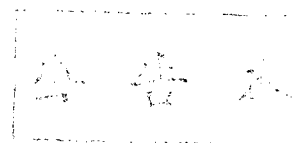


發明專利說明書



(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： 94113501

※申請日期： 94.4.27

※IPC 分類：C08L69/00, C08K3/00,

一、發明名稱：(中文/英文)

C08L27/12

芳族聚碳酸酯成形體及樹脂組合物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 涉谷 和宏
SHIBUYA, KAZUHIRO
2. 宮本 朗
MIYAMOTO, AKIRA
3. 安田 和治
YASUDA, KAZUHARU

國 籍：(中文/英文)

- 1.-3.均日本 JAPAN

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. 日本；2004年04月27日；特願2004-130819
2. 日本；2004年06月15日；特願2004-177241
3. 日本；2004年10月29日；特願2004-315059

☐ 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】

本發明係有關一種機械特性、熔融安定性及難燃性優異之芳族聚碳酸酯樹脂成形體及組合物，尤指一種在薄壁成形體中此等特性優異之難燃性芳族聚碳酸酯樹脂成形體及組合物。

【先前技術】

芳族聚碳酸酯為一種耐衝擊性等之機械特性優異且耐熱性亦佳之樹脂材料，因此已廣泛被用於攜帶型個人電腦及筆記型個人電腦等之各種電腦、印表機、文字處理機、影印機等等之外殼材料或零件材料等等。

近年，有關由芳族聚碳酸酯所構成之成形體，特別是使用於外殼時，被強烈要求能達成以輕量化為目的之薄壁化。特別是形成為薄壁外殼時，因易於產生導因於外部應力之變形或導因於內部零件之變形，故芳族聚碳酸酯遂被要求具有高的剛性及尺寸精度。

為了改良芳族聚碳酸酯的剛性及尺寸精度，已嘗試的是在聚碳酸酯中混配以玻璃纖維、碳纖維、滑石、雲母、矽灰石等之無機化合物作為強化材及/或填充材之方法。

然而，含此等無機化合物之芳族聚碳酸酯樹脂組合物，在成形加工時，會有無機化合物促進芳族聚碳酸酯分解劣化的問題。特別是在使用滑石或雲母等之鹼性無機化合物時，芳族聚碳酸酯之熔融安定性會顯著降低，而有材料物性大幅受損之問題。

針對此一問題，專利文獻1之特開平2-283760號公報中，曾揭示併用磷化合物，專利文獻2之特開平3-21664號公報中，曾揭示併用有機酸，專利文獻3之特開平10-60248號公報中，曾揭示併用磺酸磷，藉而抑制芳族聚碳酸酯之分子量降低的方法。但是，根據此等方法，熔融安定性，特別是高溫熔融安定性會不充分，因此會有成形加工溫度範圍受限之問題。

另一方面，作為OA機器或電氣/電子機器使用之芳族聚碳酸酯樹脂組合物，不只是高的剛性及尺寸精度，甚至連高度之難燃性亦被要求，最近，基於對環境之考量，業界甚至還要求能創成作為難燃劑不使用溴系化合物或磷系化合物之難燃性芳族聚碳酸酯樹脂組合物所形成之成形體。

專利文獻4之特開2002-80709號公報中，曾揭示對於芳族聚碳酸酯混配以無機填充材、有機磷化合物難燃劑、及有機酸鹼金屬鹽而成之樹脂組合物，其0.8 mm厚之試驗片，依UL94之規格，雖可達成V-0，但因使用磷系難燃劑，仍有使用該組合物之成形體在高溫高濕下物性降低顯著之缺點。

專利文獻5之特開2003-82218號公報或專利文獻6之特開2003-268226號公報中，曾揭示一種在芳族聚碳酸酯中混配有機酸金屬鹽、烷氧基甲矽烷化合物、含氟聚合物、無機填充劑、及視需要之有機矽氧烷而成之樹脂組合物。該組成物中混配有有機矽氧烷化合物時，其0.8 mm厚之試驗片，依UL94之規格，雖可達成V-0，但因有機矽氧烷之熱安

定性不夠充分，故在高的熔融樹脂溫度下將易於變色，且揮發成分之產生量多，是為其缺點。

專利文獻5之特開2003-82218號公報及專利文獻6之特開2003-268226號公報中，雖曾揭示對於芳族聚碳酸酯混配合氟樹脂及矽酸鹽化合物之樹脂組合物，但該組合物之難燃性及熔融安定性並不充分。

