



I251607

申請日期	87-07-27
案 號	87112201
類 別	C08K 5/49, C08L 5/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	防火性聚碳酸酯—ABS模塑組成物
	英 文	Flame-retardant polycarbonate-ABS moulding compositions
二、發明 人	姓 名	1. 艾姆士 Thomas ECKEL 2. 懷戴特 Dieter WITTMANN 3. 伊伯特 Herbert EICHENAUER 4. 艾漢奇 Heinrich ALBERTS 1. - 4. 均為德國籍
	國 籍	1. 德國朵門城帕楓街51號 Pfaunenstr.51, 41540 Dormagen, Germany
	住、居所	2. 德國利佛可生城爾斯特盧德威街41號 Ernst-Ludwig-Kirchner-Str.41, 51375 Leverkusen, Germany 3. 德國朵門城葛斯漢門街3號 Gustav-Heinemann-Str.3, 41539 Dormagen, Germany
		4. 德國歐登索城史卡街1a號 Schulstr.1a, 51519 Odenthal, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期：1997年8月11日 案號：19734659.6 ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關聚碳酸酯-ABS 模塑組成物，其因有磷化合物而具防火性，且具有優越的機械特性強度，特別是極限抗拉強度及降伏應力以及顯著的彈性抗拉模數。

EP-A 0 363 608 描述包括芳香族聚碳酸酯、含苯乙烯之共聚物或接枝共聚物及作為防火添加劑之低聚磷酸酯之聚合混合物。就某些使用目的而言，這些混合物之機械特性強度通常未令人滿意。

EP-A-0 704 488 描述包含特定用量比例之芳香族聚碳酸酯、含苯乙烯之共聚物及具有特殊接枝基質之接枝聚合物的模塑組成物。這些模塑組成物具有極佳之缺口試焊衝擊強度，且可視需要以磷化合物而使其具有防火性。但對於易受增強之彈性負荷之模塑體的製造而言，它們的機械特性強度通常不是令人滿意的。

因此，本發明之目的在提供防火之聚碳酸酯-ABS 模塑組成物，其除了具高度防火性之要件外，尚具有優越的極限抗拉強度及優越的彈性拉伸模數。

現已發現包含根據成份 D (見下文) 之磷化合物及一種含有限定顆粒尺寸接枝基質之接枝聚合物的 PC/ABS 模塑組成物可被製成具有極佳機械特性強度 (特別是在增強之彈性負荷下) 之模塑體。

因此本發明係有關一種防火之熱塑性模塑組成物，包含：

- A. 40 至 99，較佳 60 至 98.5 重量份之芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，

五、發明說明(2)

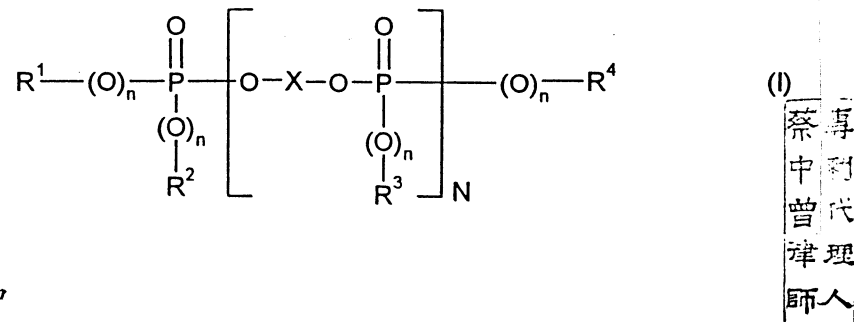
B. 0.5 至 60, 較佳 1 至 40 重量份, 特別是 2 至 25 重量份之一種接枝聚合物, 其為

B.1 5 至 95, 較佳 30 至 80 重量%之一種或多種乙烯單體, 於

B.2 95 至 5, 較佳 20 至 70 重量%之具 $<0^{\circ}\text{C}$, 較佳 $<-20^{\circ}\text{C}$ 之玻璃態轉移溫度和 0.20 至 0.35 微米, 較佳 0.25 至 0.30 微米平均粒徑(d_{50} 值)之一種或多種接枝基質上,

C. 0 至 45, 較佳 0 至 30, 最佳 2 至 25 重量份之一種熱塑性乙烯(共)聚合物,

D. 0.5 至 20 重量份, 較佳 1 至 18 重量份, 最佳 2 至 15 重量份之如通式(I)之至少一種單磷化合物和至少一種低聚磷化合物:



其中

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及 R^4 互相獨立地表於各情況中選擇地被鹵化之 C_1 至 C_8 烷基、 C_5 至 C_6 環烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基或 C_7 至 C_{20} 芳烷基, 其各自選擇地為烷基(較佳為 C_1 - C_4 烷基)及/或為鹵素(較佳為氯或溴)所取代,

n 各自獨立地代表 0 或 1,

五、發明說明(3)

N 代表 0 至 30,

X 代表具 6 至 30 個碳原子之單-或多核芳香基; 及

E. 0.05 至 5 重量份, 較佳 0.1 至 1 重量份, 最佳 0.1 至 0.5 重量份之氟化聚烯烴,

其中所有 A+B+C+D+E 之重量份之總合為 100。

於根據本發明之模塑組成物中, 成份 D 較佳為一種由 10 至 90 重量%, 較佳 12 至 40 重量%之至少一種式(I)之單磷化合物, 及 10 至 90 重量%, 較佳 60 至 88 重量% (相對於各情況中之磷化合物之總量而言) 之至少一種式(I)之低聚磷化合物所成之混合物, 其中該混合物具有 0.3 至 20, 較佳 0.5 至 10, 最佳 0.5 至 6 之平均 N 值。

