



(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 201434896 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102144840

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C08K5/5399 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/07

歐洲專利局

12196019.9

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：容 馬修 JUNG, MATHIEU (FR)；埃克爾 湯瑪斯 ECKEL, THOMAS (DE)；胡

貝卡 史文 HOBEIKA, SVEN (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 33 頁

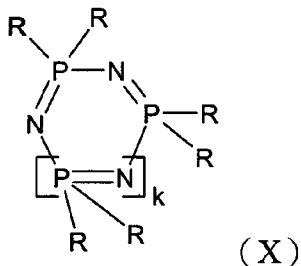
(54)名稱

阻燃性聚碳酸酯模塑組成物 I I I

FLAMEPROOFED POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS III

(57)摘要

本發明有關一種具有改質的衝擊強度、良好機械性質、良好化學品抗性、及高水解穩定性之阻燃性聚碳酸酯(PC)組成物及模塑組成物，包括：A)65 至 95 重量份芳香族聚碳酸酯及/或芳香族聚碳酸酯，B)1.0 至 15.0 重量份橡膠改質的接枝聚合物，C)1.0 至 14.5 重量份至少一種根據式(X)環狀磷腈



其中 k 為 1 或整數 1 至 10，較好數字 1 至 8，特別好 1 至 5，三聚物含量(k=1)係 60 至 98 莫耳%，以組分 C 為基準，且其中 R 於各情況為相同或不同且表示胺自由基；C₁-至 C₈-烷基，較好甲基、乙基、丙基或丁基，各視情況經鹵化，較好經氟鹵化；C₁-至 C₈-烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；C₅-至 C₆-環烷基，各視情況被烷基(較好 C₁-C₄-烷基)及/或被鹵素(較好氯及/或溴)取代；C₆-至 C₂₀-芳氧基(較好苯氧基或萘氧基)，各視情況被烷基(較好 C₁-C₄-烷基)及/或被鹵素(較好氯或溴)及/或被羥基取代；C₇-至 C₁₂-芳烷基(較好苯基 C₁-C₄-烷基)，各視情況被烷基(較好 C₁-C₄-烷基)及/或被鹵素(較好氯及/或溴)取代；或鹵素自由基，較好氯；或 OH 自由基，D)0 至 15.0 重量份無橡膠、乙烯基(共)聚合物或聚對酞酸烷二酯，E)0 至 15.0 重量份添加劑，F)0.05 至 5.00 重量份抗滴液劑，其中所有重量份較佳係經標準化以使組成物中所有組分 A+B+C+D+E+F 重量份總和為 100。本專利申請案進一步有關組成物用途於製造模塑物件，及有關從組成物製造之模塑物件。



(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 201434896 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102144840

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08K5/5399 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/07 歐洲專利局

12196019.9

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司(德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：容 馬修 JUNG, MATHIEU (FR)；埃克爾 湯瑪斯 ECKEL, THOMAS (DE)；胡

貝卡 史文 HOBEIKA, SVEN (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 33 頁

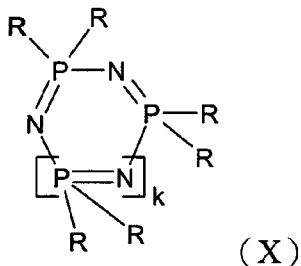
(54)名稱

阻燃性聚碳酸酯模塑組成物 I I I

FLAMEPROOFED POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS III

(57)摘要

本發明有關一種具有改質的衝擊強度、良好機械性質、良好化學品抗性、及高水解穩定性之阻燃性聚碳酸酯(PC)組成物及模塑組成物，包括：A)65 至 95 重量份芳香族聚碳酸酯及/或芳香族聚碳酸酯，B)1.0 至 15.0 重量份橡膠改質的接枝聚合物，C)1.0 至 14.5 重量份至少一種根據式(X)環狀磷腈



其中 k 為 1 或整數 1 至 10，較好數字 1 至 8，特別好 1 至 5，三聚物含量(k=1)係 60 至 98 莫耳%，以組分 C 為基準，且其中 R 於各情況為相同或不同且表示胺自由基；C₁-至 C₈-烷基，較好甲基、乙基、丙基或丁基，各視情況經鹵化，較好經氟鹵化；C₁-至 C₈-烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；C₅-至 C₆-環烷基，各視情況被烷基(較好 C₁-C₄-烷基)及/或被鹵素(較好氯及/或溴)取代；C₆-至 C₂₀-芳氧基(較好苯氧基或萘氧基)，各視情況被烷基(較好 C₁-C₄-烷基)及/或被鹵素(較好氯或溴)及/或被羥基取代；C₇-至 C₁₂-芳烷基(較好苯基 C₁-C₄-烷基)，各視情況被烷基(較好 C₁-C₄-烷基)及/或被鹵素(較好氯及/或溴)取代；或鹵素自由基，較好氯；或 OH 自由基，D)0 至 15.0 重量份無橡膠、乙烯基(共)聚合物或聚對酞酸烷二酯，E)0 至 15.0 重量份添加劑，F)0.05 至 5.00 重量份抗滴液劑，其中所有重量份較佳係經標準化以使組成物中所有組分 A+B+C+D+E+F 重量份總和為 100。本專利申請案進一步有關組成物用途於製造模塑物件，及有關從組成物製造之模塑物件。

發明摘要

※ 申請案號： 102144840

C08K 5/5399 (2006.01)

※ 申請日： 102.12.6

※IPC 分類：

C08L 69/60 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

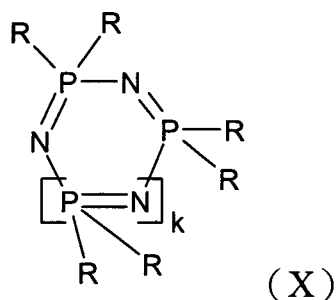
阻燃性聚碳酸酯模塑組成物 III

FLAMEPROOFED POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS III

【中文】

本發明有關一種具有改質的衝擊強度、良好機械性質、良好化學品抗性、高水解穩定性之阻燃性聚碳酸酯(PC)組成物及模塑組成物，包括：

- A) 65至95重量份芳香族聚碳酸酯及／或芳香族聚碳酸酯，
- B) 1.0至15.0重量份橡膠改質的接枝聚合物，
- C) 1.0至14.5重量份至少一種根據式(X)環狀磷腈



其中

k 為1或整數1至10，較好數字1至8，特別好1至5，

三聚物含量(k=1)係60至98莫耳%，以組分C為基準，

且其中

R 於各情況為相同或不同且表示胺自由基；C₁-至C₈-烷基，較好甲基、乙基、丙基或丁基，各視情況經鹵化，較好經氟鹵化；C₁-至C₈-烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；C₅-至C₆-環烷基，各視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；C₆-至C₂₀-芳氧基（較好苯氧基或萘氧基），各視情況被烷基（較好C₁-C₄-

烷基)及/或被鹵素(較好氯或溴)及/或被羥基取代;C₇-至C₁₂-芳
 烷基(較好苯基C₁-C₄-烷基),各視情況被烷基(較好C₁-C₄-烷基)及/
 或被鹵素(較好氯及/或溴)取代;或鹵素自由基,較好氯;或OH自
 由基,

D) 0至15.0重量份無橡膠、乙烯基(共)聚合物或聚對酞酸烷二酯,

E) 0至15.0重量份添加劑,

F) 0.05至5.00重量份抗滴液劑,

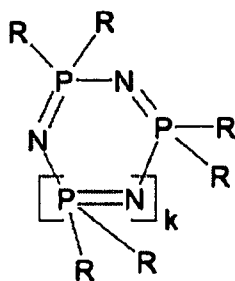
其中所有重量份較佳係經標準化以使組成物中所有組分A+B+C+D+E+F
 重量份總和為100。

