

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96123509

※申請日期：96.6.28

※IPC 分類：C08L 69/00

C08L 51/04

C09K 21/14

一、發明名稱：(中文/英文)

阻燃及抗刮之熱塑性聚碳酸酯組合物

FLAME RETARDANT AND SCRATCH RESISTANT

THERMOPLASTIC POLYCARBONATE COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

麥可 M 尼伯斯

GNIBUS, MICHAEL M.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道路1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 史瑞尼維斯 史瑞普瓦布
SIRIPURAPU, SRINIVAS
2. 那芬 艾葛華爾
AGARWAL, NAVEEN
3. 詹 普蘭 蘭斯
LENS, JAN PLEUN

國 籍：(中文/英文)

1. 印度 INDIA
2. 印度 INDIA
3. 荷蘭 THE NETHERLANDS

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年07月12日；11/456,953

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含芳族聚碳酸酯之阻燃熱塑性組合物，其製備方法及其使用方法，且詳言之，係關於具有經改良之抗刮性的抗衝擊性經改進之熱塑性聚碳酸酯組合物。

【先前技術】

聚碳酸酯適用於製造自汽車部件到電子設備之廣范應用之物品及組件。由於其用途廣泛，尤其在電子應用中，因此需要提供具有抗刮性及阻燃性之聚碳酸酯。配合聚碳酸酯使用之多種已知阻燃劑含有溴及/或氯。溴化及/或氯化阻燃劑因該等試劑所產生之雜質及/或副產物會腐蝕與製造及使用聚碳酸酯相關之設備而不太合乎需要。溴化及/或氯化阻燃劑亦日益受到管制。

已提出將非鹵化阻燃劑(包括各種填充劑、含磷化合物及某些鹽)用於聚碳酸酯。然而，使用上述阻燃劑而不使用溴化及/或氯化阻燃劑亦難以滿足最嚴格的阻燃性標準，尤其在薄的樣本中。

亦已提出使用聚矽氧烷-聚碳酸酯共聚物作為非溴化及非氯化阻燃劑。舉例而言，Cella之美國申請公開案第2003/0105226號揭示包含聚矽氧烷單元及聚碳酸酯單元的經聚矽氧烷改質之聚碳酸酯，其中聚矽氧烷部分包含1至20個聚矽氧烷單元。其他經聚矽氧烷改質之聚碳酸酯之使用描述於例如Gosen之美國專利第5,380,795號、Kress等人之美國專利第4,756,701號、Umeda等人之美國專利第

5,488,086號及Nodera等人之EP 0 692 522B1中。

儘管上述阻燃劑適用於其預定目的，但工業中仍繼續需要阻燃性繼續改良，同時亦提供良好的抗刮性及維持其他機械特性，諸如延性。抗衝擊性經改進之阻燃性聚碳酸酯摻混物已用於多種應用中，諸如電腦及商用設備、電池充電器、工業外殼及其類似物。對具有高流動性特徵之抗衝擊性經改進之摻混物存在需要，其為模製大型罩殼(諸如平板TV螢光屏)之吸引人之選擇，因為其提供有利特性之組合，包括長流程填充之能力、足夠的機械強度及阻燃性。該等抗衝擊性經改進之摻混物亦需要不含氯及溴阻燃劑，然而非溴化及/或非氯化阻燃劑會對聚碳酸酯組合物之所要物理特性、尤其抗衝擊強度產生不利影響。儘管由抗衝擊性經改進之摻混物所製成之多種部件具有良好的機械特性，但由該等摻混物所製成之部件通常因存在抗衝擊改質劑而具有不良的抗刮性。對提供良好抗刮性與良好機械特性(諸如延性)及良好阻燃性之組合的阻燃性摻混物存在需要。

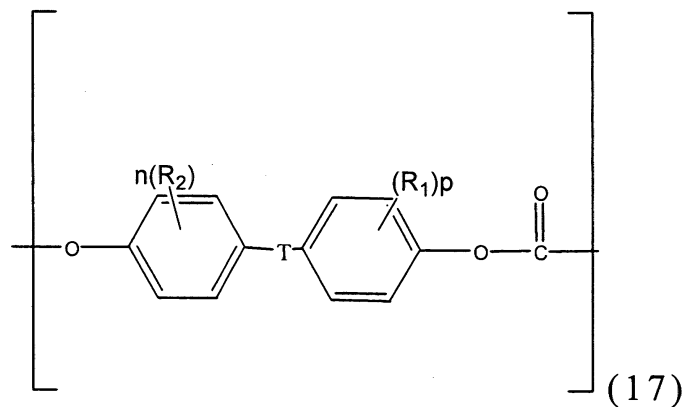
芳族聚碳酸酯適用於製造自汽車部件到電子設備之廣泛應用之物品及組件。通常將抗衝擊改質劑添加至芳族聚碳酸酯中以改良組合物之韌性。抗衝擊改質劑通常具有相對剛性的熱塑性相及彈性體(橡膠)相且可由本體聚合或乳液聚合形成。包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)抗衝擊改質劑之聚碳酸酯組合物一般描述於例如美國專利第3,130,177號中。包含乳液聚合之ABS抗衝擊改質劑之聚碳酸酯組合物

尤其描述於美國公開案第2003/0119986號中。美國公開案第2003/0092837號揭示使用本體聚合之ABS與乳液聚合之ABS之組合。

當然，用於聚碳酸酯組合物中之其他多種類型之抗衝擊改質劑亦有描述。儘管多種抗衝擊改質劑適用於其改良韌性之預定目的，但其亦可能會對其他特性(諸如可加工性、水解穩定性、阻燃性及/或低溫抗衝擊強度以及抗刮性)產生不利影響。因此此項技術中仍繼續需要具有良好物理特性(包括抗衝擊強度、流動性及阻燃性以及抗刮性)之組合的抗衝擊性經改進之熱塑性聚碳酸酯組合物。

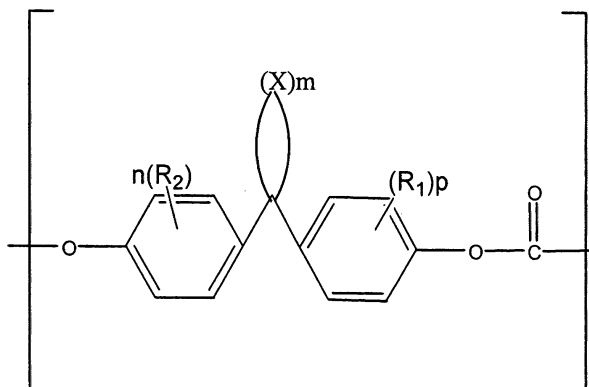
【發明內容】

在一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：包含具有以下結構(17)之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有1至4之數值的整數，且 T 係選自由與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑包含

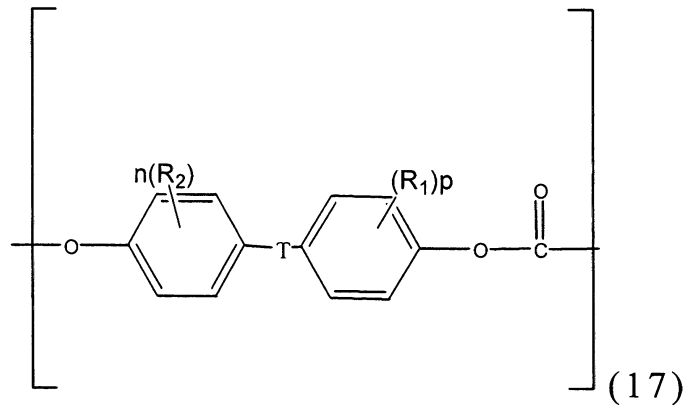
經橡膠改質之熱塑性樹脂，該熱塑性樹脂包含分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相，其中剛性熱塑性相之至少一部分接枝於彈性體，且其中經橡膠改質之熱塑性樹脂利用至少一種橡膠基質以用於接枝且該橡膠基質包含組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質係由已知方法由至少一種單烯系不飽合(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物的聚合反應獲得，且其中該剛性熱塑性相包含具有由一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽合腈單體衍生而得之結構單元的烯基芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有橡膠基質之平均粒度在大於約200 nm範圍內之粒度分布以及大於1之Q值；以及阻燃劑。該組合物視情況包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。在一些實施例中，結構(17)之重複碳酸酯單元包含二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物組分，該組分包含具有以下結構之重複碳酸酯單元；



其中 R₁ 及 R₂ 獨立地選自由 C₁ 至 C₆ 烷基組成之群；X 表示 CH₂；m 為 4 至 7 之整數；n 為 1 至 4 之整數；且 p 為 1 至 4 之整數，

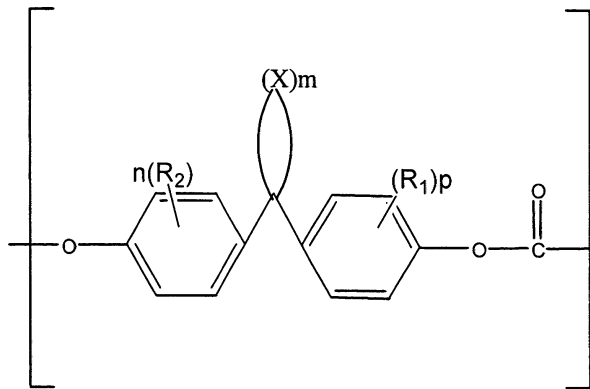
其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於 3 或 3' 位。

在一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：包含具有以下結構 (17) 之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有 1 至 4 之數值的整數，且 T 選自由與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑包含經橡膠改質之熱塑性樹脂，該熱塑性樹脂包含分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相，其中剛性熱塑性相中之至少一部分接枝於彈性體相，且其中經橡膠改質之熱塑性樹脂利用至少一種橡膠基質以用於接枝且該橡膠基質包含組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質可藉由已知方法由至少一種單烯系不飽和(甲基)丙烯酸 (C_1 - C_{12}) 烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物的聚合反應獲得，且其中該剛性熱塑性相包含具有由一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽和腈單體衍生而得之結構單元的烯基

芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有橡膠基質之平均粒度大於約400 nm範圍內之粒度分布以及大於1之Q值。該組合物視情況包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。在一些實施例中，結構(17)之重複碳酸酯單元包含二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物組分，該組分包含具有以下結構之重複碳酸酯單元；

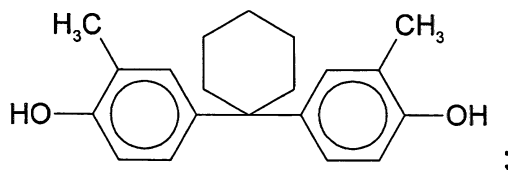


其中 R_1 及 R_2 獨立地選自由 C_1 至 C_6 烷基組成之群； X 表示 CH_2 ； m 為 4 至 7 之整數； n 為 1 至 4 之整數；且 p 為 1 至 4 之整數，其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於 3 或 3' 位。

在另一實施例中，物品包含上述熱塑性組合物。

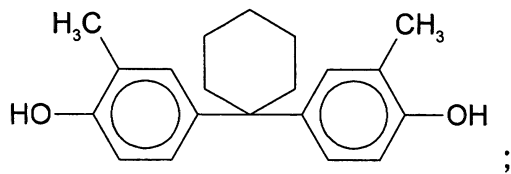
在又一實施例中，物品之製造方法包含使上述熱塑性組合物模製成型、擠出或成形。

在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：含有具有如下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



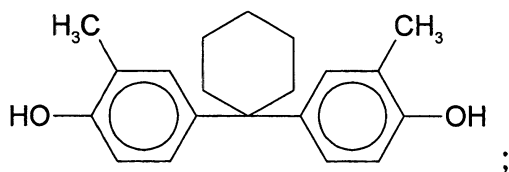
抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；以及阻燃劑。

在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：含有具有如下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；以及阻燃劑。

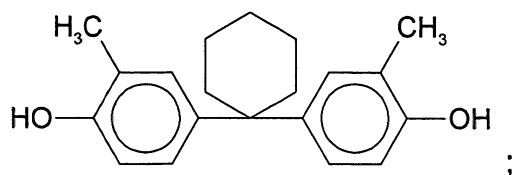
在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：含有具有如下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；以及阻燃劑。

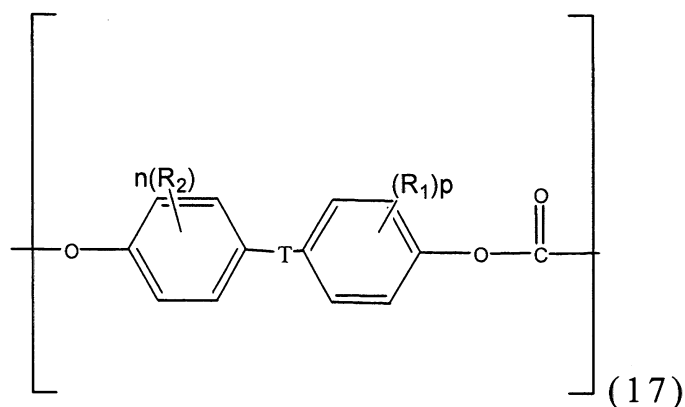
在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：

含有具有如下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



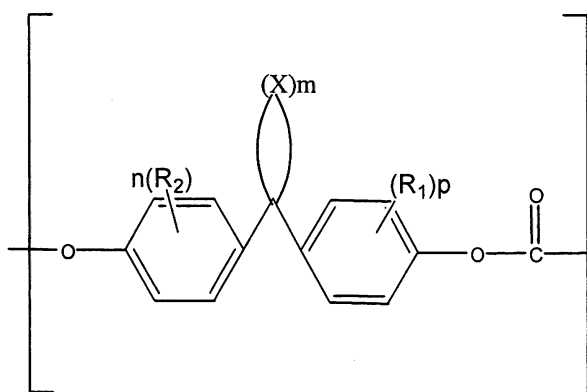
聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；以及阻燃劑。

在又一實施例中，提供用於製造具有經改良之抗衝擊強度及阻燃性之熱塑性組合物的方法，該方法包含將以下各物混合：包含具有以下結構(17)之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有1至4之數值的整數，且 T 係選自由與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑包含經橡膠改質之熱塑性樹脂，該熱塑性樹脂包含分散於剛性

熱塑性相中之非連續彈性體相，其中剛性熱塑性相之至少一部分接枝於彈性體相，且其中經橡膠改質之熱塑性樹脂利用至少一種橡膠基質以用於接枝且該橡膠基質包含組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質可藉由已知方法由至少一種單烯系不飽合(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物的聚合反應獲得，且其中該剛性熱塑性相包含具有由一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽合腈單體衍生而得之結構單元的烯基芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；以及阻燃劑。該組合物視情況包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。在一些實施例中，結構(17)之重複碳酸酯單元包含二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物組分，該組分包含具有以下結構之重複碳酸酯單元；

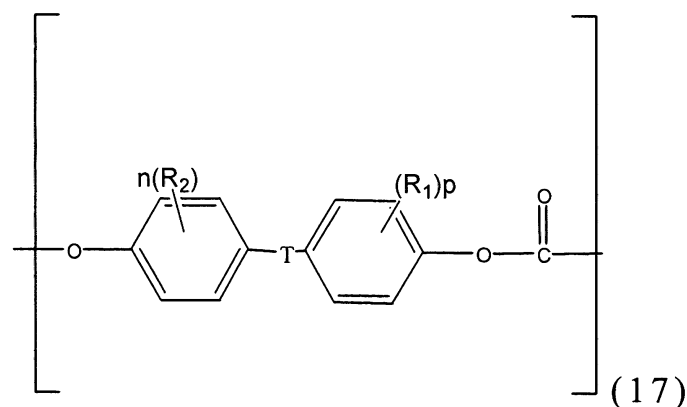


其中R₁及R₂獨立地選自由C₁至C₆烷基組成之群；X表示CH₂；m為4至7之整數；n為1至4之整數；且p為1至4之整數，其限制條件為R₁或R₂中之至少一者係位於3或3'位。

【實施方式】

本發明人已發現，將特定抗衝擊改質劑與含有具有特定結構之碳酸酯重複單元之聚碳酸酯均聚物或共聚物及阻燃劑組合使用，可在維持其良好阻燃性的同時使含有聚碳酸酯之熱塑性組合物具有經大幅改良之其餘物理特性，諸如抗衝擊強度及流動性以及抗刮性。該組合物視情況包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。物理特性改良而阻燃性不受明顯不利之影響尤其令人意外，尤其在組合物中丁二烯含量較高之情況下，因為丁二烯含量愈高，類似組合物之阻燃性及物理特性會明顯愈差。此外已發現，藉由利用抗衝擊改質劑與阻燃劑之特定組合，除良好抗衝擊強度外還可獲得其他物理特性之有利組合。

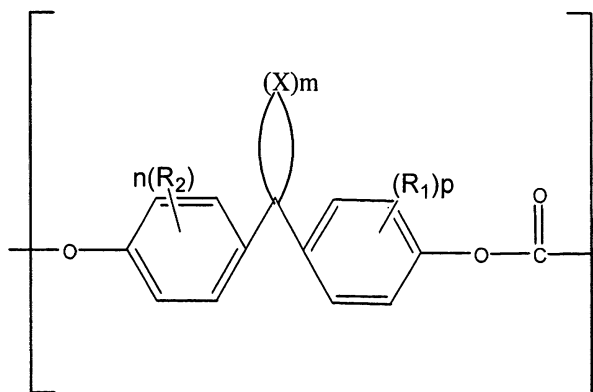
在一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：包含具有以下結構(17)之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有1至4之數值的整數，且 T 係選自由與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基

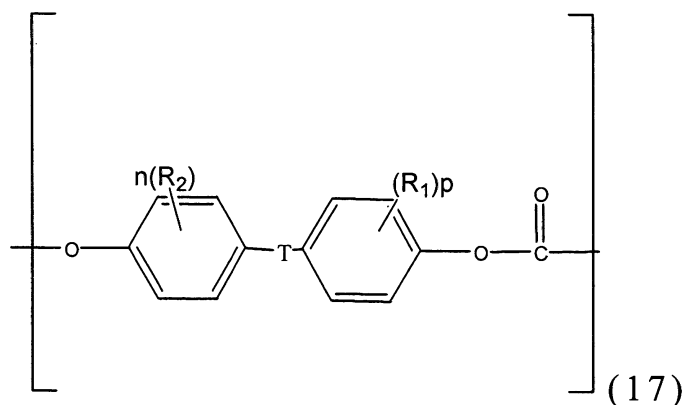
烷基組成之群；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑包含經橡膠改質之熱塑性樹脂，該熱塑性樹脂包含分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相，其中剛性熱塑性相之至少一部分接枝於彈性體相，且其中經橡膠改質之熱塑性樹脂利用至少一種橡膠基質以用於接枝且該橡膠基質包含組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質可藉由已知方法由至少一種單烯系不飽合(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物的聚合反應獲得，且其中該剛性熱塑性相包含具有由一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽合腈單體衍生而得之結構單元的烯基芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；以及阻燃劑。

在一實施例中，抗衝擊改質劑之剛性熱塑性相包含苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物，或包含上述共聚物中兩種或兩種之混合物，且抗衝擊改質劑之橡膠基質為丙烯酸丁酯。在一些實施例中，抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯。在一些實施例中，結構(17)之重複碳酸酯單元包含二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物組分，該組分包含具有以下結構之重複碳酸酯單元；



其中 R_1 及 R_2 獨立地選自由 C_1 至 C_6 烷基組成之群； X 表示 CH_2 ； m 為 4 至 7 之整數； n 為 1 至 4 之整數；且 p 為 1 至 4 之整數，其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於 3 或 3' 位。

