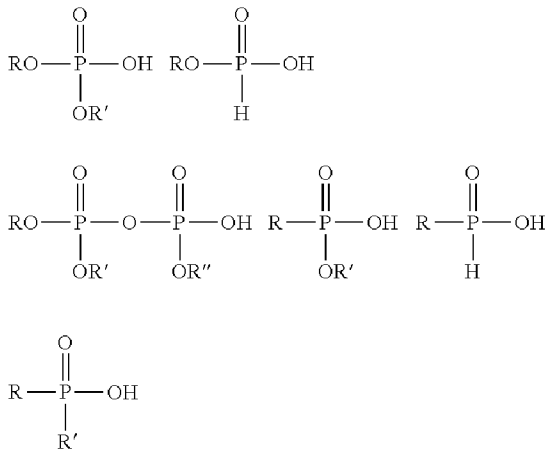
【0023】　乳液聚合涉及一或多種起始劑之存在。起始劑係形成一或多個自由基之化合物，其可起始聚合過程。起始劑通常係水溶性的。一些適合的起始劑在加熱時形成一或多個自由基。一些適合的起始劑係氧化劑，且當與一或多種還原劑混合時、或當加熱時、或其組合時，形成一或多個自由基。一些合適的起始劑在暴露於輻射（諸如紫外輻射或電子束輻射）時形成一或多個自由基。適合的起始劑之組合亦係適合的。

【0024】　較佳地，多階段丙烯酸聚合物係藉由乳液聚合形成乳膠而製得。乳膠較佳地具有50 nm或更高、或100 nm或更高之平均粒徑。乳膠較佳地具有小於1微米、或小於800 nm、或小於600 nm之平均粒徑。

【0025】 乳液聚合可以可選地使用至少一種包含陰離子磷酸鹽界面活性劑之有機磷皂。各陰離子磷酸鹽界面活性劑具有形成磷酸鹽界面活性劑之鹼金屬鹽，包括例如烷基磷酸鹽及烷基芳基磷酸鹽的與其締合的陽離子。適合的陽離子包括例如銨、鹼金屬之陽離子、及其混合物。適合的磷酸鹽界面活性劑之鹼金屬鹽包括例如聚氧化烯烷基苯基醚磷酸鹽、聚氧化烯烷基醚磷酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸鹽、及聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽。磷酸鹽界面活性劑之鹼金屬鹽可包含聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽。藉由以添加至聚合的總單體重量計之磷酸鹽界面活性劑的重量表徵，多階段聚合物之乳液聚合中存在的磷酸鹽界面活性劑之重量可在例如0.5 wt%或更高、較佳1.0 wt%或更高、且更佳1.5 wt%或更高的範圍內。藉由以添加至聚合的總單體重量計之磷酸鹽界面活性劑的重量表徵，在多階段丙烯酸聚合物之乳液聚合中存在時磷酸鹽界面活性劑之重量可在例如5 wt%或更低、較佳4 wt%或更低、且更佳3 wt%或更低的範圍內。除上文所描述之陰離子磷酸鹽界面活性劑之外的一或多種陰離子界面活性劑可用於乳液聚合。適合的額外陰離子界面活性劑包括例如羧酸鹽、磺基琥珀酸鹽、磺酸鹽、及硫酸鹽。

【0026】 本發明之多階段丙烯酸聚合物含有第一階段丙烯酸聚合物及在第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成的最終階段丙烯酸聚合物，其中最終階段丙烯酸聚合物含有至少一種有機磷單體之結構單元。

【0027】 如本文所用，用語「有機磷單體(organo-phosphorus monomer)」係指含磷單體。有機磷單體可呈酸形式或作為磷酸基之鹽。有機磷單體之實例包括：



其中R係含有丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、或乙烯基之有機基團，且R'及R"係獨立地選自H及第二有機基團。第二有機基團可為飽和或不飽和的。適合的有機磷單體包括磷酸二氫官能單體，諸如醇之磷酸二氫酯，其中醇亦含有可聚合乙烯基或烯烴基團，諸如磷酸烯丙酯、雙(羥基-甲基)反丁烯二酸或伊康酸酯之單磷酸酯或二磷酸酯、(甲基)丙烯酸酯之衍生物，諸如(甲基)丙烯酸羥烷酯（包括(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、及其類似物）之磷酸酯。

【0028】　其他適合的有機磷單體包括CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)$_n$-P(O)(OH)$_2$，其中R=H或-CH_3，R'=烷基，且n=1至5，諸如甲基丙烯酸酯SIPOMER™ PAM-100、SIPOMER™ PAM-200、SIPOMER™ PAM-400、SIPOMER™ PAM-600、及丙烯酸酯SIPOMER™ PAM-300，可購自Solvay。