成份 A

適合本發明之成份 A 之芳香族聚碳酸酯及/或芳香族聚酯碳酸酯為文獻上習知或為可藉文獻上習知的方法來製造 (例如, 對於芳香族聚碳酸酯的製造, 參見 Schnell 先生之“聚碳酸酯之化學與物理”, Interscience 出版社 1964, 及 DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610 及 DE-OS 3 832 396; 對於芳香族聚酯碳酸酯之製造, 見例如 DE-OS 3 077 934)。

芳香族聚碳酸酯之製造, 例如可藉相界面法將聯苯酚與碳酸鹵化物 (較佳為光氣) 及/或與芳香族二羧酸二鹵化物 (較佳為苯二羧酸二鹵化物) 反應來實施, 視需要使用鏈終止劑 (如單酚), 且視需要使用三官能分支劑或具高

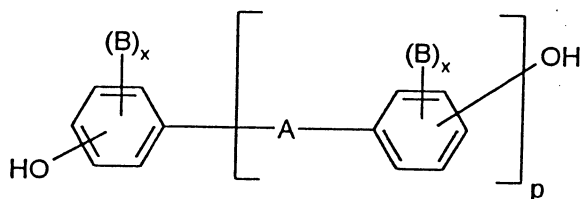
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

於三個官能性之分支劑，如三苯酚或四苯酚。

用於製備芳香族聚碳酸酯及／或芳香族聚酯碳酸酯之聯苯酚較佳為式(II)者：

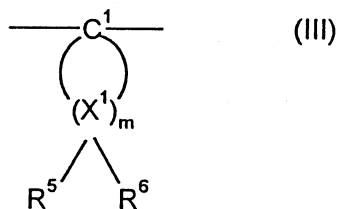


(II)

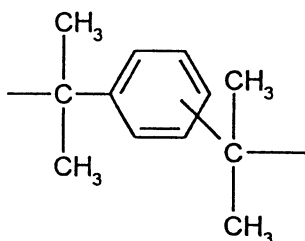
專利代理人
蔡中曾律師

其中

A 代表一單鍵、 C_1 - C_5 伸烷基、 C_2 - C_5 次烷基、 C_5 - C_6 次環烷基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 C_6 - C_{12} 伸芳基(其上可稠合其他視情況包含雜原子之芳香環)、或下式(III)或(IV)之基團



(III)



(IV)

專利代理人
蔡中曾律師

B 於各情況中代表氫、 C_1 - C_{12} 烷基(較佳為甲基)、或鹵素(較佳為氯及／或溴)，

五、發明說明(5)

素(較佳為氯及／或溴)，

x 於各情況中互相獨立地為 0, 1 或 2,

p 為 1 或 0, 及

R^5 及 R^6 , 其為互相獨立, 且分別為各 X^1 所選取, 代表氫或 C_1-C_6 -烷基, 較佳為氫、甲基或乙基,

X^1 代表碳,

m 代表由 4 至 7 之整數, 較佳 4 或 5, 前提是 R^5 及 R^6 同時代表在至少一個 X^1 原子上之烷基。

較佳之聯苯酚為氫醌、間苯二酚、二羥基聯苯酚、雙-(羥苯基)- C_1-C_5 -烷類、雙-(羥苯基)- C_5-C_6 -環烷類、雙-(羥苯基)醚類、雙-(羥苯基)-亞砒、雙-(羥苯基)-酮類、雙-(羥苯基)-砒類及 α, α' -雙-(羥苯基)-二異丙基-苯, 以及彼等具已溴化及／或氯化核心之衍生物。

特佳之聯苯酚為 4,4'-聯苯基苯酚、聯苯酚 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'-二羥基聯苯基硫化物、4,4'-二羥基聯苯基砒及彼等之二-及四溴化或氯化衍生物, 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)特佳。

聯苯酚可個別或為任意混合物被使用。

聯苯酚可由文獻獲知或可利用文獻中習知的方法獲得。

用於製備熱塑性芳香族聚碳酸酯之適宜的鏈終止劑為例如苯酚、鄰-氯酚、鄰-第三丁基酚或 2,4,6-三溴酚, 以及

五、發明說明(6)

基)-酚)，或於烷基取代基中包含總共 8 至 20 碳原子之單烷基酚及／或二烷基酚，如 3,5-二-第三丁基酚、鄰-異辛基酚、鄰-第三辛基酚、鄰-十二烷基酚、2-(3,5-二甲基-庚基)-酚及 4-(3,5-二甲基-庚基)-酚。所用鏈終止劑的用量，相對於各情況中所使用聯苯酚之莫耳總數而言，通常介於 0.5 和 10 莫耳％之間。

熱塑性芳香族聚碳酸酯具有 10,000 至 200,000，較佳 20,000 至 80,000 的平均重量平均分子量 ($\bar{M}_w$ ，如藉超速離心或散射光測定法測量)。

熱塑性芳香族聚碳酸酯可依習知方式，事實上可藉組合相對於所用聯苯酚總量而言為 0.05 至 2.0 莫耳％之三官能化合物或具多於三個官能性之化合物（諸如含有三個或多個酚基者），予以分支。