本專利申請案進一步有關組成物用途於製造模塑物件,及有關從組成物製
 造之模塑物件。

【英文】

The present invention relates to flameproofed polycarbonate (PC) compositions
 and moulding compounds which have modified impact strength, good
 mechanical properties, good chemical resistance and high hydrolysis stability,
 comprising:

- A) 60 – 95 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or aromatic
 polyestercarbonate,
- B) 1.0 – 15.0 parts by weight of rubber-modified graft polymer,
- C) 1.0 – 14.5 parts by weight of at least one cyclic phosphazene of
 formula (X):



(X)

where

- k is 1 or an integer from 1 to 10, preferably a number from 1 to 8 and particularly preferably 1 to 5,
the trimer content ($k = 1$) being from 60 to 98 mol%, based on component C,

and where

- R are in each case identical or different and are an amine radical, C_1 - to C_8 -alkyl in each case optionally halogenated, preferably with fluorine, preferably methyl, ethyl, propyl or butyl, C_1 - to C_8 -alkoxy, preferably methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy, C_5 - to C_6 -cycloalkyl in each case optionally substituted by alkyl, preferably C_1 - C_4 -alkyl, and/or halogen, preferably chlorine and/or bromine, C_6 - to C_{20} -aryloxy in each case optionally substituted by alkyl, preferably C_1 - C_4 -alkyl, and/or halogen, preferably chlorine or bromine, and/or hydroxyl, preferably phenoxy or naphthyloxy, C_7 - to C_{12} -aralkyl in each case optionally substituted by alkyl, preferably C_1 - C_4 -alkyl, and/or halogen, preferably chlorine and/or bromine, preferably phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, or a halogen radical, preferably chlorine, or an OH radical,
- D) 0 – 15.0 parts by weight of rubber-free vinyl (co)polymer or polyalkylene terephthalate,
- E) 0 – 15.0 parts by weight of additives and
- F) 0.05 to 5.00 parts by weight of antidripping agent,

all the parts by weight preferably being scaled so that the sum of the parts by weight of all the components $A+B+C+D+E+F$ in the composition is 100.

The present patent application further relates to the use of the compositions for the production of moulded articles and to the moulded articles produced from the compositions.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

阻燃性聚碳酸酯模塑組成物 III

FLAMEPROOFED POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS III

【技術領域】

本發明有關一種包括環狀磷腈之阻燃性聚碳酸酯(PC)組成物，其具有改質的衝擊強度、高化學抗性及高水解穩定性，及亦有關其等製備方法，及有關使用環狀磷腈作為聚碳酸酯組成物之阻燃劑。

【先前技術】

EP 1 095 099 A1揭示一種包括磷腈及含磷化合物之聚碳酸酯／ABS模塑組成物，其具有優異耐燃性及非常好機械性質，例如焊接強度或凹口衝擊強度。

EP 1 196 498 A1敘述一種包括磷腈且以聚碳酸酯及接枝聚合物為主(選自包括矽氧橡膠、EP(D)M橡膠及丙烯酸酯橡膠組群作為接枝基質)之模塑組成物，其具有優異耐燃性及非常好機械性質，例如應力破裂抗性或凹口衝擊強度。

EP 1 095 100 A1敘述一種包括磷腈及無機奈米顆粒之聚碳酸酯／ABS模塑組成物，其具有優異耐燃性及非常好機械性質。

EP 1 095 097 A1敘述一種包括磷腈之聚碳酸酯／ABS模塑組成物，其具有優異耐燃性及非常好加工性質，接枝聚合物係藉由大塊、溶液或大塊-懸浮聚合方法製備。

US 2003/040643 A1敘述一種製備苯氧基磷腈之方法及包括其等之聚碳酸酯／ABS模塑組成物。模塑組成物具有良好耐燃性、良好可流動性、良好衝擊強度及於加熱下高尺寸穩定性。

EP0728811 A2揭示一種包括磷腈作為阻燃劑之聚碳酸酯／ABS模塑組成物。模塑組成物具有良好耐燃性、高衝擊強度、高熔融體積流率及高彎曲模數。

JP 2000 351893揭示一種包括磷腈之衝擊改質聚碳酸酯模塑組成物，其區別在於良好水解穩定性、良好耐燃性及電性質的穩定性。

以上述引用的文件揭示線型及環狀磷腓。然而，在環狀磷腓情況中，未指明三聚物、四聚物及高級寡聚物之比例。

US 2003/092802 A1揭示一種苯氧基磷腓及其等製備及用於聚碳酸酯／ABS模塑組成物。苯氧基磷腓較好係交聯，模塑組成物區別在於良好耐燃性、良好衝擊強度、高彎曲模數及高熔融體積流率。並未更詳細敘述使用之ABS。再者，該文件並未敘述本專利申請案的三聚物、四聚物及高級寡聚物之比例。

JP 2004 155802敘述一種環狀磷腓及其等用於例如聚碳酸酯及ABS之熱塑性模塑組成物。並未揭示聚碳酸酯／ABS模塑組成物包括環狀磷腓與三聚物、四聚物及高級寡聚物之精確定義比例。

JP 1995 0038462敘述一種聚碳酸酯組成物，包括接枝聚合物、磷腓作為阻燃劑及視情況乙烯基共聚物，但未提及阻燃劑的特定結構、組成及用量。

JP 1999 0176718敘述一種熱塑性組成物，其係由芳香族聚碳酸酯、芳香族乙烯基單體與丙烯腈的共聚物、(甲基)丙烯酸烷酯與橡膠的接枝聚合物、及磷腓作為阻燃劑組成，其具有良好流動性。

本發明目的因而係提供阻燃模塑組成物，其區別在於由高水解穩定性、高化學抗性（ESC性能）及高E模數組成之性質組合，機械性質維持良好。

發明另外目的係提供僅具有低磷腓含量同時具有良好耐燃性之阻燃模塑組成物，因為阻燃劑為製備此等組成物中相當的成本因素，以致此等組成物變得更划算。

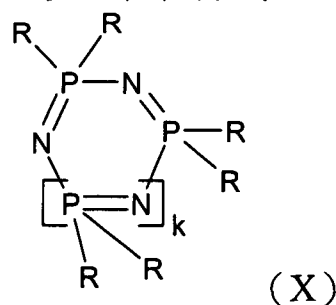
模塑組成物較好係阻燃性，且即使於薄壁厚度（亦即壁厚1.5mm）以V-0符合UL94需求。

【發明內容】

驚人地發現組成物包括：

- A) 60至95重量份、較好65至90重量份、更好70至85重量份、特別好76至88重量份芳香族聚碳酸酯及／或芳香族聚酯碳酸酯，
- B) 1.0至15.0重量份、較好3.0至12.5重量份、特別好4.0至10.0重量份橡膠改質的接枝聚合物，

- C) 1.0至14.5重量份、較好1.5至9.0重量份、更好2.0至8.0重量份、特別好4.5至8.0重量份至少一種根據式(X)環狀磷腈



其中

- k 為1或整數1至10，較好數字1至8，特別好1至5，
具有三聚物含量(k=1) 60至98莫耳%、更好65至95莫耳%、特別好65至90莫耳%、非常特別好65至85莫耳%、尤其是70至85莫耳%，以組分C為基準，

且其中

- R 於各情況為相同或不同且表示胺自由基；C₁-C₈-烷基，較好甲基、乙基、丙基或丁基，各情況中視情況經鹵化，較好經氟鹵化；C₁-C₈-烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；C₅-至C₆-環烷基，各情況中視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；C₆-至C₂₀-芳氧基（較好苯氧基、萘氧基），各情況中視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯、溴）及／或被羥基取代；C₇-至C₁₂-芳烷基（較好苯基C₁-C₄-烷基），各情況中視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；或鹵素自由基，較好氯；或OH自由基，
- D) 0至15.0重量份、較好2.0至12.5重量份、更好3.0至9.0重量份、特別好3.0至6.0重量份無橡膠、乙烯基(共)聚合物或聚對酞酸烷二酯，
- E) 0至15.0重量份、較好0.05至15.00重量份、更好0.2至10.0重量份、特別好0.4至5.0重量份添加劑，
- F) 0.05至5.00重量份、較好0.1至2.0重量份、特別好0.1至1.0重量份抗滴液劑，