【0029】　其他適合的有機磷單體係WO 99/25780 A1中所揭示之膦酸酯官能單體，且包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷膦酸、α-膦醯基苯乙烯、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丙烷膦酸。其他適合的有機磷單體係美國專利第4,733,005號中所揭示之1,2-烯系不飽和(甲基)丙烯酸(羥基)氧膦基烷酯單體，且包括甲基丙烯酸(羥基)氧膦基甲酯。

【0030】 較佳地，有機磷單體包含至少一種式$CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$化合物。更佳的是，R係-$CH_3$，R'係包含1至6個碳原子之烷基，且$n$=1。

【0031】 以最終階段丙烯酸聚合物之總重量計，最終階段可含有0.25重量%或更高、或0.5重量%或更高的量的至少一種有機磷單體之結構單元。以最終階段丙烯酸聚合物之總重量計，最終階段可含有5重量%或更低、4重量%或更低、3重量%或更低、2.5重量%或更低、或2.0重量%或更低的量的衍生自至少一種有機磷單體之聚合單元。較佳地，以最終階段丙烯酸聚合物之總重量計，最終階段含有在0.25至小於5重量%範圍內的量的至少一種有機磷單體之結構單元。更佳的是，以最終階段之總重量計，最終階段含有在0.5至3重量%範圍內的量的至少一種有機磷單體之結構單元。

【0032】 最終階段丙烯酸聚合物進一步包含一或多種經取代或未經取代之(甲基)丙烯酸酯單體之結構單元。較佳地，最終階段丙烯酸聚合物包含至少一種(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸烷酯單體之結構單元，其中(甲基)丙烯酸烷酯單體之烷基係選自具有1至12個碳原子之直鏈及支鏈烷基。較佳地，最終階段丙烯酸聚合物包含一或多種選自下列之單體之結構單元：丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸四氫呋喃酯、及(甲基)丙烯酸苄酯。更佳的是，最終階段丙烯酸聚合物包含甲基丙烯酸甲酯之結構單元。

【0033】 最終階段丙烯酸聚合物可進一步包含一或多種經取代或未經取代之苯乙烯之結構單元。適合的經取代之苯乙烯包括例如α-烷基苯乙烯（例如α-甲基苯乙烯）。當存在時，一或多種經取代或未經取代之苯乙烯之結構單元

可佔最終階段丙烯酸聚合物總重量的至多40 wt%。舉例而言，一或多種經取代或未經取代之苯乙烯之結構單元可佔最終階段丙烯酸聚合物總重量的5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、或40 wt%。

【0034】 最終階段聚合物可具有50°C或更高、或90°C或更高的T_g。最終階段聚合物可具有200°C或更低、或150°C或更低的T_g。較佳地，以最終階段聚合物之總重量計，最終階段聚合物含有50 wt%或更高、或75 wt%或更高、或90 wt%或更高的量的衍生自具有50°C或更高的T_g之單體之聚合單元。

【0035】 以多階段聚合物之總重量計，多階段聚合物可含有例如2重量%或更高、或10重量%或更高、或20重量%或更高的量的最終階段聚合物。以多階段聚合物之總重量計，多階段聚合物可含有例如50重量%或更低、或25重量%或更低、或10重量%或更低的量的最終階段聚合物。

【0036】 最終階段在第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成，此係在第一階段丙烯酸聚合物上或周圍直接形成，或藉由在中間階段上形成最終階段而間接形成。較佳地，經由用以形成第一階段丙烯酸聚合物之接枝連接子將最終階段丙烯酸聚合物接枝至第一階段丙烯酸聚合物。

【0037】 第一階段丙烯酸聚合物包含一或多種經取代或未經取代之(甲基)丙烯酸酯單體之結構單元。較佳地，第一階段聚合物包含一或多種(甲基)丙烯酸烷酯單體之結構單元，其中(甲基)丙烯酸烷酯單體之烷基係選自具有1至12個碳原子之直鏈及支鏈烷基。更佳的是，第一階段包含至少一種選自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯（例如丙烯酸2-乙基己酯）、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、及丙烯酸異辛酯之單體之結構單元。甚至更佳的是，第一階段包含至少一種選自丙烯酸丁酯及丙烯酸乙基己酯之單體之結構單元。

【0038】 第一階段丙烯酸聚合物可在交聯或接枝連接單體存在下聚合。適用於第一階段丙烯酸聚合物之交聯及/或接枝連接單體之實例包括但不限於二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯苯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、順丁烯二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。較佳地，第一階段丙烯酸聚合物包含甲基丙烯酸烯丙酯之結構單元。當存在時，以第一階段丙烯酸聚合物之總重量計，第一階段聚合物可包含0.1至10重量%之量的交聯或接枝連接單體之結構單元。較佳地，以第一階段丙烯酸聚合物之總重量計，第一階段聚合物包含0.2至5重量%之量的交聯或接枝連接單體之結構單元。