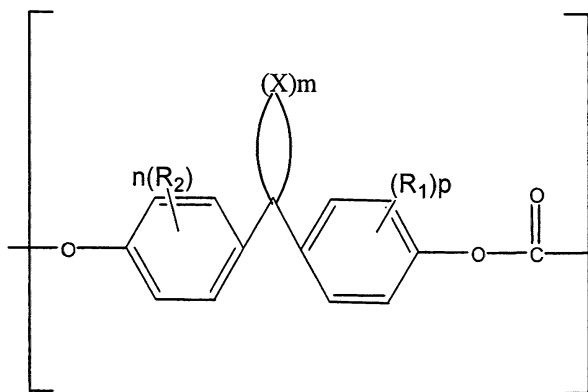
在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：
包含具有以下結構 (17) 之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有 1 至 4 之數值的整數，且 T 係選自由與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基組成之群；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑包含經橡膠改質之熱塑性樹脂，該熱塑性樹脂包含分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相，其中剛性熱塑性相之至少一部分接枝於彈性體相，且其中經橡膠改質之熱塑性樹脂

利用至少一種橡膠基質以用於接枝且該橡膠基質包含組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質可藉由已知方法由至少一種單烯系不飽合(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物的聚合反應獲得，且其中該剛性熱塑性相包含具有由一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽合腈單體衍生而得之結構單元的烯基芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；以及阻燃劑。

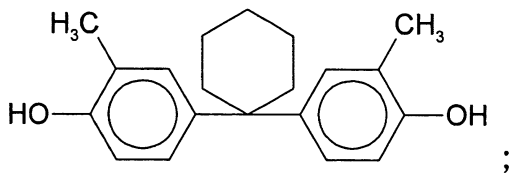
在一實施例中，抗衝擊改質劑之剛性熱塑性相包含苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物，或包含上述共聚物中兩種或兩種以上之混合物，且抗衝擊改質劑之橡膠基質為丙烯酸丁酯。在一些實施例中，抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯。在一些實施例中，結構(17)之重複碳酸酯單元包含二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物組分，該組分包含具有以下結構之重複碳酸酯單元；



其中 R_1 及 R_2 獨立地選自由 C_1 至 C_6 烷基組成之群；X 表示 CH_2 ；m 為 4 至 7 之整數；n 為 1 至 4 之整數；且 p 為 1 至 4 之整數，其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於 3 或 3' 位。

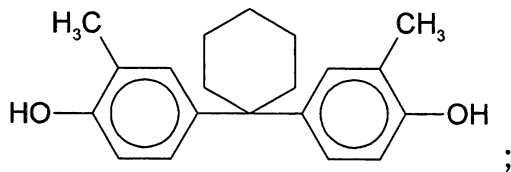
在一些實施例中，組合物中式 (17) 之碳酸酯單元之量為至少 15 wt.%。

在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：含有具有如下結構之單體單元之 DMBPC 均聚物或共聚物



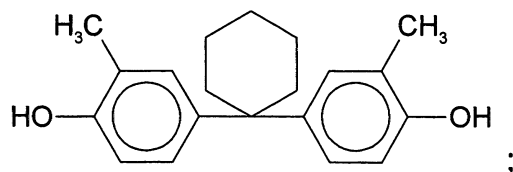
抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約 200 nm 範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於 1 之 Q 值；以及阻燃劑。

在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：含有具有如下結構之單體單元之 DMBPC 均聚物或共聚物



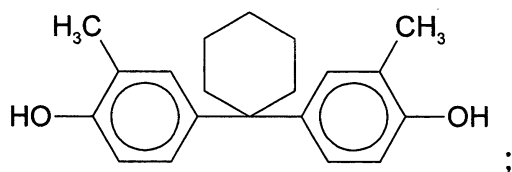
聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約 400 nm 範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於 1 之 Q 值；以及阻燃劑。

在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：
含有具有如下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；以及阻燃劑。在一些實施例中，抗衝擊改質劑具有約250 nm至約350 nm之平均粒度且其中 $1 < Q < 2$ 。

在另一實施例中，熱塑性組合物包含以下各物之組合：
含有具有如下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；以及阻燃劑。在一些實施例中，抗衝擊改質劑具有約400 nm至約600 nm之平均粒度且其中 $0.2 < Q < 0.8$ 。

在一些實施例中，熱塑性組合物進一步包含芳族乙烯基共聚物，諸如SAN。在一些實施例中，阻燃劑為含磷阻燃

劑。

在其他實施例中，該組合物在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下能夠達到UL94之V1或V0級。該組合物亦可在2 mm具有至少60秒之UL 94 5V滴流時間。

在一些實施例中，物品由該組合物形成。在一些實施例中，該物品根據ASTM D3363鉛筆硬度測試在1 kg力下量測時具有HB或更高之抗刮性。

如本文中所使用，'Q'係指粒度分布之量度。當量測粒度時，報導平均粒度以及10體積%、50體積%及90體積%之粒度分布之等效直徑。該等直徑係分別稱為D10、D50及D90。如下計算Q值：取D10與D90之間的差值且將其除以D50 $((D10-D90)/D50)$ 。粒度可藉由使用多重散射角以形成全粒度分布之任何光散射裝置量測。

如本文中所使用，術語"聚碳酸酯"係指包含相同或不同碳酸酯單元之聚合物或包含相同或不同碳酸酯單元以及一或多種非碳酸酯單元之共聚物(亦即共聚碳酸酯)；術語"脂族基"係指具有至少一價、包含不為環狀之直鏈或支鏈碳原子陣列的烴基；"芳族基"係指具有至少一價、包含至少一個芳族基團的基團；"環脂族基"係指具有至少一價、包含環狀但非芳族之碳原子陣列的基團；"烷基"係指直鏈或支鏈單價烴基；"伸烷基"係指直鏈或支鏈二價烴基；"亞烷基"係指直鏈或支鏈二價烴基團，其中兩價均在共有單碳原子中；"烯基"係指具有至少兩個由碳-碳雙鍵所連接之碳的直鏈或支鏈單價烴基；"環烷基"係指不飽和度至少為一、

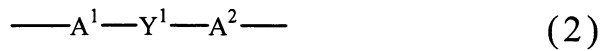
具有至少三個碳原子之非芳族脂環單價烴基；"伸環烷基"係指不飽和度至少為一、具有至少三個碳原子之非芳族脂環二價烴基；"芳基"係指單價芳族苯環基團或與至少一個視情況經取代之苯環稠合之視情況經取代之苯環系統基團系統；"芳族基"係指具有至少一價、包含至少一個芳族基團的基團；芳族基之實例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基及其類似基團；"伸芳基"係指苯環雙基或與至少一個視情況經取代之苯環稠合之苯環系統雙基；"烷基芳基"係指取代於如上定義之芳基上之如上定義之烷基；"芳基烷基"係指取代於如上定義之烷基上之如上定義之芳基；"烷氧基"係指經由氧基與鄰接基團連接之如上定義之烷基；"芳氧基"係指經由氧基與鄰接基團連接之如上定義之芳基；且"直接鍵"，其中其為結構變數說明之部分，係指視為"直接鍵"之變數之前的取代基與之後的取代基的直接連接。

本文中使用的標準命名法描述化合物。舉例而言，應瞭解未經任何指定基團取代之任何位置其化合價由所示之鍵或氫原子填補。不在兩個字母或符號之間之破折號("-")係用於指示取代基之連接點。舉例而言，-CHO係經由羰基(C=O)中之碳連接。

如本文中所使用，術語"聚碳酸酯"及"聚碳酸酯樹脂"意謂具有式(1)之重複結構性碳酸酯單元的組合物：

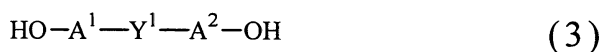


其中R¹基團總數中至少約60%為芳族有機基團，且其其餘部分為脂族基、脂環族基或芳族基。在一實施例中，各R¹為芳族有機基團，且更特定言之，為式(2)之基團：

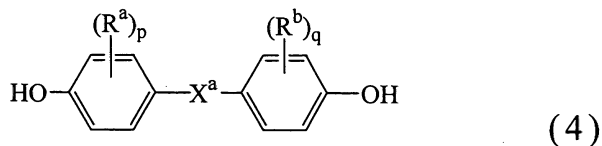


其中A¹及A²各自為單環二價芳基且Y¹為具有一或兩個將A¹與A²分開之原子的橋式基團。在一例示性實施例中，一原子將A¹與A²分開。此類基團之說明性非限制性實例為-O-、-S-、-S(O)-、-S(O₂)-、-C(O)-、亞甲基、環己基亞甲基、2-[2.2.1]-聯亞環庚基、亞乙基、亞異丙基、亞新戊基、亞環己基、亞環十五基、亞環十二基及亞金剛烷基。橋式基團Y¹可為烴基或飽和烴基，諸如亞甲基、亞環己基或亞異丙基。

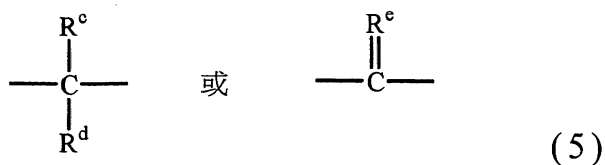
聚碳酸酯可藉由具有式HO-R¹-OH之二羥基化合物之界面反應產生，該等二羥基化合物包括式(3)之二羥基化合物



其中Y¹、A¹及A²係如上所述。亦包括通式(4)之雙酚化合物：



其中R^a及R^b各自表示鹵原子或單價烴基且可相同或不同；p及q各自獨立地為0至4之整數；且X^a表示式(5)之基團中之一者：



其中 R^{c} 及 R^{d} 各自獨立地表示氫原子或單價直鏈或環狀烴基且 R^{c} 為二價烴基。

適當二烴基化合物之一些說明性非限制性實例包括以下化合物：間苯二酚、4-溴間苯二酚、氫醌、4,4'-二烴基聯苯、1,6-二烴基萘、2,6-二烴基萘、雙(4-烴基苯基)甲烷、雙(4-烴基苯基)二苯基甲烷、雙(4-烴基苯基)-1-萘基甲烷、1,2-雙(4-烴基苯基)乙烷、1,1-雙(4-烴基苯基)-1-苯基乙烷、2-(4-烴基苯基)-2-(3-烴基苯基)丙烷、雙(4-烴基苯基)苯基甲烷、2,2-雙(4-烴基-3-溴苯基)丙烷、1,1-雙(烴基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-烴基苯基)環己烷、1,1-雙(4-烴基苯基)異丁烯、1,1-雙(4-烴基苯基)環十二烷、反-2,3-雙(4-烴基苯基)-2-丁烯、2,2-雙(4-烴基苯基)金剛烷、 α, α' -雙(4-烴基苯基)甲苯、雙(4-烴基苯基)乙腈、2,2-雙(3-甲基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-乙基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-正丙基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-異丙基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-第二丁基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-第三丁基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-環己基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-烯丙基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲氧基-4-烴基苯基)丙烷、2,2-雙(4-烴基苯基)六氟丙烷、1,1-二氯-2,2-雙(4-烴基苯基)乙烯、1,1-二溴-2,2-雙(4-烴基苯基)乙烯、1,1-二氯-2,2-雙(5-苯氧基-4-烴基苯基)乙烯、4,4'-二烴基二苯甲酮、3,3-雙(4-烴基苯基)-2-丁酮、1,6-雙(4-烴基苯基)-1,6-

己二酮、乙二醇雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)亞砷、雙(4-羥基苯基)砷、9,9-雙(4-羥基苯基)蒾、2,7-二羥基茈、6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基螺(雙)茛滿("螺雙茛滿雙酚")、3,3-雙(4-羥基苯基)苯酐、2,6-二羥基二苯并-對-二氧雜環己烯、2,6-二羥基噻噁、2,7-二羥基啡噁噻、2,7-二羥基-9,10-二甲基啡噁、3,6-二羥基二苯并呋喃、3,6-二羥基二苯并噻吩及2,7-二羥基咪唑及其類似物。亦可使用包含至少一種上述二羥基化合物之組合。

可由式(3)表示之雙酚化合物類型之特定實例之非排他性清單包括1,1-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)丙烷(下文中為"雙酚A"或"BPA")、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)正丁烷、2,2-雙(4-羥基-1-甲基苯基)丙烷及1,1-雙(4-羥基-第三丁基苯基)丙烷。亦可使用包含至少一種上述雙酚化合物之組合。

分枝聚碳酸酯以及包含線性聚碳酸酯及分枝聚碳酸酯之摻混物亦適用。分枝聚碳酸酯可藉由在聚合反應期間添加分枝劑加以製備，分枝劑例如含有至少三個選自以下各基團之官能基之多官能有機化合物：羥基、羧基、羧酸酐、鹵代甲醯基及上述官能基之混合物。特定實例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三氯化物、三-對-羥基苯基乙烷、靛紅-雙-苯酚、三-苯酚TC(1,3,5-三((對-羥基苯基)異丙基))

苯)、三-苯酚PA(4(4(1,1-雙(對-羥基苯基)-乙基) α,α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯甲醯基鄰苯二酸酐、苯均三酸及二苯甲酮四甲酸。分枝劑可以約0.05至2.0 wt.%之量添加。涵蓋適用於聚碳酸酯組合物之所有類型之聚碳酸酯末端基團，其限制條件為該等末端基團對熱塑性組合物之所要特性無明顯影響。

適當聚碳酸酯可藉由諸如界面聚合及熔融聚合之方法加以製備。儘管用於界面聚合之反應條件可變化，但例示性方法一般包括：將二羥酚反應物溶解或分散於苛性鈉或苛性鉀水溶液中，將所得混合物添加至適當水不混溶溶劑介質中，且在諸如三乙胺或相轉移觸媒之適當觸媒存在下、在受控pH條件(例如約8至約10)下使反應物與碳酸酯前驅物接觸。最常見的水不混溶溶劑包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、甲苯及其類似物。適當碳酸酯前驅物包括(例如)羰基鹵化物，諸如羰基溴化物或羰基氯化物；或鹵甲酸酯，諸如二羥酚之雙鹵甲酸酯(例如雙酚A、氫醌及其類似物之二氯甲酸酯)或二醇之雙鹵甲酸酯(例如乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇及其類似物之雙鹵甲酸酯)。亦可使用包含至少一種上述類型之碳酸酯前驅物之組合。

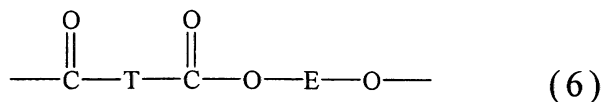
可使用的例示性相轉移觸媒為式 $(R^3)_4Q^+X$ 之觸媒，其中各 R^3 相同或不同且為 C_{1-10} 烷基；Q為氮原子或磷原子；且X為鹵原子或 C_{1-8} 烷氧基或 C_{6-188} 芳氧基。適當相轉移觸媒包括(例如) $[CH_3(CH_2)_3]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_3]_4PX$ 、 $[CH_3(CH_2)_5]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_6]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_4]_4NX$ 、 $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX$ 及

$\text{CH}_3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2]_3\text{NX}$ ，其中X為 Cl^- 、 Br^- 、 C_{1-8} 烷氧基或 C_{6-18} 芳氧基。以光氣化混合物中雙酚之重量計，相轉移觸媒之有效量可為約0.1至約10 wt.%。在另一實施例中，以光氣化混合物中雙酚之重量計，相轉移觸媒之有效量可為約0.5至約2 wt.%。

或者，可使用熔融方法。在熔融聚合方法中，聚碳酸酯通常可藉由在轉酯觸媒存在下使二羥基反應物及碳酸二芳酯(諸如碳酸二苯酯)以熔融狀態共同反應來製備。揮發性單羥酚係藉由蒸餾自熔融反應物中加以移除且將聚合物作為熔融殘餘物分離。

在一特定實施例中，聚碳酸酯為由雙酚A衍生而得之線性均聚物，其中 A^1 及 A^2 各自為對-伸苯基且 Y^1 為亞異丙基。如在 25°C 下、在氯仿中所測定，聚碳酸酯可具有約0.3至約1.5分升/公克(dl/gm)、尤其約0.45至約1.0 dl/gm之固有黏度。如藉由凝膠滲透層析所量測，聚碳酸酯可具有約10,000至約200,000、尤其約20,000至約100,000之重量平均分子量。聚碳酸酯大體上不含可催化聚碳酸酯水解之雜質、殘餘酸、殘餘鹼及/或殘餘金屬。

如本文中所使用之"聚碳酸酯"及"聚碳酸酯樹酯"進一步包括包含碳酸酯鏈單元與不同類型之鏈單元之共聚物。該等共聚物可為無規共聚物、嵌段共聚物、樹枝狀聚合物及其類似物。一種可使用之特定類型之共聚物為聚碳酸酯，亦稱為共聚碳酸酯-聚碳酸酯。該等共聚物除含式(1)之重複碳酸酯鏈單元外進一步含有式(6)之重複單元



其中E為衍生自二羥基化合物之二價基團，且可為例如C₂₋₁₀伸烷基、C₆₋₂₀脂環基、C₆₋₂₀芳族基或聚氧伸烷基，其中伸烷基含有2至約6個碳原子，尤其2、3或4個碳原子；且T為衍生自二羧酸之二價基團，且可為例如C₂₋₁₀伸烷基、C₆₋₂₀脂環基、C₆₋₂₀烷基芳族基或C₆₋₂₀芳族基。

在一實施例中，E為C₂₋₆伸烷基。在另一實施例中，E係衍生自式(7)之芳族二羥基化合物：



其中各R^f獨立地為鹵原子、C₁₋₁₀烴基或經鹵素取代之C₁₋₁₀烴基，且n為0至4。鹵素較佳為溴。可由式(7)表示之化合物之實例包括間苯二酚；經取代之間苯二酚化合物，諸如5-甲基間苯二酚、5-乙基間苯二酚、5-丙基間苯二酚、5-丁基間苯二酚、5-第三丁基間苯二酚、5-苯基間苯二酚、5-枯基間苯二酚、2,4,5,6-四氟間苯二酚、2,4,5,6-四溴間苯二酚及其類似物；兒茶酚；氫醌；經取代之氫醌，諸如2-甲基氫醌、2-乙基氫醌、2-丙基氫醌、2-丁基氫醌、2-第三丁基氫醌、2-苯基氫醌、2-枯基氫醌、2,3,5,6-四甲基氫醌、2,3,5,6-四-第三丁基氫醌、2,3,5,6-四氟氫醌、2,3,5,6-四溴氫醌及其類似物；或包含至少一種上述化合物之組合。

可用於製備聚酯之芳族二甲酸之實例包括間苯二甲酸或對苯二甲酸、1,2-二(對-羧基苯基)乙烷、4,4'-二羧基二苯基

醚、4,4'-雙苯甲酸及包含至少一種上述酸之混合物。亦可存在含稠環之酸，諸如1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸。特定二羧酸為對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二甲酸、環己烷二甲酸或其混合物。特定二羧酸包含間苯二甲酸與對苯二甲酸之混合物，其中對苯二甲酸與間苯二甲酸之重量比為約10:1至約0.2:9.8。在另一特定實施例中，E為C₂₋₆伸烷基，且T為對-伸苯基、間-伸苯基、萘基、二價環脂族基或其混合物。此類聚酯包括聚(對苯二甲酸烷二酯)。

如在25°C下、在氯仿中所測定，共聚酯-聚碳酸酯樹酯可具有約0.3至約1.5分升/公克(dl/gm)、尤其約0.45至約1.0 dl/gm之固有黏度。如藉由凝膠滲透層析所量測，共聚酯-聚碳酸酯樹酯可具有約10,000至約200,000、尤其約20,000至約100,000之重量平均分子量。

聚碳酸酯組分除包含上述聚碳酸酯外可進一步包含聚碳酸酯與其他熱塑性聚合物之組合，例如聚碳酸酯均聚物及/或共聚物與聚酯及其類似物之組合。如本文中所使用，"組合"包括所有混合物、摻混物、合金及其類似物。適當聚酯包含式(6)之重複單元，且例如可為聚(二羧酸烷二酯)、液晶聚酯及聚酯共聚物。亦可能使用已併有例如具有三個或三個以上羥基之二醇或三官能或多官能羧酸之分枝劑之分枝聚酯。此外，有時需要聚酯上具有各種密集度之酸及羥基末端基團，此視組合物之最終用途而定。