同元聚碳酸酯及共聚碳酸酯為適宜的。為製備根據本發明成份 A) 之共聚碳酸酯，亦可使用 1 至 25 重量％，較佳 2.5 至 25 重量％（相對於所用聯苯酚總量而言）之包含羥基-芳氧端基之聚二有機矽氧烷。此等為已知（參見如美國專利案 3 419 634）或可利用文獻中習知的方法製備。例如包含聚二有機矽氧烷之共聚碳酸酯之製備被描述於 DE-OS 3 334 782 中。

除了雙酚-A 同元聚碳酸酯外，較佳之聚碳酸酯為雙酚-A 與相對於聯苯酚之莫耳總數至多達 15 莫耳％之所提及作為較佳或特佳化合物之其他聯苯酚（特別是 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥苯基)-丙烷）之共聚碳酸酯。

五、發明說明(7)

供製備芳香族聚酯碳酸酯之較佳芳香族二羧酸二鹵化物為異酞酸、對苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二羧酸及萘-2,6-二羧酸之二酸二鹵化物。

異酞酸及對苯二甲酸之二酸二鹵化物之混合物以介於1:20和20:1之間的比例為特佳。

當製備聚酯碳酸酯時，一種碳酸鹵化物，較好是光氣，亦可被用作雙官能酸衍生物。

除了前述之單酚外，供製備芳香族聚酯碳酸酯之適宜的鏈終止劑包括彼等之氯羧酸酯和芳香族單羧酸（其可選擇地被 C_1 - C_{22} -烷基或被鹵素原子所取代）之酸鹵化物，亦包括脂族 C_2 - C_{22} 單羧酸鹵化物。

鏈終止劑的用量，相對於在苯酚性鏈終止劑情況中之聯苯酚之莫耳數，或相對於在單羧酸鹵化物鏈終止劑情況中之二羧酸二鹵化物的莫耳數而言，為0.1至10莫耳%。

芳香族聚酯碳酸酯亦可包含混合之羥基羧酸。

芳香族聚酯碳酸酯可為直鏈或可以習知方式予以分支（於此方面亦參見DE-OS 2 940 024及DE-OS 3 007 934）。

可被使用作為分支劑之三-或多-官能羧酸鹵化物，如均苯三甲酸三鹵化物，三聚氯酸三鹵化物、3,3',-4,4'-苯駢苯酮-四羧酸四鹵化物、1,4,5,8-萘-四羧酸四鹵化物或苯四甲酸四鹵化物，用量為0.01至1.0莫耳%（相對於所使用之二羧酸二鹵化物而言）或三-或多-官能苯酚，如苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)-庚烯-2、4,4-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羥苯基)-苯、1,1,1-

五、發明說明 (8)

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)-苯酚、四-(4-羥苯基)-甲烷、2,6-雙(2-羥基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚、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'-二羥基三-苯基]-甲基]苯，用量為 0.01 至 1.0 莫耳% (相對於所使用之聯苯酚而言)。苯酚性分支劑可與聯苯酚一起放入反應容器中。酸氯化物分支劑可與酸氯化物一起被加入。

碳酸酯結構單元於熱塑性芳香族聚酯碳酸酯中之比例可任意改變。碳酸酯基之含量，相對於酯基及碳酸酯基之總數，較佳至多達 100 莫耳%，特別是至多達 80 莫耳%，最佳至多達 50 莫耳%。

芳香族聚酯碳酸酯中之酯及碳酸酯部分可以嵌段物的形式存在，或可隨意分佈於縮合聚合物中。

芳香族聚酯碳酸酯之相對溶液黏度(η_{rel})為在 1.18 至 1.4，較佳為 1.22 至 1.3 之範圍 (在 25°C 下，於 0.5 克聚酯碳酸酯於 100 毫升二氯甲烷所成之溶液中測定)。

熱塑性芳香族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可被個別使用或以其互相之任意混合物被使用。

成份 B

成份 B 包含一或多種下列之接枝聚合物：

B.1 5 至 95，較佳 30 至 80 重量%之一種或多種乙烯單體，於

五、發明說明(9)

B.2 95 至 5, 較佳 70 至 20 重量%之一種或多種具 $< 0^{\circ}\text{C}$, 較佳 $< -20^{\circ}\text{C}$ 玻璃態轉移溫度和 0.20 至 0.35 微米平均顆粒大小(d_{50} 值)之接枝基質上。

單體 B.1 較佳為下列之混合物:

B.1.1 50 至 99 重量份之芳香族乙烯化合物及/或具取代核心之芳香族乙烯化合物(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯或鄰-氯苯乙烯)及/或(甲基)丙烯酸之 C_1 - C_4 烷基酯(甲基丙烯酸甲酯或乙基丙烯酸甲酯), 及

B.1.2 1 至 50 重量份之乙烯氯化物(不飽和腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈)及/或(甲基)丙烯酸之 C_1 - C_4 烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯或正-丁基丙烯酸酯及第三丁基丙烯酸酯)及/或不飽和羧酸之如酸酐和亞醯胺之衍生物(如順丁烯二酸酐及 N-苯基-順丁烯二醯亞胺)。

較佳之單體 B.1.1 為選自至少一種單體: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯。較佳之單體 B.1.2 為選自至少一種單體: 丙烯腈、順丁烯二酸酐及甲基丙烯酸甲酯。