【0039】 較佳地，第一階段聚合物具有40°C或更低、20°C或更低、0°C或更低、-20°C或更低、或-35°C或更低、或-50°C或更低的T_g。第一階段聚合物較佳具有-150°C或更高、或-100°C或更高的T_g。

【0040】 以多階段聚合物之總重量計，多階段聚合物可含有例如70 wt%或更高、或80 wt%或更高、或90 wt%或更高的量的第一階段聚合物。以多階段聚合物之總重量計，多階段聚合物可含有98 wt%或更低、或95 wt%或更低的量的第一階段聚合物。

【0041】 第一階段丙烯酸聚合物可進一步包含衍生自至少一種有機磷單體之聚合單元。第一階段丙烯酸聚合物之至少一種有機磷單體可與最終階段聚合物之至少一種有機磷單體相同或不同。較佳地，第一階段丙烯酸聚合物之至少一種有機磷單體與最終階段丙烯酸聚合物之至少一種有機磷單體相同。不希

望受理論束縛，咸信在第一階段丙烯酸聚合物及最終階段丙烯酸聚合物二者中併入有機磷單體可進一步改善可燃性。

【0042】 當存在時，以第一階段聚合物之總重量計，衍生自第一階段丙烯酸單體中之至少一種有機磷單體之聚合單元可以0.25重量%或更高、或0.5重量%或更高的量存在。以第一階段聚合物之總重量計，第一階段可含有5重量%或更低、4重量%或更低、3重量%或更低、2重量%或更低、或1重量%或更低的量的衍生自至少一種有機磷單體之聚合單元。

【0043】 第一階段聚合物與最終階段聚合物之重量比可在例如0.1:1或更高、或0.2:1或更高、或0.4:1或更高、或1:1或更高、或1.5:1或更高、或3:1或更高、或4:1或更高的範圍內。第一階段聚合物與最終階段聚合物之重量比可在例如50:1或更低、或25:1或更低、或20:1或更低的範圍內。

【0044】 多階段聚合物可含有一或多種中間階段聚合物。以多階段聚合物之總重量計，中間階段聚合物之總和可以1重量%或更高、或2重量%或更高、或5重量%或更高、或10重量%或更高的量存在。以多階段聚合物之總重量計，中間階段聚合物之總和可以60重量%或更低、或2重量%或更低、或5重量%或更低、或10重量%或更低的量存在。如同多階段聚合物中之最終階段聚合物，一或多種中間階段聚合物亦可包含衍生自一或多種有機磷單體之聚合單元。

【0045】 在本發明之方法中，藉由凝聚或噴霧乾燥分離多階段聚合物乳膠以形成粉末。較佳地，藉由凝聚分離多階段聚合物乳膠。

【0046】 當存在時，有機磷皂在凝聚時可保留在多階段聚合物之表面上。適合的凝聚方法包括例如用二價陽離子凝聚。

【0047】 適合的二價陽離子包括例如二價金屬陽離子及鹼土陽離子。適合的二價陽離子包括例如鈣(+2)、鈷(+2)、銅(+2)、鐵(+2)、鎂(+2)、鋅(+2)、及其混合物。較佳地，多價陽離子係選自鈣(+2)、及鎂(+2)。更佳的是，存在的各二價陽離子係鈣(+2)、或鎂(+2)、或其混合物。甚至更佳的是，二價陽離子包含鈣(+2)。以多階段聚合物之乾重按重量計，二價陽離子可例如以10 ppm或更高、或30 ppm或更高、或100 ppm或更高的量存在。以多階段聚合物之乾重計，二價陽離子可例如以3重量%或更低、或1重量%或更低、或0.3重量%或更低的量存在。

【0048】 較佳地，組成物中存在的大部分或全部二價陽離子呈水不溶性磷酸鹽之形式。以組成物中存在的二價陽離子之總莫耳數計，以水不溶性磷酸鹽形式存在的二價陽離子之莫耳量可為例如80%或更高、或90%或更高、或95%或更高、或98%或更高、或100%。

【0049】 較佳地，藉由以下操作中之一或多者自經分離聚合物移除與經分離聚合物一起保留的水的大部分或全部：過濾（包括例如真空過濾）及/或離心。經分離聚合物可能可選地用水洗滌一或多次。凝聚聚合物係複雜的結構，且已知水不能容易地接觸凝聚聚合物之每一部分。儘管不希望受理論束縛，但預期將留下大量二價陽離子及殘餘有機磷皂。因此，以多階段聚合物之乾重計，本發明之組成物可含有50 ppm或更高、或100 ppm或更高、或500 ppm或更高的量的有機磷皂。以多階段聚合物之乾重計，本發明之組成物可含有10,000 ppm或更低、或7,500 ppm或更低、或5,000 ppm或更低的量的有機磷皂。

