



(21) 申請案號：107145618

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 18 日

(51) Int. Cl. :

C08L69/00 (2006.01)

C08G64/04 (2006.01)

C08L51/04 (2006.01)

C08K3/38 (2006.01)

C08K3/34 (2006.01)

C08K5/523 (2006.01)

C08K5/5399 (2006.01)

C08K3/32 (2006.01)

C09K21/12 (2006.01)

C09K21/04 (2006.01)

(30) 優先權：2017/12/20

歐洲專利局

17208734.8

(71) 申請人：德商科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)
德國

(72) 發明人：塔斯欽納 薇拉 TASCHNER, VERA (DE)；庫瑞澤登 德克 KURZIDIM, DIRK (DE)；霍尼克 托馬斯 HOEHNK, THOMAS (DE)；凱瑞爾 克勞斯 KRANER, KLAUS (DE)；薩米斯克 比爾特 SAEMISCH, BIRTE (DE)；艾克勒 托馬斯 ECKEL, THOMAS (DE)；衛茲 艾克哈德 WENZ, ECKHARD (DE)；魯道夫 雷納 RUDOLF, REINER (DE)；宏貝克 薩凡 HOBEIKA, SVEN (DE)；克羅 馬修斯 KROH, MATTHIAS (DE)

(74) 代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 49 頁

(54) 名稱

具有良好阻燃性之聚碳酸酯組成物

POLYCARBONATE COMPOSITION WITH GOOD FLAME RETARDANCY

(57) 摘要

本發明關於一種用於製造熱塑性模製混練物之組成物，其中該組成物包含以下組份或由以下組份所組成：A) 50 至 90 重量% 的具有相對溶液黏度為至少 1.285 之芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，該相對溶液黏度係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及濃度為 0.5g/100ml 下測得，B) 1 至 10 重量% 的橡膠-改質的接枝聚合物，C) 2.5 至 10 重量% 的氮化硼，D) 4 至 20 重量% 的滑石，E) 2 至 20 重量% 的含磷的阻燃劑，F) 0 至 20 重量% 的其他添加劑，及關於一種用於製造該熱塑性模製混練物之方法，關於該模製混練物本身，關於該模製混練物用於製造模製品之用途及關於該模製品本身。

The invention relates to a composition for production of a thermoplastic moulding compound, wherein the composition comprises or consists of the following constituents: A) 50-90% by weight of aromatic polycarbonate or polyester carbonate having a relative solution viscosity of at least 1.285, measured in CH_2Cl_2 as solvent at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 ml, B) 1-10% by weight of rubber-modified graft polymer, C) 2.5-10% by weight of boron nitride, D) 4-20% by weight of talc, E) 2-20% by weight of phosphorus-containing flame retardant, F) 0-20% by weight of further additives, and to a process for producing the thermoplastic moulding compound, to the moulding compound itself, to the use of the moulding compound for production of mouldings and to the mouldings themselves.

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)

具有良好阻燃性之聚碳酸酯組成物

POLYCARBONATE COMPOSITION WITH GOOD FLAME
RETARDANCY

【技術領域】

本發明關於一種用於製造熱塑性模製混練物之聚碳酸酯組成物，關於一種用於製造該熱塑性模製混練物之方法，關於該模製混練物本身，關於該模製混練物用於製造模製品之用途及關於該模製品本身。

【先前技術】

聚碳酸酯組成物早已為人所知。就它們的韌性而論，許多專利申請案另外陳述它們可以藉使用橡膠-改質的接枝聚合物來改良。還已知是使用含磷的阻燃劑可以達到非常好阻燃性。

在該組成物中的組份及其比率的改變使得該模製混練物的熱的、流變的及機械的性質能適應寬廣範圍內的特殊要求。

WO 2007/107252 A1揭示衝擊性-改質的聚碳酸酯組成物，其包含分支的芳香族聚碳酸酯及/或分支的芳香族聚碳酸酯、含有選自矽酮橡膠與矽酮-丙烯酸酯橡膠的組群的一或多種接枝基質之接枝聚合物、滑石、含磷的阻燃劑、一或多種無機硼化合物及抗滴劑，其達到提高的防火需求。

WO 99/57198敘述PC/ABS模製混練物，其係用寡磷酸酯及其中使用具高分子量的線性或分支的聚碳酸酯使成為阻燃的。所述的模製混練物的流變性質允許藉擠出方法加工。

EP 2492303 A1揭示聚合物組成物，其包含諸如聚碳酸酯或聚碳酸酯/ABS的熱塑性塑膠及六邊形氮化硼。該組成物可用阻燃劑改質及特點為當加熱時的低縱向延伸性及高尺寸穩定性。

US 2014/0356551 A1揭示熱塑性組成物，其包含聚碳酸酯及無機填料，及視情況的接枝聚合物、乙烯基共聚物及其他添加劑。該組成物可用以製造具有高表面品質、高尺寸穩定性及高耐熱變形性之模製物件。

WO 01/81470揭示阻燃的組成物，其包含聚酯、含氮的阻燃劑、含磷的阻燃劑、聚四氟乙烯及包含選自亞硫酸鋅、硼酸鋅與氮化硼的鋅及/或硼成分。這成分改良了在灼熱線試驗(GWT)的性能。

對用在軌道車輛，從技術及監管觀點來看，在內部材料上是作出了特高需求。譬如，所用的模製品應具有高剛性及對主動介質有良好穩定性且同時耐受如所述的特定阻燃性試驗，例如，依EN45545。

由先前技術已知的模製混練物並無法適當程度地滿足這要求型態。

因此期望提供由高阻燃性與理想的高彈性模量與良好化學穩定性的組合之衝擊性-改質的PC摻合物所製成的模製混練物，同時由該模製混練物製成的根據ISO 5660-1有低熱釋放及根據ISO 5659-2有低煙氣密度之模製品。

【發明內容】

已發現是，令人驚訝地，藉用於製造熱塑性模製混練物之組成物顯現出所期望的性質型態，其中該組成物含有以下組份或由以下組份組成：

A) 50至90重量%，較佳地55至80重量%，更佳地60至75重量%，的具有相對溶液黏度為至少1.285之芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，相對溶液

黏度係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及濃度為 $0.5\text{ g}/100\text{ ml}$ 下測得，

B) 1至10重量%，較佳地1至8重量%，更佳地1至6重量%，的橡膠-改質的接枝聚合物，

C) 2.5至10重量%，較佳地2.5至8重量%，更佳地3至6重量%，的氮化硼，

D) 4至20重量%，較佳地5至15重量%，更佳地6至13重量%，的滑石，

E) 2至20重量%，較佳地3至15重量%，更佳地5至13重量%，的含磷的阻燃劑，

F) 0至20重量%，較佳地0.1至10重量%，更佳地0.3至6重量%，的其他添加劑。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

在較佳具體實例中，該組成物由至少90重量%範圍，更佳為至少95重量%範圍的成分A至F組成。最佳地該組成物只由成分A至F組成。

較佳地，應達到根據ISO 527的彈性模量為至少4000 MPa。同樣較佳地，作為化學穩定性的量測，在ESC(環境應力破裂)試驗中用菜籽油作為試驗介質於2.4%邊緣纖維伸長率下直到破裂的時間應為至少兩小時。較佳地，在放熱測試中，不應超過 $90\text{ kW}/\text{m}^2$ 的MARHE(最大平均散熱速率)之值。

較佳地，在煙氣排出測試中，應不超過300的Ds(4)值及600 min的VOF 4值。

成分A

在本發明內文中聚碳酸酯類為均聚碳酸酯類或者共聚碳酸酯類及/或聚酯碳酸酯類；該聚碳酸酯類依已知方式可為線性或分支的。根據本發

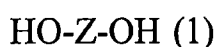
明，還可以使用聚碳酸酯類的混合物。

包括熱塑性芳香族聚酯碳酸酯類的熱塑性聚碳酸酯類具有於25°C在CH₂Cl₂中及每100 ml的CH₂Cl₂為0.5 g的濃度下之相對溶液黏度為1.285至1.40，較佳地1.29至1.36。

在按照本發明所用的聚碳酸酯類中，一部分，至多80莫耳%，較佳自20莫耳%至50莫耳%，的碳酸酯基團可已由芳香族二羧酸酯基團所替代。此種聚碳酸酯類，其含有碳酸及併入該分子鏈內的芳香族二羧酸的酸基團之二種酸基團，係指稱為芳香族聚酯碳酸酯類。在本發明內文中，它們由熱塑性芳香族聚碳酸酯類總稱所涵蓋。