特佳之單體為作為 B.1.1 之苯乙烯和作為 B.1.2 之丙烯腈。

供作接枝聚合物 B 之適宜接枝基質 B.2 之實例包括: 二烯橡膠、EP(D)M 橡膠(亦即以乙烯/丙烯-為主者)及選擇之二烯、丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、聚矽氧、氯丁二烯和乙烯/乙烯醋酸酯橡膠。

五、發明說明(10)

較佳之接枝基質 B.2 為二烯橡膠(如以丁二烯、異戊二烯等為主者)或二烯橡膠之混合物或二烯橡膠之共聚物或彼等與其他可共聚合單體(如根據 B.1.1 和 B.1.2)之混合物, 前提是成份 B.2 之玻璃態轉移溫度為低於 0°C。

純聚丁二烯橡膠特佳。

特佳聚合物 B 之實例包括 ABS 聚合物(乳液、塊狀及懸浮 ABS), 如描述於 DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) 或於 DE-OS 2 248 242(=GB-PS 1 409 275)中或於 Ullmann, Enzyklopadie der Technischen Chemie, 第 19 冊, 280 頁起中。接枝基質 B.2 的凝膠含量至少為 30 重量%, 較佳為至少 40 重量%(於甲苯中測量), 且接枝基質 B.2 之平均粒徑為 0.20 至 0.35 微米, 較佳為 0.25 至 0.30 微米。

接枝共聚物 B 可藉自由基聚合反應來製造, 如藉乳液、懸浮、溶液或塊狀聚合, 較佳藉乳液聚合來製造。

可根據 US-P 4 937 285, 利用一種包含有機過氧化氫和抗壞血酸之引發系統進行氧化還原引發反應而製造之 ABS 聚合物為特別適合之接枝橡膠。

根據聚合物 B 之 B.2 之適合的丙烯酸酯橡膠較佳為丙烯酸烷基酯之聚合物, 選擇地具有相對於 B.2 至多達 40 重量%之其他可聚合的乙烯性不飽和單體。較佳之可聚合丙烯酸酯包括 C₁-C₈-烷基酯類, 例如甲基、乙基、丁基、正-辛基及 2-乙基己基之酯類; 鹵烷基酯類, 較佳為鹵素-C₁-C₈-烷基酯類, 諸如氯乙基丙烯酸酯及這些單體之混合物。

五、發明說明(11)

具多於一個可聚合雙鍵之單體可被共聚合以提供交聯。較佳之交聯單體的實例為具3至8個碳原子之不飽和單羧酸，與具3至12個碳原子之不飽和一元醇或具2至4個OH基及2至20個碳原子之飽和多元醇所成之酯，諸如乙二醇二甲基丙烯酸酯或烯丙基丙烯酸甲酯；多元不飽和雜環化合物，諸如三乙烯基及三烯丙基三聚氰酸酯；多官能乙烯化合物，諸如二-及三乙烯苯；及三烯丙基磷酸酯及二烯丙基酞酸酯。

較佳之交聯單體為烯丙基丙烯酸甲酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基酞酸酯及包含至少三個乙烯性不飽和基團之雜環化合物。

特佳之交聯單體為環狀單體三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基異三聚氰酸酯、三丙烯醯基六氫-s-三吡和三烯丙基苯。交聯單體之用量相對於接枝基質 B.2，較佳為 0.02 至 5，尤為 0.05 至 2 重量%。

對於包含至少三個乙烯性不飽和基團之環狀交聯單體而言，限制其用量至低於接枝基質 B.2 之 1 重量%者為有利的。

除了丙烯酸酯外，亦可視情況被用於製造接枝基質 B.2 之較佳“其他”可聚合之乙烯性不飽和單體之實例包括丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、乙烯- C_1 - C_6 烷基醚、甲基丙烯酸甲酯及丁二烯。較佳作為接枝基質 B.2 之丙烯酸酯橡膠為具有至少 60 重量%凝膠含量之乳液聚合物。

五、發明說明(12)

根據 B.2 之其他適宜之接枝基質為具接枝-活性位置之聚矽氧橡膠，諸如描述於 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655，DE-OS 3 631 540 及 DE-OS 3 631 539 中者。

接枝基質 B.2 之凝膠含量係在 25°C 下於適當溶劑中測定 (M. Hoffmann, H. Kromer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, George Thieme-Verlag publishers, Stuttgart 1977)。

平均粒徑 d_{50} 為於各情況中 50 重量% 顆粒直徑所在之以上及以下之直徑。其可藉超速離心測量法來測定 (W Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

因為在接枝反應中，如眾所周知，接枝單體無法真正完全地被接枝到接枝基質上，所以根據本發明應瞭解接枝聚合物 B 亦包括那些可在接枝基質的存在下 (其於加工期間共同產生)，藉接枝單體之聚合反應所獲得之產物。

成分 C

成分 C 包括一種或多種熱塑性乙烯(共)聚合物。

適合用作(共)聚合物 C 之聚合物為由至少一種選自芳香族乙烯化合物、乙烯氰化物(不飽和腈)、甲基丙烯酸(C_1 - C_8)烷基酯、不飽和羧酸以及不飽和羧酸之衍生物(如酸酐及亞醯胺)之組群的單體所成之聚合物。特別適合之(共)聚合物為：

C.1 50 至 99，較佳 60 至 80 重量份之芳香族乙烯化合物及／或包含取代核之芳香族乙烯化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、鄰-氯苯乙烯及／或

五、發明說明(13)