本專利申請案中所有重量份較佳係經標準化以使組成物中所有組分A+B+C+D+E+F重量份總和為100。

在較好具體化中，組成物僅由組分A至F組成。

在較好具體化中，組成物沒有無機阻燃劑及阻燃增效劑，尤其是氫氧化鋁、氧化鋁氫氧化物及氧化砷與銻。

在較好具體化中，組成物沒有其他有機阻燃劑，尤其是雙酚A二磷酸酯寡聚物、間苯二酚二磷酸酯寡聚物、磷酸三苯酯、八甲基間苯二酚二磷酸酯及四溴-雙酚A二磷酸酯寡聚碳酸酯。

較好具體化可個別或互相組合進行。

發明亦提供製備模塑組成物之方法、模塑化合物用途於製造模塑物件、及使用定義寡聚物分布之環狀磷腈於製備根據發明組成物。

根據發明模塑組成物可被用於製造所有種類之模塑物件。此等可由射出模塑、擠壓及吹氣模塑方法製造。另外加工形式係從先前製造的片料或薄膜深深拖拉而製造模塑物件。

如此模塑物件實例為薄膜；輪廓；所有種類的框罩零件，如對家庭用具而言例如榨汁機、咖啡機、攪拌器，對辦公室機器而言例如顯示器、平面螢幕、筆記型電腦、印表機、複印機；片料；管路；電氣導管；對建築型材（內部及外部應用）而言如窗戶、門及進一步輪廓；電氣與電子工程零件例如開關、插頭及插座；及商業車輛用（尤其是汽車型材用）之車身零件或內部修整。

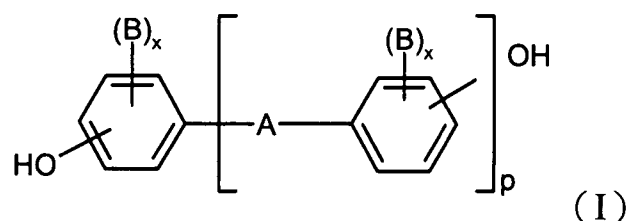
特別是，根據發明模塑化和物亦可用於如製造下列模塑物件或模塑體：鐵路車輛、船、飛機、巴士與其他馬達車輛之內部修整，含有小型變壓器的電氣裝置用框罩，資料加工與傳送裝置的裝置用框罩，醫療裝置的框罩與護套，保全裝置用框罩，公共衛生與浴室裝置用模塑零件，氣窗開口用覆蓋格柵，及園藝設備用框罩。

組分A

根據發明適合作為組分A之芳香族聚碳酸酯及／或芳香族聚酯碳酸酯已知於文獻或可由文獻已知之方法製備（針對製備芳香族聚碳酸酯，參見例如Schnell，「Chemistry and Physics of Polycarbonates」，Interscience Publishers, 1964及DE-AS 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2 714 544、DE-A 3 000 610與DE-A 3 832 396；針對製備芳香族聚酯碳酸酯，參見如DE-A 3 077 934）。

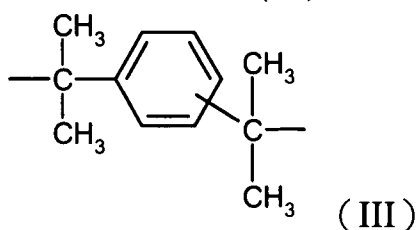
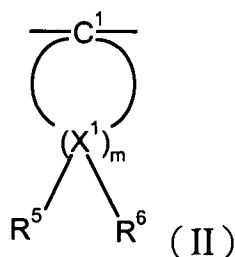
製備芳香族聚碳酸酯係例如藉由二酚與碳酸鹵化物（較好為光氣）及／或與芳香族二羧酸二鹵化物（較好為苯二羧酸二鹵化物）反應，視情況使用鏈終止劑（例如單酚）及視情況使用三官能或大於三官能的分支劑（例如三酚或四酚）之相界面方法。其等亦可藉由二酚與例如碳酸二苯酯反應之熔融聚合方法製備。

製備芳香族聚碳酸酯及／或芳香族聚酯碳酸酯用之二酚較好為式 (I) 者



其中

A 為單鍵、C₁-至 C₅-伸烷基、C₂-至 C₅-亞烷基、C₅-至 C₆-亞環烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-至 C₁₂-伸芳基，其可稠合視情況含有雜原子之進一步芳香環，或式 (II) 或 (III) 之自由基



B 於各情況中為 C₁-至 C₁₂-烷基（較好為甲基）、或鹵素（較好為氯及／或溴），

x 各情況中互相獨立為 0、1 或 2，

p 為 1 或 0，且

R⁵ 及 R⁶ 對各 X¹ 可獨立選擇且互相獨立為氫或 C₁-至 C₆-烷基，較好為氫、甲基或乙基，

X¹ 為碳且

m 為 4 至 7 之整數、較好為 4 或 5，但書為 R^5 及 R^6 同時為烷基於至少一個原子 X^1 上。

較好二酚為氫醌、間苯二酚、二羥二酚、雙-(羥苯基)- C_1 - C_5 -烷、雙-(羥苯基)- C_5 - C_6 -環烷、雙-(羥苯基)醚、雙-(羥苯基)亞砒、雙-(羥苯基)酮、雙-(羥苯基)砒、及 α,α -雙-(羥苯基)-二異丙苯、及其環經溴化及／或環經氯化之衍生物。

特別好二酚為 4,4'-二羥聯苯、雙酚 A、2,4-雙-(4-羥苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙-(4-羥苯基)環己烷、1,1-雙-(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4'-二羥二苯硫醚、4,4'-二羥二苯砒及其二-與四-經溴化或經氯化之衍生物，例如 2,2-雙-(3-氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙-(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷或 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷。2,2-雙-(4-羥苯基)丙烷（雙酚 A）為特別佳。

二酚可個別或呈任何所欲混合物使用。二酚係已知於文獻或藉由文獻已知之方法可獲得。

適合製備熱塑性芳香族聚碳酸酯之鏈終止劑實例為酚、對-氯酚、對-第三丁酚或 2,4,6-三溴酚，以及長鏈烷基酚例如根據 DE-A 2 842 005 的 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]-酚與 4-(1,3-四甲基丁基)-酚，或於烷基取代基中具有總計 8 至 20 個碳原子之單烷基酚或二烷基酚例如 3,5-二-第三丁酚、對-異辛酚、對-第三辛酚、對-十二基酚、2-(3,5-二甲基庚基)-酚及 4-(3,5-二甲基庚基)-酚。欲被使用之鏈終止劑用量通常介於 0.5 莫耳％至 10 莫耳％，以使用之特別二酚莫耳總和為基準。

熱塑性芳香族聚碳酸酯具有重量平均分子量 (M_w ，由 GPC（凝膠滲透層析術）以聚碳酸酯為標準測量）為 15,000 至 80,000g/mol、較好 19,000 至 32,000g/mol、特別好 22,000 至 30,000g/mol。

熱塑性芳香族聚碳酸酯可以已知方式分支，較好藉由合併 0.05 至 2.0 莫耳％（以使用之二酚總和為基）具有三官能或大於三官能之化合物，例如具有三或多個酚系基者。使用的聚碳酸酯較好呈線型且更好以雙酚 A 為主。

同元聚碳酸酯及共聚碳酸酯兩者皆適合。使用 1 至 25 重量％、較好 2.5 至 25 重量％（以欲被使用之二酚總用量為基）具有羥芳氧端基

之聚二有機矽氧烷亦可製備根據發明作為組分 A 之共聚碳酸酯。此等係已知 (US 3 419 634) 且可藉由文獻已知之方法製備。包括聚二有機矽氧烷之共聚碳酸酯亦適合；製備包括聚二有機矽氧烷之共聚碳酸酯係敘述例如於 DE-A 3 334 782。