【0050】 較佳地，以乾燥多階段聚合物之重量計，乾燥多階段聚合物具有小於1.0重量%之水含量。

【0051】 本發明之聚合物組成物亦可包括穩定劑。適合的穩定劑包括例如自由基清除劑、過氧化物分解劑、及金屬減活化劑。適合的自由基清除劑包括例如受阻酚（例如，具有附接至鄰近於羥基所附接之碳原子的芳族環之各碳原子之三級丁基的受阻酚）、二級芳族胺、受阻胺、羥胺、及苯并呋喃酮。適合的過氧化物分解劑包括例如有機硫化物（例如二價硫化合物，例如硫基丙酸之酯）、亞磷酸(H_3PO_3)之酯、及羥基胺。適合的金屬減活化劑包括例如螯合劑（例如乙二胺四乙酸）。

【0052】 如上文所提及，本發明之一個態樣利用本文所描述之聚合物組成物作為含有多階段聚合物組成物及基質樹脂之基質樹脂組成物中的衝擊改質劑。在多階段丙烯酸聚合物粉末及基質樹脂之混合物混合且熔融且形成為固體物件後，該物件之耐衝擊性將比用未與多階段聚合物混合之基質樹脂製成的相同固體物件更佳。多階段聚合物可以固體形式提供，例如球粒或粉末或其混合物。基質樹脂亦可以固體形式提供，例如球粒或粉末或其混合物。固體多階段丙烯酸聚合物粉末可與固體基質樹脂在室溫(20°C)或高溫（例如30°C至90°C）下混合。替代地，固體多階段丙烯酸聚合物粉末可與熔融基質樹脂混合，例如在擠出機或其他熔融混合器中。固體多階段丙烯酸聚合物粉末亦可與固體基質樹脂混合，且固體之混合物隨後可充分加熱以熔融基質樹脂，且混合物可進一步混合，例如在擠出機或其他熔融處理裝置中。

【0053】 基質樹脂與本發明之多階段丙烯酸聚合物粉末之重量比可在例如1:1或更高、或1.1:1或更高、或2.3:1或更高、或4:1或更高、或9:1或更高、或19:1或更高、或49:1或更高、或99:1或更高的範圍內。

【0054】 適合的基質樹脂包括例如聚烯烴、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚(氯乙烯)、聚(乙酸乙烯酯)、丙烯酸聚合物、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚胺甲酸酯、及聚醯胺。較佳地，基質樹脂含有至少一種聚碳酸酯。適合的聚碳酸酯包括例如衍生自雙酚A (Bisphenol A, “BPA”)之聚合單元之均聚物，且亦包括BPA之聚合單元連同一或多種其他聚合單元之共聚物。

【0055】 基質樹脂可含有至少一種聚酯。適合的聚酯包括例如聚對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸丁二酯。

【0056】 基質樹脂可含有聚合物之摻合物。適合的聚合物之摻合物包括例如聚碳酸酯與苯乙烯樹脂之摻合物、及聚碳酸酯與聚酯之摻合物。適合的苯乙烯樹脂包括例如聚苯乙烯及苯乙烯與其他單體之共聚物，例如丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(acrylonitrile/butadiene/styrene, “ABS”)樹脂。

【0057】 含有多階段丙烯酸聚合物及基質樹脂之基質樹脂組成物可含有一或多種添加至混合物中之額外材料。在形成所有材料之最終混合物之前，可將此類額外材料中之任何一或多者添加至多階段聚合物或基質樹脂中。當基質樹脂呈固體形式或熔融形式時，額外材料（若使用任何）中之各者可添加（單獨或彼此組合及/或與多階段聚合物組合）至基質樹脂中。適合的額外材料包括例如染料、著色劑、顏料、碳黑、填料、纖維、潤滑劑（例如，褐煤蠟）、阻燃劑（例如，硼酸鹽、三氧化銻、或鉬酸鹽），以及不為本發明之多階段聚合物的其他衝擊改質劑。

【0058】 基質樹脂組成物可用於形成適用物品，例如藉由吹膜、型材擠製、模製、其他方法、或其組合。模製方法包括例如吹氣成型、射出成型、壓模成型、其他模製方法、及其組合。