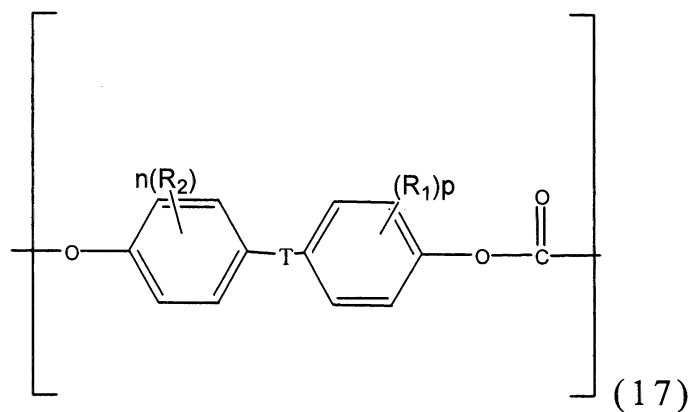
適當聚酯之實例包括聚(對苯二甲酸烷二酯)。適當聚(對

苯二甲酸烷二酯)之特定實例為聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚(對苯二甲酸1,4-丁二酯)(PBT)、聚(萘二甲酸乙二酯)(PEN)、聚(萘二甲酸丁二酯)(PBN)、聚對苯二甲酸丙二酯(PPT)、聚環己烷二甲醇對苯二甲酸酯(PCT)，及包含至少一種上述聚酯之組合。為製備共聚酯，本文中亦涵蓋具有少量(亦即，約0.5至約10重量%)衍生自脂族二酸及/或脂族多元醇之單元的上述聚酯。

聚碳酸酯與聚酯之摻混物可包含約10至約99 wt.%聚碳酸酯及相應約1至約90 wt.%聚酯，尤其聚(對苯二甲酸烷二酯)。在一實施例中，摻混物包含約30至約70 wt.%聚碳酸酯及相應約30至約70 wt.%聚酯。上述量係以聚碳酸酯與聚酯之總重量計。

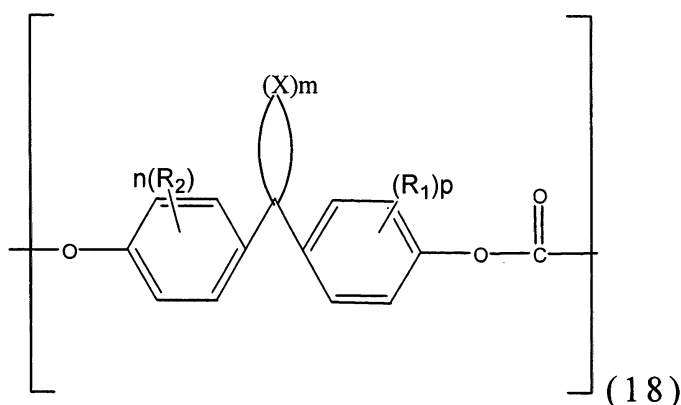
儘管涵蓋聚碳酸酯與其他聚合物之摻混物，但在一實施例中，聚碳酸酯組分大體上由聚碳酸酯組成，亦即，聚碳酸酯組分包含聚碳酸酯均聚物及/或聚碳酸酯共聚物，而無其他對熱塑性組合物之抗衝擊強度有明顯不利影響的樹脂。在另一實施例中，聚碳酸酯組分由聚碳酸酯組成，亦即，僅由聚碳酸酯均聚物及/或聚碳酸酯共聚物組成。

熱塑性組合物進一步包含含有具有以下結構(17)之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有 1 至 4 之數值的整數，且 T 係選自由以下基團組成之群：與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基。

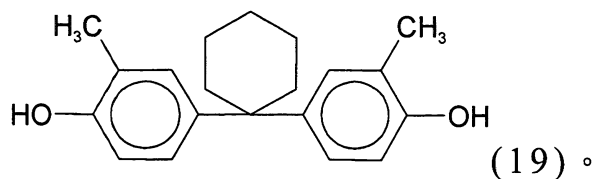
在一實施例中，式 (17) 之結構包含具有以下結構 (18) 之二烷基雙酚重複碳酸酯單元：



其中 R_1 及 R_2 獨立地選自由 C_1 至 C_6 烷基組成之群； X 表示 CH_2 ； m 為 4 至 7 之整數； n 為 1 至 4 之整數；且 p 為 1 至 4 之整數，其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於 3 或 3' 位。在一些實施例中， R_1 及 R_2 為 C_1 至 C_3 烷基，尤其 CH_3 。

在一實施例中，二烷基雙酚聚碳酸酯包含 DMBPC (二甲基雙酚環己烷或 1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷) 均聚物或共聚物之重複單元。共聚物之均聚物包含具有結構 (19) 之

DMBPC重複單元：



若需要共聚物，則可使DMBPC於聚碳酸酯中聚合(或共聚合)。在一實施例中，使用DMBPC聚碳酸酯，其中該DMBPC包含25至50 mol% DMBPC及75至50 mol%雙酚A。

DMBPC聚碳酸酯之製備方法不受特別限制。其可藉由任何已知的聚碳酸酯製備方法(包括熟知的使用碳醯氯之界面方法及/或使用諸如碳酸二苯酯之碳酸二芳酯或雙甲基柳基碳酸酯作為碳酸酯來源之熔融方法)加以製備。

如上所述，可能將另一單體併入聚合物鏈中以製備包含不同於衍生自結構(17)、(18)或(19)之彼等單體單元之單體單元的共聚物。其他單體不受限制且適當地衍生自與上述結構(17)、(18)或(19)之彼單元不同的二羥基組合物。其他單體之實例包括(但不限於)：芳族二羥基化合物，諸如雙酚、二羥基苯，諸如氫醌、間苯二酚、甲基氫醌、丁基氫醌、苯基氫醌、4-苯基間苯二酚及4-甲基間苯二酚，以及包含脂族二醇及/或酸之二羥基化合物。如上所述，DMBPC均聚物或DMBPC-PC共聚物中亦可包括二醯氯、二羧酸或二酯單體以提供聚碳酸酯。

在一實施例中，式(17)、(18)或(19)之碳酸酯單元之量以組合物之總重量計為至少15 wt.%、尤其15至90 wt.%。在其他實施例中，式(17)、(18)或(19)之碳酸酯單元之量以組合

物之總重量計為15至70 wt.%或15至50 wt.%。

熱塑性組合物進一步包括抗衝擊改質劑。本發明人已就此發現，有效的抗衝擊改質劑相應地包含：經橡膠改質之熱塑性樹脂，其包含非連續彈性體相及剛性熱塑性相，其中剛性熱塑性相中之至少一部分接枝於彈性體相。該等組合物係經由接枝於至少一種橡膠基質而製得。橡膠基質構成組合物之非連續彈性體相。橡膠基質不受特別限制，其限制條件為其易與可接枝單體之至少一部分接枝。橡膠基質通常具有玻璃轉移溫度 T_g ，在一實施例中， T_g 低於約 0°C ，在另一實施例中低於約 -20°C ，且在又一實施例中低於約 -30°C 。使用該抗衝擊改質劑以及適當阻燃劑可提供具有優良物理特性及阻燃性之熱塑性組合物。

在各種實施例中，橡膠基質係藉由已知方法、由選自(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)烷酯之單烯系不飽和(甲基)丙烯酸烷酯及包含至少一種該等單體之混合物的聚合反應衍生而得。如本文中所使用，術語"單烯系不飽和"意謂每分子具有單處烯系不飽和位點，且術語"(甲基)丙烯酸酯單體"總體係指丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體。如本文中所使用，術語" $(\text{C}_x\text{-C}_y)$ "，當用於特定單元時，諸如化合物或化學取代基，意謂該每單元具有"x"個碳原子至"y"個碳原子的碳原子含量。舉例而言，" $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ 烷基"意謂每基團具有1至12個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烷基取代基，且包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基

及十二烷基。適當的(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯包括(但不限於)：丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯單體，其說明性實例包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯及丙烯酸2-乙基己酯；及其甲基丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯類似物，其說明性實例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯及甲基丙烯酸癸酯。在本發明之一特定實施例中，橡膠基質包含由丙烯酸正丁酯衍生而得之結構單元。

在各種實施例中，橡膠基質亦可包含由至少一種多烯系不飽和單體衍生而得之結構單元。如本文中所使用，術語"多烯系不飽和"意謂每分子具有兩處或兩處以上之烯系不飽和位點。多烯系不飽和單體通常用於提供橡膠顆粒之交聯及在用於隨後與接枝單體反應之橡膠基質中提供"接枝聯接"位點。適當的多烯系不飽和單體包括(但不限於)：二丙烯酸丁二酯、二乙烯基苯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸二烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、三環癸烯基醇之丙烯酸酯及包含至少一種該等單體之混合物。在一特定實施例中，橡膠基質包含由三聚氰酸三烯丙酯衍生而得之結構單元。

在一些實施例中，橡膠基質可視情況包含由少量其他不飽和單體(例如可與用於製備橡膠基質之(甲基)丙烯酸烷酯

單體共聚合之彼等單體)衍生而得之結構單元。適當的可共聚單體包括(但不限於): 經 C_1-C_{12} 芳基或鹵芳基取代之丙烯酸酯、經 C_1-C_{12} 芳基或鹵芳基取代之甲基丙烯酸酯, 或其混合物; 單烯系不飽合羧酸, 諸如丙烯酸、甲基丙烯酸及衣康酸; (甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯、(甲基)丙烯酸羥基(C_1-C_{12})烷酯, 諸如甲基丙烯酸羥乙酯; (甲基)丙烯酸(C_4-C_{12})環烷酯單體, 諸如甲基丙烯酸環己酯; (甲基)丙烯醯胺單體, 諸如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺及N-取代之丙烯醯胺或N-取代之甲基丙烯醯胺; 順丁烯二醯亞胺單體, 諸如順丁烯二醯亞胺、N-烷基順丁烯二醯亞胺、N-芳基順丁烯二醯亞胺及經鹵芳基取代之順丁烯二醯亞胺; 順丁烯二酸酐; 乙烯基甲基醚、乙烯基酯, 諸如乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯。如本文中所使用, 術語"(甲基)丙烯醯胺"總體係指丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺。適當的可共聚單體亦包括(但不限於): 乙烯基芳族單體, 諸如苯乙烯及具有一或多個與芳族環連接之烷基、烷氧基、羥基或鹵基取代基之經取代之苯乙烯, 包括(但不限於): α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、三甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、氯苯乙烯、 α -氯苯乙烯、二氯苯乙烯、四氯苯乙烯、溴苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二溴苯乙烯、對-羥基苯乙烯、對-乙醯氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯及經乙烯基取代之芳族稠環結構, 諸如乙烯基萘、乙烯基蒽, 以及乙烯基芳族單體與單烯系不飽合腈單體之

混合物，諸如丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -溴丙烯腈及 α -氯丙烯腈。在芳族環上經混合取代基取代之苯乙烯亦適用。

橡膠基質以經橡膠改質之熱塑性樹脂之重量計，在一實施例中可以約10 wt.%至約94 wt.%之量、在另一實施例中可以約10 wt.%至約80 wt.%之量、在另一實施例中可以約15 wt.%至約80 wt.%之量、在另一實施例中可以約35 wt.%至約80 wt.%之量、在另一實施例中可以約40 wt.%至約80 wt.%之量、在另一實施例中可以約25 wt.%至約60 wt.%之量且在又一實施例中可以約40 wt.%至約50 wt.%之量存在於本發明組合物之經橡膠改質之熱塑性樹脂部分中。在其他實施例中，橡膠基質以經橡膠改質之熱塑性樹脂之重量計可以約5 wt.%至約50 wt.%之量、以約8 wt.%至約40 wt.%之量或以約10 wt.%至約30 wt.%之量存在於本發明組合物之經橡膠改質之熱塑性樹脂部分中。

對橡膠基質(下文中有時稱為初始橡膠基質，以將其與接枝後之橡膠基質區分開來)之粒度分布存在一些限制。在一些實施例中，橡膠基質可具有橡膠基質之平均粒度在大於約200 nm範圍內的粒度分布及大於1之Q值，尤其介於約250與約350 nm之間的平均粒度及 $1 < Q < 2$ 之Q值，且更尤其介於約250與約350 nm之間的平均粒度及 $1.2 < Q < 1.6$ 之Q值。在其他實施例中，橡膠基質可具有橡膠基質之平均粒度在大於約400 nm範圍內的粒度分布及小於1之Q值，尤其介於約400與約600 nm之間之平均粒度及 $0.2 < Q < 0.8$ 之Q值。平均粒度

小於約 200 nm 之橡膠基質不適合需要。

為製備本發明中所使用之經橡膠改質之熱塑性樹脂，使單體在橡膠基質存在下聚合以藉此形成接枝共聚物，其至少一部分與橡膠化學接枝。接枝共聚物之任何部分不與包含剛性熱塑性相之橡膠基質化學接枝。剛性熱塑性相包含在一實施例中展現大於約 25°C 之玻璃轉移溫度 (T_g)、在另一實施例中展現大於或等於 90°C 之 T_g 且在又一實施例中展現大於或等於 100°C 之 T_g 的熱塑性聚合物或共聚物。

在一特定實施例中，經橡膠改質之熱塑性樹脂之剛性熱塑性相包含由至少一種乙烯基芳族單體、至少一種單烯系不飽合腈單體及至少一種選自由(甲基)丙烯酸 (C₁-C₁₂) 烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯組成之群之單體衍生而得之結構單元。適當的(甲基)丙烯酸 (C₁-C₁₂) 烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體、乙烯基芳族單體及單烯系不飽合腈單體包括上文在橡膠基質之描述中所述之彼等單體。在一特定實施例中，剛性熱塑性相包含乙烯基芳族聚合物，其具有衍生自一或多種乙烯基芳族單體的第一結構單元；衍生自一或多種單烯系不飽合腈單體之第二結構單元；及衍生自一或多種選自由(甲基)丙烯酸 (C₁-C₁₂) 烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體組成之群之單體的第三結構單元。適當的乙烯基芳族聚合物包含至少約 20 wt.% 衍生自一或多種乙烯基芳族單體的結構單元。該等乙烯基芳族聚合物之實例包括(但不限於)苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物及苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯腈/甲

基丙烯酸甲酯共聚物。該等共聚物可個別地或以混合物形式用於剛性熱塑性相。

若共聚物中之結構單元係衍生自一或多種單烯系不飽合腈單體，則共聚物(包含接枝共聚物及剛性熱塑性相)中腈單體含量以共聚物(包含接枝共聚物及剛性熱塑性相)之重量計，在一實施例中可在介於約5 wt.%與約40 wt.%之間的範圍內，在另一實施例中可在介於約5 wt.%與約30 wt.%之間的範圍內，在另一實施例中可在介於約10 wt.%與約30 wt.%之間的範圍內，且在又一實施例中在介於約15 wt.%與約30 wt.%之間的範圍內。

橡膠相與包含經橡膠改質之熱塑性樹脂之剛性熱塑性相之單體之間發生的接枝的量隨橡膠相之相對量及組成而變。在一實施例中，以組合物中剛性熱塑性相之總量計，約10 wt.%以上之剛性熱塑性相與橡膠化學接枝。在另一實施例中，以組合物中剛性熱塑性相之總量計，約15 wt.%以上之剛性熱塑性相與橡膠化學接枝。在又一實施例中，以組合物中剛性熱塑性相之總量計，約20 wt.%以上之剛性熱塑性相與橡膠化學接枝。在特定實施例中，以組合物中剛性熱塑性相之總量計，與橡膠化學接枝之剛性熱塑性相之量可在介於約5 wt.%與約90 wt.%之間、介於約10 wt.%與約90 wt.%之間、介於約15 wt.%與約85 wt.%之間、介於約15%與約50 wt.%之間或介於約20 wt.%與約50 wt.%之間的範圍內。在其他實施例中，約40 wt.%至90 wt.%之剛性熱塑性相為游離的，亦即未經接枝。

經橡膠改質之熱塑性樹脂之剛性熱塑性相以經橡膠改質之熱塑性樹脂之重量計，在一實施例中可以約85 wt.%至約6 wt.%之量、在另一實施例中可以約65 wt.%至約6 wt.%之量、在另一實施例中可以約60 wt.%至約20 wt.%之量、在另一實施例中可以約75 wt.%至約40 wt.%之量且在又一實施例中可以約60 wt.%至約50 wt.%之量存在於本發明之組合物中。在其他實施例中，以經橡膠改質之熱塑性樹脂之重量計，剛性熱塑性相可以介於約90 wt.%與約30 wt.%之間的範圍存在於本發明組合物中。

經橡膠改質之熱塑性樹脂之剛性熱塑性相可只藉由在橡膠基質存在下進行聚合反應來形成，或藉由將一或多種單獨聚合之剛性熱塑性聚合物添加至已在橡膠基質存在下聚合之剛性熱塑性聚合物中來形成。若將單獨合成之剛性熱塑性相之至少一部分添加至組合物中，則所添加之單獨合成剛性熱塑性相之量以經橡膠改質之熱塑性樹脂之重量計為介於約30 wt.%與約80 wt.%之間的範圍內之量。兩種或兩種以上各具有不同數量平均粒度之不同橡膠基質可單獨應用於該聚合反應中且接著將產物摻混在一起。在其中將各具有初始橡膠基質之不同數量平均粒度之該等產物摻混在一起之說明性實施例中，則該等基質之比率可在約90:10至約10:90之範圍內或在約80:20至約20:80之範圍內，或在約70:30至約30:70之範圍內。在一些實施例中，在含有一種以上粒度之初始橡膠基質的該摻混物中，具有較小粒度之初始橡膠基質為主要組分。

經橡膠改質之熱塑性樹脂之剛性熱塑性相可根據已知方法製備，已知方法例如本體聚合、乳液聚合、懸浮液聚合或其組合，其中剛性熱塑性相之至少一部分經由與存在於橡膠相中之不飽合位點反應而與橡膠化學鍵結(亦即，"接枝")。接枝反應可以分批、連續或半連續方法進行。代表性程序包括(但不限於)美國專利第3,944,631號及美國專利申請案第08/962,458號(1997年10月31日申請)中所教示之彼等程序。橡膠相中之不飽合位點例如由衍生自接枝聯接單體之橡膠之彼等結構單元中的殘餘不飽合位點提供。

在本發明之一些實施例中，經橡膠改質之熱塑性樹脂係藉由如下方法製備，該方法包含使單體與橡膠基質接枝，同時形成剛性熱塑性相，該方法分階段執行，其中相繼使至少一種第一單體、至少一種不同於第一單體之第二單體與橡膠基質接枝。在本上下文中，一接枝階段向下一接枝階段之變化定義為至少一種添加至橡膠基質中用於接枝之單體本身變化之點。在本發明之一實施例中，剛性熱塑性相之形成及與橡膠基質之接枝係藉由將至少一種第一單體隨時間饋入包含橡膠基質之反應混合物中來執行。在本上下文中，當在至少一種第一單體存在或不存在之情況下將至少一種不同單體引入原料流中時，發生第二接枝階段。

儘管其他階段可加以利用，但接枝至少利用兩個階段。第一接枝階段係用包含乙烯基芳族單體、單烯系不飽合腈單體及視情況之(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體之一或多種單體執行。在一特定實施例中，第一

階段之接枝係用單體之混合物執行，其中至少一種單體係選自由乙烯基芳族單體組成之群且其中至少一種單體係選自由單烯系不飽合腈單體組成之群。若第一接枝階段中使用包含至少一種乙烯基芳族單體及至少一種單烯系不飽合腈單體之混合物，則乙烯基芳族單體與單烯系不飽合腈單體之重量/重量比率在一實施例中在介於約1:1與約6:1之間的範圍內，在另一實施例中在介於約1.5:1與約4:1之間的範圍內，在又一實施例中在介於約2:1與約3:1之間的範圍內，且在又一實施例中在介於約2.5:1與約3:1之間的範圍內。在一較佳實施例中，第一接枝階段中所使用之乙烯基芳族單體與單烯系不飽合腈單體之重量/重量比率為約2.6:1。

在繼第一階段後之至少一後續階段中，用包含乙烯基芳族單體、單烯系不飽合腈單體及視情況之(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體之一或多種單體執行接枝。在一特定實施例中，在至少一後續階段中用一或多種單體進行接枝，其中至少一種單體係選自由(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體組成之群。在另一特定實施例中，在至少一後續階段中用單體之混合物執行接枝，其中至少一種單體係選自由(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體組成之群，且其中至少一種單體係選自由乙烯基芳族單體及單烯系不飽合腈單體組成之群。在另一特定實施例中，在至少一後續階段中用單體之混合物執行接枝，其中一種單體係選自由(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體組成之群，其中一種單體係選