製備芳香族聚酯碳酸酯用之芳香族二羧酸二鹵化物較好為異酞酸、對酞酸、二苯醚-4,4'-二羧酸及萘-2,6-二羧酸之二酸二鹵化物。

異酞酸與對酞酸之二酸二鹵化物的混合物呈比率介於 1 : 20 至 20 : 1 為特別佳。

在製備聚酯碳酸酯中，額外伴隨使用碳酸鹵化物（較好為光氣）作為二元酸衍生物。

除了已提及之單酚外，製備芳香族聚酯碳酸酯之適合鏈終止劑為其等氯碳酸酯、及可視情況被 C₁-至 C₂₂-烷基或鹵素原子取代的芳香族單羧酸之酸鹵化物、以及脂族 C₂-至 C₂₂-單羧酸鹵化物。

鏈終止劑用量於各情況中為 0.1 至 10 莫耳%，以酚系鏈終止劑用之二酚莫耳為基及以單羧酸鹵化物鏈終止劑用之二羧酸二鹵化物莫耳為基準。

一或多種芳香族羧酸可額外被用於製備芳香族聚酯碳酸酯。

芳香族聚酯碳酸酯可為線型或以已知方式分支（關於此點參見 DE-A 2 940 024 及 DE-A 3 007 934）兩者，線型聚酯碳酸酯為較佳。

可使用之分支劑實例為三官能或大於三官能之羧酸鹵化物呈用量 0.01 至 1.0 莫耳%（以使用之二羧酸二鹵化物為基），例如 1,3,5-苯三甲酸三鹵化物、三聚氰酸三鹵化物、二苯基酮-3,3',4,4'-四羧酸四鹵化物、萘-1,4,5,8-四羧酸四鹵化物或焦蜜石酸四鹵化物，或三官能或大於三官能之酚呈用量 0.01 至 1.0 莫耳%（以使用之二酚為基），例如 1,3,5-苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羥苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羥苯基)-乙烷、三-(4-羥苯基)-苯基甲烷、2,2-雙[4,4-雙(4-羥苯基)-環己基]-丙烷、2,4-雙-(4-羥苯基異丙基)-酚、四-(4-羥苯基)甲烷、2,6-雙(2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基酚、2-(4-羥苯基)-2-(2,4-二羥苯基)-丙烷、四-(4-[4-羥苯基異丙基]-苯氧基)-甲烷或 1,4-雙[4,4'-(二羥三苯基)-甲基]-苯。酚系分支劑可與二

酚使用，酸氯化物分支劑可與酸二氯化物一起導入。

熱塑性芳香族聚酯碳酸酯中，碳酸酯結構單元比例可自由改變。碳酸酯基比例係較好高至 100 莫耳%、尤其是高至 80 莫耳%、特別好高至 50 莫耳%，以酯基及碳酸酯基總和為基準。芳香族聚酯碳酸酯之酯部分及碳酸酯部分兩者可呈嵌段或隨機分布形式存在於聚縮合產物中。

熱塑性芳香族聚碳酸酯及聚酯碳酸酯可以其等本身或呈任何所欲混合物使用。

組分 B

接枝聚合物 B 包含例如具有橡膠彈性性質者，其可從至少 2 個下列單體本質上獲得：氯平、1,3-丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯及在醇組分中具有 1 至 18 個 C 原子的（甲基）丙烯酸酯；亦即聚合物敘述例如於「Methoden der Organischen Chemie」（Houben-Weyl），Vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, p. 393-406 及於 C.B. Bucknall, 「Toughened Plastics」, Appl. Science Publishers, London 1977。

特別好聚合物 B 實例為 ABS 聚合物（乳化、大塊及懸浮 ABS），例如敘述於如 DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574)、DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) 或 Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie，第 19 卷（1980），第 280 頁換頁。

接枝共聚物 B 係藉由自由基聚合製備，例如藉由乳化、懸浮、溶液或大塊聚合，較好藉由乳化或大塊聚合。

較好聚合物 B 係部分交聯且具有凝膠含量（於甲苯中測量）超過 20 重量%、較好超過 40 重量%、尤其是超過 60 重量%。

凝膠含量係於 25°C 適合溶劑中決定（M. Hoffmann、H. Krömer、R. Kuhn，Polymeranalytik I und II，Georg Thieme-Verlag，Stuttgart 1977）。

較好接枝聚合物 B 包含由以下組成者：

B.1) 5 至 95 重量份、較好 30 至 80 重量份下列混合物

B.1.1) 50 至 95 重量份苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、環經甲基取代之苯乙

烯、甲基丙烯酸 (C_1-C_8)-烷酯 (尤其是甲基丙烯酸甲酯)、丙烯酸 (C_1-C_8)-烷酯 (尤其是丙烯酸甲酯)、或此等化合物之混合物, 及

- B.1.2) 5 至 50 重量份丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 (C_1-C_8)-烷酯 (尤其是甲基丙烯酸甲酯)、丙烯酸 (C_1-C_8)-烷酯 (尤其是丙烯酸甲酯)、順丁烯二酸酐、經 C_1-C_4 -烷基-或-苯基-N-取代的順丁烯二醯亞胺、或此等化合物之混合物,

於

- B.2) 5 至 95 重量份、較好 20 至 70 重量份含橡膠的接枝基質上。
接枝基質之玻璃轉移溫度較好低於 -10°C 。

除非本發明另予指明, 否則玻璃轉移溫度係根據標準 DIN EN 61006 藉助微差掃描熱量 (DSC) 於加熱速率 10K/min 決定, 以 T_g 定義為中點溫度 (正切方法) 及氮作為惰性氣體。

特別好的接枝基質係以聚丁二烯橡膠為主。

較好接枝聚合物 B 實例為聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物及以苯乙烯接枝的丙烯酸酯橡膠及/或丙烯腈及/或 (甲基) 丙烯酸烷酯; 亦即 DE-OS 1 694 173 (=US-PS 3 564 077) 敘述的共聚物類型; 聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯或丁二烯/丙烯腈共聚物、以丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯接枝的聚異丁烯或聚異平、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯及/或烷基苯乙烯, 如例如敘述於 DE-OS 2 348 377 (=US-PS 3 919 353) 者。

特別好接枝聚合物 B 係由以下接枝反應可獲得者

- I 10 至 70 重量%、較好 15 至 50 重量%、尤其是 20 至 40 重量%(以接枝產物為基) 至少一種 (甲基) 丙烯酸酯, 或 10 至 70 重量%、較好 15 至 50 重量%、尤其是 20 至 40 重量%一種混合物 [10 至 50 重量%、較好 20 至 35 重量% (以混合物為基) 丙烯腈或 (甲基) 丙烯酸酯及 50 至 90 重量%、較好 65 至 80 重量% (以混合物為基) 苯乙烯]

於

- II 30 至 90 重量%、較好 40 至 85 重量%、尤其是 50 至 80 重量%(以

接枝產物為基)丁二烯聚合物,其包括至少 50 重量%(以 II 為基)丁二烯自由基作為接枝基質。

根據發明,非常特別好使用 ABS(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)作為接枝聚合物。

此接枝基質 II 之凝膠含量係較好至少 70 重量%(於甲苯測量),接枝程度 G 係 0.15 至 0.55,接枝聚合物 B 之平均粒徑 d_{50} 為 0.05 至 $2\mu\text{m}$ 、較好 0.1 至 $0.6\mu\text{m}$ 。

(甲基)丙烯酸酯 I 係丙烯酸或甲基丙烯酸與具有 1 至 18 個 C 原子的一元醇之酯。甲基丙烯酸甲酯、乙酯及丙酯為特別佳。

除了丁二烯自由基外,接枝基質 II 可包括高至 50 重量%(以 II 為基)其他乙烯屬不飽和單體的自由基,例如苯乙烯、丙烯腈、在醇組分中具有 1 至 4 個 C 原子的丙烯酸或甲基丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)、乙烯酯及/或乙烯醚。較好接枝基質 II 係由純聚丁二烯組成。