甲基丙烯酸(C_1-C_4)-烷基酯類，如甲基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯，及

C.2 1 至 50，較佳 20 至 40 重量份之乙烯氰化物（不飽和腈），諸如丙烯腈及甲基丙烯腈及／或(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)-烷基酯類（如甲基丙烯酸甲酯、正-丁基丙烯酸酯或第三丁基丙烯酸酯及／或不飽和羧酸之衍生物（如酸酐及亞醯胺），例如順丁烯二酸酐及 N-苯基順丁烯二醯亞胺。

(共)聚合物 C 為樹脂狀、熱塑性及不含橡膠的。

C.1 苯乙烯與 C.2 丙烯腈之共聚物特佳。

根據 C 之(共)聚合物為已知且可藉自由基聚合反應，特別是藉乳化、懸浮、溶液或塊狀聚合來製造。依成分 C 之(共)聚合物較佳具有介於 15,000 和 200,000 之間的分分子量 $\bar{M}_w$ （重量平均，藉光散射或沉降法所測定）。

依成分 C 之(共)聚合物一般係於成份 B 之接枝聚合反應期間(特別是當大量之單體 B.1 被接枝到小量橡膠 B.2 上時)，以副產物被生成。根據本發明視需要被使用之 C 的用量不包括由 B 之接枝聚合反應而來之副產物。

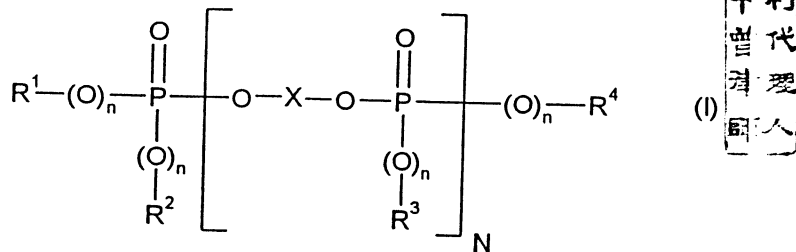
然而，成份 C 應存在於根據本發明之模塑組成物中供特殊使用之目的。

若成份 C 存在於模塑組成物中，則成份 B:C 之重量比應介於 2:1 和 1:4 之間，較佳介於 1:1 和 1:2 之間，以達到針對特殊使用目的所需之機械特性強度。

成份 D

五、發明說明(14)

成份 D 為一種包含式(I)之至少一種單磷化合物及至少兩種低聚磷化合物之混合物：



於此式中， $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 具有上述相同之定義。 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及 R^4 互相獨立地較佳代表 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、苯基、萘基或苯基- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基。芳香基 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及 R^4 本身可被鹵素及／或烷基（較佳為氯、溴及／或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基）所取代。最佳之芳基為甲苯酚基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基，及彼等對應之溴化及氯化衍生物。

X 於式(I)中代表含 6 至 30 碳原子之單-或多核芳香基。

X 為衍生自式(II)之聯苯酚。較佳之聯苯酚為如二苯基-苯酚、雙酚 A、間苯二酚或氫醌或來自彼等之氯化或溴化衍生物。

n 於式(I)中互相獨立地可為 0 或 1；n 較佳等於 1。

N 代表 0 至 30 之值，較佳代表 0.3 至 20，最佳 0.5 至 10，特別是 0.5 至 6 之平均值。

被用作根據本發明之成份 D 之混合物選擇地包括 10 至 90 重量%，最佳 12 至 40 重量%之至少一種式(I)之單磷化合物及至少一種低聚磷化合物，或包括相對於磷化合物之總量而言為 10 至 90 重量%，最佳 60 至 88 重量%之低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(15)

聚磷化合物之混合物。

特別之式(I)單磷化合物為三丁基磷酸酯、三-(2-氯乙基)-磷酸酯、三-(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯酚基磷酸酯、二苯基甲苯酚基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基-甲苯酚基磷酸酯、三-(異丙基苯基)-磷酸酯、鹵素-取代之芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基氧化膦及／或三甲苯酚基氧化膦。

式(I)之單體性及低聚性磷化合物之混合物具有 0.3 至 20，較佳 0.5 至 10，特別是 0.5 至 6 之平均 N 值。

根據成分 D 之磷化合物為眾所周知(參見，如 EP-A 363 608，EP-A 640 655)或可由習知方法以類似方式製得(如 Ullmanns Encyklopadie der Technischen Chemie，第 18 冊，第 301 頁起，1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie，第 12/1 冊，第 43 頁; Beistein，第 6 冊，第 177 頁)。

成份 E

氟化聚烯烴 E)為高分子量且具有高於 -30°C ，通常高於 100°C 之玻璃態轉移溫度。彼等較佳具有 65 至 76，特別是 70 至 76 重量%之氟含量，和 0.05 至 1000，較佳為 0.08 至 20 微米之平均粒徑 d_{50} 。一般說來，氟化聚烯烴 E)具有 1.2 至 2.3 克／立方公分之密度。較佳之氟化聚烯烴 E)為聚四氟乙烯、氟化聚亞乙烯、四氟乙烯(六氟丙烯)及乙烯／四氟乙烯共聚物。氟化聚烯烴類為已知(參見

五、發明說明(16)