具體而言，習用技術中，就含無機化合物之芳族聚碳酸酯樹脂組合物，作為難燃劑不使用溴系化合物或磷系化合物，且具有作為薄壁成形體之高度難燃性(例如，在製品厚度0.7 mm以下時，依UL94之規格可達成V-0之高度難燃性，在製品厚度0.1 mm時，可達成VTM-0之高度難燃性)，且作為成形材料之熔融安定性或機械強度均屬優異之芳族聚碳酸酯樹脂組合物所形成的薄壁成形體，迄今尚未出現，其開發是眾人所期待者。

再者，作為電氣/電子零件之內部部件，對於具有難燃性、絕緣性之薄壁膜片、薄膜之要求亦高。

[專利文獻1]特開平2-283760號公報

[專利文獻2]特開平3-21664號公報

[專利文獻3]特開平10-60248號公報

[專利文獻4]特開2002-80709號公報

[專利文獻5]特開2003-82218號公報

[專利文獻6]特開2003-268226號公報

【發明內容】

本發明之課題，係在提供一種機械特性、熔融安定性及

難燃性均屬優異之芳族聚碳酸酯樹脂成形體，更詳言之，即使是薄壁之成形體，此等特性亦屬優異之難燃性芳族聚碳酸酯樹脂成形體及組合物。

發明人等，為達成上述課題，銳意進行研究討論，驚人地發現一種使用含(A)以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂、(B)無機化合物、(C)選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物，及(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種有機酸金屬鹽之芳族聚碳酸酯樹脂組合物的成形體，特別是形成為薄壁成形體時以至少一方向配向之方式形成之薄壁成形體，具有較習用技術難燃水準高出甚多之難燃性(例如，在製品厚度0.7 mm以下或0.5 mm以下時，依UL94之規格可達成V-0或VTM-0之高度難燃性)，且作為難燃劑不使用溴系化合物或磷系化合物，同時具備大幅提升之熔融安定性，而且其耐濕熱性、剛性及耐衝擊性亦屬優異。

再者，本發明之組合物及成形體，在其薄壁之成形體，可發揮其效果。一般而言，為了達成UL規格UL94之V-0及VTM-0，多在其中添加滴落防止劑，以在成形品著火時不產生滴落物。然而，V試驗之薄壁成形體之狀況下，燃燒試驗時，若試驗片之收縮大，則可觀察到至緊繃為止之有焰燃燒，有可能判定其無法分類。有鑑此等現象，本發明發現可藉由控制滴落防止劑之量及成形品之配向性，獲得所期望之難燃性。又，就如同即使產生滴落，亦能在特定時間內使著火之火焰熄滅之V-2或VTM-2，與V-0或VTM-0相

壁成形體具有在UL94規格之試驗法下，由V-0或VTM-0所示之難燃性。

11.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體具有薄片或薄膜之形狀。

12.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體為絕緣片或絕緣膜。

13.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體為電氣或電子機器用成形體。

14.一種芳族聚碳酸酯樹脂組合物，包含100重量份之(A)以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂成分，0.1~200重量份之(B)無機化合物，0.001~10重量份之(C)選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物，及0.001~1重量份之(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種有機酸金屬鹽。

15.如項目14之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該有機酸性化合物為有機酸。

16.如項目14之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該有機酸性化合物衍生物係選自包含有機酸酯、有機酸酐、有機酸鎂鹽及有機酸鋁鹽的群組之至少一種化合物。

本發明之薄壁成形體係機械特性、熔融安定性及難燃性優異之芳族聚碳酸酯樹脂成形體，更詳言之，為一種即使為薄壁成形體，此等特性亦屬優異之難燃性芳族聚碳酸酯樹脂成形體及組合物。

【實施方式】

以下，茲將本發明詳細說明。

本發明中，成分(A)係芳族聚碳酸酯或以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂。

本發明中，以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂，係指以該樹脂之總量為100重量份時，該樹脂中之芳族聚碳酸酯之量超過50重量份。成分(A)可為芳族聚碳酸酯單獨，也可含有芳族聚碳酸酯外之熱塑性樹脂。