自由乙烯基芳族單體組成之群且其中一種單體係選自由單烯系不飽合腈單體組成之群。(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體、乙烯基芳族單體及單烯系不飽合腈單體包括上文中所述之彼等單體。

在第一接枝階段中，以所有階段中用於接枝之單體之總重量計，用於與橡膠基質接枝之單體之總量在一實施例中在介於約5 wt.%與約98 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約5 wt.%與約95 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約10 wt.%與約90 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約15 wt.%與約85 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約20 wt.%與約80 wt.%之間的範圍內；且在又一實施例中在介於約30 wt.%與約70 wt.%之間的範圍內。在一特定實施例中，以所有階段中用於接枝之單體之總重量計，第一階段中用於與橡膠基質接枝之單體之總量在介於約30 wt.%與約95 wt.%之間的範圍內。接著在繼第一階段後之一或多個階段中使其他單體與橡膠基質接枝。在一特定實施例中，在繼第一階段後之一第二階段中使其他所有單體與橡膠基質接枝。

在使單體與橡膠基質接枝之第一階段或第二階段或在第一階段與第二階段兩者中使用至少一種(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體與橡膠基質接枝。以用於接枝之所有單體之總重量計，(甲基)丙烯酸酯單體之總量在一實施例中在介於約95 wt.%與約2 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約80 wt.%與約2 wt.%之間的範

圍內；在另一實施例中在介於約70 wt.%與約2 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約50 wt.%與約2 wt.%之間的範圍內；在另一實施例中在介於約45 wt.%與約2 wt.%之間的範圍內；且在又一實施例中在介於約45 wt.%與約5 wt.%之間的範圍內。在本發明之其他實施例中，所用(甲基)丙烯酸酯單體之總量在介於約48 wt.%與約18 wt.%之間的範圍內。

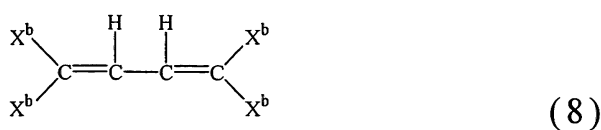
在包含至少一種(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₂)烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯單體之單體混合物中，任何特定階段中(甲基)丙烯酸酯單體與用於與橡膠基質接枝之其他全部單體之重量/重量比率在一實施例中係在介於約10:1與約1:10之間的範圍內；在另一實施例中係在介於約8:1與約1:8之間的範圍內；在另一實施例中係在介於約5:1與約1:5之間的範圍內；在另一實施例中係在介於約4:1與約1:4之間的範圍內；在另一實施例中係在介於約3:1與約1:3之間的範圍內；在另一實施例中係在介於約2:1與約1:2之間的範圍內；且在又一實施例中係在介於約1.5:1與約1:1.5之間的範圍內。

在一實施例中，經橡膠改質之熱塑性樹脂為ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯)樹脂，諸如General Electric Company所製造及出售之商標為GELOY[®]之彼樹脂。在一實施例中，適當的ASA樹脂為經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯樹脂。ASA樹脂包括(例如)美國專利第3,711,575號中所揭示之彼等樹脂。ASA樹脂亦包含共同讓渡之美國專利第4,731,414號及第4,831,079號中所描述之彼等樹脂。在其中

使用經丙烯酸酯改質之ASA的本發明之一些實施例中，ASA組分進一步包含衍生自選自由(甲基)丙烯酸C₁至C₁₂烷酯及(甲基)丙烯酸芳酯組成之群之單體的結構單元作為剛性相、橡膠相或兩者之部分。該等共聚物有時被稱為經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯樹脂，或經丙烯酸酯改質之ASA樹脂。適當單體之實例為甲基丙烯酸甲酯且所得經改質之聚合物在下文中有時稱為"MMA-ASA"。適當的樹脂可包含再循環或再研磨之熱塑性樹脂或經橡膠改質之熱塑性樹脂。

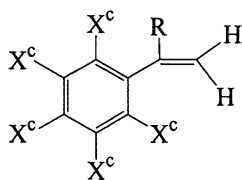
該組合物可進一步包含其他抗衝擊改質劑，諸如本體聚合之ABS。本體聚合之ABS包含：(i)包含丁二烯且具有小於約10°C之T_g的彈性體相；及(ii)具有大於約15°C之T_g且包含單乙烯基芳族單體(諸如苯乙烯)與不飽合腈(諸如丙烯腈)之共聚物的剛性聚合物相。該等ABS聚合物可如下製備：首先提供彈性體聚合物，接著在該彈性體存在下使剛性相之組成單體聚合以獲得接枝共聚物。接枝可作為接枝分枝或作為外殼與彈性體核心連接。外殼可僅物理上包封核心，或外殼可部分地或大體上完全與核心接枝。

聚丁二烯均聚物可用作彈性體相。或者，本體聚合之ABS之彈性體相包含與至多約25 wt.%之式(8)之另一共軛二烯單體共聚合之丁二烯：



其中各 X^b 獨立地為 C_1 - C_5 烷基。可使用之共軛二烯單體之實例為異戊二烯、1,3-庚二烯、甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯及2,4-己二烯及其類似物，以及包含至少一種上述共軛二烯單體之混合物。一種特定共軛二烯為異戊二烯。

彈性體丁二烯相此外可與至多 25 wt%、尤其至多約 15 wt.% 之另一共聚單體(例如含有芳族稠環結構的單乙烯基芳族單體，諸如乙烯基萘、乙烯基蒽及其類似物)或式(9)之單體共聚合：



(9)

其中各 X^c 獨立地為氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_7 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{12} 環烷氧基、 C_6 - C_{12} 芳氧基、氯、溴或羥基，且 R 為氫、 C_1 - C_5 烷基、溴或氯。可與丁二烯共聚合之適當單乙烯基芳族單體之實例包括苯乙烯、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基乙基基甲苯、 α -氯苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯及其類似物，以及包含至少一種上述單乙烯基芳族單體之組合。在一實施例中，使丁二烯與至多約 12 wt.%、尤其約 1 至約 10 wt.% 苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯共聚合。

其他可與丁二烯共聚合之單體為單乙烯系單體，諸如衣康酸、丙烯醯胺、 N -取代之丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺、順

丁烯二酸酐、順丁烯二醯亞胺、N-烷基、芳基或鹵芳基取代之順丁烯二醯亞胺、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及通式(10)之單體：



其中R為氫、C₁-C₅烷基、溴或氯，且X[°]為氰基、C₁-C₁₂烷氧基羰基、C₁-C₁₂芳氧基羰基、羥基羰基及類似基團。式(10)之單體之實例包括丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、α-氯丙烯腈、β-氯丙烯腈、α-溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯及類似單體以及包含至少一種上述單體之組合。通常使用諸如丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸2-乙基己酯之單體作為可與丁二烯共聚合之單體。

丁二烯相之粒度並非關鍵且可為例如約0.01至約20微米，尤其約0.5至約10微米、更尤其約0.6至約1.5微米之粒度可用於本體聚合之橡膠基質。粒度可藉由光透射方法或毛細管流體動力層析法(CHDF)加以量測。丁二烯相可提供ABS抗衝擊改質劑共聚物之總重量之約5至約95 wt.%、尤其約20至約90 wt.%且更尤其約40至約85 wt.%，其餘為剛性接枝相。

剛性接枝相包含由苯乙烯系單體組合物與包含腈基之不飽和單體共同形成的共聚物。如本文中所使用，"苯乙烯系

單體"包括式(9)之單體，其中各X^o獨立地為氫、C₁-C₄烷基、苯基、C₇-C₉芳烷基、C₇-C₉烷芳基、C₁-C₄烷氧基、苯氧基、氯、溴或羥基，且R為氫、C₁-C₂烷基、溴或氯。特定實例為苯乙烯、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基乙基基甲苯、 α -氯苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯及其類似物。可使用包含至少一種上述苯乙烯系單體之組合。

此外，如本文中所未使用，包含腈基之不飽和單體包括式(10)之單體，其中R為氫、C₁-C₅烷基、溴或氯，且X^o為氰基。特定實例包括丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈及其類似物。可使用包含至少一種上述單體之組合。

本體聚合之ABS之剛性接枝相可視情況進一步包含可與其共聚合之其他單體，包括其他單乙烯基芳族單體及/或單乙烯系單體，諸如衣康酸、丙烯醯胺、N-取代之丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸酐、順丁烯二醯亞胺、N-烷基、芳基或鹵芳基取代之順丁烯二醯亞胺、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及通式(10)之單體。特定共聚單體包括(甲基)丙烯酸C₁-C₄烷酯，例如甲基丙烯酸甲酯。

剛性共聚物相通常包含約10至約99 wt.%、尤其約40至約95 wt.%、更尤其約50至約90 wt.%之苯乙烯系單體；約1至約90 wt.%、尤其約10至約80 wt.%、更尤其約10至約50 wt.%之包含腈基之不飽和單體；及0至約25 wt.%、尤其1至約15 wt.%之其他共聚單體(各以剛性共聚物相之總重量計)。

本體聚合之ABS共聚物可進一步包含可與ABS同時獲得之未接枝剛性共聚物之單獨基質或連續相。ABS可包含約40至約95 wt.%之經彈性體改質之接枝共聚物及約5至約65 wt.%剛性共聚物(以ABS之總重量計)。在另一實施例中，ABS可包含約50至約85 wt.%、更尤其約75至約85 wt.%之經彈性體改質之接枝共聚物，以及約15至約50 wt.%、更尤其約15至約25 wt.%剛性共聚物(以ABS之總重量計)。

ABS型樹脂之多種本體聚合方法為已知的。在多區塞式流動本體方法中，將一系列聚合反應容器(或塔)彼此串聯連接，從而提供多個反應區。可將彈性體丁二烯溶於一或多種用於形成剛性相之單體中，且將彈性體溶液饋入反應系統中。在反應(其可經熱引發或化學引發)期間，彈性體與剛性共聚物(亦即SAN)接枝。本體共聚物(亦稱為自由共聚物、基質共聚物或非接枝共聚物)亦形成於含有溶解橡膠之連續相中。當聚合反應繼續時，在橡膠/共聚單體之連續相內形成自由共聚物之區域以提供二相系統。當聚合反應繼續進行且有更多自由共聚物形成時，經彈性體改質之共聚物開始使其自身以顆粒形式分散於自由共聚物中，且自由共聚物變成連續相(相反轉)。一些自由共聚物通常亦滯留於經彈性體改質之共聚物相內。相反轉之後，可再利用加熱來完成聚合反應。此基本方法之諸多修改形式已描述於例如美國專利第3,511,895號中，該專利描述使用三級反應器系統提供可控分子量分布及微凝膠粒度的連續本體ABS方法。在第一反應器中，將彈性體/單體溶液在強攪動下饋入

反應混合物中，以在發生大量交聯之前使離散橡膠顆粒均勻沈澱於整個反應器物質中。謹慎控制第一、第二及第三反應器中之固體含量以便分子量在所要範圍內。美國專利第3,981,944號揭示使用苯乙烯系單體溶解/分散彈性體顆粒來萃取彈性體顆粒，其後添加包含腈基之不飽和單體及其他任何共聚單體。美國專利第5,414,045號揭示，使包含苯乙烯系單體組合物、不飽和腈單體組合物及彈性體丁二烯聚合物之液體饋料組合物在塞式流動接枝反應器中反應直至相反轉前之一刻，以及使由此所產生之第一聚合產物(接枝彈性體)在連續攪拌槽式反應器中反應以產生相反轉之第二聚合產物，接著可使第二聚合產物在最終反應器中進一步反應，且接著除去揮發成分以製得所要最終產物。

其他抗衝擊改質劑包括經彈性體改質之接枝共聚物，該等接枝共聚物包含(i)具有小於約 10°C 、更尤其小於約 -10°C 或更尤其約 -40°C 至 -80°C 之 T_g 的彈性體(亦即橡膠)聚合物基質，及(ii)與彈性體聚合物基質接枝的剛性聚合物基質。接枝可作為接枝分枝或作為殼體與彈性體核心連接。殼體僅物理上包封核心，或殼體可部分地或大體上完全與核心接枝。

適用作彈性體相之物質包括(例如)共軛二烯橡膠；共軛二烯與少於約50 wt.%之可共聚單體之共聚物；烯烴橡膠，諸如乙烯-丙烯共聚物(EPR)或乙烯-丙烯-二烯單體橡膠(EPDM)；乙烯-乙酸乙烯酯橡膠；彈性體(甲基)丙烯酸 C_{1-8} 烷酯；(甲基)丙烯酸 C_{1-8} 烷酯與丁二烯及/或苯乙烯之彈性體

共聚物；或包含至少一種上述彈性體之組合。在一實施例中，抗衝擊改質劑之彈性體相係基於二烯烴或丁二烯。

適用於製備彈性體相之共軛二烯單體具有上述式(8)，其中各 X^b 獨立地為氫、 C_1 - C_5 烷基及其類似基團。可使用之共軛二烯單體之實例為丁二烯、異戊二烯、1,3-庚二烯、甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯及2,4-己二烯及其類似物，以及包含至少一種上述共軛二烯單體之混合物。特定共軛二烯均聚物包括聚丁二烯及聚異戊二烯。

亦可使用共軛二烯橡膠之共聚物，例如藉由使共軛二烯與一或多種可與其共聚合之單體進行水性自由基乳液聚合所製備之彼等共聚物。適於與共軛二烯共聚合之單體包括含有芳族稠環結構之單乙烯基芳族單體，諸如乙烯基萘、乙烯基蒽及類似單體，或上述式(9)之單體，其中各 X^c 獨立地為氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_7 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{12} 環烷氧基、 C_6 - C_{12} 芳氧基、氯、溴或羥基，且R為氫、 C_1 - C_5 烷基、溴或氯。可使用之適當單乙烯基芳族單體之實例包括苯乙烯、3-甲基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基乙烯基甲苯、 α -氯苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯、包含至少一種上述化合物之組合，及其類似物。苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯通常用作可與共軛二烯單體共聚合之單體。

可與共軛二烯共聚合之其他單體為單乙烯系單體，諸如

衣康酸、丙烯醯胺、N-取代之丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸酐、順丁烯二醯亞胺、N-烷基、芳基或鹵芳基取代之順丁烯二醯亞胺、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及通式(10)之單體，其中R為氫、C₁-C₅烷基、溴或氯，且X^o為氰基、C₁-C₁₂烷氧基羰基、C₁-C₁₂芳氧基羰基、羥基羰基及類似基團。式(10)之單體之實例包括丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 β -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈、丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯及其類似物，及包含至少一種上述單體之組合。諸如丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯及丙烯酸2-乙基己酯之單體通常用作可與共軛二烯單體共聚之單體。亦可使用上述單乙烯基單體與單乙烯基芳族單體之混合物。

亦可使用某些(甲基)丙烯酸酯單體(包括(甲基)丙烯酸C₁₋₁₆烷酯、尤其(甲基)丙烯酸C₁₋₉烷酯、尤其丙烯酸C₄₋₆烷酯(例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸2-乙基己酯及其類似物，以及包含至少一種上述單體之組合)之交聯微粒乳液均聚物或共聚物)以提供彈性體相。可視情況使(甲基)丙烯酸C₁₋₁₆烷酯與至多15 wt.%之如上文廣泛論述之通式(8)、(9)或(10)之共聚單體以混合物形式聚合。例示性共聚單體包括(但不限於)：丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯乙酯、N-環己基丙烯醯胺、乙烯基

甲基醚或丙烯腈，及包含至少一種上述共聚單體之混合物。視情況可存在至多5 wt.%之多官能交聯共聚單體，例如二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸烷二醇酯(諸如雙丙烯酸二醇酯)、三(甲基)丙烯酸烷三醇酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、雙丙烯醯胺、三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、檸檬酸之三烯丙酯、磷酸之三烯丙酯及其類似物，以及包含至少一種上述交聯劑之組合。

彈性體相可利用連續、半分批或分批方法，藉由本體、乳液、懸浮液、溶液或組合方法(諸如本體-懸浮液、乳液-本體、本體-溶液或其他技術)聚合。彈性體基質之粒度並非關鍵。舉例而言，對於乳液基聚合之橡膠晶格，可使用約0.001至約25微米、尤其約0.01至約15微米或更尤其約0.1至約8微米之平均粒度。對於本體聚合之橡膠基質，可使用約0.5至約10微米、尤其約0.6至約1.5微米之粒度。彈性體相可為自共軛丁二烯或丙烯酸C₄₋₉烷酯橡膠衍生而得之適度交聯的共聚物微粒且較佳具有大於70%之凝膠含量。自丁二烯與苯乙烯、丙烯腈及/或丙烯酸C₄₋₆烷酯橡膠之混合物衍生而得之共聚物亦適當。

彈性體相可提供經彈性體改質之接枝共聚物之約5至約95 wt.%，更尤其約20至約90 wt.%且更尤其約40至約85 wt.%，其餘為剛性接枝相。

經彈性體改質之接枝共聚物之剛性相可藉由在一或多種彈性體聚合物基質存在下使包含單乙烯基芳族單體與視情

況之一或多種共聚單體之混合物接枝聚合而形成。剛性接枝相中可使用上文所廣泛描述之式(9)之單乙烯基芳族單體，包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鹵苯乙烯(諸如二溴苯乙烯)、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、丁基苯乙烯、對羥基苯乙烯、甲氧基苯乙烯及其他單體，或包含至少一種上述單乙烯基芳族單體之組合。適當共聚單體包括(例如)上文廣泛描述之單乙烯系單體及/或通式(10)之單體。在一實施例中，R為氫或C₁-C₂烷基，且X^c為氰基或C₁-C₁₂烷氧基羰基。適用於剛性相中之共聚單體之特定實例包括丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯及其類似物，以及包含至少一種上述共聚單體之組合。

在一特定實施例中，剛性接枝相係由苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與丙烯酸乙酯及/或甲基丙烯酸甲酯共聚合而形成。在其他特定實施例中，剛性接枝相係由苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯共聚合而形成，以及由苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯及丙烯腈共聚合而形成。

剛性接枝相中單乙烯基芳族單體與共聚單體之相對比率可視彈性體基質類型、單乙烯基芳族單體類型、共聚單體類型及抗衝擊改質劑之所要特性而廣泛變化。剛性相通常可包含多達100 wt.%之單乙烯基芳族單體、尤其約30至約100 wt.%、更尤其約50至約90 wt.%之單乙烯基芳族單體，其餘為共聚單體。

視所存在之經彈性體改質之聚合物之量而定，可連同其

他經彈性體改質之接枝共聚物一起同時獲得未接枝剛性聚合物或共聚物之單獨基質或連續相。以抗衝擊改質劑之總重量計，通常該等抗衝擊改質劑包含約40至約95 wt.%之經彈性體改質之接枝共聚物及約5至約65 wt.%之剛性(共)聚合物。在另一實施例中，以抗衝擊改質劑之總重量計，該等抗衝擊改質劑包含約50至約85 wt.%、更尤其約75至約85 wt.%之經橡膠改質之剛性聚合物，以及約15至約50 wt.%、更尤其約15至約25 wt.%剛性(共)聚合物。

經彈性體改質之接枝共聚物之特定實例包括(但不限於)甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)及丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯(AES)。

若需要，則其他可選抗衝擊改質劑可藉由不含鹼性物質之乳液聚合方法製備，鹼性物質例如以下物質，諸如 C_{6-30} 脂肪酸之鹼金屬鹽，例如硬脂酸鈉、硬脂酸鋰、油酸鈉、油酸鉀及其他鹼金屬碳酸鹽；胺，諸如十二烷基二甲基胺、十二烷基胺及其他胺；以及必要時胺之銨鹽，但其並非必需。該等物質通常用作聚合反應助劑，亦即，乳液聚合中之界面活性劑，且可催化聚碳酸酯之轉酯作用及/或降解作用。若需要，則可改為使用硫酸酯、磺酸酯或磷酸酯離子型界面活性劑製備抗衝擊改質劑，尤其抗衝擊改質劑之彈性體基質部分。適當界面活性劑包括(例如) C_{1-22} 烷基或 C_{7-25} 烷基芳基磺酸酯、 C_{1-22} 烷基或 C_{7-25} 烷基芳基硫酸酯、 C_{1-22} 烷基或 C_{7-25} 烷基芳基磷酸酯、經取代之矽酸酯，以及包含至少