該聚碳酸酯類係依已知方式由二酚類、碳酸衍生物、視情況的鏈終止劑及視情況的支化劑所製備，及該聚碳酸酯類係藉用芳香族二羧酸或該二羧酸衍生物替代一部分的碳酸衍生物，到根據在該芳香族聚碳酸酯類中的碳酸酯結構單元擬由芳香族二羧酸酯結構單元所替代的程度，製備的。

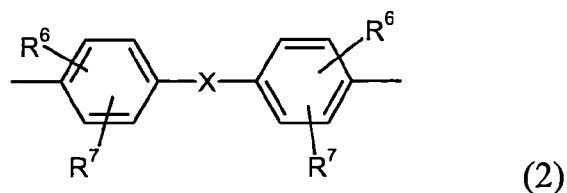
適用於製造聚碳酸酯類之二羥基芳基化合物包括彼等式(1)



其中

Z 為芳香族基團，其具有6至30個碳原子及可含有一或多個芳香族環，可被取代的及可含有脂族或環脂族基團或烷基芳基或雜原子作為橋接元素。

較佳地，在式(1)中的Z為式(2)之基團



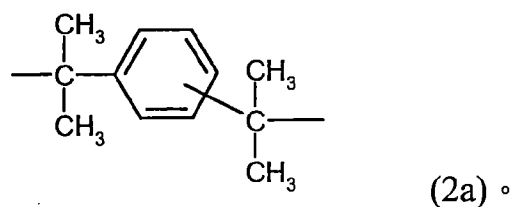
其中

R^6 及 R^7 獨立地為H、 C_1 -至 C_{18} -烷基、 C_1 -至 C_{18} -烷氧基、鹵素諸如Cl或Br或在各情況下視情況經取代的芳基或芳烷基，較佳地H或 C_1 -至 C_{12} -烷基，更佳地H或 C_1 -至 C_8 -烷基及最佳地H或甲基，及

X 為單鍵、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 C_1 -至 C_6 -伸烷基、 C_2 -至 C_5 -亞烷基或 C_5 -至 C_6 -亞環烷基其可由 C_1 -至 C_6 -烷基，較佳地甲基或乙基所取代，還有 C_6 -至 C_{12} -伸芳基其可視情況地稠合至含有其他雜原子的芳香族環。

較佳地，X為單鍵、 C_1 -至 C_5 -伸烷基、 C_2 -至 C_5 -亞烷基、 C_5 -至 C_6 -亞環烷基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$

或式(2a)之基團



二羥基芳基化合物(二酚)的實例為：二羥基苯化合物，二羥基聯苯基化合物，雙(羥基苯基)烷烴類，雙(羥基苯基)環烷烴類，雙(羥基苯基)芳基化合物，雙(羥基苯基)醚類，雙(羥基苯基)酮類，雙(羥基苯基)硫化物，雙(羥基苯基)砜類，雙(羥基苯基)亞砜類，1,1'-雙(羥基苯基)二異丙

基苯化合物及其環-烷化的與環-鹵化的化合物。

適用於按照本發明欲使用的聚碳酸酯類製備之二酚實例為氫醌、間苯二酚、二羥基聯苯、雙(羥基苯基)烷烴類、雙(羥基苯基)環烷烴類、雙(羥基苯基)硫化物、雙(羥基苯基)醚類、雙(羥基苯基)酮類、雙(羥基苯基)砜類、雙(羥基苯基)亞砜類、 α,α' -雙(羥基苯基)二異丙基苯化合物及其烷化的、環-烷化的與環-鹵化的化合物。

較佳的二酚為4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,4-雙(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯(雙酚M)、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)砜、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-丙基]苯及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(雙酚TMC)。

特佳的二酚為4,4'-二羥基聯苯、1,1-雙(4-羥基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(雙酚TMC)。

這些及其他合適的二酚敘述，例如，於US 2 999 835 A、3 148 172 A、2 991 273 A、3 271 367 A、4 982 014 A及2 999 846 A，於德國公開說明書1 570 703 A、2 063 050 A、2 036 052 A、2 211 956 A及3 832 396 A，於法國專利1 561 518 A1，於專論"H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff.; p.102 ff."，及於"D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72ff."。

在均聚碳酸酯類情況下，只使用一種二酚；在共聚碳酸酯類情況下，

使用二種或二種以上二酚。所用的二酚，如同加至合成中的所有其它化學品及助劑，會被源自它們自身合成、操控及儲存的雜質所污染。然而，期望是盡可能用最純的原料來作業。

需要控制分子量的單官能的鏈終止劑，諸如酚類或烷基酚類，尤其是酚、對第三丁基酚、異辛基酚、異丙苯基酚、其氯碳酸酯類或單羧酸的醯氯類或這些鏈終止劑的混合物，與雙苯氧化物(類)一起供應至該反應或者在任何時點加至該合成中，條件是光氣或氯碳酸末端基仍存在於該反應混合物中，或在醯氯類及氯碳酸酯類作為鏈終止劑的情況下，條件是形成聚合物有足夠酚性末端基可用。然而，適宜是當該鏈終止劑(群)係在光氯化反應後在一位置或在一時點加入於其不再有光氯化反應但催化劑尚未被計量加入該系統內或當在該催化劑之前或與催化劑一起或並行時將它們計量加入該系統內。

欲使用的任何支化劑或支化劑混合物依相同方式加入該合成中，但基本上在鏈終止劑之前。基本上，使用參酚類、肆酚類或三-或四羧酸的醯氯類，或者該多酚或該醯氯類之混合物。

可用作為支化劑的一些具有三個或超過三個酚性羥基的化合物為，例如，間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚烷、1,3,5-參(4-羥基苯基)苯、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、參(4-羥基苯基)苯基甲烷、2,2-雙[4,4-雙(4-羥基苯基)環己基]丙烷、2,4-雙(4-羥基苯基異丙基)酚、四(4-羥基苯基)甲烷。

一些其它三官能的化合物為2,4-二羥基苯甲酸、苯三甲酸、氰脲醯氯及3,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶。

較佳的支化劑為3,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶及1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷。

欲使用的任何支化劑之量為0.05莫耳%至2莫耳%，對以在各情況下所用的二酚類的莫耳數為基準。

該支化劑可在初始充填的水性鹼相中包括與該二酚類及鏈終止劑一起或者在光氯化反應之前溶解於有機溶劑中加入。

所有這些用於聚碳酸酯類製備的措施為此項技術領域熟悉者所熟悉。

適用於聚酯碳酸酯類製備的芳香族二羧酸為，例如，鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、第三丁基間苯二甲酸、3,3'-聯苯基二羧酸、4,4'-聯苯基二羧酸、4,4'-二苯甲酮二羧酸、3,4'-二苯甲酮二羧酸、4,4'-聯苯基醚二羧酸、4,4'-聯苯基砜二羧酸、2,2-雙(4-羧基苯基)丙烷、三甲基-3-苯基茚烷-4,5'-二羧酸。

在芳香族二羧酸之中，特別適宜係予以使用對苯二甲酸及/或間苯二甲酸。

二羧酸的衍生物為二醯基二鹵化物及二烷基二羧酸酯類，尤其是二羧基二氯化物及二甲基二羧酸酯類。

碳酸酯基團實質上化學計量地還有定量地由芳香族二羧酸酯基團所替代，及因此共反應物的莫耳比還反映在最終的聚酯碳酸酯。該芳香族二羧酸酯基團可無規地或以嵌段併入。

根據本發明欲使用的聚碳酸酯類，包括聚酯碳酸酯類，之較佳製造模式為已知的界面法及已知的熔體轉酯化法(cf. 例如 WO 2004/063249 A1，WO 2001/05866 A1，WO 2000/105867，US 5,340,905 A，US 5,097,002 A，US-A 5,717,057 A)。

在前者情況下所用的酸衍生物較佳為光氣及視情況的二羧基二氯化物；在後者情況下較佳為聯苯基碳酸酯及視情況的二羧基二酯類。用於聚碳酸酯製備或聚酯碳酸酯製備之催化劑、溶劑、處理、反應條件等在兩種情況下已充分敘述且已知的。

成分B

成分B包含橡膠-改質的接枝聚合物。

用作為成分B之橡膠-改質的接枝聚合物包括

- B.1 5重量%至95重量%，較佳地8重量%至92重量%及尤其是10重量%至60重量%，以成分B為基準，的至少一種乙烯基單體，其接至
- B.2 95重量%至5重量%，較佳地92重量%至8重量%及尤其是90重量%至40重量%，以成分B為基準，的一或多種橡膠狀的接枝基質上，較佳具有玻璃轉移溫度 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，更佳地 $< 0^{\circ}\text{C}$ ，尤佳地 $< -20^{\circ}\text{C}$ 。