Schildknecht 之“乙烯及相關聚合物”，John Wiley & Sons 股份有限公司，紐約，1962，第 484-494 頁；Wall 之“氟-聚合物”，Wiley-Interscience，John Wiley & Sons 股份有限公司，紐約，第 13 卷，1970，第 623-654 頁；“現代塑膠百科全書”，1970-1971，第 47 卷，第 10A 冊，1970 年 10 月，McGraw-Hill 股份有限公司，紐約，第 134 和 774 頁；“現代塑膠百科全書”，1975-1976，1975 年 10 月，第 52 卷，第 10A 冊，McGraw-Hill 股份有限公司，紐約，第 27, 28 及 472 頁；及 US-PS 3 671 487, 3 723 373 及 3 838 092)。

彼等可藉習知方法製造，如藉由四氟乙烯於水性介質中與一種形成自由基之催化劑（如鈉、鉀或過氧二硫酸銨），在 7 至 71 公斤／平方公分的壓力及在 0 至 200°C，較佳 20 至 100°C 之溫度下的聚合反應來製造。（進一步的細節參見例如美國專利案 2 393 967）。視彼等被使用之形式而定，這些材料之密度可介於 1.2 和 2.3 克／立方公分之間，平均顆粒尺寸可介於 0.5 和 1000 微米之間。

根據本發明之較佳氟化聚烯烴 E) 為四氟乙烯聚合物，其具有 0.05 至 20 微米，較佳 0.08 至 10 微米之平均粒徑，及 1.2 至 1.9 克／立方公分的密度。它們較佳以四氟乙烯聚合物 E) 之乳液與接枝聚合物 B 之乳液的凝聚混合物的形式被使用。

可以粉末形式被使用之適當氟化聚烯烴 E) 為具有平均粒徑 100 至 1000 微米及密度 2.0 克／立方公分至 2.3 克／立方公分之四氟乙烯聚合物。

五、發明說明(17)

為製造 B)和 E)之凝聚混合物，可將接枝聚合物 B)之水乳液(乳膠)先與氟化聚烯烴 E)之微細分散乳液混合；適當之四氟乙烯聚合物乳液通常具有 30 至 70 重量%，較佳為 50 至 60 重量%，特別是 30 至 35 重量%之固體含量。

於成份 B 之說明中之用量數據可包括接枝聚合物與氟化聚烯烴之凝聚混合物中之接枝聚合物的比例。

於乳液混合物中，接枝聚合物 B 對四氟乙烯聚合物 E 之平衡比例為 95:5 至 60:40。乳液混合物係依習知方式依續被凝聚，例如藉噴霧乾燥、冷凍乾燥或藉添加無機或有機之鹽、酸、鹼或與水互溶之有機溶劑（如醇類或酮類），較佳在 20 至 150°C（特別是 50 至 100°C）之溫度下凝聚者。若需要，其可在 50 至 200°C，較佳在 70 至 100°C 下被乾燥。

適宜之四氟乙烯聚合物乳液為習知的商品，例如杜邦公司所販售之 Teflon® 30 N。

根據本發明之模塑組成物可包含至少一種傳統添加劑，如內部潤滑劑及脫模劑、成核劑、抗靜電劑及安定劑，以及著色劑及顏料。

此外根據本發明之模塑組成物亦可包含極細之無機粉末，用量至多達 50 重量份，較佳至多達 20 且尤佳為由 0.5 至 10 重量份。

極細無機化合物包含週期系第 1 至第 5 主族或第 1 至第 8 副族，較佳為第 2 至第 5 主族及第 4 至第 8 副族，特佳為第 3 至第 5 主族及第 4 至第 8 副族之一或多種金屬，與

五、發明說明 (18)

至少一種選自氧、硫、硼、磷、碳、氮、氫及矽組群之元素所成之化合物。

較佳之化合物為例如氧化物、氫氧化物、含水氧化物、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硫化物、碳酸鹽、碳化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氮化物、硼酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽、氫化物、亞磷酸鹽或膦酸鹽。

較佳極細無機化合物為例如 TiN 、 TiO_2 、 SnO_2 、 WC 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、氧化鐵、 Na_2SO_4 、 BaSO_4 、氧化鈮、硼酸鋅、矽酸鹽 (諸如 Al 矽酸鹽、 Mg 矽酸鹽；單次元、二次元或三次元矽酸鹽)，混合物及摻混化合物同樣可使用。此外，這些毫微尺寸之顆粒可用有機分子予以表面改質，以獲得與聚合物之更好的相容性。疏水或親水性表面亦可以此方式來製造。

平均粒徑為低於等於 200 毫微米，較佳低於等於 150 毫微米，特別為由 1 至 100 毫微米。

顆粒大小及顆粒直徑常常代表平均顆粒直徑 d_{50} ，其係根據 W. Scholtan 等人之 Kolloid-Z. 及 Z. Polymere 250 (1972), 第 782 至 796 頁所述之超速離心測定法予以決定。

無機化合物可為粉末、糊狀物、氣溶膠、分散液或懸浮液之形式。藉由沉澱法，可由分散液獲得氣溶膠或可由懸浮液獲得粉末。

粉末可藉傳統方法被混合於熱塑性合成品中，諸如藉直接捏合或擠壓模塑組成物之組份與極細分散之無機粉末而得。較佳之方法為於成份 A 中之一種母料 (如於耐火添

五、發明說明(19)