如已知,在接枝反應中接枝單體非必然完全接枝於接枝基質上,根據發明亦了解接枝聚合物 B 係於接枝基質參與下由接枝單體聚合獲得之意義產物。

接枝程度 G 代表經接枝的接枝單體與接枝基質之重量比率且無因次。

平均粒徑 d_{50} 為高於 50 重量%粒子落差及低於 50 重量%粒子落差之直徑。可藉助超離心測量決定(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

其他較好接枝聚合物B實例係由以下組成者:

- (a) 20至90重量%(以B為基)丙烯酸酯橡膠作為接枝基質,及
- (b) 10至80重量%(以B為基)至少一種可聚合乙烯屬不飽和單體作為接枝單體,在缺乏(a)下形成之同元聚合物或共聚物具有玻璃轉移溫度高於 25°C 。

丙烯酸酯橡膠之接枝基質較好具有玻璃轉移溫度低於 -20°C 、較好低於 -30°C 。

聚合物B之丙烯酸酯橡膠(a)較好為視情況具有高至40重量%(以

(a) 為基) 其他可聚合乙烯屬不飽和單體之丙烯酸烷酯的聚合物。較好可聚合丙烯酸酯包含 C_1 - C_8 -烷酯, 例如甲基、乙基、正-丁基、正-辛基與2-乙基己酯、及此等單體之混合物。

針對交聯, 可共聚合具有大於一個可聚合雙鍵之單體。交聯單體較好實例為具有3至8個C原子不飽和單羧酸與具有3至12個碳原子不飽和一元醇、或具有2至4個OH基及2至20個C原子飽和多元醇之酯, 例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯; 聚不飽和雜環化合物, 例如三聚氰酸三乙烯酯及三烯丙酯; 多官能乙烯基化合物, 例如二-及三-乙烯基苯; 及亦磷酸三烯丙酯及酞酸二烯丙酯。

較好交聯單體為甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、酞酸二烯丙酯及具有至少3個乙烯屬不飽和基之雜環化合物。

特別好交聯單體為環狀單體三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、三聚氰酸三乙烯酯、三丙烯醯基六氫-s-三井、三烯丙基苯。

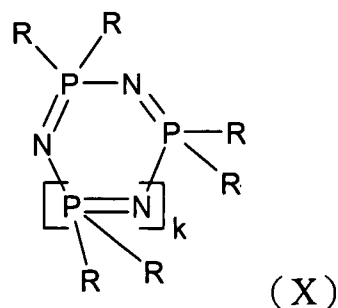
交聯單體用量較好為0.02至5重量%、尤其是0.05至2重量%, 以接枝基質(a)為基準。

在具有至少3個乙烯屬不飽和基之環狀交聯單體情況中, 有利限制用量小於1重量%接枝基質(a)。

除了丙烯酸酯外, 可視情況用於製備接枝基質(a)之「其他」較好可聚合乙烯屬不飽和單體實例為丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、乙烯基 C_1 - C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯及丁二烯。較好作為接枝基質(a)之丙烯酸酯橡膠為具有凝膠含量至少60重量%之乳化聚合物。

組分C

根據本發明使用之組分C磷腈係式(X)環狀磷腈:



其中

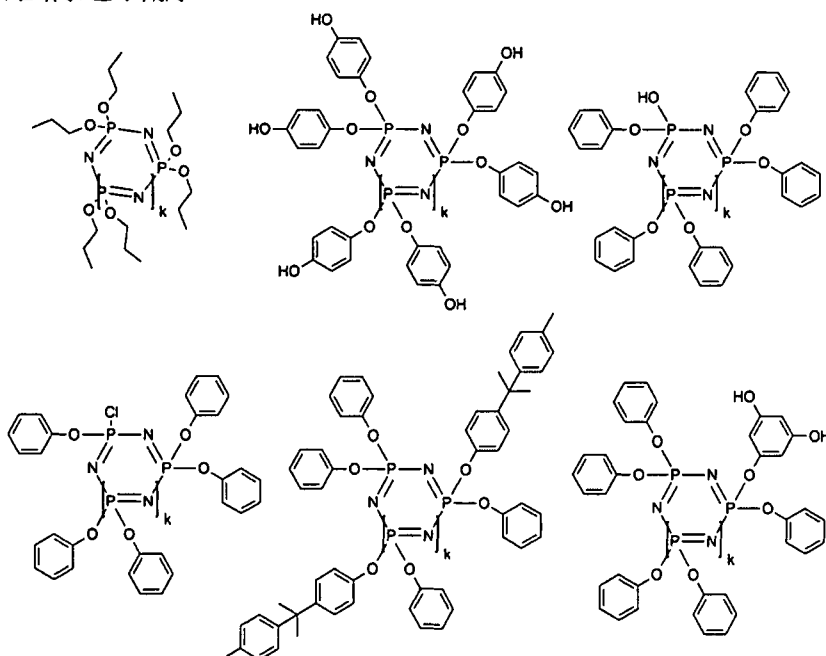
R 於各情況為相同或不同且為

- 胺自由基，
- C_1 - C_8 -烷基，較好甲基、乙基、丙基或丁基，各情況中視情況經鹵化，較好經氟鹵化，更好經單鹵化，
- C_1 - C_8 -烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基，
- C_5 -至 C_6 -環烷基，各情況中視情況被烷基（較好 C_1 - C_4 -烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代，
- C_6 -至 C_{20} -芳氧基（較好苯氧基或萘氧基），各情況中視情況被烷基（較好 C_1 - C_4 -烷基）及／或被鹵素（較好氯或溴）及／或被羥基取代，
- C_7 -至 C_{12} -芳烷基（較好苯基 C_1 - C_4 -烷基），各情況中視情況被烷基（較好 C_1 - C_4 -烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代，或
- 鹵素自由基，較好氯或氟，或
- OH自由基，且

k 如以上定義。

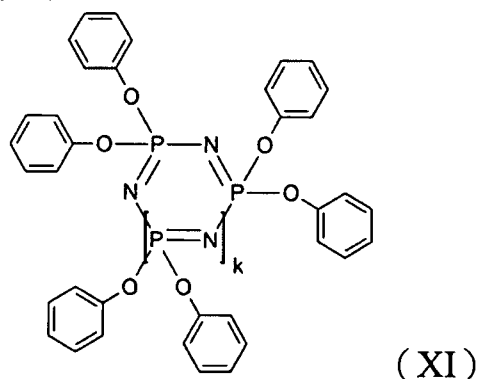
以下為較佳：

丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、胺基磷腈與氟烷基磷腈，以及下列結構之磷腈：



在以上顯示之化合物中， $k=1$ 、 2 或 3 。

較好化合物為具有寡聚物含量 $k=1$ (C1) 60至98莫耳%之苯氧基磷腈 (所有R = 苯氧基)。



在式 (X) 磷腈係於磷上經鹵素取代之情況中，例如來自不完全反應的起始材料，此磷腈經鹵素取代於磷上之比例係較好小於1000ppm、更好小於500ppm。

磷腈可以其等本身或呈混合物使用，亦即自由基R可為相同或式 (X) 中二或多個自由基可不同。磷腈的自由基R較好為相同。

在更好具體化中，使用僅有相同R之磷腈。

在較好具體化中，四聚物含量 ($k=2$) (C2) 為2至50莫耳% (以組分C為基)、更好5至40莫耳%、甚至更好10至30莫耳%、特別好10至20莫耳%。

在較好具體化中，高級寡聚磷腈含量 ($k=3$ 、4、5、6及7) (C3) 為0至30莫耳% (以組分C為基)、更好2.5至25莫耳%、甚至更好5至20莫耳%、特別好6至15莫耳%。