該玻璃轉移溫度係根據標準DIN EN 61006藉由動態差示量熱法(DSC)方式於加熱速率為 10 K/min 下，以 T_g 定義為中點溫度(切線方法)測得的。

該接枝基質B.2通常具有中值粒徑(d_{50})為 0.05 至 $10\ \mu\text{m}$ ，較佳地 0.1 至 $5\ \mu\text{m}$ ，尤佳地 0.2 至 $1\ \mu\text{m}$ 。

該中值粒徑 d_{50} 為具50重量%的大於它的粒子及50重量%的小於它的粒子之直徑。它可以藉由超離心量測方式來測定(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

單體B.1較佳為下述之混合物

B.1.1 50至99，較佳地60至80及尤其是70至80重量份，以B.1為基準，的乙烯基芳香族化合物及/或環-取代的乙烯基芳香族化合物(諸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯)及/或甲基丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯類，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯，及

B.1.2 1至50，較佳地20至40及尤其是20至30重量份，以B.1為基準，的乙烯基氰化物(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，諸如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯，及/或不飽和羧酸的衍生物(諸如酸酐及醯亞胺)，例如順丁烯二酸酐及N-苯基順丁烯二醯亞胺。

較佳的單體B.1.1為選自單體苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之至少一種；較佳的單體B.1.2為選自單體丙烯腈、順丁烯二酸酐及甲基丙烯酸甲酯之至少一種。特佳的單體為B.1.1苯乙烯及B.1.2丙烯腈或B.1.1 = B.1.2甲基丙烯酸甲酯。

適用於該接枝聚合物B之接枝基質B.2為，例如，二烯橡膠，EP(D)M橡膠，亦即彼等以乙烯/丙烯及視情況的二烯為基底，丙烯酸酯，聚胺基甲酸酯，矽酮，氯丁二烯及乙烯/乙酸乙烷基酯橡膠還有矽酮-丙烯酸酯複合橡膠。

較佳的接枝基質B.2為二烯橡膠，例如以丁二烯與異戊二烯為基底，或二烯橡膠的混合物或二烯橡膠的共聚物或其與其他可共聚的單體(例如根據B.1.1及B.1.2)的混合物，還有丙烯酸酯橡膠及矽酮-丙烯酸酯複合橡膠。

較佳的聚合物B為，例如，ABS聚合物或MBS聚合物，如敘述，例如，於DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574)或於DE-A 2 248 242 (= GB-A 1

409 275) , 或於 Ullmann's, Enzyklopädie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], vol. 19 (1980), p. 280 ff. 。

該接枝共聚物B係藉自由基聚合反應製備的，例如藉乳化、懸浮、溶液或總體聚合反應，較佳藉乳化或總體聚合反應，尤其藉乳化聚合反應。

該接枝基質B.2的凝膠含量為至少30重量%，較佳至少40重量%，尤其至少60重量%，在各情況下以B.2為基準及按在甲苯中的不溶部分測得。

該接枝基質B.2的凝膠含量係於25°C下在合適溶劑中按在這些溶劑中的不溶部分所測定的 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II [Polymer Analysis I and II], Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977) 。

特別合適的接枝橡膠還有ABS聚合物，其根據US Patent 4 937 285藉與由有機氫過氧化物與抗壞血酸組成的起始劑系統之氧化還原起始反應製備。

由於，如眾所周知，在該接枝反應中該接枝單體並不必要完全地接枝至該接枝基質上，根據本發明，接枝聚合物B據了解還意指彼等產物其在接枝基質存在下透過接枝單體的(共)聚合反應獲得及其還在後處理期間獲得。這些產物因此還可包含該接枝單體的游離(共)聚合物，亦即。未化學上鍵結至該橡膠的(共)聚合物。

合適的丙烯酸酯橡膠B.2較佳為丙烯酸烷基酯類、視情況的與至多40重量%，以B.2為基底，的其它可聚合的乙烯性不飽和單體之聚合物。較佳的可聚合的丙烯酸系酯類包括C₁-至C₈-烷基酯類，例如甲基、乙基、丁基、正辛基及2-乙基己酯類；鹵烷基酯類，較佳地鹵基-C₁-C₈-烷基酯

類，諸如丙烯酸氯乙酯，還有這些單體的混合物。

為了交聯目的可以共聚具有超過一個可聚合的雙鍵之單體。較佳的交聯單體實例為具有3至8個碳原子的不飽和單羧酸與具有3至12個碳原子的不飽和一元醇的或具有2至4個OH基團及2至20個碳原子的飽和多醇的酯類，諸如乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯；多不飽和雜環性化合物，諸如三乙烯基及三烯丙基氰脲酸酯；多官能的乙烯基化合物，諸如二-及三乙烯基苯化合物；而還有三烯丙基磷酸酯及二烯丙基苯二甲酸酯。較佳的交聯單體為甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基苯二甲酸酯及雜環性化合物其具有至少三個乙烯性不飽和基團。特佳的交聯單體為環狀單體三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基異氰脲酸酯、三丙烯醯基六氫-s-三吡、三烯丙基苯化合物。交聯單體的量較佳為0.02%至5%，尤其是0.05%至2%，以重量計，以該接枝基質B.2為基準。在具有至少三個乙烯性不飽和基團的環狀交聯單體情況下，有利的是將量限至低於1重量%的接枝基質B.2。

可選用在接枝基質B.2製法的較佳"其它"可聚合的乙烯性不飽和單體的實例，除了丙烯酸酯類之外，為丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺類、乙烯基C₁-C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。用作為接枝基質B.2的較佳丙烯酸酯橡膠為具有凝膠含量為至少60重量%的乳化聚合物。

其他合適的接枝基質B.2為具有活性接枝位點的矽酮橡膠，如敘述於DE-A 3 704 657、DE-A 3 704 655、DE-A 3 631 540及DE-A 3 631 539。

所用的接枝基質B.2較佳還可為矽酮-丙烯酸酯複合橡膠。這些矽酮-丙烯酸酯複合橡膠較佳為具有接枝-活性位點的複合橡膠，含有10至95重量%，較佳地50至95重量%，的矽酮橡膠成分B.2.1及90%至5重量%，較佳地50%至5重量%，的聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠成分B.2.2，其中

這二種橡膠成分在該複合橡膠中彼此滲透，使得它們基本上為不可分離的。

矽酮-丙烯酸酯複合橡膠為已知的及敘述，例如，於US 5,807,914、EP 430134及US 4888388。

該矽酮-丙烯酸酯複合橡膠B.2之合適矽酮橡膠成分B.2.1為具有接枝-活性位點的矽酮橡膠，對其的製備方法敘述，例如，於US 2891920、US 3294725、DE-A 3 631 540、EP 249964、EP 430134及US 4888388。

根據B.2.1的矽酮橡膠較佳藉其中使用矽氧烷單體單元、交聯或支化劑(IV)及視情況的接枝劑(V)的乳化聚合反應製備。

所用的矽氧烷單體單元為，例如且適宜，二甲基矽氧烷或具有至少3個環員的環狀有機矽氧烷，較佳地3至6個環員，例如且適宜是六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、十二甲基環六矽氧烷、三甲基三苯基環三矽氧烷、四甲基四苯基環四矽氧烷、八苯基環四矽氧烷。

該有機矽氧烷單體可以單獨或以具有2種或多於2種的單體的混合物形式來使用。

所用的交聯或支化劑(IV)較佳為具有3或4、更佳地4的官能度的矽烷-基底的交聯劑。較佳實例包括：三甲氧基甲基矽烷，三乙氧基苯基矽烷，四甲氧基矽烷，四乙氧基矽烷，四正丙氧基矽烷及四丁氧基矽烷。該交聯劑可以單獨或以2種或多於2種的混合物來使用。特別適宜係予以四乙氧基矽烷。

接枝劑(V)的實例包括： β -甲基丙烯醯基氧基乙基二甲氧基甲基矽烷、 γ -

甲基丙烯醯基氧基丙基甲氧基二甲基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基乙氧基二乙基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基二乙氧基甲基矽烷、 δ -甲基丙烯醯基氧基丁基二乙氧基甲基矽烷及其混合物。

較佳地，使用0%至20%以重量計的接枝劑，以矽酮橡膠的總重量為基準。

該矽酮橡膠可以藉乳化聚合反應製備，如藉由例示方式敘述於US 2891920及US 3294725。

該矽酮-丙烯酸酯-複合橡膠之合適聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠成分B.2.2可以由甲基丙烯酸烷基酯類及/或丙烯酸烷基酯類、交聯劑(VI)及接枝劑(VII)所製備。在本內文中，較佳的甲基丙烯酸烷基酯類及/或丙烯酸烷基酯類實例為C₁-至C₈-烷基酯類，例如甲基、乙基、正丁基、第三丁基、正丙基、正己基、正辛基、正十二基及2-乙基己酯類；鹵烷基酯類，較佳地鹵基-C₁-C₈-烷基酯類，諸如丙烯酸氯乙酯，及這些單體的混合物。特別適宜係予以丙烯酸正丁酯。