加劑中、其他添加物、單體、溶劑)之製備,或是接枝橡膠之分散液與極細無機材料之分散液、懸浮液、糊狀物或氣溶膠之共沉澱。

根據本發明之模塑組成物可包含至多達35重量%(相對於總模塑組成物而言)之視情況具協乘效果之其中防火劑。其他防火劑的實例包括有機鹵素化合物(十溴聯苯基醚、四溴聯苯酚)、無機鹵素化合物(如溴化鉍)、氮化合物(如蜜胺、蜜胺-甲醛樹脂)、無機氫氧化合物(如Mg或Al氫氧化物)、無機化合物(如氧化銻、偏硼酸鉍、水合銻酸鹽、氧化鋇、氫氧化鋇、氧化鉍、鉍酸鉍、硼酸鋅、硼酸鉍與氧化錫以及矽氧烷化合物。

根據本發明包含成份A)至E)及選擇之其他習知添加劑,如安定劑、著色劑、顏料、內部潤滑劑、脫模劑及成核劑以及抗靜電劑所構成之模塑組成物,係藉由習知方法混合個別組份,及在200°C至300°C溫度下,於諸如密閉捏合機、擠壓機和雙軸環狀螺旋裝置之傳統加工設備中將它們以熔態進行混合及擠壓來製造,其中成份E)較好是以上述凝聚混合物的形式來使用。

個別組份可以習知方式連續或同時地,在約20°C(室溫)或在高溫下實施。

根據本發明之熱塑性模塑組成物,由於彼等之優良的防火性、極佳之加工特性和極佳之機械特性,特別是顯著的剛度,所以適合用於製造各種模塑物件,特別是對破裂抗性有增加之需求者。

五、發明說明(20)

本發明之模塑組成物可被用來製造各種類型之模塑物件。特別地模塑物件可藉射出成形法來製造。可被製造之模塑物件的實例包括各種罩殼元件，如用於家用設備，如榨汁機、咖啡器或混合器，或用於辦公室機械，用於建築部門之蓋板及用於汽車部門之零件。此等模塑物件亦可被用於電子工程領域，因為他們具有非常好的電特性。

另一種加工形式為由先前製造之板或片藉型礮來製造模塑物件。

因此，本發明進一步係有關根據本發明之模塑組成物於製造各種模塑物件（較佳為上面提及之類型）之用途，亦有關由根據本發明之模塑組成物所製得之模塑物件。

實施例成份 A

以雙酚 A 為基質之直鏈聚碳酸酯，其在 25°C 下於作為溶劑之 CH_2Cl_2 中及於 0.5 克/100 毫升之濃度下測定，具有 1.252 之相對溶液黏度。

成份 B

接枝聚合物，包括於 55 重量份藉乳液聚合所製造之顆粒化交聯聚丁二烯橡膠（平均粒徑 $d_{50}=0.28$ 微米）上之 45 重量份之苯乙烯及丙烯腈（比例 72:28）共聚物。

成份 C

五、發明說明 (21)

苯乙烯／丙烯腈共聚物，具有 72:28 之苯乙烯／丙烯腈之重量比例及 0.55dl/g 之極限黏度（在 20°C 下於二甲基甲醯胺中測定）。

成份 D.1

一種間-伸苯基-雙(二-苯基-磷酸酯)(Fyrolflex RDP, 為 Akzo 公司所供應)和三苯基磷酸酯(TPP)以 3:1 重量比例所成之混合物。

成份 D.2

三苯基磷酸酯(TPP)作為比較例。

成份 E

四氟乙烯聚合物，成為一種根據前述成份 B 於水中之 SAN 接枝聚合物乳液與一種四氟乙烯聚合物於水中之乳液所成之凝聚混合物。於混合物中，接枝聚合物 B 對四氟乙烯聚合物 E 之重量比例為 90 重量%至 10 重量%。四氟乙烯聚合物乳液具有 60 重量%之固體含量，平均粒徑介於 0.05 和 0.5 微米之間。SAN 接枝聚合物乳液具有 34 重量%之固體含量及 $d_{50}=0.28$ 微米之平均乳膠粒徑。

F 之製造

將四氟乙烯聚合物（Teflon 30N，為杜邦所供應）之乳液與 SAN 接枝聚合物 B 之乳液混合，且以相對於聚合物

五、發明說明 (22)

固體為 1.8 重量 % 之酚抗氧化劑使其安定。在 85 至 95°C 下，以一種 MgSO_4 (Epsom 鹽) 及 pH 4 至 5 之醋酸所成之水溶液使混合物凝聚，過濾及清洗直到完全無電解質為止；然後接著藉離心去除大部分的水，之後在 100°C 下將混合物乾燥形成粉末。然後此粉末可與其他成份於所述設備中混合。

製造及試驗根據本發明之模塑組成物

將各成份混合於一 3 公升之密閉捏合機中。模塑物件係在 260°C 下，於一 Arburg 270E 型射出成形機中製造。

維卡 (Vicat) B 熱變形抗性係根據 DIN 53 460 (ISO 306)，於大小為 80 x 10 x 4 毫米³之桿上測定。。

彈性抗拉模數係根據 DIN 53 457/ISO 527 測定。

降伏應力係根據 ISO 527 測定。

極限抗拉強度 (拉伸試驗) 係根據 ISO 527/DIN 53455 測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

表 1

聚碳酸酯-ABS 模塑組成物之組成與特性

實施例	1(比較例)	2
成份[重量份]		
A	83.8	83.8
B	4.3	4.3
C	2.7	2.7
D.1	-	6.8
D.2	6.8	2.4
E	2.4	10
特性：		
維卡 B[°C]	107	110
極限抗拉強度 [N/毫米 ²]	47.2	49.7
降伏應力 [N/毫米 ²]	58.0	61.1
彈性抗拉模數 [N/毫米 ²]	2628	2651