作為本發明之成分(A)較好用之芳族聚碳酸酯，係自芳族二羥基化合物衍生之芳族聚碳酸酯，作為芳族二羥基化合物，可舉的是例如1,1-二(4-羥基-t-丁基苯基)丙烷、2,2-二(4-羥基苯基)丙烷等之二(羥基芳基)烷類；1,1-二(4-羥基-苯基)環戊烷、1,1-二(4-羥基苯基)環己烷等之二(羥基芳基)環烷類；4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基醚等之二羥基芳基醚類；4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基硫醚等之二羥基芳基硫醚類；4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基亞砷等之二羥基芳基亞砷類；4,4'-二羥基二苯基砷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基砷等之二羥基芳基砷類等等。

其中，特別好的是2,2-二(4-羥基苯基)丙烷(通稱雙酚A)。此等芳族二羥基化合物可單獨使用或組合兩種以上使用。有關作為本發明之成分A可適當使用之芳族聚碳酸酯，可使用由習知方法所製造者。具體而言，可使用由芳族二羥基化合物與碳酸酯前驅體反應之習知方法，由例如將芳族二羥基化合物與碳酸酯前驅體(例如光氣)在氫氧化鈉水溶液及二氯甲烷溶媒之存在下反應之界面聚合法(例如光氣

法)，由將芳族二羥基化合物與碳酸二酯(例如碳酸二苯酯)等反應之酯交換法(熔融法)，由將光氣法或熔融法所得之結晶化碳酸酯預聚合物固相聚合之方法(特開平1-158033、特開平1-271426、特開平3-68627)等之方法所製造者。

作為本發明之成分(A)使用之芳族聚碳酸酯，特別好的是由二價酚(芳族二羥基化合物)與碳酸二酯利用酯交換法所製造之實質上不含氯原子之芳族聚碳酸酯。

上述芳族聚碳酸酯之重量平均分子量(Mw)，通常為5,000～500,000，較好的是10,000～100,000，更好的是13,000～50,000，再好的是15,000～30,000，特別好的是17,000～26,000，最好的是17,000～23,000。

本發明中，芳族聚碳酸酯之重量平均分子量(Mw)之測定，係可採用凝膠滲透層析法(GPC)，以四氫呋喃為溶媒，使用聚苯乙烯凝膠，自標準單分散聚苯乙烯之構成曲線，使用下式之換算分子量校正曲線求得。

$$\underline{M}_{PC} = 0.3591 \underline{M}_{PS}^{1.0388}$$

($\underline{M}_{PC}$ 係指芳族聚碳酸酯之分子量， $\underline{M}_{PS}$ 係指聚苯乙烯之分子量)

又，作為本發明之(A)，也可組合使用分子量不同之兩種以上之芳族聚碳酸酯。例如，可組合使用Mw通常為14,000～16,000範圍之光碟用材料之芳族聚碳酸酯，以及Mw通常為20,000～50,000範圍之射出成形用或押出成形用芳族聚碳酸酯。

有關上述以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂(A)，可適當使用

之芳族聚碳酸酯以外的熱塑性樹脂，其實例為聚苯乙烯、耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯樹脂(AS樹脂)、丙烯酸丁酯-丙烯腈-苯乙烯(BAAS樹脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂(ABS樹脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯樹脂(MBS樹脂)、丙烯酸丁酯-丙烯腈-苯乙烯樹脂(AAS樹脂)、聚對酞酸乙二酯或聚對酞酸丁二酯等之聚酯樹脂、聚鹽胺樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚芳酯、芯/鞘型耐衝擊性改良彈性體、矽酮彈性體等之熱塑性樹脂。特別是AS樹脂、BAAS樹脂適於提升流動性，ABS樹脂、MBS樹脂適於提升耐衝擊性，又，聚酯樹脂適於提升耐藥品性。

於上述以聚碳酸酯為主體之樹脂(A)中，芳族聚碳酸酯以外之熱塑性樹脂之使用量，相對成分(A)之總量100重量份，宜為0.1~30重量份，更好為0.5~20重量份，再好的是1~15重量份。