【0059】 本發明之多階段聚合物可提供基質樹脂組成物之可燃性的顯著改善。

【0060】 本發明之一些實施例現在將在下列實例中詳細描述。

實例

多階段丙烯酸聚合物之製備

【0061】 向配備有機械攪拌器、溫度計、冷凝器、及電加熱包之5公升、4頸圓底燒瓶中裝入1873g去離子水、1.5g焦磷酸四鈉、及0.2 g烷基二苯醚二磺酸鹽。將反應器內容物用氮氣鼓泡且在攪拌下加熱至45℃。在單獨容器中，混合91 g丙烯酸丁酯、30 g丙烯酸2-乙基己酯、及1 g甲基丙烯酸烯丙酯。隨後將單體混合物作為注料添加至釜中。此後緊接著添加0.3g三級丁基氫過氧化物及0.25g甲醛合次硫酸氫鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，之後使反應內容物達到50℃且添加由91 g丙烯酸丁酯、30 g丙烯酸2-乙基己酯、及1 g甲基丙烯酸烯丙酯組成之混合物，接著添加0.1g三級丁基氫過氧化物及0.1g甲醛合次硫酸氫鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，且隨後將2.0 g烷基二苯醚二磺酸鹽添加至反應器中，之後使反應內容物再次達到50℃。隨後添加由327 g丙烯酸丁酯、109 g丙烯酸2-乙基己酯、及3 g甲基丙烯酸烯丙酯組成之混合物，接著添加0.3g三級丁基氫過氧化物及0.3 g甲醛合次硫酸氫鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，且隨後將4.0 g烷基二苯醚二磺酸鹽添加至反應器中，且使反應內容物再次達到50℃。隨後添加由327 g丙烯酸丁酯、109 g丙烯酸2-乙基己酯、及3 g甲基丙烯酸烯丙酯組成之混合物，接著添加0.3g三級丁基氫過氧化物及0.3 g甲醛合次硫酸氫鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，且

隨後添加由0.1 g三級丁基氫過氧化物及0.1 g甲醛合次硫酸氫鈉組成之氧化還原對，接著添加1.3 g烷基二苯醚二磺酸鹽且保持20分鐘持續時間。使反應內容物再次達到50℃，且隨後將97 g甲基丙烯酸甲酯添加至反應器中，接著添加0.3g三級丁基氫過氧化物及0.3 g甲醛合次硫酸氫鈉。在放熱完成後，將反應內容物保持10分鐘。在保持後，將批次冷卻至40℃，之後包裝，此時對乳液進行表徵且發現其具有308 nm之粒徑及34.9%之固體。

【0062】 對於將磷酸酯單體（SIPOMER™ PAM-600，甲基丙烯酸磷醯基乙酯）添加至核中之實例，在第3及第4次單體混合物添加中各使用一半裝料，且以活性物質計以有機磷皂置換烷基二苯醚二磺酸鹽。在將磷酸酯單體添加至殼中之實例中，裝料置換對應量的甲基丙烯酸甲酯。

【0063】 使用根據下表1之組成物製備對照樣本（比較例1）及本發明樣本（實例1至4），其中值以第一階段丙烯酸聚合物中之單體之重量%提供。

多階段丙烯酸聚合物之凝聚

抗氧化劑乳液製備

【0064】 向250 ml塑膠容器中添加1.5 g Dowfax 2A1 (25%)、12.7 g Irganox 1076、及70.9g去離子水。將混合物加熱至60℃且以10,000 rpm均質化5分鐘。

乳液製備

【0065】 向1公升瓶中添加481.6g乳液（CP7605 -「第1比較例」，EXL-2390對照），用85.1g去離子水稀釋至30% TS，且在水浴中加熱至51℃。一旦

處於目標溫度，則向經稀釋乳液中添加34.2g上文所列出之抗氧化劑乳液且充分混合。將乳液儲存在51℃下直至準備好進行凝聚。

凝聚

【0066】 向3公升燒杯中添加4.76g氯化鈣粉末及1133.3g去離子水。將燒杯內容物在350 rpm攪拌下加熱至51℃。當內容物達到51℃時，將上述預熱乳液在45-60秒內緩慢添加至燒杯中。此引起混合物相分離成水相及固體聚合物相。添加79.3 g 10%氯化鈣水溶液以完成凝聚。一分鐘後，將30.6 g K-120（稀釋至10% TS）緩慢添加至燒杯中。隨後將混合物加熱至81℃且在81℃下保持30分鐘。在保持後，將混合物冷卻、脫水、且在布氏漏斗(Büchner funnel)中洗滌。將樣本用去離子水洗滌，直至濾液電導率低於30 μS/m，隨後脫水。在脫水後，用磷酸鹽噴霧處理所得濕濾餅。磷酸鹽噴霧包含0.9 g 6%磷酸二氫鈉溶液及7.43 g 20%磷酸氫二鈉溶液。將樣本在真空烘箱中在65℃下乾燥隔夜。在Malvern Mastersizer 2000上測量粉末之粒徑。

【0067】 在其他實例中，以上方法經修改以併入添加的額外組分。

表1

	比較例 1 (wt%)	實例 1 (wt%)	實例 2 (wt%)	實例 3 (wt%)	實例 4 (wt%)
第一階段：					
丙烯酸丁酯	74.5	74.5	74.5	72.5	72.5
丙烯酸 2-乙基己酯	24.8	24.8	24.8	24.8	24.8
甲基丙烯酸烯丙酯	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
PAM-600	0	0	0	2	2
最終階段：					