在較好具體化中，寡聚物含量 $k \geq 8$ (C4) 為0至2.0莫耳% (以組分C為基)、較好0.10至1.00莫耳%。

在更好具體化中，組分C磷腈滿足所有上述三種有關含量的條件 (C2至C4)。

組分C較好為苯氧基磷腈具有三聚物含量 ($k=1$) 65至85莫耳%、四聚物含量 ($k=2$) 10至20莫耳%、高級寡聚磷腈含量 ($k=3$ 、4、5、6及7) 5至20莫耳%、及 $k \geq 8$ 的磷腈寡聚物含量0至2莫耳%，以組分C為基準。

組分C特別好為苯氧基磷腈具有三聚物含量 ($k=1$) 70至85莫耳%、四聚物含量 ($k=2$) 10至20莫耳%、高級寡聚磷腈含量 ($k=3$ 、4、

5、6及7) 6至15莫耳%、及 $k \geq 8$ 的磷腈寡聚物含量0.1至1莫耳%，以組分C為基準。

在另外特別好具體化中，組分C為苯氧基磷腈具有三聚物含量 ($k=1$) 65至85莫耳%、四聚物含量 ($k=2$) 10至20莫耳%、高級寡聚磷腈含量 ($k=3、4、5、6$ 及7) 5至15莫耳%、及 $k \geq 8$ 的磷腈寡聚物含量0至1莫耳%，以組分C為基準。

根據下式加權算術平均 k 係由 n 定義：

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{max} k_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^{max} x_i}$$

其中 x_i 為寡聚物 k_i 含量，所有 x_i 總和因此等於1。

在替代具體化中， n 範圍為1.10至1.75、較好1.15至1.50、更好1.20至1.45、特別好1.20至1.40（包含範圍界限）。

磷腈及其等製備係敘述例如於EP-A 728 811、DE-A 1 961 668及WO 97/40092。

藉助 ^{31}P NMR（化學位移； δ 三聚物：6.5至10.0ppm； δ 四聚物：-10至-13.5ppm； δ 高級寡聚物：-16.5至-25.0ppm），亦可偵測及定量混合後個別摻合物樣品中磷腈之寡聚物組成。

組分D

組分D包括一或多種熱塑性乙烯基(共)聚合物或聚對酞酸烷二酯。

適合乙烯基(共)聚合物 D 係至少一種來自包括乙烯基芳香族、氰乙烯(不飽和腈)、(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)烷酯、不飽和羧酸及不飽和羧酸之衍生物(例如酞及鹽亞胺)組群單體之聚合物。特別適合(共)聚合物係由以下組成者

- D.1 50 至 99 重量份、較好 60 至 80 重量份乙烯基芳香族及／或環經取代的乙烯基芳香族（例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯）及／或(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)烷酯（例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯），及
- D.2 1 至 50 重量份、較好 20 至 40 重量份氰乙烯(不飽和腈)（例如丙烯腈與甲基丙烯腈）及／或(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)烷酯（例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯）、

及／或不飽和羧酸（例如順丁烯二酸）、及／或不飽和羧酸之衍生物（例如酐及醯亞胺）（如順丁烯二酸酐與 N-苯基順丁烯二醯亞胺）。

乙烯基（共）聚合物 D 係樹脂樣、熱塑性及無橡膠。D.1 苯乙烯與 D.2 丙烯腈之共聚物為特別佳。

（共）聚合物 D 係已知且可藉由自由基聚合製備，尤其藉由乳化、懸浮、溶液或大塊聚合。（共）聚合物較好具有重量平均分子量 M_w （由光散射或沉澱決定）介於 15,000 至 200,000g/mol、特別好介於 100,000 至 150,000g/mol。

在特別好具體化中，D 為 77 重量% 苯乙烯與 23 重量% 丙烯腈之共聚物，具有重量平均分子量 M_w 為 130,000g/mol。

根據發明，組成物包括適合作為組分 D 之一種聚對酞酸烷二酯或二或多種不同聚對酞酸烷二酯的混合物。

就發明而論，聚對酞酸烷二酯為衍生自對酞酸（或其反應性衍生物，如二甲酯或酐）與烷二醇、環脂族或芳脂族二醇及其混合物（例如以丙二醇、丁烷二醇、戊烷二醇、己烷二醇、1,2-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇及環己基二甲醇為主）者，其中根據發明二醇組分具有大於 2 個碳原子。因此，較好使用聚對酞酸丁二酯及／或聚對酞酸丙二酯、最好為聚對酞酸丁二酯作為組分 D。

根據發明聚對酞酸烷二酯亦可包括高達 5 重量% 異酞酸作為二酸單體。

較好聚對酞酸烷二酯可藉由已知方法從對酞酸（或其反應性衍生物）與具有 3 至 21 個 C 原子的脂族或環脂族二醇製備（Kunststoff-Handbuch, 第 VIII 卷, 第 695 頁以下, Karl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1973）。

較好聚對酞酸烷二酯包括至少 80 莫耳%、較好至少 90 莫耳%（以二醇組分為基）1,3-丙烷二醇及／或 1,4-丁烷二醇自由基。

除了對酞酸自由基外，較好聚對酞酸烷二酯可包括高達 20 莫耳% 具有 8 至 14 個 C 原子之其他芳香族二羧酸或具有 4 至 12 個 C 原子之脂族二羧酸自由基，例如酞酸、異酞酸、萘-2,6-二羧酸、聯苯-4,4'-二

羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、環己烷二乙酸及環己烷二羧酸之自由基。

除了 1,3-丙烷二醇或 1,4-丁烷二醇自由基外，較好聚對酞酸烷二酯可包括高達 20 莫耳%具有 3 至 12 個 C 原子的其他脂族二醇或具有 6 至 21 個 C 原子的環脂族二醇，例如 2-乙基-1,3-丙烷二醇、新戊二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、環己烷-1,4-二甲醇、3-甲基-2,4-戊烷二醇、2-甲基-2,4-戊烷二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇、2-乙基-1,6-己烷二醇、2,2-二乙基-1,3-丙烷二醇、2,5-己烷二醇、1,4-二-(β -羥乙氧基)-苯、2,2-雙-(4-羥環己基)-丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙-(3- β -羥乙氧基苯基)-丙烷及 2,2-雙-(4-羥丙氧基苯基)-丙烷之自由基 (DE-A 24 07 674、24 07 776、27 15 932)。

聚對酞酸烷二酯可藉由合併相對小量的三-或四-元醇或三-或四-元羧酸予以分支，例如敘述於 DE-A 19 00 270 及 US-A 3 692 744 者。較好分支劑實例為 1,3,5-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷及新戊四醇。

可理想地使用不大於 1 莫耳%分支劑，以酸組分為基準。

特別好聚對酞酸烷二酯係已僅從對酞酸或其反應性衍生物（如其二烷酯、例如對酞酸二甲酯）與 1,3-丙烷二醇及／或 1,4-丁烷二醇（聚對酞酸丙二酯及聚對酞酸丁二酯）及此等聚對酞酸烷二酯混合物製備。

其他較好聚對酞酸烷二酯係從至少兩種上述酸組分及／或至少兩種上述醇組分製備之共聚酯，特別好共聚酯為聚-(1,3-丙二醇／1,4-丁烷二醇)對酞酸酯。

聚對酞酸烷二酯通常具有固有黏度大約 0.4 至 1.5dl/g、較好 0.5 至 1.3dl/g，各情況中在 25°C 下於酚／鄰-二氯苯（1：1 重量份）中測量。