本發明中，成分(B)為無機化合物。又，成分(B)宜為固體無機化合物。

於本發明中，藉由成分(B)之使用，除可獲得樹脂組合物之高度難燃性之外，還可獲得較高之組合物之剛性或強度(作為強化材之機能)，或提高尺寸精度(作為填充材之機能)。

於本發明中，作為成分(B)，可舉的是例如玻璃纖維、碳纖維、硼酸鋁晶鬚、鈦酸鈣晶鬚、岩綿、氮化矽晶鬚、硼纖維、菱角塊狀氧化鋅晶鬚、矽灰石等。

作為板狀之成分(B)，其可舉實例為例如滑石、雲母、白

雲母、玻璃片、高嶺土等。

作為球狀(或擬球狀)成分(B)，其可舉實例為例如玻璃珠、玻璃中空珠、碳黑、玻璃粉、氧化矽(天然氧化矽及合成氧化矽)等。

本發明中所使用之成分(B)，為了提升本發明樹脂組合物中與芳族聚碳酸酯之界面親和力，亦可使用經表面改質者。此處所稱之表面改質，可藉由將親油性之有機化合物吸附之方法、或以矽烷偶合劑或鈦酸鹽偶合劑予以處理之方法進行。

本發明中，作為成分(B)，較佳的是碳纖維、或滑石、雲母、白雲母、矽灰石、高嶺土、玻璃纖維、玻璃片等之矽酸鹽化合物。

作為本發明中之成分(B)，更適使用之上述矽酸鹽化合物中，特別好的矽酸鹽化合物，係由金屬氧化物成分與 SiO_2 成分所構成之矽酸鹽化合物。作為本發明中之成分(B)可使用之矽酸鹽化合物中存在之矽酸離子之形態，可為原矽酸鹽、二矽酸鹽、環狀矽酸鹽、鏈狀矽酸鹽、層狀矽酸鹽等之任一種形態。

上述矽酸鹽化合物，可為複合氧化物、氧酸鹽、固溶體中之任何一種化合物；再者，複合氧化物可為兩種以上之不同單一氧化物之組合、及單一氧化物與氧酸鹽之組合中的任何一種；又，固溶體可為兩種以上不同金屬氧化物之固溶體、及兩種以上不同氧酸鹽之固溶體。

又，上述矽酸鹽化合物也可為水合物。水合物中之結晶

水的形態可為Si-OH之形態且以氫矽酸離子含有者，相對金屬陽離子以氫氧離子(OH⁻)含有者，及在構造之間隙中以水分子含有者中之任一種。

另，上述矽酸鹽化合物，可使用天然物及人工合成物中之任一種。作為人工合成物，可利用由採用迄今習知之各種方法，例如固體反應、水熱反應及超高壓反應之各種合成法所獲得之矽酸鹽化合物。

作為本發明之成分(B)，特別好用之矽酸鹽化合物，其組成較佳係實質上如下述式(10)所示者。



(式中，x及y表自然數，z表0以上之整數，MO表金屬氧化物成分，可為複數之不同金屬氧化物成分。)

上述金屬氧化物MO中之金屬M的可舉實例為鉀、鈉、鋰、鋇、鈣、鋅、錳、鎂、鋯、鋁、鈦等等。

上述式(1)之矽酸鹽化合物，作為金屬氧化物MO，宜含CaO及/或MgO，實質上更好是只含CaO及/或MgO，特別好的是實質上只含MgO。

作為本發明之成分(B)特別好用之矽酸鹽化合物的具體例為滑石、雲母、矽灰石、硬矽酸鈣石、高嶺黏土、蒙脫土、皂土、海泡石、白鉛礦、芋子石、絹雲母、硬柱石、綠土。

又，如上所述，矽酸鹽化合物可使用任意形狀(板狀、針狀、球狀、纖維狀等)，其中較好的是板狀、針狀、纖維狀者，其中尤以板狀粒子作為本發明(B)特別好用。此處，板

狀粒子係指以下述方法求得之以板狀成分(B)之中間徑算得之平均粒徑為(a)，厚度為(c)時，(a)/(c)之比為5~500之形狀，較好的是(a)/(c)之比為10~300，更好的是20~200之形狀。

本發明中，成分(B)之上述平均粒徑(a)宜為0.001~500 μm ，更好的是0.01~100 μm ，尤其好的是0.1~50 μm ，特別好的是1~30 μm 。

又，上述平均粒徑，根據成分(B)之粒徑之概略分布範圍，可以以下兩種方法中之任一種測定。

當成分(B)之粒徑分布於概略0.001~0.1 μm 之場合，係拍攝透過型電子顯微鏡之觀察照片，自所得之顯微鏡照片，對於樹脂組合物中之100個以上之個別無機化合物例子，分別計測照片上之各粒子的面積，使用S(將上述照片上之面積以顯微鏡之倍率除所得之值)，將 $(4S/\pi)^{0.5}$ 作為各粒子之粒徑算出，取數平均粒徑作為平均粒徑(a)。