一種上述界面活性劑之組合。特定界面活性劑為C₆₋₁₆、尤其C₈₋₁₂烷基磺酸酯。此乳液聚合方法描述且揭示於各種專利中及諸如Rohm & Haas及General Electric Company之公司之文獻中。

另一特定類型之經彈性體改質之抗衝擊改質劑包含自至少一種聚矽氧橡膠單體；具有其中R^d為氫或C₁-C₉直鏈或支鏈烴基且R^e為支鏈C₃-C₁₆烴基之式H₂C=C(R^d)C(O)OCH₂CH₂R^e的分枝丙烯酸酯橡膠單體；第一接枝聯接單體；可聚合之含烯基有機物質；及第二接枝聯接單體衍生而得之結構單元。聚矽氧橡膠單體可包含(例如)單獨或組合之環狀矽氧烷、四烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷、(丙烯醯氧基)烷氧基矽烷、(巰基烷基)烷氧基矽烷、乙烯基烷氧基矽烷或烯丙基烷氧基矽烷，例如十甲基環戊矽氧烷、十二甲基環己矽氧烷、三甲基三苯基環三矽氧烷、四甲基四苯基環四矽氧烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷、八苯基環四矽氧烷、八甲基環四矽氧烷及/或四乙氧基矽烷。

例示性分枝丙烯酸酯橡膠單體包括單獨或組合之丙烯酸異辛酯、丙烯酸6-甲基辛酯、丙烯酸7-甲基辛酯、丙烯酸6-甲基庚酯及此項技術中已知之其他單體。可聚合之含有烯基之有機物質可為例如式(9)或(10)之單體，例如單獨或組合之苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈或未分枝(甲基)丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯及此項技術中已知之其他有機物質。

至少一種第一接枝聯接單體可為單獨或組合之(丙烯醯氧基)烷氧基矽烷、(巰基烷基)烷氧基矽烷、乙烯基烷氧基矽烷或烯丙基烷氧基矽烷，例如(γ -甲基丙烯醯氧基丙基)(二甲氧基)甲基矽烷及/或(3-巰基丙基)三甲氧基矽烷。至少一種第二接枝聯接單體為具有至少一個烯丙基之多烯系不飽和化合物，諸如單獨或組合之甲基丙烯酸烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯或異三聚氰酸三烯丙酯。

聚矽氧-丙烯酸酯抗衝擊改質劑組合物可藉由乳液聚合反應加以製備，其中，例如，在約30°C至約110°C之溫度下、在諸如十二烷基苯磺酸之界面活性劑存在下使至少一種聚矽氧橡膠單體與至少一種第一接枝聯接單體反應以形成聚矽氧橡膠乳膠。或者，可使環狀矽氧烷(諸如環八甲基四矽氧烷及四乙氧基正矽酸酯)與第一接枝聯接單體(諸如(γ -甲基丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷)反應，以得到具有約100奈米至約2微米之平均粒度的聚矽氧橡膠。接著視情況在諸如甲基丙烯酸烯丙酯之交聯單體存在下，在產生自由基之聚合觸媒(諸如過氧化苯甲醯)存在下使至少一種分枝丙烯酸酯橡膠單體與聚矽氧橡膠顆粒聚合。接著使此乳膠與含有烯基之可聚合有機物質及第二接枝聯接單體反應。接枝聚矽氧-丙烯酸酯橡膠混合物之乳膠顆粒可經由凝結法(藉由用凝結劑處理)自水相中分離出來，且乾燥為細粉以製備聚矽氧-丙烯酸酯橡膠抗衝擊改質劑組合物。此方法通常可用於製備具有約100奈米至約兩微米之粒度之聚矽氧-丙烯酸酯抗衝擊改質劑。

該組合物視情況包含含有聚碳酸酯嵌段及聚二有機矽氧烷嵌段之聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。共聚物中之聚碳酸酯嵌段包含如上所述之式(1)之重複結構單元，例如其中R¹具有如上所述之式(2)。該等單元可由如上所述之式(3)之二羥基化合物之反應衍生而得。在一實施例中，二羥基化合物為雙酚A，其中A¹及A²各自為對-伸苯基且Y¹為亞異丙基。

聚二有機矽氧烷嵌段包含式(11)之重複結構單元(本文中有时稱為"矽氧烷")：



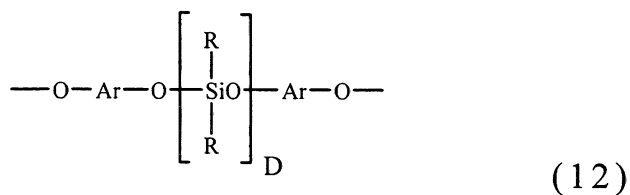
其中R每次出現時相同或不同且為C₁₋₁₃單價有機基團。舉例而言，R可為C₁-C₁₃烷基、C₁-C₁₃烷氧基、C₂-C₁₃烯基、C₂-C₁₃烯氧基、C₃-C₆環烷基、C₃-C₆環烷氧基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₇-C₁₃芳烷基、C₇-C₁₃芳烷氧基、C₇-C₁₃烷芳基或C₇-C₁₃烷芳氧基。可在同一共聚物中使用上述R基團之組合。

式(11)中之D值可視熱塑性組合物中各組分之類型及相對量、組合物之所要特性及類似考慮因素而廣泛變化。通常，D可具有2至約1000、尤其約2至約500、更尤其約5至約100之平均值。在一實施例中，D具有約10至約75之平均值，且在又一實施例中，D具有約40至約60之平均值。若D具有較低值，例如小於約40，則需要使用相對較大量之聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。反之，若D具有較高值，例如大於約

40，則需要使用相對較少量之聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。

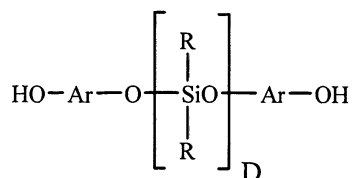
可使用第一種與第二種(或更多種)聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物之組合，其中第一種共聚物之D之平均值小於第二種共聚物之D之平均值。

在一實施例中，聚二有機矽氧烷嵌段係藉由重複式(12)之結構單元提供：



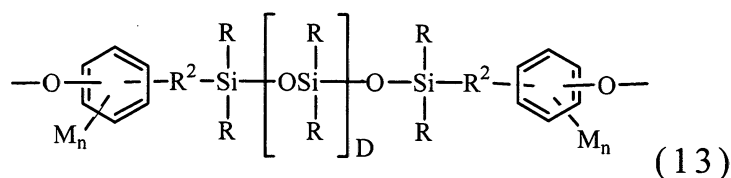
其中D係如上文中所定義；各R可相同或不同，且如上文所定義；且Ar可相同或不同，且為經取代或未經取代之C₆-C₃₀伸芳基，其中鍵係與芳族部分直接連接。式(12)中之適當Ar基團可衍生自C₆-C₃₀二羥基伸芳基化合物，例如以上式(3)、(4)或(7)之二羥基伸芳基化合物。亦可使用包含至少一種上述二羥基伸芳基化合物之組合。適當二羥基伸芳基化合物之特定實例為1,1-雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)正丁烷、2,2-雙(4-羥基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、雙(4-羥基苯基硫化物)及1,1-雙(4-羥基-第三丁基苯基)丙烷。亦可使用包含至少一種上述二羥基化合物之組合。

該等單元可衍生自下式之相應二羥基化合物：



其中 Ar 及 D 係如上所述。該等化合物進一步描述於 Kress 等人之美國專利第 4,746,701 號中。該式之化合物可藉由使二羥基伸芳基化合物與例如 α 、 ω -雙乙醯氧基聚二有機矽氧烷在相轉移條件下反應而獲得。

在另一實施例中，聚二有機矽氧烷嵌段包含式 (13) 之重複結構單元

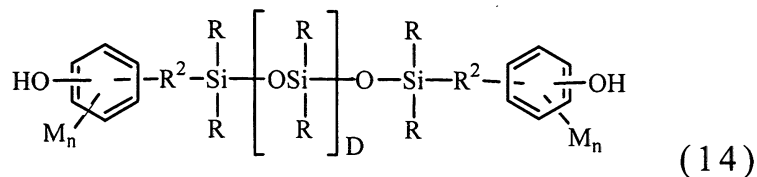


其中 R 及 D 係如上文所定義。式 (13) 中之 R^2 為二價 C_2 - C_8 脂族基團。式 (13) 中之各 M 可相同或不同，且可為鹵素、氬基、硝基、 C_1 - C_8 烷硫基、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_8 烯基、 C_2 - C_8 烯氧基、 C_3 - C_8 環烷基、 C_3 - C_8 環烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷氧基、 C_7 - C_{12} 烷芳基或 C_7 - C_{12} 烷芳氧基，其中各 n 獨立地為 0、1、2、3 或 4。

在一實施例中，M 為溴或氯、烷基（諸如甲基、乙基或丙基）、烷氧基（諸如甲氧基、乙氧基或丙氧基）或芳基（諸如苯基、氯苯基或甲苯基）； R^2 為二亞甲基、三亞甲基或四亞甲基；且 R 為 C_1 - C_8 烷基、鹵烷基（諸如三氟丙基）、氬基烷基或芳基（諸如苯基、氯苯基或甲苯基）。在另一實施例中，R 為甲基，或甲基與三氟丙基之混合物，或甲基與苯基之混合物。在又一實施例中，M 為甲氧基，n 為 1， R^2 為二價 C_1 - C_3

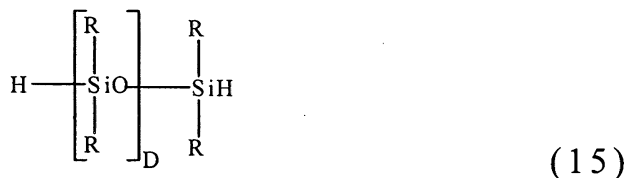
脂族基團，且R為甲基。

該等單元可衍生自相應二羥基聚二有機矽氧烷(14)：



其中R、D、M、R²及n係如上所述。

該等二羥基聚矽氧烷可藉由在式(15)之氫化矽氧烷與脂族不飽和單羥酚之間實現鉑催化加成來製備：



其中R及D係如以上所定義。適當的脂族不飽和單羥酚包括(例如)丁香酚、2-烷基苯酚、4-烯丙基-2-甲基苯酚、4-烯丙基-2-苯基苯酚、4-烯丙基-2-溴苯酚、4-烯丙基-2-第三丁氧基苯酚、4-苯基-2-苯基苯酚、2-甲基-4-丙基苯酚、2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚、2-烯丙基-4-溴-6-甲基苯酚、2-烯丙基-6-甲氧基-4-甲基苯酚及2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。亦可使用包含至少一種上述物質之混合物。

聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物可藉由視情況在如上所述之相轉移觸媒存在下使雙酚系聚矽氧烷(14)與碳酸酯來源及式(3)之二羥基芳族化合物反應來製備。適當條件類似於適於形成聚碳酸酯之彼等反應條件。舉例而言，共聚物係在低於0°C至約100°C、尤其約25°C至約50°C之溫度下藉由光氣化作用加以製備。由於該反應為放熱反應，因此可利用

碳醯氯添加之速率控制反應溫度。所需碳醯氯量通常視二羥基反應物之量而定。或者，聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物可藉由在如上所述之轉酯觸媒存在下使二羥基單體與碳酸二芳酯(諸如碳酸二苯酯)以熔融狀態共同反應而加以製備。

在聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物之製備中，選擇二羥基聚二有機矽氧烷之量以便提供共聚物中聚二有機矽氧烷單元之所要量。聚二有機矽氧烷單元之量可廣泛變化，例如可為約1 wt.%至約99 wt.%之聚二甲基矽氧烷，或等莫耳量之另一聚二有機矽氧烷，其餘為碳酸酯單元。因此所用特定量視熱塑性組合物之所要物理特性、D值(在2至約1000之範圍內)及熱塑性組合物中各組分之類型及相對量(包括聚碳酸酯之類型及量、抗衝擊改質劑之類型及量、聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物之類型及量以及其他任何添加劑之類型及量)而決定。二羥基聚二有機矽氧烷之適當量可由一般技術者利用本文中所教示之指導原則加以確定而無需不當實驗。舉例而言，選擇二羥基聚二有機矽氧烷之量以便製備包含約1 wt.%至約75 wt.%或約1 wt.%至約50 wt.%聚二甲基矽氧烷或等莫耳量之另一聚二有機矽氧烷之共聚物。在一實施例中，共聚物包含約5 wt.%至約40 wt.%、視情況約5 wt.%至約25 wt.%聚二甲基矽氧烷或等莫耳量之另一聚二有機矽氧烷，其餘為聚碳酸酯。在一特定實施例中，共聚物可包含約20 wt.%矽氧烷。

聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物具有約10,000 g/mol至約200,000 g/mol、尤其約20,000 g/mol至約100,000 g/mol之重

量平均分子量(MW，例如藉由凝膠滲透層析、超離心或光散射法所量測)。

該組合物可進一步包含未接枝剛性共聚物。抗衝擊改質劑中除存在該剛性共聚物外，亦可存在其他任何剛性共聚物。其可與上述任何剛性共聚物相同而未經彈性體改質。剛性共聚物通常具有大於約 15°C 、尤其大於約 20°C 之 T_g ，且包括(例如)由以下單體衍生而得之聚合物：含有芳族稠環結構之單乙烯基芳族單體，諸如乙烯基萘、乙烯基蒽及類似單體；或如上文廣泛描述之式(9)之單體，例如苯乙烯以及 α -甲基苯乙烯；單乙烯系單體，諸如衣康酸、丙烯醯胺、N-取代之丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺、順丁烯二酸酐、順丁烯二醯亞胺、N-烷基、芳基或鹵芳基取代之順丁烯二醯亞胺、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯，及如上文廣泛描述之通式(10)之單體，例如丙烯腈、丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸甲酯；以及上述物質之共聚物，例如苯乙烯-丙烯腈(SAN)、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯，及甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯。

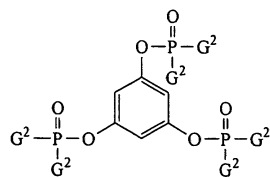
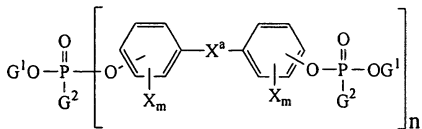
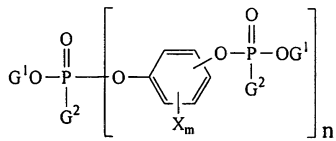
剛性共聚物可包含約1至約99 wt.%、尤其約20至約95 wt.%、更尤其約40至約90 wt.%之乙烯基芳族單體；以及1至約99 wt.%、尤其約5至約80 wt.%、更尤其約10至約60 wt.%之可共聚合之單乙烯系單體。在一實施例中，剛性共聚物為SAN，其可包含約50至約99 wt.%苯乙烯，其餘為丙烯腈；尤其約60至約90 wt.%苯乙烯且更尤其約65至約85 wt.%苯乙烯，其餘為丙烯腈。

剛性共聚物可藉由本體、懸浮液或乳液聚合製備，且大體上不含可催化聚碳酸酯水解之雜質、殘餘酸、殘餘鹼或殘餘金屬。在一實施例中，剛性共聚物係利用沸騰反應器藉由本體聚合製備。如利用聚苯乙烯標準藉由GPC所量測，剛性共聚物可具有約50,000至約300,000之重量平均分子量。在一實施例中，剛性共聚物之重量平均分子量為約70,000至約190,000。

除上述組分之外，聚碳酸酯組合物進一步包含阻燃劑，例如有機磷酸酯及/或含有磷-氮鍵之有機化合物。

一類型之例示性有機磷酸酯為式 $(GO)_3P=O$ 之芳族磷酸酯，其中各G獨立地為烷基、環烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，其限制條件為至少一個G為芳基。G基團中之兩者可連接在一起形成環狀基團，例如二苯基季戊四醇二磷酸酯，其由Axelrod描述於美國專利第4,154,775號中。其他適當芳族磷酸酯可為例如苯基雙(十二烷基)磷酸酯、苯基雙(新戊基)磷酸酯、苯基雙(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(對甲苯基)磷酸酯、雙(2-乙基己基)對甲苯基磷酸酯、磷酸三甲苯酯、雙(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、雙(十二烷基)對甲苯基磷酸酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、對甲苯基雙(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯或其類似物。特定芳族磷酸酯為其中各G為芳族基的磷酸酯，例如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、異丙基化磷酸三苯酯及其類似物。

雙官能或多官能芳族含磷化合物亦適用，例如下式之化合物：



其中各 G^1 獨立地為具有 1 至約 30 個碳原子之烴基；各 G^2 獨立地為具有 1 至約 30 個碳原子之烴基或烴氧基；各 X 獨立地為溴或氯； m 為 0 至 4 且 n 為 1 至約 30。適當雙官能或多官能芳族含磷化合物之實例分別包括間苯二酚四苯基二磷酸酯 (RDP)、氫醌之雙(二苯基)磷酸酯及雙酚-A之雙(二苯基)磷酸酯，其相應的寡聚物及聚合物，及其類似物。上述二官能或多官能芳族化合物之製備方法描述於英國專利第 2,043,083 號中。

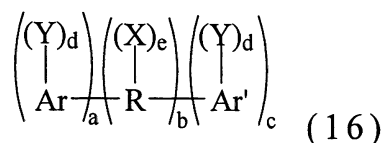
含有磷-氮鍵之例示性適當阻燃劑化合物包括氯化磷腈、磷酯醯胺、磷酸醯胺、磷醯胺、次磷醯胺、三(氮丙啶基)氧化磷。以總組合物(不包括任何填充劑)之 100 重量份計，含磷有機阻燃劑通常以約 0.5 至約 20 重量份之量存在。

熱塑性組合物可大體上不含氯及溴，尤其氯及溴阻燃

劑。如本文中所使用之"大體上不含氯及溴"係指未經特意添加氯、溴及/或含有氯或溴之物質所產生之物質。然而，應瞭解，在加工多種產品之設施中，會發生一定量之交叉污染，導致以重量計通常為ppm(百萬分率)級之溴及/或氯含量。據此，易瞭解大體上不含溴及氯可定義為具有小於或等於以重量計約百萬分之100份(ppm)、小於或等於約75 ppm或小於或等於約50 ppm之溴及/或氯含量。當此定義應用於阻燃劑時，其係以阻燃劑之總重量計。當此定義應用於熱塑性組合物時，其係以聚碳酸酯、抗衝擊改質劑及阻燃劑之總重量計。

含有磷-氮鍵之例示性適當阻燃劑化合物包括氯化磷腈及三(氮丙啶基)氧化磷。含磷阻燃劑存在時通常以約1至約20重量份之量存在(以聚碳酸酯組分及抗衝擊改質劑組合物之100重量份計)。

鹵化物質亦可用作阻燃劑，例如鹵化化合物及式(16)之樹脂：



其中R為伸烷基、亞烷基或環脂族基鍵聯，例如亞甲基、伸丙基、亞異丙基、伸環己基、亞環戊基及類似基團；氧醚、羰基、胺或含硫鍵聯，例如硫化物、亞砒、砒及類似基團；或兩個或兩個以上由以下基團連接之伸烷基或亞烷基鍵聯：諸如芳族基、胺基、醚、羰基、硫化物、亞砒、砒及類似基團；Ar及Ar'各自獨立地為單碳環芳族基或多碳