用在該矽酮-丙烯酸酯橡膠的聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠成分之交聯劑(VI)可為具有超過一個可聚合的雙鍵的單體。較佳的交聯單體實例為具有3至8個碳原子的不飽和單羧酸與具有3至12個碳原子的不飽一元醇的、或具有2至4個OH基團及2至20個碳原子的飽和多醇的酯類，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯及1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯。該交聯劑可以單獨或以至少二種交聯劑的混合物使用。

較佳的接枝劑(VII)實例為甲基丙烯酸烯丙酯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基異氰脲酸酯及其混合物。還可以使用甲基丙烯酸烯丙酯作為交

聯劑(VI)。該接枝劑可以單獨或以至少二種接枝劑的混合物使用。

交聯劑(VI)及接枝劑(VII)之量為0.1重量%至20重量%，以該矽酮-丙烯酸酯橡膠的聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠成分的總重量為基準。

該矽酮-丙烯酸酯複合橡膠係藉先使根據B.2.1的矽酮橡膠製成水性乳膠製備的。這乳膠隨後用該欲使用的甲基丙烯酸烷基酯類及/或丙烯酸烷基酯類、該交聯劑(VI)及該接枝劑(VII)來增補，及進行聚合反應。

所提及的矽酮-丙烯酸酯複合接枝橡膠係藉使該單體B.1接枝至該橡膠基質B.2上製備的。

這可以藉施用敘述，例如，於EP 249964、EP 430134及US 4888388的聚合反應方法來完成。

所提及作為成分B的矽酮-丙烯酸酯複合接枝橡膠為商業上可取得的。實例包括：得自Mitsubishi Rayon Co. Ltd.的Metablen® SX 005，Metablen® S-2001及Metablen® SRK 200。

在較佳具體實例中，在該矽酮-丙烯酸酯複合橡膠B.2中的矽酮橡膠B.2.1的比率為至少50重量%，更佳至少70重量%，在各情況下以B.2為基準。

成分C

根據本發明，氮化硼係用作為成分C。

在根據本發明的組成物中，所用的氮化硼可為立方體氮化硼、六邊形氮化硼、非晶形氮化硼、部分結晶氮化硼、無序層結構氮化硼、纖鋅礦氮化硼、菱面體氮化硼及/或其他同素異形形式，適宜係予以六邊形

形式。

氮化硼的製備敘述，例如，於文獻US 6,652,822 B2、US 2001/0021740 A1、US 5,898,009 A、US 6,048,511 A、US 2005/0041373 A1、US 2004/0208812 A1、US 6,951,583 B2及於WO 2008/042446 A2。

該氮化硼係以片晶、粉末、奈米粉末、纖維及凝聚體的形式，或前述形式的混合物來使用。

適宜係予以使用離散片晶及凝聚體之形式氮化硼的混合物。

適宜係同樣予以使用氮化硼其具有凝聚粒徑(D50)為1 μm 至100 μm ，較佳為3 μm 至60 μm ，更佳為5 μm 至30 μm ，藉雷射繞射測得。

在雷射繞射中，粒徑分布係藉量測穿透過分散的粒子樣品的雷射光束的散射光強度的角相依性來測定的。在這方法中，光散射的Mie理論係用以計算粒徑分布。所用的量測儀器可，例如，為Microtac S3500。D50值意指在所檢查的材料中產生小於所述數值之50體積%的全部粒子。

在本發明之進一步具體實例中，使用具有D50為0.1 μm 至50 μm ，較佳為1 μm 至30 μm ，更佳為3 μm 至25 μm 的氮化硼，藉如上所述雷射繞射來測定，適宜係予以六邊形氮化硼。

在根據本發明組成物中可使用具不同粒徑分布的氮化硼。

在本發明之進一步具體實例中，使用具有不同粒徑分布的二種氮化硼，其在該組成物中予以產生雙模態分布。

所用的氮化硼的碳含量為 ≤ 1 重量%，較佳地 ≤ 0.5 重量%，更佳地 ≤ 0.2

重量%。

該氮化硼的純度，亦即在各情況下在所使用的添加劑中的純氮化硼的比率，為至少90重量%，較佳至少95重量%及進一步較佳至少97重量%。

按照本發明所用的氮化硼具有表面積，藉BET(S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller)測定方法根據DIN-ISO 9277 (版本DIN-ISO 9277:2014-01)來測定，為0.1 m²/g至25 m²/g，較佳地1.0 m²/g至10 m²/g及更佳地2 m²/g至9 m²/g。

該氮化硼的總體密度較佳為≤ 1 g/cm³，更佳地≤ 0.8 g/cm³及最佳地≤ 0.6 g/cm³。

商業上可用的氮化硼實例為得自3M™ Technical Ceramics的Boron Nitride Cooling Filler Platelets 009、Boron Nitride Cooling Filler Platelets 012及Boron Nitride Cooling Filler Platelets 015/400 HR或得自Momentive Performance Materials的CoolFlow™ Boron Nitride Powder CF500及CoolFlow™ Boron Nitride Powder CF600 Powder。此外，該氮化硼可已經表面-改質，其增加了填料與根據本發明組成物的相容性。合適的改質劑包括有機，例如有機矽，化合物。

成分D

該熱塑性模製混練物包含以滑石為基底的無機填料作為成分D。

在本發明內文中適作為滑石-基底的無機填料為此項技術領域熟悉者聯想的滑石或滑石粉的任何微粒狀填料。還合適的是商業上可取得的及其產品說明書含有術語滑石或滑石粉作為特徵化特點的全部微粒狀填料。

還可以使用各種以滑石為基底的無機填料之混合物。

根據本發明的無機填料具有滑石含量根據DIN 55920 (2006版)為大於80重量%，較佳大於95重量%及更佳大於98重量%，以總填料組成物為基準。

滑石據了解意指一天然產生或合成製得的滑石。

純滑石為具層結構的矽酸鹽。

用作為成分D的滑石等級特點為特高的純度，特徵在於MgO含量為28%至35%以重量計，較佳地30%至33%以重量計，尤佳自30.5%至32%以重量計，及SiO₂含量為55%至65%以重量計，較佳地58%至64%以重量計，尤佳地60%至62.5%以重量計。特佳的滑石等級進一步特點為Al₂O₃含量為小於5重量%，更佳小於1重量%，尤其小於0.7重量%。

還特別有利是，及在較佳範圍，使用細研磨等級形式的本發明滑石具d₅₀中值粒徑自0.2至10 μm，較佳自0.5至5 μm，更佳自0.7至2.5 μm，及特佳自1.0至2.0 μm。

該中值粒徑d₅₀為具50重量%的大於它的粒子及50重量%的小於它的粒子之直徑。還可以使用它們的d₅₀中值粒徑不同的滑石等級之混合物。

根據本發明欲使用的滑石等級較佳具有較高粒徑或高粒度d₉₇低於50 μm，較佳低於10 μm，特佳低於6 μm及特別適宜低於2.5 μm。滑石的d₉₇及d₅₀值係藉沉降分析法，使用Sedigraph 5100 (Micromeritics GmbH, Erftstrasse 43, 41238 Mönchengladbach, Germany)按照ISO 13317-1及ISO 13317-3 (2000版)測定的。

該滑石可已經表面-處理的，例如矽烷化的，為了確保與聚合物有更好相容性。該滑石可藉例示方式已配備有一以官能化的矽烷為基底的偶合劑系統。

相關於模製混練物的加工及製造還有利是使用壓實的滑石。

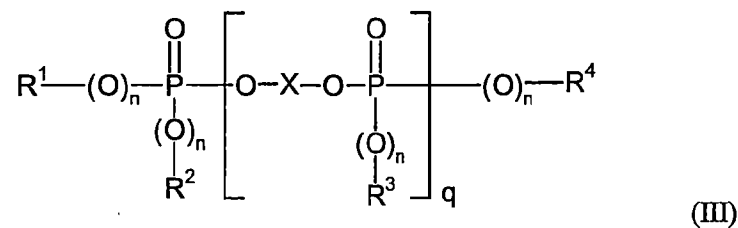
如加工的結果得到模製混練物或得到模製品，所用的滑石的 d_{97} 及/或 d_{50} 值在該模製混練物中及/或在該模製品中可以比在起動材料中來得更小。