當成分(B)之粒徑分布於概略0.1~300 μm 之場合，係以雷射繞射法(例如使用日本島津製作所製之SALD-2000)計測粒徑，將中間徑作為平均粒徑。

本發明中，板狀成分(B)之厚度(c)宜為0.01~100 μm ，更好的是0.03~10 μm ，尤其好的是0.05~5 μm ，特別好的是0.1~3 μm 。

作為成分(B)使用之板狀粒子的厚度(c)，例如係拍攝透過型電子顯微鏡之觀察照片，自所得之顯微鏡照片，對於樹脂組合物中之10個以上之個別例子，分別計測照片上之各

粒子的厚度，將上述照片上之厚度以顯微鏡之倍率除所得之值作為各粒子之厚度算出，取其平均值作為厚度(c)。

作為本發明之成分(B)可使用之板狀矽酸鹽化合物中，特別好的是滑石及雲母。

作為本發明之成分(B)特別好用的滑石，係具有層狀造之含水矽酸鎂，以化學式 $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示，通常含有 SiO_2 約63重量%， MgO 約32重量%， H_2O 約5重量%，及其他之 Fe_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 等等，比重約2.7。

又，作為本發明之成分(B)，也可適當地使用燒成滑石，或以鹽酸或硫酸等之酸洗淨以除去雜質之滑石等。此外，也可使用經矽烷偶合劑或鈦酸酯偶合劑等表面斥水處理之滑石。

作為本發明之成分(B)特別好用的雲母，係含鋁、鈣、鎂、鈉、鐵等之矽酸鹽礦物之粉碎物。雲母包括白雲母(化學式： $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Al}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$)、金雲母(化學式： $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Mg}_6(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{K}$)、黑雲母(化學式： $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{K}$)、人造雲母(氟金雲母、化學式： $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{F}_2\text{Mg}_6\text{F}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{K}$)等等，本發明中可使用任何一種雲母，最好是白雲母。

又，該雲母也可經矽烷偶合劑或鈦酸酯偶合劑等作表面斥水處理。

本發明中，成分(B)之使用量，相對成分(A)100重量份，為0.1～200重量份，宜為0.3～100重量份，更好為0.5～50重量份，再好為0.8～30重量份，最好為1～20重量份。當

成分(B)超過200重量份時，熔融安定性之降低會變得顯著，樹脂組合物之機械物性之低落大。又，當成分(B)未達0.1重量份時，芳族聚碳酸酯之難燃性有降低之傾向，無法達成本發明目的之高難燃性。

又，本發明作為成分(B)，板狀形態物，例如使用滑石及雲母之場合，即使是薄壁成形體也可獲得特別好的難燃性，而且還可提升樹脂組合物之耐衝擊性、尺寸安定性、絕緣性或耐尋軌性等之電氣特性，因此最適於作為本發明之實施形態。

本發明中使用之成分(C)，係選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物。又，成分(C)，宜為自包含有機酸、有機酸酯、有機酸酐、有機酸磷鹽、有機酸銨鹽之群組的至少一種化合物。

本發明中，成分(C)之使用量，相對成分(A)100重量份，為0.001~10重量份，宜為0.001~3重量份，更好為0.005~2重量份，再好為0.01~1重量份，特別好為0.05~0.8重量份，最好為0.08~0.5重量份。當成分(C)超過10重量份時，或未達0.001重量份時，熔融安定性之降低會變得顯著，樹脂組合物之機械物性之低落大，又，芳族聚碳酸酯之難燃性也有降低之傾向，無法達成本發明目的之高難燃性。

本發明中，藉由將成分(C)與成分(B)組合使用，並將成分(C)之使用量調整成成分(C)與成分(B)之混合物的pH值為4~8之範圍，可使樹脂組合物之難燃性及熔融安定性大幅提高，特別適當。

作為本發明成分(C)使用之有機酸性化合物，宜為有機酸。又，作為有機酸，宜為在分子結構中至少含有一個選自包含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{POH}$ 之群組的有機化合物，亦即有機磺酸、有機羧酸、有機磷酸。本發明中，較好用的是有機磺酸、有機羧酸，特別好的是有機磺酸。