環芳族基，諸如伸苯基、伸聯苯基、伸聯三苯基、伸萘基及類似基團，其中Ar及Ar'上之羥基及Y取代基可在芳族環之鄰位、間位或對位上變化，且該等基團彼此之間可處於任何可能的幾何關係；各Y獨立地為有機、無機或有機金屬基團，例如(1)鹵素，諸如氯、溴、碘或氟；(2)通式-OE之醚基團，其中E為類似於X之單價烴基；(3)由R表示之類型之單價烴基；或(4)其他取代基，例如硝基、氰基及類似取代基，若每個芳核存在至少一且較佳兩個鹵原子，則該等取代基大體上為惰性；各X獨立地為單價C₁₋₁₈烴基，諸如甲基、丙基、異丙基、癸基、苯基、萘基、聯苯基、二甲苯基、苄基、乙基苯基、環戊基、環己基及類似基團，各基團視情況含有惰性取代基；各d獨立地為1至等於含有Ar或Ar'之芳族環上經取代之可置換氫之數目的最大值；各e獨立地為0至等於R上可置換氫之數目的最大值；且各a、b及c獨立地為整數，包括0，其限制條件為當b為0時，a或c(然而並非兩者)可為0，且當b不為0時，a與c可均不為0。

以上式之範圍內包括雙酚，其中以下雙酚具有代表性：雙(2,6-二溴苯基)甲烷；1,1-雙-(4-碘苯基)乙烷；2,6-雙(4,6-二氯萘基)丙烷；2,2-雙(2,6-二氯苯基)戊烷；雙(4-羥基-2,6-二氯-3-甲氧基苯基)甲烷；及2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷。以上結構式亦包括以下各物：1,3-二氯苯、1,4-二溴苯，及聯苯，諸如2,2'-二氯聯苯、多溴化1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴聯苯及2,4'-二氯聯苯以及十溴二苯醚，及其類似物。鹵化芳族化合物寡聚物及聚合物亦適用，諸如雙酚A與四溴

雙酚 A 及碳酸酯前驅物(例如碳醯氯)之共聚碳酸酯。亦可配合阻燃劑使用金屬增效劑，例如氧化鋇。含鹵素阻燃劑存在時通常以約 1 至約 50 重量份之量使用(以聚碳酸酯組分、聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物、抗衝擊改質劑及阻燃添加劑之 100 重量份計)。

亦可使用無機阻燃劑，例如 C₂₋₁₆ 烷基磺酸鹽，諸如全氟丁磺酸鉀(Rimar 鹽)、全氟辛磺酸鉀、全氟己磺酸四乙銨及二苯砜磺酸鉀；諸如 CaCO₃、BaCO₃ 及 BaCO₃ 之鹽；氟陰離子錯合物之鹽，諸如 Li₃AlF₆、BaSiF₆、KBF₄、K₃AlF₆、KAlF₄、K₂SiF₆ 及 Na₃AlF₆；及其類似物。無機鹽阻燃劑存在時通常以約 0.01 至約 25 重量份，更尤其約 0.1 至約 10 重量份之量存在(以聚碳酸酯組分、聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物、抗衝擊改質劑及阻燃添加劑之 100 重量份計)。

熱塑性組合物中各組分之相對量將視所用聚碳酸酯之特定類型、其他任何樹脂之存在及特定抗衝擊改質劑(包括任何剛性接枝共聚物)以及組合物之所要特性而定。特定量可易由熟習此項技術者利用本文中所提供之指導原則加以選擇。

在一實施例中，熱塑性組合物包含約 15 至約 98 wt.% 具有結構(17)之重複單元之聚碳酸酯均聚物或共聚物、約 1 至約 20 wt.% 之抗衝擊改質劑及約 1 至約 30 wt.% 阻燃劑，以及視情況約 5 至約 40 wt.% 之聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物及約 5 至約 50 wt.% 之聚碳酸酯。在另一實施例中，熱塑性組合物包含約 15 至約 96 wt.% 具有結構(17)之重複單元之聚碳酸酯均

聚物或共聚物、約1至約15 wt.%之抗衝擊改質劑及約3至約20 wt.%阻燃劑，以及視情況約5至約30 wt.%之聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物及/或約5至約50 wt.%之聚碳酸酯。在一實施例中，以組合物之總重量計，組合物中具有結構(17)之重複單元之聚碳酸酯均聚物或共聚物之量為至少15 wt.%。若需要且若不降低物理特性及阻燃性，則上述組合物可視情況進一步包含剛性共聚物(亦即SAN)及抗滴劑(亦即TSAN)。上述所有量係以總組合物之組合重量計。

除聚碳酸酯組分、抗衝擊改質劑組合物及阻燃劑外，熱塑性組合物亦可包括各種添加劑，諸如填充劑、增強劑、穩定劑及類似添加劑，其限制條件為該等添加劑對熱塑性組合物之所要特性無不利影響。可使用添加劑之混合物。該等添加劑可在混合用於形成組合物之組分之期間在適當時間加以混合。

可使用之適當填充劑或增強劑包括(例如)矽酸鹽及矽石粉，諸如矽酸鋁(多鋁紅柱石)、合成矽酸鈣、矽酸鋯、熔融矽石、晶體矽石石墨、天然矽石砂及其類似物；硼粉，諸如氮化硼粉、矽酸硼粉及其類似物；氧化物，諸如TiO₂、氧化鋁、氧化鎂及其類似物；硫酸鈣(如其脫水形式、二水合物或三水合物)；碳酸鈣，諸如白堊、石灰石、大理石、合成沈澱碳酸鈣及其類似物；滑石，包括纖維狀、模塊狀、針狀、片狀滑石及其類似物；矽灰石；經表面處理之矽灰石；玻璃珠，諸如空心及實心玻璃珠、矽酸鹽珠粒、漂珠、鋁矽酸鹽(阿爾莫斯菲爾微珠填充劑(armosphere))及其類似

物；高嶺土，包括硬高嶺土、軟高嶺土、煅燒高嶺土、包含此項技術中已知之各種塗層以促成與聚合物基質樹脂之相容性的高嶺土，及其類似物；單晶纖維或"鬚晶"，諸如碳化矽、氧化鋁、碳化硼、鐵、鎳、銅及其類似物；纖維(包括連續及短切纖維)，諸如石棉、碳纖維、玻璃纖維，諸如E、A、C、ECR、R、S、D或NE玻璃，及其類似物；硫化物，諸如硫化鋇、硫化鋅及其類似物；鋇物質，諸如鈦酸鋇、鐵酸鋇、硫酸鋇、重晶石及其類似物；金屬及金屬氧化物，諸如微粒鋁或纖維鋁、青銅、鋅、銅及鎳及其類似物；片狀填充劑，諸如玻璃片、片狀碳化矽、二硼化鋁、鋁片、銅片及其類似物；纖維填充劑，例如無機短纖維，諸如由包含矽酸鋁、氧化鋁、氧化鎂及硫酸鈣半水化物中至少一者之摻混物所衍生而得之無機短纖維；天然填充劑及強化劑，諸如藉由粉碎木材所獲得之木屑、纖維產物，諸如纖維素、棉花、劍麻、黃麻、澱粉、軟木粉、木質素、花生殼、玉米、稻粒皮及其類似物；有機填充劑，諸如聚四氟乙烯(鐵氟龍(Teflon))及其類似物；由能夠形成纖維之有機聚合物所形成之增強型有機纖維填充劑，諸如聚(酮醚)、聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚(苯硫醚)、聚酯、聚乙烯、芳族聚醯胺、芳族聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚四氟乙烯、丙烯酸樹脂、聚(乙烯醇)及其類似物；以及其他填充劑及增強劑，諸如雲母、黏土、長石、煙灰、空心玻璃微珠、石英、石英砂、珍珠岩、矽藻石、矽藻土、碳黑及其類似物，及包含至少一種上述填充劑及增強劑之組合。可塗覆填充

劑/增強劑以防止與基質反應或可在化學上使其鈍化以中和可能促進水解或熱降解之催化降解位點。

填充劑及增強劑可塗有一層金屬材料以促進傳導性，或用矽烷處理表面以改良對聚合物基質樹脂之黏附及分散。此外，增強填充劑可以單絲或複絲纖維之形式提供，且可單獨或與其他類型之纖維(橙色型或基質及原纖維結構)經由例如共編織或核心/套、並列組合使用，或藉由熟習纖維製造技術者已知之其他方法使用。適當的共編織結構包括(例如)玻璃纖維-碳纖維、碳纖維-芳族聚醯亞胺(aramid)纖維及芳族聚醯亞胺玻璃纖維及類似結構。纖維填充劑可以如下形式提供：例如粗紗、編織型纖維加強物，諸如0-90度織物及其類似物；非編織型纖維加強物，諸如連續絲束氈、短切絲束氈、薄紗、紙及氈及其類似物；或三維加強物，諸如編織帶。以總組合物之100重量份計，填充劑通常以約0至約100重量份之量使用。

適當的抗氧化添加劑包括(例如)烷基化單酚或多酚；多酚與二烯之烷基化反應產物，諸如肆[亞甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)]甲烷及其類似物；對甲酚或二環戊二烯之丁基化反應產物；烷基化氫醌；羥基化硫代二苯醚；亞烷基-雙酚；苜基物質； β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸與單羥醇或多羥醇之酯； β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)-丙酸與單羥醇或多羥醇之酯；及其類似物；及包含至少一種上述抗氧化劑之組合。以總組合物之100重量份計，抗氧化劑通常以約0.01至約1、尤其約0.1至

約0.5重量份之量使用。

適當的熱穩定劑及顏色穩定劑添加劑包括(例如)有機亞磷酸酯，諸如三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯。以總組合物之100重量份計，熱穩定劑及顏色穩定劑通常以約0.01至約5、尤其約0.05至約0.3重量份之量使用。

適當的第二熱穩定劑添加劑包括(例如)硫醚及硫酯，諸如季戊四醇肆(3-(十二烷基硫基)丙酸酯)、季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂醯酯、硫代二丙酸二-十四烷酯、硫代二丙酸二-十三烷酯、季戊四醇辛基硫代丙酸酯、二-十八烷基二硫化物及其類似物，及包含至少一種上述熱穩定劑之組合。以總組合物之100重量份計，第二穩定劑通常以約0.01至約5、尤其約0.03至約0.3重量份之量使用。

亦可使用光穩定劑，包括紫外光(UV)吸收添加劑。此類型之適當穩定添加劑包括(例如)苯并三唑及羥基苯并三唑，諸如2-(2-羥基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)-苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚(Cytec之CYASORB™ 5411)及Ciba Specialty Chemicals之TINUVIN™ 234；羥基苯并三嗪；羥基苯基-三嗪或羥基苯基-嘓啶UV吸收劑，諸如TINUVIN™ 1577(Ciba)，及2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)-苯酚(Cytec之CYASORB™ 1164)；非鹼性受阻胺光穩定劑(下文中稱為"HALS")，包括經取代之哌啶部分及其寡聚物，例如4-哌啶醇衍生物，諸如TINUVIN™

622(Ciba)、GR-3034、TINUVIN™ 123及TINUVIN™ 440；
苯并噁嗪酮，諸如2,2'-(1,4-伸苯基)雙(4H-3,1-苯并噁嗪-4-
酮)(CYASORB™ UV-3638)；羥基二苯甲酮，諸如2-羥基-4-
正辛基氧基二苯甲酮(CYASORB™ 531)；草醯替苯胺；氰基
丙烯酸酯，諸如1,3-雙[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯醯基)氧
基]-2,2-雙[[[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯醯基)氧基]甲基]丙烷
(UVINUL™ 3030)及1,3-雙[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯醯基)氧
基]-2,2-雙[[[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯醯基)氧基]甲基]丙
烷；及奈米尺寸無機物質，諸如氧化鈦、氧化鋇及氧化鋅，
該等所有物質均具有小於約100奈米之粒度；及其類似物，
以及包含至少一種上述穩定劑之組合。以總組合物之100
重量份計，光穩定劑可以約0.01至約10、尤其約0.1至約1
重量份之量使用。以總組合物之100重量份計，UV吸收劑
通常以約0.1至約5重量份之量使用。

亦可使用增塑劑、潤滑劑及/或脫模劑添加劑。該等類型
之物質間存在大量的重疊，該等物質包括(例如)酞酸酯，諸
如二辛基-4,5-環氧基-六氫酞酸酯；三-(辛氧基羰基乙基)
異三聚氰酸酯；三硬脂；雙官能或多官能芳族磷酸酯，諸
如間苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、氫醌之雙(二苯基)磷酸
酯及雙酚-A之雙(二苯基)磷酸酯；聚- α -烯烴；環氧化大豆
油；聚矽氧，包括聚矽氧油；酯類，例如脂肪酸酯，諸如
烷基硬脂醯酯，例如硬脂酸甲酯；硬脂酸硬脂醯酯、季戊
四醇四硬脂酸酯及其類似物；硬脂酸甲酯與親水性及疏水
性非離子型界面活性劑之混合物，非離子型界面活性劑包

含聚乙二醇聚合物、聚丙二醇聚合物及其共聚物，例如於適當溶劑中之硬脂酸甲酯及聚乙烯-聚丙二醇共聚物；蠟，諸如蜂蠟、褐煤蠟、石蠟及其類似物；及聚 α -烯烴，諸如 Ethylflo™ 164、166、168及170。以總組合物之100重量份計，該等物質通常以約0.1至約20重量份、尤其約1至約10重量份之量使用。

亦可存在著色劑，諸如顏料及/或染料添加劑。適當顏料包括(例如)無機顏料，諸如金屬氧化物及混合型金屬氧化物，諸如氧化鋅、二氧化鈦、氧化鐵及其類似物；硫化物，諸如硫化鋅及其類似物；鋁酸鹽；磺酸基-矽酸鈉、硫酸鈉、鉻酸鈉及其類似物；碳黑；鐵酸鋅；深藍；顏料棕24；顏料紅101；顏料黃119；有機顏料，諸如偶氮顏料、重氮顏料、喹吡啶酮、茈、萘四甲酸、黃士酮、異吡啶啉酮、四氮異吡啶啉酮、蔥醌、蔥嵌蔥醌、二噁嗪、酞菁及偶氮色澱；顏料藍60、顏料紅122、顏料紅149、顏料紅177、顏料紅179、顏料紅202、顏料紫29、顏料藍15、顏料綠7、顏料黃147及顏料黃150，及包含至少一種上述顏料之組合。顏料可經塗覆以防止與基質反應或可在化學上使其鈍化以中和可能促進水解或熱降解之催化降解位點。以總組合物之100重量份計，顏料通常以約0.01至約10重量份之量使用。

適當染料通常為有機物質且包括(例如)香豆素染料，諸如香豆素460(藍色)、香豆素6(綠色)、尼羅紅(nile red)及其類似物；鑷系元素錯合物；烴及經取代之烴染料；多環芳族烴染料；閃爍染料，諸如噁唑或噁二唑染料；經芳基取

代或經雜芳基取代之聚(C₂₋₈)烯烴染料；碳菁染料；陰丹酮(indanthrone)染料；酞菁染料；噁嗪染料；卡波帝(carbostyryl)染料；萘四甲酸染料；卟啉染料；雙(苯乙烯基)聯苯染料；吡啶染料；蔥醌染料；花青染料；次甲基染料；芳基甲烷染料；偶氮染料；靛藍染料、硫靛藍染料、重氮鹽染料；硝基染料；醌亞胺染料；胺基酮染料；四唑鎗染料；噻唑染料；芘染料、哌瑞酮染料；雙-苯并噁唑基噻吩(BBOT)；三芳基甲烷染料；二苯并哌喃染料；硫代二苯并哌喃染料；萘二甲醯亞胺染料；內酯染料；螢光團，諸如在近紅外波長內吸收且在可見光波長內發光的反斯托克位移(anti-stokes shift)染料，及其類似物；螢光染料，諸如5-胺基-9-二乙基亞胺基苯并(a)啡噁嗪鎗高氯酸鹽；7-胺基-4-甲基卡波帝；7-胺基-4-甲基香豆素；7-胺基-4-三氟甲基香豆素；3-(2'-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基胺基香豆素；3-(2'-苯并噻唑基)-7-二乙基胺基香豆素；2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑；2-(4-聯苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑；2-(4-聯苯)-6-苯基苯并噁唑-1,3；2,5-雙-(4-聯苯基)-1,3,4-噁二唑；2,5-雙-(4-聯苯基)-噁唑；4,4'-雙-(2-丁基辛基氧基)-對-四聯苯；對-雙(鄰-甲基苯乙烯基)-苯；5,9-二胺基苯并(a)啡噁嗪鎗高氯酸鹽；4-二氟基亞甲基-2-甲基-6-(對-二甲基胺基苯乙烯基)-4H-哌喃；1,1'-二乙基-2,2'-碳菁碘化物；1,1'-二乙基-4,4'-碳菁碘化物；3,3'-二乙基-4,4',5,5'-二苯并硫雜三碳菁碘化物；1,1'-二乙基-4,4'-二碳菁碘化物；1,1'-二乙基-2,2'-二碳菁碘化物；3,3'-二乙基-

9,11-新伸戊基硫雜三碳菁碘化物；1,3'-二乙基-4,2'-喹啉基
氧雜碳菁碘化物；1,3'-二乙基-4,2'-喹啉基硫雜碳菁碘化
物；3-二乙基胺基-7-二乙基亞胺基啡噁嗪鎊高氯酸鹽；7-
二乙基胺基-4-甲基香豆素；7-二乙基胺基-4-三氟甲基香豆
素；7-二乙基胺基香豆素；3,3'-二乙基氧雜二碳菁碘化物；
3,3'-二乙基硫雜碳菁碘化物；3,3'-二乙基硫雜二碳菁碘化
物；3,3'-二乙基硫雜三碳菁碘化物；4,6-二甲基-7-乙基胺
基香豆素；2,2'-二甲基-對-四聯苯；2,2'-二甲基-對-三聯苯；
7-二甲基胺基-1-甲基-4-甲氧基-8-氮雜喹諾酮-2；7-二甲基
胺基-4-甲基喹諾酮-2；7-二甲基胺基-4-三氟甲基香豆素；
2-(4-(4-二甲基胺基苯基)-1,3-丁二烯基)-3-乙炔基苯并噻
鎊高氯酸鹽；2-(6-(對-二甲基胺基苯基)-2,4-新伸戊基-
1,3,5-己三烯基)-3-甲基苯并噻鎊高氯酸鹽；2-(4-(對-二甲
基胺基苯基)-1,3-丁二烯基)-1,3,3-三甲基-3H-吡啶鎊高氯
酸鹽；3,3'-二甲基氧雜三碳菁碘化物；2,5-二苯基咪喃；2,5-
二苯基噁唑；4,4'-二苯基芪；1-乙基-4-(4-(對-二甲基胺基
苯基)-1,3-丁二烯基)-吡啶鎊高氯酸鹽；1-乙基-2-(4-(對-二甲
基胺基苯基)-1,3-丁二烯基)-吡啶鎊高氯酸鹽；1-乙基-
4-(4-(對-二甲基胺基苯基)-1,3-丁二烯基)-喹啉鎊高氯酸
鹽；3-乙基胺基-7-乙基亞胺基-2,8-二甲基啡噁嗪-5-鎊高氯
酸鹽；9-乙基胺基-5-乙基胺基-10-甲基-5H-苯并(a)啡噁嗪
鎊高氯酸鹽；7-乙基胺基-6-甲基-4-三氟甲基香豆素；7-乙
基胺基-4-三氟甲基香豆素；1,1',3,3,3',3'-六甲基-4,4',5,5'-
二苯并-2,2'-吡啶三碳菁碘化物；1,1',3,3,3',3'-六甲基吡啶