甲基丙烯酸甲酯	100	98	98	98	98
PAM-600	0	2	2	2	2

比較例2

比較聚合物組成物*M732*之製備

【0068】 將本發明之多階段丙烯酸聚合物粉末與由Kaneka Corporation製造的具有阻燃特性、產品名稱係M-732的市售衝擊改質劑進行比較。M-732之橡膠組分係核/殼型甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物。

聚碳酸酯配方

【0069】 使用比較例1及實例1至3之多階段丙烯酸聚合物粉末(AIM)以及比較例2之M732粉末(MBS)製備聚碳酸酯配方。將根據表1之配方在擠出機中混配以產生用於射出成型之球粒。

表2

配方	描述	裝載位準
PC (LEXAN 141)	MFI 10 g/10min	至多 100%
MBS/AIM	衝擊改質劑	2.5%
全氟磺酸鹽	阻燃劑	0.1%
抗滴落劑	PTFE 50% MB	0.50%
Irganox 1076	BASF AO	0.10%
Irgafos 168	BASF AO	0.10%

PC Lexan 141：來自SABIC之聚碳酸酯

AIM/MBS：實例1-4及比較例1之AIM粉末或比較例2之M732粉末

FR-2025a：來自3M之100%全氟丁烷磺酸鉀

IRGANOX® 1076及IRGANOX® 168：來自BASF之抗氧化劑

【0070】 聚碳酸酯配方經射出成型以形成雙端澆口1.5 mm ASTM燃燒棒，用於使用UL 94可燃性測試方法進行可燃性測試。射出成型條件顯示於下表3中。

表3

筒溫度（區域 1、2、3、4、噴嘴）	**°F**	**525 直形輪廓**
模具溫度	°F	120
保持時間	s	6
保持壓力	psi	17500
冷卻時間	s	18
背壓	psi	1000
螺桿速度	rpm	25
注入速度	cc/s	65
緩衝	cc	11
轉移	cc	13
射出尺寸	cc	36
回吸	cc	1

【0071】 UL 94測試之結果顯示於圖1之圖表中，其顯示在燃燒5燃燒棒之後的總燃燒時間。如圖1中之圖表中可見，實例1-4之多階段丙烯酸粉末配方在UL 94測試中表現良好，其中各樣本評分係V-1等級或更佳。實例4在UL 94測

試中之可燃性評分係V-0等級，此係相對於比較例1之改善，且與比較例2相比具有顯著更佳的t2及t1+t2燃燒時間。

【0072】 Izod缺口衝擊結果顯示於下表4中。如表4中所見，本發明實例之衝擊強度展現相對於比較例2之改善。

表4

樣本 ID	UL	衝擊強度[Ft-lbf/in]			粒徑合成(nm)
		-20°C	0°C	RT	
比較例 1	V-1	11.37	14.41	15.95	308
實例 1	V-1	8.30	14.46	14.74	168
實例 2	V-1	9.92	14.66	14.86	124
實例 3	V-1	2.58	3.3	13.27	190
實例 4	**V-0**	2.40	3.33	14.40	240
比較例 2	V-0	2.73	5.14	13.23	-

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種多階段丙烯酸組成物，其包含：

(a) 第一階段丙烯酸聚合物，及

(b) 在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成的最終階段丙烯酸聚合物，其中該最終階段丙烯酸聚合物包含至少一種有機磷單體之結構單元；

其中該多階段丙烯酸組成物係呈粉末形式。

【請求項2】如請求項1之組成物，其中該第一階段聚合物進一步包含一或多種(甲基)丙烯酸烷酯單體之結構單元，其中該等(甲基)丙烯酸烷酯單體之烷基係選自具有1至12個碳原子之直鏈及支鏈烷基。

【請求項3】如請求項2之組成物，其中該第一階段聚合物包含至少一種選自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、及丙烯酸異辛酯之單體之結構單元。

【請求項4】如前述請求項中任一項之組成物，其中該第一階段聚合物進一步包含至少一種選自下列之單體之結構單元：二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯苯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、順丁烯二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。

【請求項5】如前述請求項中任一項之組成物，其中該第一階段聚合物進一步包含至少一種有機磷單體之結構單元，其中該第一階段丙烯酸聚合物中之該至少一種有機磷單體可與該最終階段丙烯酸聚合物中之該至少一種有機磷單體相同或不同。

【請求項6】如前述請求項中任一項之組成物，其中該最終階段丙烯酸聚合物中之該至少一種有機磷單體係式$CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$化合物，其中R係H或-$CH_3$，R'係烷基且*n*在1至5範圍內。