成分E

含磷的阻燃劑用作為成分E。

在本發明內文中含磷的阻燃劑較佳為選自單-及寡聚的磷酸的及磷酸的酯類、磷腈類及磷酸鹽類之群，及還可以使用選自該等之中的一群或不同群的複數種化合物之混合物作為阻燃劑。還可以使用特別是於此未曾提及的其它磷化合物，單獨或以與其它磷化合物的任何期望組合。

較佳的單-及寡聚的磷酸的及磷酸的酯類為通式(III)之磷化合物



其中

R1、R2、R3及R4 各自獨立地為視情況經鹵化的C1至C8-烷基，在各情況下視情況為經烷基取代的，較佳地為經C1至C4-烷基取代的，及/或

經鹵素取代的，較佳地經氯或溴取代的，C5-至C6-環烷基、C6-至C20-芳基或C7-至C12-芳烷基，

n 獨立地為0或1，

q 為0至30及

X 為具有6至30個碳原子的單-或多環狀芳香族基團，或具有2至30個碳原子的線性或分支的脂族基團，其可經OH取代的及可含有至多8個醚鍵。

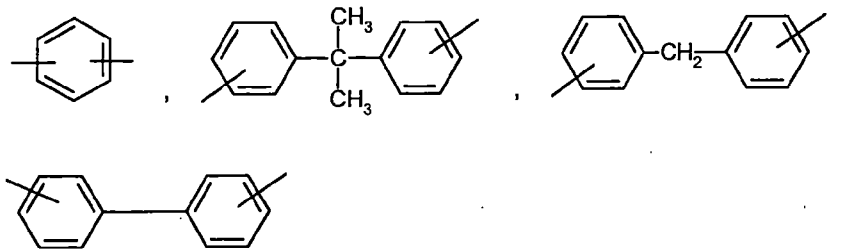
較佳地，R1、R2、R3及R4各自獨立地為C1-至C4-烷基、苯基、萘基或苯基-C1-C4-烷基。芳香族R1、R2、R3及R4基團可依序由鹵素及/或烷基基團，較佳地氯、溴及/或C1-至C4-烷基所取代。特佳的芳基結構部分為甲酚基、苯基、二甲苯基、丙基苯基及丁基苯基，還有其對應溴化的及氯化的衍生物。

X 在式(III)中較佳為具有6至30個碳原子的單-或多環狀芳香族基團。後者較佳衍生自二酚。

n 在式(III)中可獨立地為0或1；n較佳為1。

q 具有0至30的值。當使用式(III)之不同成分的混合物時，混合物較佳可具有數目-平均q值為0.3至10，更佳地0.5至10，尤其是1.05至1.4，

X 更佳為

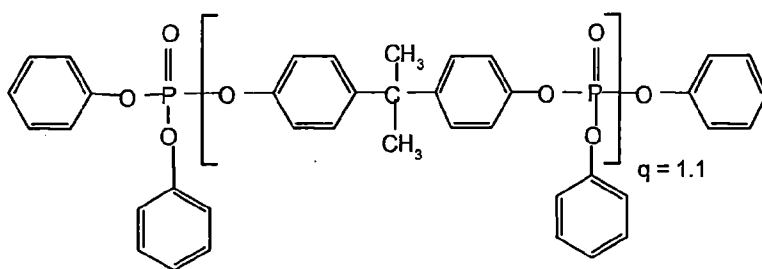


或其氯化的或溴化的衍生物；更特別地，X衍生自間苯二酚、氫醌、雙酚A或二苯基酚。更佳地，X衍生自雙酚A。

所用的本發明成分C可為單磷酸酯類($q = 0$)、寡磷酸酯類($q = 1-30$)或單-及寡磷酸酯類之混合物。

式(III)之單磷化合物尤其是磷酸三丁酯、磷酸參(2-氯乙基)酯、磷酸參(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲酚基酯、磷酸二苯基甲酚酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基2-乙基甲酚基酯、三(異丙基苯基)磷酸酯、鹵素-取代的芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基磷氧化物或三甲酚基磷氧化物。

作為成分D最佳為式(IIIa)之雙酚A-基底的寡磷酸酯：



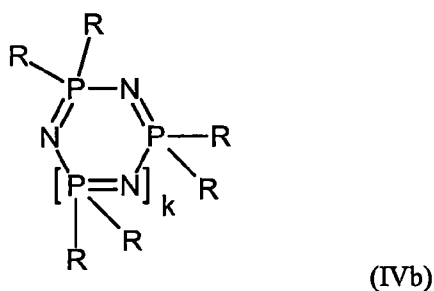
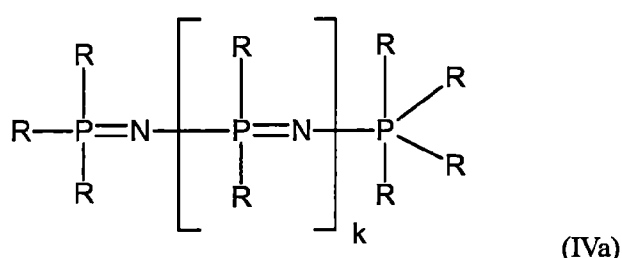
(IIIa)

式(III)之磷化合物為已知的(cf.，例如，EP-A 363 608，EP-A 640 655)或可以依類似方式由已知方法製備(例如 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 ff. 1979；Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol. 12/1, p. 43；

Beilstein vol. 6, p. 177)。

平均 q 值可以藉使用合適方法(氣相層析法(GC)，高壓液相層析法(HPLC)，凝膠滲透層析法(GPC))測得，以確定該磷酸酯混合物之組成(分子量分布)及使用此計算 q 的平均值。

磷腈為式(IVa)及(IVb)之化合物



其中

R 在各情況下為相同或不同及為胺基，在各情況下視情況鹵化的，較佳地氟化的，C1-至C8-烷基，或C1-至C8-烷氧基，在各情況下視情況烷基-取代的，較佳地C1-至C4-烷基-取代的，及/或鹵素-取代的，較佳地氯-及/或溴-取代的，C5-至C6-環烷基，C6-至C20-芳基，較佳地苯基或萘基，C6-至C20-芳基氧基，較佳地苯氧基、萘氧基，或C7-至C12-芳烷基，較佳地苯基-C1-C4-烷基，

k 為0或自1至15之數，較佳自1至10之數。

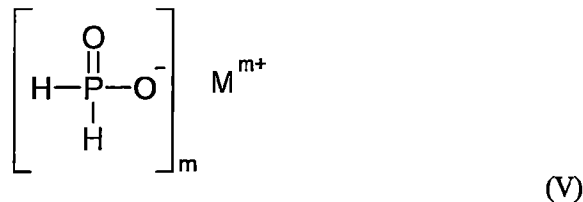
實例包括丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、胺基磷腈及氟

烷基磷腓。適宜係予以苯氧基磷腓。

磷腓可以單獨或以混合物使用。R基團可常常是相同的，或在式(IVa)及(IVb)中2個或更多的基團可為不同的。磷腓及其製備敘述，例如，於EP-A 728 811、DE-A 1 961668及WO 97/40092。

在本發明內文中亞磷酸的鹽據了解意指亞磷酸與任何金屬陽離子的鹽。就它們的金屬陽離子而言還可以使用不同的鹽之混合物。該金屬陽離子為週期表之主族1(鹼金屬，較佳地 Li^+ ， Na^+ ， K^+)、主族2(鹼土金屬，較佳地 Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+} ，更佳地 Ca^{2+})或主族3(硼族的元素，較佳地 Al^{3+})及/或過渡族2、7或8(較佳地 Zn^{2+} ， Mn^{2+} ， Fe^{2+} ， Fe^{3+})之金屬陽離子。

適宜係予以使用式(V)之亞磷酸的鹽或鹽混合物



其中 M^{m+} 為週期表之主族1(鹼金屬； $m = 1$)、主族2(鹼土金屬； $m = 2$)或主族3($m = 3$)或過渡族2、7或8(其中 m 為自1至6的整數，較佳地1至3及更佳地2或3)之金屬陽離子。

更佳地，在式(V)中，

當 $m = 1$ 時該金屬陽離子 $\text{M}^+ = \text{Li}^+$ ， Na^+ ， K^+ ，

當 $m = 2$ 時該金屬陽離子 $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+} 及

當 $m = 3$ 時該金屬陽離子 $M^{3+} = Al^{3+}$ ；

最佳為 Ca^{2+} ($m = 2$)。

在較佳具體實例中，亞磷酸鹽(成分C)的中值粒徑 d_{50} 為小於 $80\ \mu m$ ，較佳小於 $60\ \mu m$ ；更佳地， d_{50} 為介於 $10\ \mu m$ 至 $55\ \mu m$ 。中值粒徑 d_{50} 為50重量%的大於它的粒子及50重量%的小於它的粒子之直徑。就它們的中值粒徑 d_{50} 而言還可以使用不同的鹽之混合物。