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 防火性聚碳酸酯-ABS 模塑組成物)

一種熱塑性之防火模塑組成物，包含：

- A) 40 至 99 重量份之一種熱塑性聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，
- B) 0.5 至 60 重量份之一種接枝聚合物，其為
 - B.1 5 至 95 重量%之一種或多種乙烯單體，於
 - B.2 95 至 5 重量%之具 $<0^{\circ}\text{C}$ 玻璃態轉移溫度和 0.20 至 0.35 微米平均顆粒尺寸(d_{50} 值)之一種或多種接枝基質上，
- C) 0 至 45 重量份之一種熱塑性乙烯共聚物，
- D) 0.5 至 20 重量份之一種磷化合物，及
- E) 0.05 至 5 重量份之一種氟化聚烯烴。

英文發明摘要 (發明之名稱: Flame-retardant polycarbonate-ABS moulding compositions)

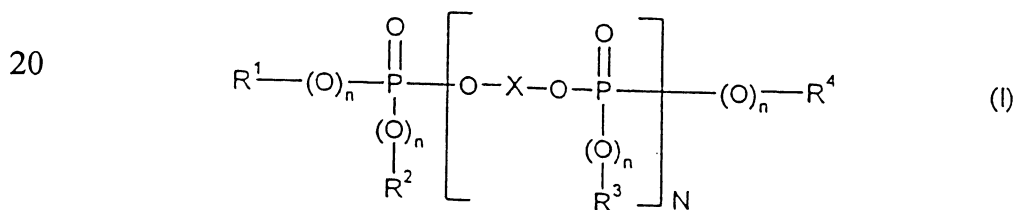
Thermoplastic, flame-retardant moulding compositions, comprising

- A) 40 to 99 parts by weight of a thermoplastic polycarbonate or polyester carbonate,
- B) 0.5 to 60 parts by weight of a graft polymer of
 - B.1 5 to 95% by weight of one or more vinyl monomers on
 - B.2 95 to 5 by weight of one or more graft bases with glass transition temperatures $< 0^{\circ}\text{C}$ and an average particle size(d_{50} value) of 0.20 to 0.35 μm ,
- C) 0 to 45 parts by weight of a thermoplastic vinyl copolymer,
- D) 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound, and
- E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin.

六、申請專利範圍

專利申請案第 87112201 號
ROC Patent Appln. No. 87112201
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl. (I)
5 (92 年 11 月 7 日 送呈)
(Submitted on November 7, 2003)

1. 一種熱塑性之防火模塑組成物，包含：
- 10 A)40 至 99 重量份之熱塑性聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，
B)0.5 至 60 重量份之一種接枝聚合物，其為
- B.1 5 至 95 重量%之一種或多種乙烯單體，於
B.2 95 至 5 重量%之具<0°C 玻璃態轉移溫度和
0.20 至 0.35 微米平均顆粒尺寸(d₅₀ 值)之一
15 種或多種接枝基質上，
- C)0 至 45 重量份之一種熱塑性乙烯共聚物，
D) 0.5 至 20 重量份之通式(I)之至少一種單磷化合物
和至少一種低聚磷化合物之混合物：



其中

- R¹, R², R³ 及 R⁴ 互相獨立地表示選擇地被鹵化之
25 C₁ 至 C₈ 烷基、C₅ 至 C₆ 環烷基、C₆ 至 C₂₀ 芳基或 C₇ 至
C₂₀ 芳烷基，其分別選擇地為烷基及／或為鹵素

六、申請專利範圍

所取代，

n 各自獨立地代表 0 或 1，

N 代表 0 至 30，

X 代表含 6 至 30 碳原子之單-或多核芳香基；及

5 E) 0.05 至 5 重量份之氟化聚烯烴。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含 40 重量份之成份 B 和 0 至 30 重量份之成份 C。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中成份 B 之平均顆粒尺寸 d_{50} 為 0.25 至 0.30 微米。

10 4. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中成份 B:C 之重量比例為介於 2:1 和 1:4 之間。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含 10 至 90 重量%之至少一種式(I)之單磷化合物及 90 至 10 重量%(相對於各情況中磷化合物之總量)之至少一種式(I)

15 之低聚磷化合物。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中式(I)中之 N 具有 0.3 至 20 之平均值。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含三丁基磷酸酯、三-(2-氯乙基) 磷酸酯、三-(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯酚基磷酸酯、二苯基甲苯酚基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲苯酚基磷酸酯、三-(異丙基苯基)磷酸酯、鹵素-取代之芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯及三苯基氧化膦作為式(I)之單磷

20

六、申請專利範圍

化合物。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其另包含相對於總模塑組成物而言至多達 35 重量％之至少一種不同於成份 D 之防火劑。
- 5 9. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含 1 至 18 重量份之成份 D。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中接枝基質 B.2 為二烯橡膠、丙烯酸酯橡膠、聚矽氧橡膠或乙烯-丙烯二烯橡膠。
- 10 11. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，包含週期系主族 1 至 5 或副族 1 至 8 與至少一種選自氧、硫、硼、磷、氮、氫及矽組之元素所成之極細化合物。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含至少一種選自安定劑、顏料、脫模劑、流動促進劑及／或
- 15 抗靜電劑之添加物。
13. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其係用於製造模塑物件。
14. 一種模塑物件，其係由根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物所製得。

20