二碳菁碘化物；1,1',3,3,3',3'-六甲基吡啶三碳菁碘化物；2-甲基-5-第三丁基-對-四聯苯；N-甲基-4-三氟甲基哌啶并- $\langle 3,2-g \rangle$ 香豆素；3-(2'-N-甲基苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基胺基香豆素；2-(1-萘基)-5-苯基噁唑；2,2'-對-伸苯基-雙(5-苯基噁唑)；3,5,3'',5''-四-第三丁基-對-聯六苯；3,5,3'',5''-四-第三丁基-對-聯五苯；2,3,5,6-1H,4H-四氫-9-乙醯基喹啉并 $\langle 9,9a,1-gh \rangle$ 香豆素；2,3,5,6-1H,4H-四氫-9-羰基乙氧基喹啉并 $\langle 9,9a,1-gh \rangle$ 香豆素；2,3,5,6-1H,4H-四氫-8-甲基喹啉并 $\langle 9,9a,1-gh \rangle$ 香豆素；2,3,5,6-1H,4H-四氫-9-(3-吡啶基)-喹啉并 $\langle 9,9a,1-gh \rangle$ 香豆素；2,3,5,6-1H,4H-四氫-8-三氟甲基喹啉并 $\langle 9,9a,1-gh \rangle$ 香豆素；2,3,5,6-1H,4H-四氫喹啉并 $\langle 9,9a,1-gh \rangle$ 香豆素；3,3',2'',3''-四甲基-對-聯四苯；2,5,2'',5''-四甲基-對-聯五苯；對-聯三苯；對-聯四苯；尼羅紅；若丹明700；噁嗪750；若丹明800；IR 125；IR 144；IR 140；IR 132；IR 26；IR5；二苯基己三烯；二苯基丁二烯；四苯基丁二烯；萘；蔥；9,10-二苯基蔥；芘；蒽；紅螢烯；蒽；菲及其類似物，以及包含至少一種上述染料之組合。以總組合物之100重量份計，染料通常以約0.1 ppm至約10重量份之量使用。

可有利地使用可噴塗在物品上或經加工進入熱塑性組合物內的抗靜電添加劑單體、寡聚物或聚合物。抗靜電劑單體之實例包括長鏈酯，諸如單硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯及其類似物，脫水山梨糖醇酯及乙氧基化醇，烷基硫酸鹽、烷基芳基硫酸鹽、烷基磷酸鹽、

烷基胺磷酸鹽、烷基磺酸鹽，諸如硬脂醯磺酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉及其類似物，氟化烷基磺酸鹽、甜菜鹼及其類似物。可使用上述抗靜電劑之組合。例示性抗靜電劑聚合物包括某些聚醚酯，其各含有聚烷二醇部分，諸如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇及類似部分。該等聚合抗靜電劑可於市面上購得且包括例如 PELESTAT™ 6321(Sanyo)、PEBAX™ MH1657(Atofina) 及 IRGASTAT™ P18 及 P22(Ciba-Geigy)。可用作抗靜電劑之其他聚合材料為固有導電性聚合物，諸如聚噻吩(購自 Bayer)，其在高溫下熔融加工後保持其一些固有導電性。在一實施例中，可在含有化學抗靜電劑之聚合物樹脂中使用碳纖維、碳奈米纖維、碳奈米管、碳黑或上述物質之任意組合以使組合物之靜電耗散。以總組合物之100重量份計，抗靜電劑通常以約0.1至約10重量份之量使用。

若需要發泡體，則適當的發泡劑包括：例如，低沸點鹵代烴及可產生二氧化碳之彼等物質；在室溫下為固體且加熱至高於其分解溫度之溫度時可產生氮氣、二氧化碳、氮氣的發泡劑，諸如偶氮二甲醯胺、偶氮二甲醯胺之金屬鹽、4,4'-氧基雙(苯磺醯肼)、碳酸氫鈉、碳酸銨及其類似物，或包含至少一種上述發泡劑之組合。以總組合物之100重量份計，發泡劑通常以約0.5至約20重量份之量使用。

亦可使用抗滴劑，例如形成原纖維或形成非原纖維之氟聚合物，諸如聚四氟乙烯(PTFE)。抗滴劑可由如上所述之剛性共聚物(例如 SAN)包封。包封於 SAN 中之 PTFE 稱為

TSAN。包封型氟聚合物可藉由在氟聚合物(例如水性分散液)存在下使包封聚合物聚合來製備。TSAN明顯優於PTFE之處在於TSAN可更易分散於組合物中。以包封型氟聚合物之總重量計，適當的TSAN可包含例如約50 wt.% PTFE及約50 wt.% SAN。以共聚物之總重量計，SAN可包含例如約75 wt.% 苯乙烯及約25 wt.% 丙烯腈。或者，氟聚合物可以某種方式與第二聚合物(諸如芳族聚碳酸酯樹脂或SAN)預摻混以形成用作抗滴劑之團聚材料。可使用兩者中之任一方法製備包封型氟聚合物。以總組合物之100重量份計，抗滴劑通常以約0.1至約10重量份之量使用。

熱塑性組合物可藉由此項技術中通常可利用之方法製備，例如，在一實施例中，首先以一種處理方式將粉末狀聚碳酸酯或聚碳酸酯、抗衝擊改質劑及/或其他可選組分、視情況與填充劑在Henschel™高速混合器中摻混。包括(但不限於)人工混合之其他低剪切力方法亦可完成此摻混。接著將摻混物經由加料斗饋入雙螺桿擠出機之進料口。或者，可將一或多種組分藉由在進料口直接饋入擠出機及/或經由側位填料機在下游饋入來併入組合物中。亦可將該等添加劑與所要聚合物樹脂一起混合成母體混合物且饋入擠出機中。可將添加劑添加至聚碳酸酯基質材料或抗衝擊改質劑基質材料中以製備濃縮物，再將此物添加至最終產物中。擠出機通常在比使組物流動所需之溫度更高之溫度(通常500°F(260°C)至650°F(343°C))下操作。擠出物緊接著以批量水驟冷且粒化。當剪切擠出物時所製備之顆粒可如

需要長為四分之一吋或小於四分之一吋。該等糰粒可用於隨後模製、成型或成形。

亦提供包含熱塑性組合物的成形、成型或模製物品。熱塑性組合物可藉由多種方式模製成適用的成形物品，該等方式諸如射出成型、擠出、旋轉成型、吹塑成型及熱成型，以形成諸如以下各物之物品：電腦及商用機器外殼，諸如監控器外殼、掌上型電子裝置外殼，諸如蜂巢式電話外殼、電池包裝、電連接器及照明燈具、電視、裝飾品、家用電器、屋頂、溫室、太陽房、游泳池圍欄及其類似物之組件。

該等組合物尤其可用於電子設備、商用設備及設備外殼，諸如電視、電腦、筆記本式電腦、蜂巢式電話、電池包裝、個人資料助理(PDA)、列印機、複印機、投影儀、傳真機、無線裝置、數位照相機及照相機外殼、電視螢光屏及此項技術中已知之其他設備及裝置。

熱變形溫度(HDT)為材料在高溫下支撐負荷時短時間工作能力之相對量度。此測試量測溫度對硬度之效應：對標準測試樣本施加確定之表面應力且以均一速率升高溫度。熱變形測試(HDT)係根據ASTM D648、使用經受1.82 MPa之八分之一吋厚之扁平棒(成型拉力棒)來測定。本文中所述組合物可進一步具有其他優良物理特性及良好可加工性。舉例而言，根據ASTM D648，在1.82 MPa下經由八分之一吋厚測試棒量測，熱塑性聚碳酸酯組合物可具有約60至約120°C、視情況約70至100°C之熱變形溫度(HDT)。

根據D3763，使用3.2 mm厚、10公分直徑之薄片、用直

徑 12.5 mm 之鏢以 6.6 m/s 量測儀器衝力 (或多軸向衝力 (MAI) 或 Dynatup 薄片衝擊能)。結果代表總吸收能且以焦耳報導。此程序提供關於材料在多軸變形條件下特性如何之資訊。所施加之變形為高速穿刺。最終測試結果計算為十個測試薄片之測試結果之平均值。

利用衝擊能以及斷裂面之應力發白，在室溫下對 3.2 mm (八分之一吋) 薄片 (如根據 D3763 之儀器衝擊測試所成型) 測定延性百分比。通常，伴隨在裂尖處之完全變形之斷裂面之明顯應力發白可指示延性不合格模式；反之，無斷裂面之明顯應力發白、同時無裂尖處之完全變形，可指示脆性不合格模式。測試十根棒，且延性百分比可表示為展現延性不合格模式之衝擊棒之百分比。延性易隨溫度而降低，且延性轉變溫度為延性 % 等於 50% 時之溫度。

拉伸特性 (諸如拉伸模數及斷裂時之拉伸延伸率) 係使用 I 型 3.2 mm 厚成型拉伸棒測定，且以 1 mm/min 之拉伸速率直至 1% 應變，隨後以 50 mm/min 之速率直至樣本斷裂而根據 ASTM D638 測試。若為特定應用所需要，則亦可能以 5 mm/min 量測，但該等實驗中所量測之樣本係以 50 mm/min 量測。拉伸模數結果報導為 MPa，且斷裂時之拉伸延伸率報導為百分比。

螺旋流長度測試係根據以下程序進行。將粒化熱塑性組合物裝入轉筒容量為 3 至 5 盎司 (85 至 140 g) 且通道深度為 0.03、0.06、0.09 或 0.12 吋 (分別為 0.76、1.52、2.29 或 3.05 毫米) 之模製成型機中。將模製成型機及轉筒加熱至適於聚

合物流動的溫度，通常為285至330°C。熔融及溫度平衡後，將熱塑性組合物以1500 psi(10.34 MPa)、以每秒6.0吋(15.24 cm)之速率、歷經最少6秒之流動時間注入模製成型機之選定通道內，以在注入口凝固之前使流速最大。使用35秒之總成型週期時間產生連續樣本。完成10次操作後或當連續製備之樣本具有一致尺寸時，保留樣本進行量測。接著收集並量測最接近0.25吋(0.64 cm)範圍內之五個樣本，且報導該等五個樣本之中值長度。如本文中所報導，螺旋流係在260°C、1500 psi填裝壓力下，以2.3 mm壁厚、以6秒注射來測定。

刮痕測試係利用鉛筆硬度測試ASTM D3363加以量測。鉛筆硬度為測試抗刮性之標準方法。鉛筆芯具有不同硬度。軟鉛筆芯留下濃黑線，而硬鉛筆芯留下較細灰線。鉛筆標準硬度為(最硬至最軟)6H、5H、4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B。當用鉛筆芯劃過樣本表面時，軟鉛筆芯無法在樣本上刮出劃痕而硬鉛筆芯可以。接著可藉由可刮劃表面之鉛筆芯之硬度將樣本分級。鉛筆硬度測試係在室溫下、在一(1)公斤力負荷下進行。

可燃性測試係遵照Underwriter's Laboratory Bulletin 94標題為"Tests for Flammability of Plastic Materials, UL94."之程序進行。根據該程序，材料可基於在指定樣本厚度下所獲得之五個樣本之測試結果而分類為HB、V0、UL94 V1、V2、5VA及/或5VB。該等各可燃性分類之標準係描述如下。

V0：在經置放以便其長軸與火焰呈180度之樣本中，移除

點火火焰後，火焰及/或熏燒之平均時期不超過五秒，且垂直置放之樣本均不產生可點燃脫脂棉之燃燒顆粒之滴流，且燃燒或發光過後樣本均未燒盡至固持夾。五根棒消焰時間(FOT)為五根棒之消焰時間之總和，其各點燃兩次，最大消焰時間為50秒。FOT1為第一次點燃後之平均消焰時間。FOT2為第二次點燃後之平均消焰時間。

V1、V2、FOT：在經置放以便其長軸與火焰呈180度之樣本中，移除點火火焰後，火焰及/或熏燒之平均時期不超過二十五秒，且對於V1級，垂直置放之樣本均不產生可點燃脫脂棉之燃燒顆粒之滴流。除允許滴流外，V2標準與V1相同。五根棒消焰時間(FOT)為五根棒之消焰時間之總和，其各點燃兩次，最大消焰時間為250秒。

5VB：對具有上文所指定厚度之垂直緊固之5吋(127 mm)乘0.5吋(12.7 mm)測試棒施用火焰，在此棒下方12吋(305 mm)處安置一乾燥脫脂棉墊。測試棒之厚度係使用具有0.1 mm精確度之測徑規測定。該火焰為內部具有1.58吋(40 mm)藍色錐形部分之5吋(127 mm)火焰。將該火焰施用於測試棒5秒以便藍色錐形部分接觸樣本之下角。接著將火焰移除5秒。重複火焰之施用及移除直至此樣本被相同火焰施用五次。將第五次施用之火焰移除後，起用計時器(T-0)，且藉由當餘焰停止時終止T-0來量測樣本繼續燃燒之時間(餘焰時間)以及樣本消焰後繼續發光之任何時間(餘輝時間)，除非存在餘輝且接著當餘輝停止時終止T-0。對測試棒施用火焰五次後，餘焰及餘輝總時間必須小於或等於60秒，且可

不存在點燃棉墊之滴流。對5個相同的棒樣本重複測試。若五個樣本中存在與時間及/或不滴流要求不符的單個樣本，則以相同方式測試第二組5個樣本。第二組5個樣本中所有樣本必須符合該等要求以便指定厚度之材料達到5VB標準。

亦如下分析資料：計算平均消焰時間、消焰時間之標準偏差及滴流總數，且利用統計方法將彼資料轉換為對特定樣本調配物在5根棒之習知UL94 V0或V1測試中達到"合格"級之第一次合格之機率或" $p(FTP)$ "之預測。對首次提交，第一次合格之機率($pFTP$)可根據下式確定：

$$pFTP = (P_{t1 > mbt, n=0} \times P_{t2 > mbt, n=0} \times P_{total \leq mbt} \times P_{drip, n=0})$$

其中 $P_{t1 > mbt, n=0}$ 為第一次燃燒時間不超過最大燃燒時間值的機率， $P_{t2 > mbt, n=0}$ 為第二次燃燒時間不超過最大燃燒時間值的機率， $P_{total \leq mbt}$ 為燃燒時間之總和小於或等於總最大燃燒時間值的機率，且 $P_{drip, n=0}$ 為在火焰測試期間無樣本呈現滴流的機率。第一次及第二次燃燒時間分別指第一次及第二次施用火後燃燒時間。

第一次燃燒時間不超過最大燃燒時間值的機率 $P_{t1 > mbt, n=0}$ 可由下式確定：

$$P_{t1 > mbt, n=0} = (1 - P_{t1 > mbt})^5$$

其中 $P_{t1 > mbt}$ 為 $t1 > mbt$ 之對數正態分布曲線下的面積，且其中指數"5"係關於所測試之棒之數目。

第二次燃燒時間不超過最大燃燒時間值的機率可由下式確定：

$$P_{t_2 > m_{bt}, n=0} = (1 - P_{t_2 > m_{bt}})$$

其中 $P_{t_2 > m_{bt}}$ 為 $t_2 > m_{bt}$ 之正態分布曲線下的面積。如上所述，利用燃燒時間數據組之平均值及標準偏差計算正態分布曲線。對於 UL-94 V-0 級，最大燃燒時間為 10 秒。對於 V-1 或 V-2 級，最大燃燒時間為 30 秒⁵。

火焰測試期間無樣本呈現滴流的機率 $P_{drip, n=0}$ 為屬性函數，由下式估算：

$$(1 - P_{drip})^5$$

其中 $P_{drip} = (\text{滴流棒之數目} / \text{所測試之棒之數目})$ 。

燃燒時間總和小於或等於最大總燃燒時間值的機率 $P_{total \leq m_{bt}}$ 可由所模擬之 5 棒總燃燒時間之正態分布曲線確定。利用上文所測定之燃燒時間數據，可由蒙特卡羅模擬法 (Monte Carlo simulation) 產生 1000 組五棒分布曲線。蒙特卡羅模擬技術已為此項技術中所熟知。利用所模擬之 1000 組之平均值及標準偏差產生 5 棒總燃燒時間之正態分布曲線。因此，對於總和 \leq 最大總燃燒時間， $P_{total \leq m_{bt}}$ 可由一組 1000 蒙特卡羅模擬 5 棒總燃燒時間之對數正態分布曲線下之面積確定。對於 UL-94 V-0 級，最大總燃燒時間為 50 秒。對於 V1 或 V2 級，最大總燃燒時間為 250 秒。

對於 UL 測試中之最大阻燃效能， $p(FTP)$ 較佳盡可能接近於 1，例如大於或等於約 0.7，視情況大於或等於約 0.85，視情況大於或等於約 0.9，或更尤其大於或等於約 0.95。與僅規定符合所參考之 V0 或 V1 測試之標準相比， $p(FTP) \geq 0.7$ 且尤其 $p(FTP) \geq 0.85$ 為更嚴格之標準。

滴流時間(TTD)：滴流時間係如下測定：如5VB測試所述，以連續5秒間隔時間交替施用及移除火焰，直至第一滴材料自棒落下。已發現55秒或55秒以上之滴流時間特性與其他所要特性(諸如5VB級)緊密相關。

本發明藉由以下非限制性實例進一步說明。

藉由熔融擠出法，利用260至275°C之標稱熔融溫度、25吋(635 mm)汞柱之真空及500 rpm，以Werner & Pfleiderer 25 mm雙螺桿擠出機製備樣本。將擠出物製粒且在約100°C下乾燥約4小時。

為製備測試樣本，將乾燥糰粒在245至270°C之標稱溫度下以Van Dorn 85-ton射出成型機射出成型，以形成供以下大部分測試所用之樣本。火焰測試用之測試棒係在245至270°C之標稱溫度下以Husky射出成型機射出成型。樣本係如上所述根據ASTM或ISO標準加以測試。使用以下組分：

表 1

組分	類型	來源
PC-1	由界面方法製備具有約21,800道爾頓(Dalton)之分子量的高流動性BPA聚碳酸酯樹酯	GE Plastics
PC-2	由界面方法製備具有約29,900道爾頓之分子量的低流動性BPA聚碳酸酯樹酯	GE Plastics
PC-3	包含50 mol% DMBPC及50 mol.% BPA聚碳酸酯具有約23,500道爾頓之分子量之DMBPC共聚物	GE Plastics
PC-4	包含25 mol% DMBPC及75 mol.% BPA聚碳酸酯具有約19,000道爾頓之分子量之DMBPC共聚物	GE Plastics
PC-5	具有約24,000道爾頓之分子量的DMBPC均聚物	GE Plastics
BABS	包含約16聚丁二烯及84 wt.% SAN之本體ABS	GE Plastics
ASA-1	具有標稱45 wt.%聚丙烯酸丁酯橡膠及55 wt.% SAN且具有約300 nm之平均粒度及約1.4之Q值的乳液聚合ASA	GE Plastics

ASA-2	具有標稱45 wt.%聚丙烯酸丁酯橡膠及55 wt.% SAN 且具有約105 nm之平均粒度及約0.6之Q值的乳液聚合ASA	GE Plastics
ASA-3	具有標稱45 wt.%聚丙烯酸丁酯橡膠及55 wt.% SAN 且具有約510 nm之平均粒度及約0.5之Q值的乳液聚合ASA	GE Plastics
PC-Si	包含80 wt.%衍生自BPA之單元及20 wt.%衍生自二甲基矽氧烷之單元的聚矽氧烷-聚碳酸酯共聚物	GE Plastics
SAN	包含23.5-26.5 wt.%丙烯腈及73.5-76.5 wt.%苯乙烯之苯乙烯丙烯腈	GE Plastics

表 1(續)

組分	類型	來源
BPA-DP	雙酚A雙(二苯基磷酸酯)	Supresta
TSAN	包封於SAN中之PTFE(50 wt.% PTFE, 50 wt.% SAN)	GE Plastics

利用表 1 中之材料，根據上述方法製備樣本，且根據上述測試方法加以測試。樣本配方展示於表 2 中，且測試結果展示於以下表 3 中。

表 2

組分	單位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PC-1	%	0	42.20	0	0	25.05	5.82	0	0	0	0	33.98	0	33.98	0
PC-2	%	0	10.54	0	0	27.69	65.72	35.77	0	0	0	37.56	0	37.56	0
PC-3	%	99.5	0	52.74	52.74	0	0	35.77	0	71.54	71.54	0	71.54	0	71.54
PC-4	%	0	0	0	0	0	0	0	71.54	0	0	0	0	0	0
PC-5	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PC-Si	%	0	13	13	13	13	14	14	14	14	0	0	0	0	0
BABS	%	0	6	6	0	0	3	3	3	3	0	0	0	0	0
ASA-1	%	0	0	0	6	6	0	0	0	0	17	17	0	0	0
ASA-2	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	17	0
ASA-3	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17
SAN	%	0	11	11	11	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BPA-DP	%	0	16	16	16	16	10	10	10	10	10	10	10	10	10
TSAN	%	0	0.80	0.80	0.80	0.8	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
其他*	%	0.50	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46