成分F

該組成物可包含，作為成分F，除了成分B外的其他商業標準聚合物添加劑，其中所用的添加劑尤其且較佳地選自阻燃增效劑(例如奈米級金屬氧化物)、抗滴劑、抑煙劑(例如硼酸鋅)、潤滑劑與脫模劑(例如新戊四醇四硬脂酸酯)、成核劑、抗靜電劑、導電性添加劑、穩定劑(例如水解、熱老化及UV穩定劑，還有轉酯化抑制劑及酸/鹼淬滅劑)、流動性促進劑、增容劑、除成分C外的其他耐衝擊改質劑(有或沒有核-殼結構)、其他聚合性組份(例如功能的摻合搭配物)、除成分D外的填料及強化劑(例如碳纖維，雲母，高嶺土， $CaCO_3$)還有染料與顏料(例如二氧化鈦或氧化鐵)之群。還可以使用不同添加劑之混合物。

較佳係使用，作為添加劑之一者，硼酸鋅水合物($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5\ H_2O$)作為抑煙劑。

在進一步較佳的具體實例中，該組成物含有至少一種選自由抗滴劑、抑煙劑、穩定劑、染料及顏料所組成之群的聚合物添加劑。

所用的抗滴劑可，例如，為聚四氟乙烯(PTFE)或含有PTFE的組成物，實例為PTFE與含有甲基丙烯酸苯乙酯或甲基丙烯酸甲酯的聚合物或共聚物之母料，以粉末或凝固的混合物之形式，例如與成分B。

在較佳具體實例中，該組成物含有新戊四醇四硬脂酸酯作為脫模劑。

在較佳具體實例中，該組成物含有，作為穩定劑，至少一種選自由空間位阻酚、有機亞磷酸酯、硫-基底的共-穩定劑及有機與無機Brønsted酸所組成之群的代表物。

在特佳具體實例中，該組成物包含，作為穩定劑，至少一種選自由3-(3,5-二(第三丁基)-4-羥基苯基)丙酸十八酯及參(2,4-二(第三丁基)苯基)亞磷酸酯所組成之群之代表物。

模製混練物及模製品之製造

根據本發明的組成物可用以製造熱塑性模製混練物。

根據本發明的熱塑性模製混練物可例如藉混合該組成物的各個組份及較佳於200°C至320°C、更佳於240°C至300°C的溫度下，在常見裝置中，例如內部捏合機、擠出機及雙軸式螺桿系統，依已知方式，熔體混練與熔體擠出該產生的混合物，製得。

在本申請案內文中，這方法通常指稱為混練(compounding)。

術語模製混練物(moulding compound)因而據了解為意指當該組成物的組份被熔體-混練及被熔體-擠出時所獲得的產物。

該組成物的個別組份之混合可依已知方式進行，或連續地或同時地，或於約20°C(室溫)或於較高溫度下。因此可藉由例示方式使一些組份藉由擠出機的主輸入口(main intake)方式計量至該系統內及剩下組份隨後在混練程序中藉由輔助擠出機方式引入。

本發明還提供用於製造本發明模製混練物之方法及該模製混練物用於製造模製品之用途。

根據本發明的模製混練物可用以製造任何類型的模製品。這些可藉射

出成型、擠出及吹塑方法製造，例如。另一形式的加工為藉從預製的片或膜深引伸(deep drawing)製造模製品。根據本發明的模製混練物特別適用於藉擠出、吹塑及熱成形方法之加工。

該組成物之組份還可被直接計量至射出成型機內或至擠出單元內並加工成模製品。

諸如此可以由根據本發明的組成物及模製混練物製得的模製品實例為薄膜、型材、任何類型的外殼部件，例如用於家用電器諸如榨汁機、咖啡機、攪拌機；用於辦公室機器諸如監視器、平面螢幕、筆電、印表機、影印機；用於建造業(內部裝備及外部應用)之片體、管體、電氣安裝管道、窗、門及其它型材，還有電氣及電子組件諸如開關、插頭與插座，及用於商用車輛的零件，特別是用於汽車領域。根據本發明的組成物及模製混練物還適用於下述模製品或模製物品之製造：船舶、飛機、巴士及其它機動車輛，用於機動車輛之車體組件，含有小型變壓器的電氣設備之外殼，用於資訊處理及傳輸的設備之外殼，用於醫療設備、按摩設備與用於其的外殼、兒童玩具車輛、片狀牆壁元件之外殼及飾面，用於安全設備、隔熱運輸容器、衛浴設備的模製部件之外殼，用於通風口之保護格柵及用於園藝設備之外殼。

該模製品特別適用於鐵路車輛的內部裝備組件。

以下本文敘述本發明之進一步具體實例1至25：

1. 用於製造熱塑性模製混練物之組成物，其中該組成物包含以下組份或由以下組份所組成：

- A) 50至90重量%的具有相對溶液黏度為至少1.285之芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，相對溶液黏度係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及0.5 g/100 ml的濃度下測得，
- B) 1至10重量%的橡膠-改質的接枝聚合物，
- C) 2.5至10重量%的氮化硼，

- D) 4至20重量%的滑石，
- E) 2至20重量%的含磷的阻燃劑，
- F) 0至20重量%的其他添加劑。

2. 根據具體實例1之組成物，其中成分A為以雙酚A為基底的分支的聚碳酸酯。

3. 根據具體實例1或2之組成物，其中成分A具有相對溶液黏度為1.285至1.40，其係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及0.5 g/100 ml的濃度下測得。

4. 根據具體實例1或2之組成物，其中成分A具有相對溶液黏度為1.29至1.36，其係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及0.5 g/100 ml的濃度下測得。

5. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其包含，作為成分B，下述之一或多種接枝聚合物

B.1 5重量%至95重量%的至少一種乙烯基單體，其接至

B.2 95重量%至5重量%的選自由二烯橡膠、EP(D)M橡膠、丙烯酸酯橡膠、聚胺基甲酸酯橡膠、矽酮橡膠、氯丁二烯橡膠及乙烯/乙酸乙酯基酯橡膠、還有矽酮/丙烯酸酯複合橡膠所組成之群之至少一種接枝基質上。

6. 根據具體實例5之組成物，其中在成分B中的B.1的比率為10重量%至60重量%及成分B.2的比率為90重量%至40重量%，在各情況下以成分B為基準。

7. 根據具體實例5及6之任一組成物，其中該接枝基質B.2為由相互滲透矽酮橡膠及聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠所組成的矽酮-丙烯酸酯複合橡

膠，其中該矽酮橡膠的比率為50至95重量%，以B.2為基準。

8. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中成分C為六邊形氮化硼。

9. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中成分C具有中值粒徑D50為0.1至50 μm ，其係藉由雷射繞射測定。

10. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中成分C具有中值粒徑D50為3至25 μm ，其係藉由雷射繞射測定。

11. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中該氮化硼具有碳含量為 ≤ 0.2 重量%。

12. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中該氮化硼具有純度為至少97重量%。

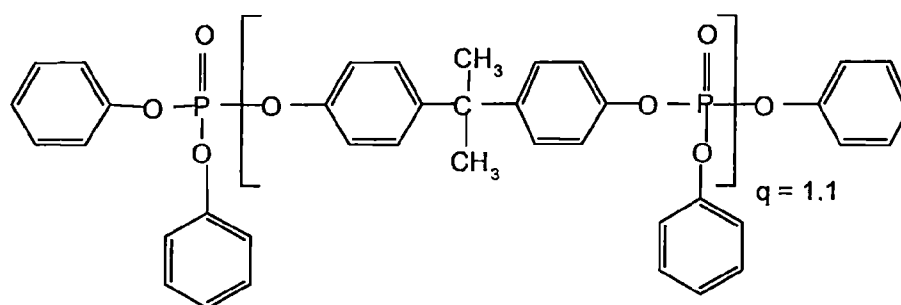
13. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中該氮化硼具有BET表面積為2 m^2/g 至9 m^2/g 。

14. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中成分D具有中值粒徑 d_{50} 為0.7至2.5 μm ，其係藉由沉降分析法測定。

15. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中成分D具有中值粒徑 d_{50} 為1.0至2.0 μm ，其係藉由沉降分析法測定。

16. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其中成分E為選自包含寡磷酸酯、磷腈及亞磷酸鹽之組之至少一種阻燃劑。