【請求項7】如請求項6之組成物，其中R係-CH_3且R'係包含1至6個碳原子之烷基。

【請求項8】如前述請求項中任一項之組成物，其中該最終階段丙烯酸聚合物進一步包含一或多種(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸烷酯單體之結構單元，其中該等(甲基)丙烯酸烷酯單體之烷基係選自具有1至12個碳原子之直鏈及支鏈烷基。

【請求項9】如請求項8之組成物，其中該最終階段丙烯酸聚合物包含一或多種選自下列之單體之結構單元：丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸四氫呋喃酯、及(甲基)丙烯酸苄酯。

【請求項10】如前述請求項中任一項之組成物，其中以該多階段聚合物之總重量計，該第一階段聚合物以70至98重量%之量存在，且以該多階段聚合物之總重量計，該最終階段聚合物以2至30重量%之量存在。

【請求項11】如前述請求項中任一項之組成物，其中以該最終階段聚合物之總重量計，該至少一種有機磷單體以小於5 wt%之量存在於該最終階段聚合物中。

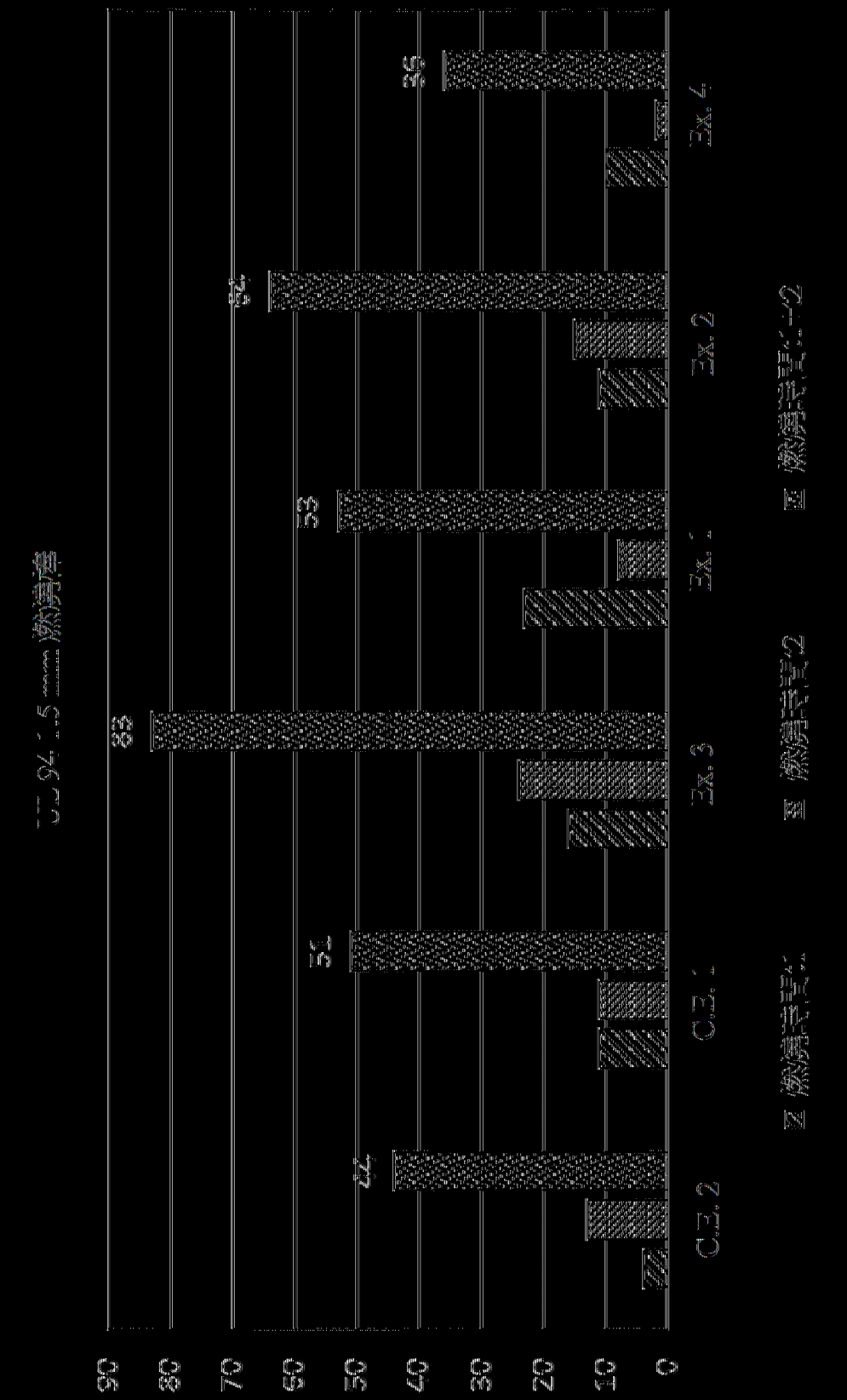
【請求項12】如請求項11之組成物，其中以該最終階段丙烯酸聚合物之總重量計，該至少一種有機磷單體以小於3 wt%之量存在於該最終階段丙烯酸聚合物中。