*亦可將包含 0.08 wt.%受阻酚抗氧化劑、0.08 wt.%三(二-第三丁基苯基)亞磷酸酯及 0.3 wt%脫模劑(以總組合物之 100重量%計)之添加劑組合添加至樣本 2 至 14 中。樣本 1 具有

0.4 wt% 脫模劑及 0.10 wt.% 三(二-第三丁基苯基)亞磷酸酯。

表 3

物理特性		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
鉛筆硬度		H	3B	HB	F	3B	3B	HB	F	F	F	2B	B	3B	F
MAI, 23°C	J	6	17	3	15	65	63	72	68	72	59	58	67	59	56
延性	%	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
螺旋流動, 500 °F, 90 mil	吋	7	30	30	29	30	16	15	20	14	15.5	16	15.5	16	15
HDT(1/8", 在 1.82 MPa下)	°F	115	76	72	72	74	90	88	87	86	82	86	82	86	81
50 mm/m下之 拉伸強度	MPa	73	69	72	71	68	65	71	70	74	63	58	65	58	62
50 mm/m下之 拉伸延伸率	MPa	20	50	50	68	62	110	95	39	70	110	120	97	120	85
5V TTD, 2 mm	Sec	25	76	70	100	100	100	100	100	95	48	79	46	64	49
1.5 mm之 UL94 V	不合格或V 級	不合格	V0	V1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	不合格	V0	不合格	V0	不合格

以上結果說明，具有 DMBPC-PC 共聚物及 ASA 或 DMBPC-PC 共聚物及 PC-Si 之本發明之組合物(實例 4、7 至 10 及 14)具有優良的抗刮性，同時亦維持其餘良好物理特性及阻燃性。實例 1 為比較性實例，其展示使用 DMBPC 共聚物而不使用任何抗衝擊改質劑或其他聚碳酸酯具有優良的抗刮性，但遭受不良的延性及較低的流程以及不良的阻燃性。實例 2、5、6、11 及 13 為無 DMBPC 共聚物之比較性實例，其具有不良的抗刮性，但具有良好的其他物理特性及阻燃性。增加組合物中 DMBPC 之量改良抗刮性。實例 10 至 14 展示 ASA 之粒度分布對於抗刮性同樣重要。具有大於約 200 nm 範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於 1 之 Q 值之樣本(實例 10 及 11)，或具有大於約 400 nm 範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於 1 之 Q 值之樣本(實例 14)具有良好的抗刮性，而含有具有小於約 200 nm 範圍內之橡膠基質之平均粒度及

小於1之Q值之ASA之樣本(實例12及13)具有較為不良的抗刮性。不含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物之實例10、12及14在1.5 mm之UL 94V測試中不合格。

如本文中所使用，術語"第一"、"第二"及類似術語並非表示任何順序或重要性，而是用於將一要素與其他要素區分開來，且術語"該"及"一"不表示對數量之限制，而是表示存在至少一個所提及之對象。本文中就相同特性或量所揭示之所有範圍包括端點，且各端點可獨立組合。所有引用之專利、專利申請案及其他參考文獻係以引用之方式全文併入本文中。

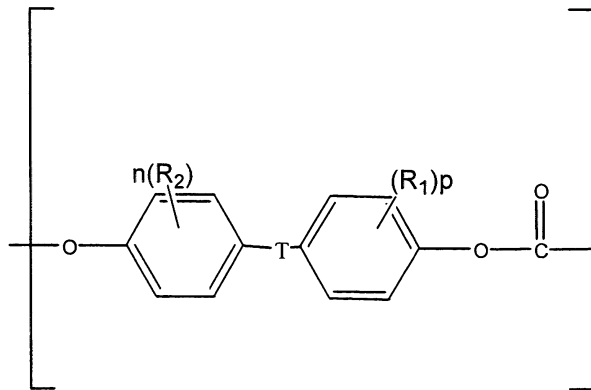
結合數量使用之修飾語"約"包括指定值且具有上下文所指定之含義(例如包括與特定數量之量測相關的誤差程度)。

"可選"或"視情況"意謂隨後所述之事件或情形可能發生或可能不發生，或隨後所鑑別之物質可能存在或可能不存在，且該描述包括其中該事件或情形發生或其中該物質存在之情況及其中該事件或情形不發生或該物質不存在之情況。

儘管本發明已參考較佳實施例加以描述，但熟習此項技術者應瞭解，可在不悖離本發明之範疇之情況下作出各種修改及用均等物取代其要素。此外，可在不悖離本發明範疇之情況下作出多種修改以使特定情形或物質適於本發明之教示內容。因此，不僅希望本發明不限於揭示為實施本發明所涵蓋之最佳方式之特定實施例，而且希望本發明包括屬於隨附申請專利範疇內的所有實施例。

五、中文發明摘要：

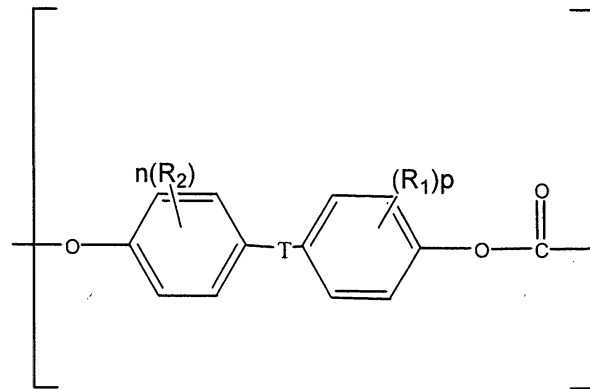
本發明揭示一種阻燃熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：包含具有以下結構之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 在每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有 1 至 4 之數值之整數，且 T 係選自由以下各基團組成之群：與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基；抗衝擊改質劑，其中該抗衝擊改質劑包含含有分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相的經橡膠改質之熱塑性樹脂，且其中該抗衝擊改質劑具有特定平均粒度及 Q 值；及阻燃劑。該等組合物在維持其良好阻燃性的同時具有優良的抗刮性以及經改良之其餘物理特性，諸如抗衝擊強度及螺旋流動性。

六、英文發明摘要：

A flame retardant thermoplastic composition comprising in combination a polycarbonate homopolymer or copolymer comprising repeat carbonate units having the following structure:

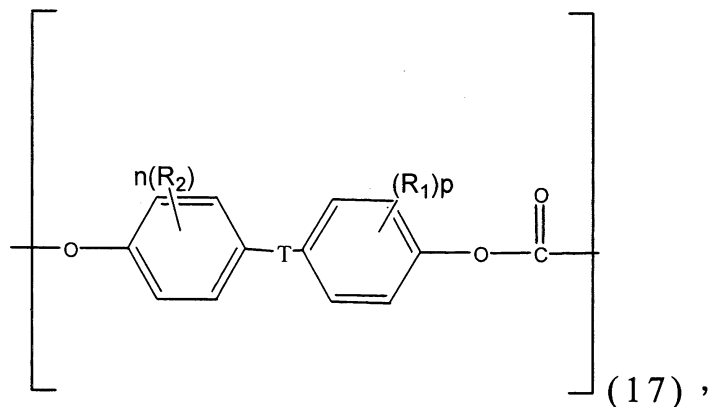


wherein R_1 and R_2 are independently at each occurrence a C_1 - C_4 alkyl, n and p are each an integer having a value of 1 to 4, and T is selected from the group consisting of C_5 - C_{10} cycloalkanes attached to the aryl groups at one or two carbons, C_1 - C_5 alkyl groups, C_6 - C_{13} aryl groups, and C_7 - C_{12} aryl alkyl groups; an impact modifier, wherein the impact modifier comprises wherein the impact modifier comprises a rubber modified thermoplastic resin comprising a discontinuous elastomeric phase dispersed in a rigid thermoplastic phase, and wherein the impact modifier has a specific mean particle size and Q value; and a flame retardant. The compositions have excellent scratch resistance as well as an improved balance of physical properties such as impact strength and spiral flow, while at the same time maintaining their good flame performance.

十、申請專利範圍：

1. 一種熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：

包含具有以下結構(17)之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



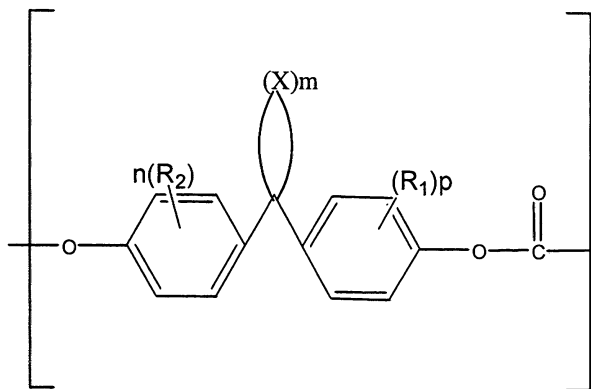
其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自為具有 1 至 4 之數值的整數，且 T 係選自由以下各基團組成之群：與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基；

抗衝擊改質劑；

其中該抗衝擊改質劑包含含有分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相的經橡膠改質之熱塑性樹脂，其中該剛性熱塑性相之至少一部分與該彈性體相接枝，且其中該經橡膠改質之熱塑性樹脂利用至少一種橡膠基質於進行接枝且該橡膠基質包含該組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質係藉由已知方法由至少一種單烯系不飽合(甲基)丙烯酸(C_1 - C_{12})烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物的聚合反應衍生而得，且其中該剛

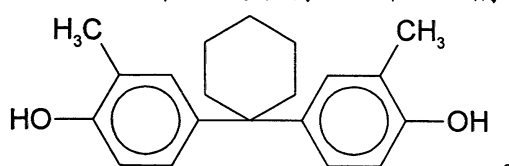
性熱塑性相包含具有衍生自一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽合腈單體之結構單元的烯基芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有在大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；以及
阻燃劑。

2. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該含有式(17)之重複碳酸酯單元之聚碳酸酯均聚物或共聚物包含含有具有以下結構之重複碳酸酯單元的二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物；



其中 R_1 及 R_2 獨立地選自由 C_1 至 C_6 烷基組成之群； X 表示 CH_2 ； m 為4至7之整數； n 為1至4之整數；且 p 為1至4之整數，其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於3或3'位。

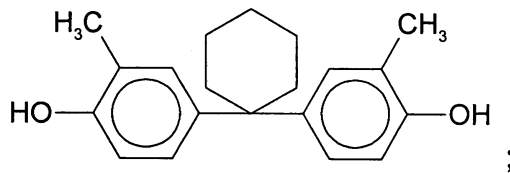
3. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該組合物中式(17)之碳酸酯單元之量為至少15 wt.%。
4. 如請求項2之熱塑性組合物，其中該共聚物之二烷基雙酚聚碳酸酯單元具有以下結構



5. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑之剛性熱塑性相包含苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物，或含有兩種或兩種以上上述共聚物之混合物。
6. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑之橡膠基質為丙烯酸丁酯。
7. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑之剛性熱塑性相包含衍生自以下物質之結構單元：苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯； α -甲基苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸酯；或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸酯。
8. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯。
9. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑具有約250 nm至約350 nm之平均粒度且其中 $1 < Q < 2$ 。
10. 如請求項1之熱塑性組合物，其進一步包含芳族乙烯基共聚物。
11. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該組合物能夠在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下達到UL94 V1級。
12. 如請求項11之熱塑性組合物，其中該組合物能夠在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下達到UL94 V0級。
13. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該組合物在2 mm下具有至少60秒之UL 94 5V滴流時間。

14. 如請求項1之熱塑性組合物，其中該阻燃劑為含磷阻燃劑。
15. 如請求項1之熱塑性組合物，其進一步包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。
16. 一種物品，其包含如請求項1之熱塑性組合物。
17. 如請求項16之物品，其中該物品當根據ASTM D3363鉛筆硬度測試在1 kg力下量測時具有HB或更高之抗刮性。
18. 一種熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：

含有具有以下結構之單體單元之DMBPC共聚物



抗衝擊改質劑；

其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有在大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；及

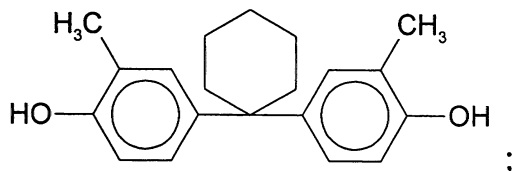
阻燃劑。

19. 如請求項18之熱塑性組合物，其中該組合物中DMBPC單體之量為至少15 wt.%。
20. 如請求項18之組合物，其中該抗衝擊改質劑具有約250 nm至約350 nm之平均粒度且其中 $1 < Q < 2$ 。
21. 如請求項18之熱塑性組合物，其中該組合物能夠在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下達到UL94 V1級。

22. 如請求項18之熱塑性組合物，其進一步包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。

23. 一種熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：

含有具有以下結構之單體單元之DMBPC共聚物



聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；

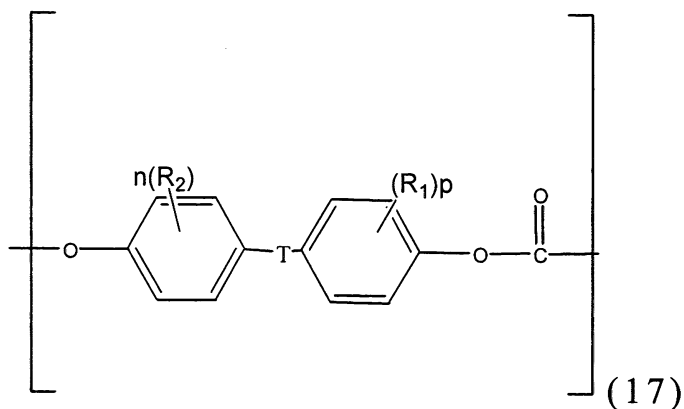
抗衝擊改質劑；

其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有在大於約200 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及大於1之Q值；及

阻燃劑。

24. 一種熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：

包含具有以下結構(17)之重複碳酸酯單元的聚碳酸酯均聚物或共聚物：



其中 R_1 及 R_2 每次出現時獨立地為 C_1 - C_4 烷基， n 及 p 各自

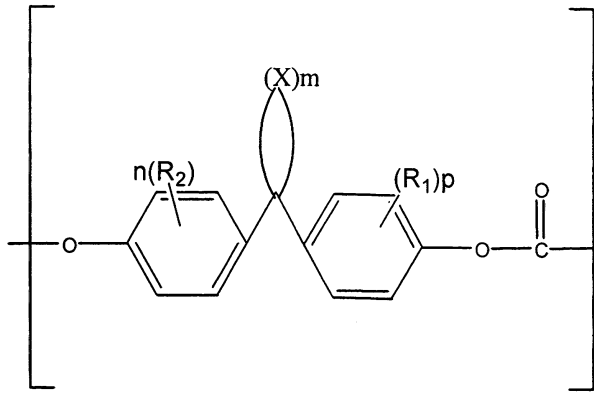
為具有1至4之數值的整數，且T係選自由以下各基團組成之群：與芳基之一或兩個碳連接之 C_5 - C_{10} 環烷烴、 C_1 - C_5 烷基、 C_6 - C_{13} 芳基及 C_7 - C_{12} 芳基烷基；

抗衝擊改質劑；

其中該抗衝擊改質劑包含含有分散於剛性熱塑性相中之非連續彈性體相的經橡膠改質之熱塑性樹脂，其中該剛性熱塑性相之至少一部分與該彈性體相接枝，且其中該經橡膠改質之熱塑性樹脂利用至少一種橡膠基質於進行接枝且該橡膠基質包含該組合物之非連續彈性體相，此外，其中該橡膠基質必須易與可接枝單體之至少一部分接枝且該橡膠基質係藉由已知方法由至少一種單烯系不飽合(甲基)丙烯酸(C_1 - C_{12})烷酯單體及包含該等單體中之至少一者之混合物之聚合反應衍生而得，且其中該剛性熱塑性相包含具有衍生自一或多種烯基芳族單體及一或多種單烯系不飽合腈單體之結構單元的烯基芳族聚合物，且其中該抗衝擊改質劑具有在大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；以及

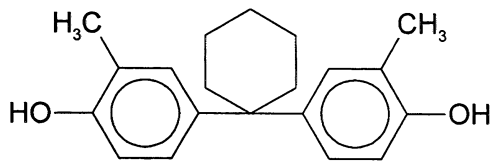
阻燃劑。

25. 如請求項24之熱塑性組合物，其中該含有式(17)之重複碳酸酯單元之聚碳酸酯均聚物或共聚物包含含有具有以下結構之重複碳酸酯單元的二烷基雙酚聚碳酸酯均聚物或共聚物；



其中 R_1 及 R_2 獨立地選自由 C_1 至 C_6 烷基組成之群； X 表示 CH_2 ； m 為 4 至 7 之整數； n 為 1 至 4 之整數；且 p 為 1 至 4 之整數，其限制條件為 R_1 或 R_2 中之至少一者係位於 3 或 3' 位。

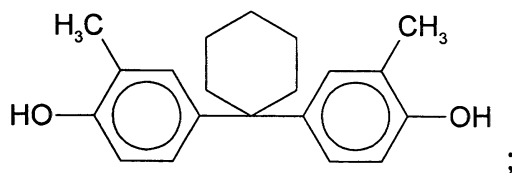
26. 如請求項 24 之熱塑性組合物，其中該組合物中式 (17) 之碳酸酯單元之量為至少 15 wt.%。
27. 如請求項 25 之熱塑性組合物，其中該二烷基雙酚聚碳酸酯共聚物含有具有以下結構之單體單元



28. 如請求項 24 之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑之橡膠基質為丙烯酸丁酯。
29. 如請求項 24 之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯。
30. 如請求項 24 之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑具有約 400 nm 至約 600 nm 之平均粒度且其中 $0.2 < Q < 0.8$ 。
31. 如請求項 24 之熱塑性組合物，其進一步包含芳族乙烯基共聚物。

32. 如請求項24之熱塑性組合物，其中該組合物能夠在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下達到UL94 V1級。
33. 如請求項32之熱塑性組合物，其中該組合物能夠在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下達到UL94 V0級。
34. 如請求項24之熱塑性組合物，其中該組合物在2 mm下具有至少60秒之UL 94 5V滴流時間。
35. 如請求項24之熱塑性組合物，其中該阻燃劑為含磷阻燃劑。
36. 如請求項24之熱塑性組合物，其進一步包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。
37. 一種物品，其包含如請求項24之熱塑性組合物。
38. 如請求項37之物品，其中該物品當根據ASTM D3363鉛筆硬度測試在1 kg力下量測時具有HB或更高之抗刮性。
39. 一種熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：

含有具有以下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



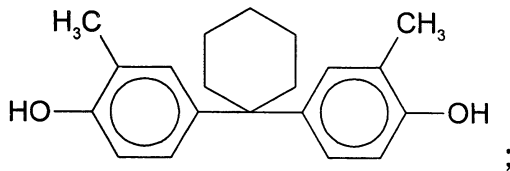
抗衝擊改質劑；

其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有在大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；及

阻燃劑。

40. 如請求項39之熱塑性組合物，其中該組合物中DMBPC單體之量為至少15 wt.%。
41. 如請求項39之熱塑性組合物，其中該抗衝擊改質劑具有約400 nm至約600 nm之平均粒度且其中 $0.2 < Q < 0.8$ 。
42. 如請求項39之熱塑性組合物，其中該組合物能夠在1.5 mm或小於1.5 mm之厚度下達到UL94 V1級。
43. 如請求項39之熱塑性組合物，其進一步包含聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物。
44. 一種熱塑性組合物，其包含以下各物之組合：

含有具有以下結構之單體單元之DMBPC均聚物或共聚物



聚碳酸酯-聚矽氧烷共聚物；

抗衝擊改質劑；

其中該抗衝擊改質劑為丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯或經丙烯酸酯改質之丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯，且其中該抗衝擊改質劑具有在大於約400 nm範圍內之橡膠基質之平均粒度及小於1之Q值；及

阻燃劑。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