17. 根據具體實例16之組成物，其中成分E為具有下述結構之化合物：



18. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其包含，作為成分F，至少一種選自包含潤滑劑與脫模劑、抗滴劑、成核劑、抗靜電劑、導電性添加劑、穩定劑、流動性促進劑、增容劑、除成分B外的其他耐衝擊改質劑、其他聚合性摻合搭配物、除成分D外的填料與強化劑、及染料與顏料之群的添加劑。

19. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其包含，作為成分F，硼酸鋅水合物 $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5 H_2O$ 。

20. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其含有以下或由以下所組成55至80重量%的成分A，

1至8重量%的成分B，

2.5至8重量%的成分C，

5至15重量%的成分D，

3至15重量%的成分E，

0.1至10重量%的成分F。

21. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其含有以下或由以下所組成60至75重量%的成分A，

1至6重量%的成分B，

3至6重量%的成分C，

6至13重量%的成分D，
5至13重量%的成分E，
0.3至6重量%的成分F。

22. 根據前述具體實例中任一者之組成物，其特徵在於該組成物只由成分A)至F)所組成。

23. 一種根據具體實例1至22中任一者之組成物用於製造射出模製品或熱成形模製品之用途。

24. 一種可獲自根據具體實例1至22中任一者之組成物之模製品。

25. 根據具體實例24之模製品，其具有根據ISO 527測定的拉伸彈性模量為至少4000 MPa，根據ISO 5660-1放熱不超過90 kW/m²，根據ISO 5659-2的煙氣密度為Ds(4)不超過300及VOF4為不超過600，及在菜籽油中的ESC試驗中、在2.4%的邊緣纖維伸長率下、斷裂前的時間為至少二小時。

實施例

成分A-1

分支的聚碳酸酯以雙酚A為基底及具有相對溶液黏度為 $\eta_{rel} = 1.325$ ，在作為溶劑的CH₂Cl₂中於25°C及0.5 g/100 ml的濃度下測得，其已藉使用0.4重量%的THPE(1,1,1-參(p-羥基苯基)乙烷)，以雙酚A及THP的總和為基準，分支的。

成分A-2

線性聚碳酸酯以雙酚A為基準及具有相對溶液黏度為 $\eta_{rel} = 1.32$ ，在作為溶劑的CH₂Cl₂中於25°C及0.5 g/100 ml的濃度下測得。

成分A-3

線性聚碳酸酯以雙酚A為基底及具有相對溶液黏度為 $\eta_{rel} = 1.29$ ，在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及 $0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 的濃度下測得。

成分A-4

線性聚碳酸酯以雙酚A為基底及具有相對溶液黏度為 $\eta_{rel} = 1.28$ ，在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及 $0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 的濃度下測得。

成分B-1

耐衝擊改質劑，下述之接枝聚合物

B-1.1 11重量%的甲基丙烯酸甲酯，其接至

B-1.2 89重量%的作為接枝基質的矽酮-丙烯酸酯複合橡膠上，其中該矽酮-丙烯酸酯橡膠含有

B-1.2.1 92重量%的矽酮橡膠及

B-1.2.2 8重量%的聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠，及

其中該二種橡膠成分B.2.1及B.2.2在該複合橡膠彼此滲透，而使得它們基本上彼此不可分離。

成分B-2

耐衝擊改質劑，下述之接枝聚合物

B-2.1 17重量%的甲基丙烯酸甲酯，其接至

B-2.2 83重量%的作為接枝基質的矽酮-丙烯酸酯複合橡膠上，其中該矽酮-丙烯酸酯橡膠含有

B-2.2.1 11重量%的矽酮橡膠及

B-2.2.2 89重量%的聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠，及

其中該二種橡膠成分B.2.1及B.2.2在該複合橡膠中彼此滲透，使得它們基本上彼此不可分離。

成分B-3

耐衝擊改質劑，具核-殼結構的ABS接枝聚合物，藉由以ABS聚合物為基準的43重量%的27重量%的丙烯腈及73重量%的苯乙烯之混合物，在以ABS聚合物為基準的57重量%的微粒狀-交聯的聚丁二烯橡膠(中值粒徑 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)存在下的乳化聚合反應製備的。

成分B-4

耐衝擊改質劑，具核-殼結構的MBS接枝聚合物，藉由24重量%的甲基丙烯酸甲酯，在以MBS聚合物為基準的76重量%之88重量%的丁二烯及12重量%的苯乙烯的微粒狀-交聯的共聚物存在下的乳化聚合反應製備的。

成分B-5

耐衝擊改質劑，具核-殼結構的MB接枝聚合物，以MB聚合物為基準，藉由25重量%的甲基丙烯酸甲酯，在75重量%的微粒狀-交聯的聚丁二烯橡膠存在下的乳化聚合反應製備的。

成分B-6

耐衝擊改質劑，具核-殼結構的接枝聚合物，以接枝聚合物為基準，藉由40重量%的甲基丙烯酸甲酯，在60重量%的微粒狀-交聯的聚-n-丁基丙烯酸酯橡膠(中值粒徑 $d_{50} = 0.50 \mu\text{m}$)的乳化聚合反應製備的。

成分C

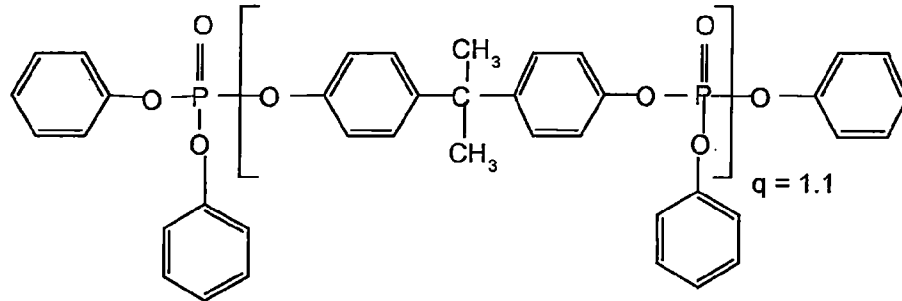
六邊形氮化硼；(BN, CAS No. 10043-11-5)，其具有中值粒徑 $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ ，純度為 > 97 重量%，碳含量為 < 0.1 重量%及BET表面積為 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

成分D

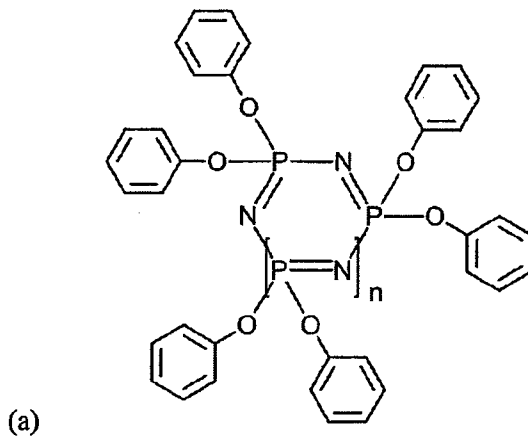
滑石，得自Imerys的Jetfine 3CA，具MgO含量為32重量%，SiO₂含量為61重量%及Al₂O₃含量為0.3重量%，中值粒徑 $d_{50} = 1.0 \mu\text{m}$ 。

成分E-1

雙酚-A-基底的寡磷酸酯，其具有磷含量為8.9重量%。

**成分E-2**

式(a)之苯氧基磷腈，其具有70重量% $n = 1$ 及30重量% $n = 2-10$ 。

**成分E-3**

Phoslite MB 9545，由45重量%的亞磷酸鈣及55重量%的芳香族、雙酚A-基底的聚碳酸酯(製造商：Italmatch Chemicals)組成的母料。

成分F-1

硼酸鋅水合物($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5 H_2O$, CAS No. 138265-88-0)

成分F-2

Teflon PTFE CFP 6000 X，聚四氟乙烯粉末(製造商：Chemours)

成分F-3

新戊四醇四硬脂酸酯作為潤滑劑/脫模劑

成分F-4

熱穩定劑，Irganox™ B900

(80%的Irgafos® 168 (參(2,4-二(第三丁基)苯基)亞磷酸酯)及20%的Irganox™ 1076 (2,6-二(第三丁基(-4-(十八烷氧基羰基乙基)酚)之混合物(製造商：BASF AG)

模製混練物之製造及測試

在雙螺桿擠出機(Werner und Pfleiderer ZSK-25)中，將表1列示的進料化合及於225 rpm的速度及20 kg/h的通量於260°C的機器溫度下粒化。