在替代具體化中，根據發明製備之聚酯亦可與其他聚酯及／或其他聚合物被用於混合物，較佳者給予聚對酞酸烷二酯與其他聚酯之混合物。

其他添加劑E

組成物可包括其他傳統聚合物添加劑，除了抗滴液劑外，例如阻燃增效劑、潤滑劑與脫模劑（例如新戊四醇四硬脂酸酯）、成核劑、

穩定劑（例如UV／光穩定劑、熱穩定劑、抗氧化劑、轉酯化抑制劑、水解穩定劑）、抗靜電劑（例如傳導性碳黑、碳纖維、碳奈米管及有機抗靜電劑，例如聚烷醚、磺酸烷酯、或含聚醯胺的聚合物）、染料、顏料、填料與強化劑，尤其是玻璃纖維、礦物強化劑及碳纖維。

較好使用立體障礙酚及亞磷酸酯或其混合物作為穩定劑，例如Irganox® B900（Ciba Speciality Chemicals）。較好使用新戊四醇四硬脂酸酯作為脫模劑。亦較好添加碳黑作為黑顏料（如Black pearls）。

除了其他視情況添加劑外，特別好模塑化合物包括0.1至1.5重量份、較好0.2至1.0重量份、特別好0.3至0.8重量份脫模劑作為組分E，特別好為新戊四醇四硬脂酸酯。

除了其它視情況添加劑外，特別好模塑化合物包括0.01至0.5重量份、較好0.03至0.4重量份、特別好0.06至0.3重量份至少一種穩定劑作為組分E，例如選自包括立體障礙酚、亞磷酸酯及其混合物組群，特別好為Irganox® B900。

將PTFE（組分F）、新戊四醇四硬脂酸酯及Irganox B900與作為組分C）磷為主的阻燃劑組合亦特別佳。

組分F

使用特別是聚四氟乙烯（PTFE）或含PTFE的組成物（例如PTFE與包括苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的聚合物或共聚物之母料）作為抗滴液劑，呈粉末或例如與組分B呈凝聚混合物形式。

使用作為抗滴液劑之經氟化的聚烯烴具有高分子量且具有玻璃轉移溫度超過-30℃、通常超過100℃，氟含量較好65至76重量%、尤其是70至76重量%，平均粒徑 d_{50} 0.05至1000 μm 、較好0.08至20 μm 。一般而言，經氟化的聚烯烴具有密度1.2至2.3g/cm³。較好經氟化的聚烯烴為聚四氟乙烯、聚二氟亞乙烯、四氟乙烯／六氟丙烯共聚物及乙烯／四氟乙烯共聚物。經氟化的聚烯烴係已知（見「Vinyl and Related Polymers」by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 第484至494頁；「Fluoropolymers」by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, 第623至654頁；「Modern Plastics Encyclopedia」, 1970-1971, Volume 47, No. 10 A, October 1970,

McGraw-Hill, Inc., New York, 第 134 至 774 頁；「Modern Plastics Encyclopedia」, 1975-1976, October 1975, Volume 52, No. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, 第27, 28與472頁及US-PS 3 671 487、3 723 373與3 838 092)。

其等製備可藉由已知方法，例如在壓力7至71kg/cm²及溫度0至200℃、較好溫度20至100℃，以形成自由基的觸媒例如過氧二硫酸鈉、鉀或銨，使四氟乙烯聚合於水性媒質中。(針對進一步細節，參見如US專利2 393 967)。取決於使用的形式，此等材料密度可介於1.2至2.3g/cm³，平均粒徑介於0.05至1000μm。

根據本發明較好之經氟化的聚烯烴具有平均粒徑0.05至20μm、較好0.08至10μm，及密度1.2至1.9g/cm³。

可呈粉末形式使用之適合經氟化的聚烯烴F為具有平均粒徑100至1000μm及密度2.0g/cm³至2.3g/cm³之四氟乙烯聚合物。適合四氟乙烯聚合物粉末係商業可得產品且例如由DuPont以商品名Teflon®販售。

除了其他視情況添加劑外，特別好阻燃組成物包括0.05至5.0重量份、較好0.1至2.0重量份、特別好0.3至1.0重量份經氟化的聚烯烴作為組分F。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

以下實施例擔任更詳細解釋發明。

組分A

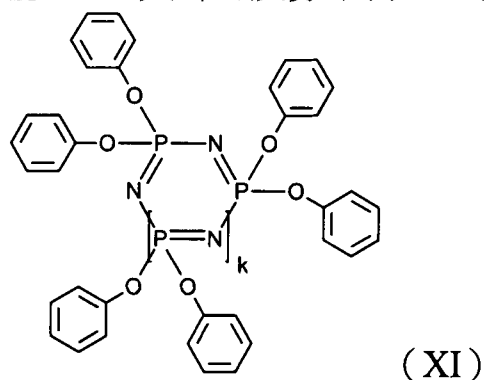
以雙酚A為主之線型聚碳酸酯，具有重量平均分子量Mw 27,500g/mol（由GPC於二氯甲烷中以聚碳酸酯為標準決定）。

組分B

在57重量%（以ABS聚合物為基）微粒交聯聚丁二烯橡膠（平均粒徑 $d_{50}=0.35\mu\text{m}$ ）參與下，使27重量%丙烯腈與73重量%苯乙烯之43重量%（以ABS聚合物為基）混合物乳化聚合所製備之ABS接枝聚合物。

組分C

如表1所示，具有寡聚物 $k=1$ 含量40至100莫耳%、寡聚物 $k=2$ 含量0至35莫耳%及寡聚物 $k\geq 3$ 含量0至35莫耳%之苯氧基磷腈式 (XI)。



實施例	實施例1 C1	實施例2 C2	實施例3 C3	實施例4 C4	實施例5 C5	實施例6 C6
k = 1 含量 (莫耳%)	40.5	64.5	71.6	82.2	90.8	100.0
k = 2 含量 (莫耳%)	30.8	21.3	18.6	11.1	6.1	0
k ≥ 3 含量 (莫耳%)	28.6	14.1	9.8	6.7	3.2	0

組分D

由大塊方法製備之77重量%苯乙烯與23重量%丙烯腈的共聚物，具有重量平均分子量 M_w 130kg/mol（由GPC決定）。

組分E1

新戊四醇四硬脂酸酯作為潤滑劑／脫模劑。

組分E2

熱穩定劑Irganox® B900(80%Irgafos® 168(叁(2,4-二-第三丁苯基)亞磷酸酯) 與20%Irganox® 1076 (2,6-二-第三丁基-4-(十八烷氧基羰乙基)酚) 的混合物；BASF AG；Ludwigshafen)。

組分F

聚四氟乙烯粉末，CFP 6000 N，Du Pont。

製備及試驗模塑化合物

在機器溫度 260°C 於雙軸螺桿擠壓機上 (ZSK-25) (Werner und

Pfleiderer)，以旋轉速度 225rpm 及通過量 20kg/h，將表 2 列舉之起始材料混練及成粒。

使完成的細粒在射出模塑機器中加工成適當試驗樣本（熔融溫度 240℃，鑄模溫度 80℃，流動前沿速度 240mm/s）。

使用下列方法以特徵化材料性質：

根據ISO 180/1A，在80mm x 10mm x 4mm側柵（side-gated）的試驗棒上，測量**IZOD**凹口衝擊強度。

根據ISO 179/1eU，在80 x 10 x 4mm端柵（end-gated）的試驗棒上，測量**焊接強度anF**。

根據UL 94V，在測量127 x 12.7 x 1.5mm棒上，測量**燃燒性能**。

根據ISO 527，在170mm x 10mm x 4mm張力啞鈴上，決定**張力模數及斷裂伸長率**。

根據ISO 306（Vicat軟化點，以50N負載及加熱速率120K/h之方法B），在80mm x 10mm x 4mm於側柵的試驗棒上，測量**加熱下尺寸穩定性**。

使用菜籽油作為試驗媒質，在80 x 10 x 4mm棒上於加工溫度240℃試驗**應力破裂性能（ESC性能）**。將試驗片段借助環狀模板預先拉伸（呈百分比預先拉伸），並貯存於室溫試驗媒質中。當認為破裂或破斷發生於試驗媒質之時間時評估應力破裂性能。