【請求項13】如前述請求項中任一項之組成物，其以該多階段聚合物之乾重計，進一步包含50 ppm或更高的量的至少一種有機磷皂，其中該有機磷皂包含聚氧化烯烷基苯基醚磷酸鹽、聚氧化烯烷基醚磷酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸鹽、及聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽中之一或多者。

【請求項14】一種基質樹脂組成物，其包含混合一或多種基質樹脂與如前述請求項中任一項之組成物。

【請求項15】如請求項14之基質樹脂組成物，其中該基質樹脂係選自由下列所組成之群組：一或多種聚碳酸酯、與一或多種聚酯摻合之一或多種聚碳酸酯、及與一或多種ABS樹脂摻合之一或多種聚碳酸酯。

（發明圖式）


實施例 1
實施例 2
實施例 3
實施例 4
比較例 1
比較例 2
比較例 3
比較例 4
比較例 5
比較例 6
比較例 7
比較例 8
比較例 9
比較例 10
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
420
440
460
480
500
520
540
560
580
600
620
640
660
680
700
720
740
760
780
800
820
840
860
880
900
920
940
960
980
1000
1020
1040
1060
1080
1100
1120
1140
1160
1180
1200
1220
1240
1260
1280
1300
1320
1340
1360
1380
1400
1420
1440
1460
1480
1500
1520
1540
1560
1580
1600
1620
1640
1660
1680
1700
1720
1740
1760
1780
1800
1820
1840
1860
1880
1900
1920
1940
1960
1980
2000
2020
2040
2060
2080
2100
2120
2140
2160
2180
2200
2220
2240
2260
2280
2300
2320
2340
2360
2380
2400
2420
2440
2460
2480
2500
2520
2540
2560
2580
2600
2620
2640
2660
2680
2700
2720
2740
2760
2780
2800
2820
2840
2860
2880
2900
2920
2940
2960
2980
3000
3020
3040
3060
3080
3100
3120
3140
3160
3180
3200
3220
3240
3260
3280
3300
3320
3340
3360
3380
3400
3420
3440
3460
3480
3500
3520
3540
3560
3580
3600
3620
3640
3660
3680
3700
3720
3740
3760
3780
3800
3820
3840
3860
3880
3900
3920
3940
3960
3980
4000
4020
4040
4060
4080
4100
4120
4140
4160
4180
4200
4220
4240
4260
4280
4300
4320
4340
4360
4380
4400
4420
4440
4460
4480
4500
4520
4540
4560
4580
4600
4620
4640
4660
4680
4700
4720
4740
4760
4780
4800
4820
4840
4860
4880
4900
4920
4940
4960
4980
5000
5020
5040
5060
5080
5100
5120
5140
5160
5180
5200
5220
5240
5260
5280
5300
5320
5340
5360
5380
5400
5420
5440
5460
5480
5500
5520
5540
5560
5580
5600
5620
5640
5660
5680
5700
5720
5740
5760
5780
5800
5820
5840
5860
5880
5900
5920
5940
5960
5980
6000
6020
6040
6060
6080
6100
6120
6140
6160
6180
6200
6220
6240
6260
6280
6300
6320
6340
6360
6380
6400
6420
6440
6460
6480
6500
6520
6540
6560
6580
6600
6620
6640
6660
6680
6700
6720
6740
6760
6780
6800
6820
6840
6860
6880
6900
6920
6940
6960
6980
7000
7020
7040
7060
7080
7100
7120
7140
7160
7180
7200
7220
7240
7260
7280
7300
7320
7340
7360
7380
7400
7420
7440
7460
7480
7500
7520
7540
7560
7580
7600
7620
7640
7660
7680
7700
7720
7740
7760
7780
7800
7820
7840
7860
7880
7900
7920
7940
7960
7980
8000
8020
8040
8060
8080
8100
8120
8140
8160
8180
8200
8220
8240
8260
8280
8300
8320
8340
8360
8380
8400
8420
8440
8460
8480
8500
8520
8540
8560
8580
8600
8620
8640
8660
8680
8700
8720
8740
8760
8780
8800
8820
8840
8860
8880
8900
8920
8940
8960
8980
9000
9020
9040
9060
9080
9100
9120
9140
9160
9180
9200
9220
9240
9260
9280
9300
9320
9340
9360
9380
9400
9420
9440
9460
9480
9500
9520
9540
9560
9580
9600
9620
9640
9660
9680
9700
9720
9740
9760
9780
9800
9820
9840
9860
9880
9900
9920
9940
9960
9980
10000

（圖1）