完成的粒化材料在射出-模製機中加工以得到適當的試樣(熔體溫度240°C，模具溫度80°C，流動前沿速度240 mm/s)。

根據ISO 180/1U (1982版，耐Izod衝擊性)、ISO 527 (1996版，拉伸彈性模量)、ISO 306 (2013版，Vicat軟化點，方法B用荷重50 N及加熱速率為120 K/h)、ISO 11443 (2014版，熔體黏度)及ISO 1133 (2012版，熔體體積流速(MVR)於260°C/5 kg)實行特徵化。用在所製得的組成物的耐化學性之量測為根據DIN EN ISO 22088 (2006版)之環境應力破裂(ESC)試驗，其如下進行：用菜籽油作為試驗介質，於2.4%邊緣纖維伸長率下曝露；換言之，確定及記錄於其發生測試試樣(尺寸80 x 10 x 4 mm的測試棒)斷裂的持續時間。

放熱係在厚度3 mm的測試試樣上根據ISO 5660-1:2015 (錐形熱卡計)於照射強度50 kW/m²下測試的；測得MARHE (= 最大平均散熱速率)值。針對根據歐洲鐵路車輛標準EN45545-2:2013的規格設定R1/R6分類為

危險程度2(HL2)，必須不超過90 kW/m²的MARHE值。

煙氣釋放按照ISO 5659-2:2006於50 kW/m²的照射強度下而沒有點燃火焰在厚度3 mm的測試試樣上測量，用於測定Ds(4)及VOF 4。針對根據歐洲鐵路車輛標準EN45545-2:2013的規格設定R1/R6分類為危險程度2(HL2)，必須不超過300的D(s)4及600分鐘的VOF 4值。

由表1顯而易知的是實施例3至7、9至11、14至21及24至35的組成物達成了本發明目標，亦即高彈性模量(至少4000 MPa)及良好化學穩定性(用菜籽油在斷裂前的時間至少2小時，以邊緣纖維伸長率2.4%)的組合同時根據ISO 5660-1:2015的低放熱(MARHE最高90 kW/m²)及根據ISO 5659-2:2006的低煙氣密度(Ds(4))最高300及VOF4最高600分鐘)。

實施例1至5的組成物之性質顯示必須存在至少2.5重量%的氮化硼。

實施例5至8顯示，以及分支的聚碳酸酯，當它具有比 $\eta_{rel} = 1.28$ 更大的相對溶液黏度時(在作為溶劑的CH₂Cl₂中於25°C及0.5 g/100 ml的濃度下測得)還可以使用以雙酚A為基底的線性聚碳酸酯。

實施例9至13顯示其必須使用至少1.0重量%的耐衝擊改質劑，該耐衝擊改質劑的化學本質是可變的(實施例14至18)。

實施例19至23的組成物之性質顯示其必須使用至少4重量%的滑石。硼酸鋅水合物(實施例24至27)的使用是視情況的。

實施例28至35顯示含磷的阻燃劑的含量及化學本質二者是可變的。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

無

【序列表】 (請換頁單獨記載)

無

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

具有良好阻燃性之聚碳酸酯組成物

POLYCARBONATE COMPOSITION WITH GOOD FLAME
RETARDANCY

【中文】

本發明關於一種用於製造熱塑性模製混練物之組成物，其中該組成物包含以下組份或由以下組份所組成：

- A) 50 至 90 重量%的具有相對溶液黏度為至少 1.285 之芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，該相對溶液黏度係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及濃度為 0.5 g/100 ml 下測得，
- B) 1 至 10 重量%的橡膠-改質的接枝聚合物，
- C) 2.5 至 10 重量%的氮化硼，
- D) 4 至 20 重量%的滑石，
- E) 2 至 20 重量%的含磷的阻燃劑，
- F) 0 至 20 重量%的其他添加劑，

及關於一種用於製造該熱塑性模製混練物之方法，關於該模製混練物本身，關於該模製混練物用於製造模製品之用途及關於該模製品本身。

【英文】

The invention relates to a composition for production of a thermoplastic moulding compound, wherein the composition comprises or consists of the following constituents:

- A) 50-90% by weight of aromatic polycarbonate or polyestercarbonate having a

relative solution viscosity of at least 1.285, measured in CH_2Cl_2 as solvent at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 ml,

- B) 1-10% by weight of rubber-modified graft polymer,
- C) 2.5-10% by weight of boron nitride,
- D) 4-20% by weight of talc,
- E) 2-20% by weight of phosphorus-containing flame retardant,
- F) 0-20% by weight of further additives,

and to a process for producing the thermoplastic moulding compound, to the moulding compound itself, to the use of the moulding compound for production of mouldings and to the mouldings themselves.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【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】：

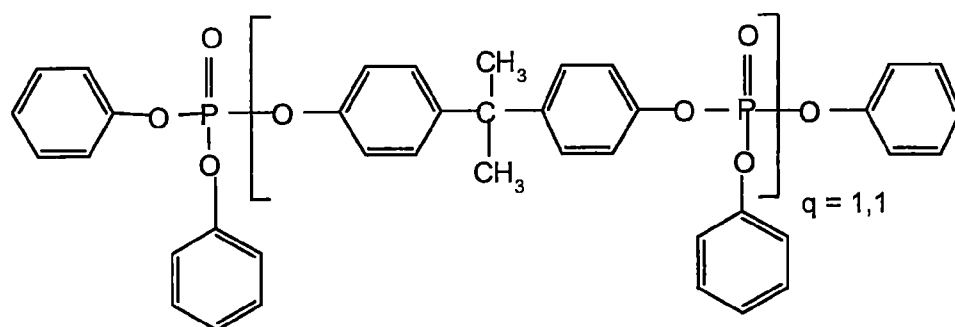
無

申請專利範圍

1. 一種用於製造熱塑性模製混練物之組成物，其中該組成物包含以下組份或由以下組份所組成：
 - A) 50 至 90 重量%的具有相對溶液黏度為至少 1.285 之芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，該相對溶液黏度係在作為溶劑的 CH_2Cl_2 中於 25°C 及 0.5 g/100 ml 的濃度下測得，
 - B) 1 至 10 重量%的橡膠-改質的接枝聚合物，
 - C) 2.5 至 10 重量%的氮化硼，
 - D) 4 至 20 重量%的滑石，
 - E) 2 至 20 重量%的含磷的阻燃劑，
 - F) 0 至 20 重量%的其他添加劑。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成分 A 為以雙酚 A 為基底的分支的聚碳酸酯。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其包含，作為成分 B，下述之一或多種接枝聚合物
 - B.1 5 重量%至 95 重量%的至少一種乙烯基單體，其接至
 - B.2 95 重量%至 5 重量%的選自由二烯橡膠、EP(D)M 橡膠、丙烯酸酯橡膠、聚胺基甲酸酯橡膠、矽酮橡膠、氯丁二烯橡膠及乙烯/乙酸乙酯基酯橡膠、還有矽酮/丙烯酸酯複合橡膠所組成之群之至少一種接枝基質上。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該接枝基質 B.2 為由相互滲透矽酮橡膠及聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠所組成的矽酮-丙烯酸酯複合橡膠，其中矽酮橡膠的比率為 50 至 95 重量%，以 B.2 為基準。
5. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其中成分 C 為六邊形氮化

硼。

6. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其中成分 C 具有中值粒徑 D50 為 0.1 至 50 μm ，其係藉由雷射繞射測定。
7. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其中成分 D 具有平均粒徑 d_{50} 為 0.7 至 2.5 μm ，其係藉由沉降分析法測定。
8. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其中成分 E 為至少一種選自包含寡磷酸酯、磷腈及亞膦酸鹽之群的阻燃劑。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之組成物，其中成分 E 為具有下述結構之化合物：



10. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其包含，作為成分 F，至少一種選自包含潤滑劑與脫模劑、抗滴劑、成核劑、抗靜電劑、導電性添加劑、穩定劑、流動性促進劑、增容劑、除成分 B 外的其他耐衝擊改質劑、其他聚合性摻合搭配物、除成分 D 外的填料與強化劑、及染料與顏料之群的添加劑。
11. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其包含，作為成分 F，硼酸鋅水合物 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ 。

12. 根據前述申請專利範圍中任一項之組成物，其含有以下或由以下所組成
55 至 80 重量%的成分 A，
1 至 8 重量%的成分 B，
2.5 至 8 重量%的成分 C，
5 至 15 重量%的成分 D，
3 至 15 重量%的成分 E，
0.1 至 10 重量%的成分 F。
13. 一種根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物用於製造射出模製品或熱成形模製品之用途。
14. 一種可獲自根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物之模製品。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之模製品，其具有根據 ISO 527 測得的拉伸彈性模量為至少 4000 MPa，根據 ISO 5660-1 的放熱不超過 90 kW/m²，根據 ISO 5659-2 的煙氣密度為 Ds(4)不超過 300 及 VOF4 不超過 600，及在菜籽油中的 ESC 試驗中、在 2.4%的邊緣纖維伸長率下、斷裂之前的時間為至少二小時。