於溫度240℃及以柱塞負載5kg，根據ISO 1133測量之熔融體積-流動速率（MVR），評鑑**熔融可流動性**。

製備組成物之**水解穩定性**係隨著 MVR 變化測量，根據 ISO 1133 於 240℃ 及以柱塞負載 5kg，貯存細粒 7 日於 95℃ 與 100% 相對濕度下（「FWL 貯存」）測量。將增加的 MVR 數值與該貯存前 MVR 數值比較計算為 ΔMVR （水解），其係以下式定義：

$$\Delta MVR(\text{水解}) = \frac{MVR(\text{FWL 貯存後}) - MVR(\text{貯存前})}{MVR(\text{貯存前})} \times 100\%$$

表2顯示實施例2、3、4及5磷腈含量k=1（三聚物）介於50莫耳% ≤x≤98莫耳%（以組分C為基）之組成物達到根據發明目的，亦即展現組合良好水解穩定性（貯存7日／95℃／100%相對溼度後，MVR 240℃／5kg之起始數值偏差≤65%）、化學抗性（≥6小時後試驗棒之破

201434896

裂及／或破斷）、溫度穩定性與E模數、於1.5mm結合UL 94 V-0分級。

表 2：模塑化合物之組成及性質

組分 (重量份)	實施例 1(比較)	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6 (比較)
A	81.6	81.6	81.6	81.6	81.6	81.6
B	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
C1	7.5					
C2		7.5				
C3			7.5			
C4				7.5		
C5					7.5	
C6						7.5
D	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
F	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
磷腈之三聚物含量 (莫耳%)	40.5	64.5	71.6	82.2	90.8	100.0
性質						
Vicat B 120	124	124	124	122	121	122
UL 94V於1.5mm (7日/70°C) 厚度/總後燃 (afterburn) 時間	V-0/10s	V-0/10s	V-0/10s	V-0/10s	V-0/12s	V-0/11s
MVR 240°C/5kg [cm ³ /10min]	7.70	7.50	8.50	7.80	9.20	8.80
MVR 240°C/5kg水解後(7日/95°C/99%RH)[cm ³ /10min]	13.50	12.30	12.50	12.70	15.10	14.30
ΔMVR水解後[%]	75.3	64.0	47.0	62.8	64.1	62.5
E模數[N/mm ²]	2318	2334	2351	2382	2376	2326
撕裂強度[N/mm ²]	53.4	55.9	54.3	56.9	55.7	57
IZOD凹口衝擊強度[kJ/m ²]	62.6	63.3	64.1	63.9	64.4	64.5
焊接強度[kJ/m ²]	11.5	11.9	11.9	12.2	12.6	12.8
ESC試驗 (菜籽油) , 2.4%周圍纖維拉伸, 破斷時間[分鐘]	390	390	420	420	300	280



【生物材料寄存】

無

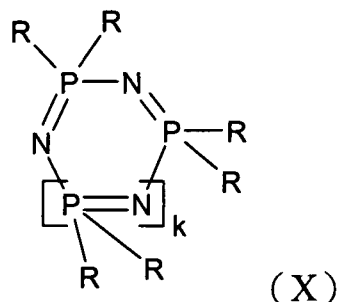
【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種組成物，包括

- A) 60至95重量份芳香族聚碳酸酯及／或芳香族聚酯碳酸酯，
- B) 1.0至15.0重量份橡膠改質的接枝聚合物，
- C) 1.0至14.5重量份至少一種根據式 (X) 環狀磷腈



其中

k 為1或整數1至10，較好數字1至8，特別好1至5，

以組分C為基準，三聚物含量 (k=1) 為60至98莫耳%，

且其中

R 於各情況為相同或不同且為胺自由基；C₁-C₈-烷基（較好甲基、乙基、丙基或丁基），各情況中視情況經鹵化（較好經氟鹵化）；C₁-C₈-烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；C₅-至C₆-環烷基，各情況中視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；C₆-至C₂₀-芳氧基（較好苯氧基或萘氧基），各情況中視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯或溴）及／或被羥基取代；C₇-至C₁₂-芳烷基（較好苯基C₁-C₄-烷基），各情況中視情況被烷基（較好C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；或鹵素自由基（較好氯）；或OH自由基，

D) 0至15.0重量份無橡膠、乙烯基（共）聚合物或聚對酞酸烷二酯，

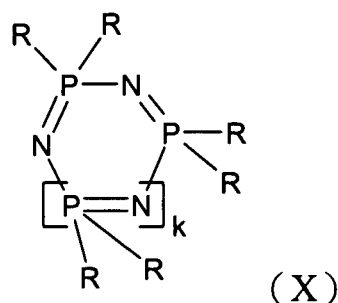
E) 0至15.0重量份添加劑，

F) 0.05至5.00重量份、較好0.1至2.0重量份、特別好0.1至1.0重量份抗滴液劑，

所有重量份較佳係經標準化以使組成物中所有組分A + B + C + D + E + F重量份總和為100。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，特徵在於三聚物含量 ($k=1$) 為 60 至 98 莫耳%、更好 65 至 95 莫耳%、甚至更好 70 至 95 莫耳%、特別好 70 至 90 莫耳%，以組分 C 為基準。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，特徵在於組分 C 比例為 4.5 至 8.0 重量份。
4. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，特徵在於組分 C 係選自包括丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、胺基磷腈與氟烷基磷腈之組群。
5. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，特徵在於 $R = \text{苯氧基}$ 。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，特徵在於三聚物含量 ($k=1$) 為 70 至 85 莫耳%，以組分 C 為基準。
7. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，特徵在於三聚物含量 ($k=1$) 為 65 至 85 莫耳%，四聚物含量 ($k=2$) 為 10 至 20 莫耳%，高級寡聚磷腈含量 ($k=3、4、5、6$ 及 7) 為 5 至 15 莫耳%，及 $k \geq 8$ 的磷腈寡聚物含量為 0 至 1 莫耳%，各情況以組分 C 為基準。
8. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，特徵在於組分 D) 係呈比例 2.0 至 12.5 重量份存在。
9. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，特徵在於熱塑性芳香族聚碳酸酯具有重量平均分子量 22,000 至 30,000g/mol。

10. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，包括至少一種選自包括阻燃增效劑、抗滴液劑、潤滑劑與脫模劑、成核劑、穩定劑、抗靜電劑、染料、顏料、填料與強化劑組群之添加劑作為組分 E。
11. 根據前述申請專利範圍任一項之組成物，特徵在於接枝基質組分 B 係選自包括二烯橡膠、EP(D)M 橡膠、丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、氯平及乙烯／乙酸乙烯酯橡膠之組群。
12. 一種根據式 (X) 環狀磷腈之用途，



其係用於製備具有增加的水解穩定性及化學抗性之阻燃性聚合物組成物，

其中

k 為1或整數1至10，較好數字1至8，特別好1至5，

三聚物含量 (k=1) 為60至98莫耳%，以組分C為基準，

且其中

R 於各情況為相同或不同且為胺自由基；C₁-C₈-烷基（較好甲基、乙基、丙基或丁基），各情況中視情況經鹵化（較好經氟鹵化）；C₁-C₈-烷氧基，較好甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；C₅-至 C₆-環烷基，各情況中視情況被烷基（較好 C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；C₆-至 C₂₀-芳氧基（較好苯氧基或萘氧基），各情況中視情況被烷基（較好 C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯或溴）及／或被經基取代；C₇-至 C₁₂-芳烷基（較好苯基 C₁-C₄-烷基），各情況中視情況被烷基（較好 C₁-C₄-烷基）及／或被鹵素（較好氯及／或溴）取代；或鹵素自由基（較好氯）；或 OH 自由基。

13. 根據申請專利範圍第 1 至 11 項任一項組成物之用途，其係用於製造射出模塑或熱成型物件。
14. 一種模塑物件，從根據申請專利範圍第 1 至 11 項任一項組成物可獲得。