作為本發明成分(C)使用之有機酸性化合物衍生物，宜為有機酸酯、有機酸酐、有機酸鎂鹽及有機酸銨鹽。此等物質係上述有機酸之衍生物。上述有機酸衍生物，據信在成形芳族聚碳酸酯時會分解，作為酸發揮機能。因此，例如作為成分(B)使用顯示鹼性之無機化合物時，成分(C)據信可發揮將其中和之機能。亦即，在本發明組合物中，成分(C)係發揮pH調節機能。

上述化合物(C)不只可使用單體等之低分子化合物，也可使用寡聚合物狀或聚合物狀者。

本發明中，成分(C)也可併用兩種以上。

作為本發明之成分(C)，特別好用的是選自有機磺酸及/或有機磺酸酯、有機磺酸鎂鹽、有機磺酸銨鹽之有機磺酸衍生物、有機羧酸。

其中，作為成分(C)使用有機磺酸及/或有機磺酸酯時，樹脂組合物之熔融安定性特別優異，可將揮發成分之產生抑制到最低程度，因此可在廣大的溫度範圍進行成形加工，成形品的外觀也極為良好。

作為本發明之成分(C)好用的有機磺酸，可舉的是苯磺酸、對-甲苯磺酸、二甲苯磺酸、萘磺酸、二異丙基萘磺酸、

二異丁基萘磺酸、十二烷基苯磺酸等之芳香族磺酸、碳數8～18之脂族磺酸、磺化聚苯乙烯、丙烯酸甲酯-磺化苯乙烯共聚物等之聚合物或寡聚合物狀有機磺酸等。

再者，於本發明中，作為成分(C)好用的有機磺酸，可為分子構造中除-SO₃H基以外、又含有-OH基、-NH₂基、-COOH基、鹵素基等之有機磺酸化合物，例如可舉的是萘醇磺酸、胺基磺酸、萘基氨磺酸、磺基苯甲酸、由氯全部取代或部分取代之有機磺酸(含氯有機磺酸)、由氯全部取代或部分取代之有機磺酸(含氯有機磺酸)等。

於本發明中使用之成分(C)，特別好的是芳香族磺酸化合物，可舉的最好的例子是苯磺酸、對-甲苯磺酸、萘磺酸等等。

本發明中，成分(C)之含量宜為使成分(B)與(C)之混合物的pH值為4～8之範圍的量。本發明中，pH值可依JIS K5101測定。

JIS K5101之pH值測定法，其操作法包含煮沸法及常溫法，本發明中係採用煮沸法。

又，本發明中成分(B)與成分(C)之混合物的pH之測定，在成分(C)相對水之溶解度低之場合，係可使用乙醇或異丙醇等之醇類作為懸浮液之分散劑。

本發明中成分(C)之使用量，係因應成分(B)之種類或形狀或量，或是成分(C)之種類而變化。

成分(C)之使用量，更好的是使成分(B)與成分(C)之混合物的pH成為4.2～7.8之範圍的量，再好的是成為4.5～7.2之

範圍。

本發明中，成分(D)係選自有機酸鹼金屬及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種有機酸金屬鹽。成分(D)對於以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂(A)，有在燃燒時能促進芳族脫碳酸反應之作用。

作為本發明之成分(D)好用之有機酸金屬鹽，為有機磺酸之金屬鹽及/或硫酸酯之金屬鹽，其不僅可單獨使用，也可混合兩種以上使用。

作為本發明之成分(D)之鹼土類金屬，可舉的是鋰、鈉、鉀、銣、鉍，作為鹼土類金屬，可舉的是鈹、鎂、鈣、鋇、鋇。本發明中，特別好的鹼金屬為鋰、鈉、鉀，最好的是鈉、鉀。

本發明中好用的上述有機磺酸之金屬鹽，其可舉實例為脂族磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽、芳族磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽等等。又，本說明書中，「鹼/鹼土類金屬鹽」，係以包含鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽之任一者之意義使用。

作為脂族磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽，好用的是碳數為1~8之烷磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽，或相關之烷磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽之烷基的一部分由氟原子取代之磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽，或是碳數1~8之全氟烷磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽。特別好的可舉具體例為全氟乙烷磺酸鈉鹽、全氟丁烷磺酸鉀鹽。

本發明之成分(D)中，作為較佳之鹼/鹼土類金屬鹽，可舉的是芳族磺酸之鹼/鹼土類金屬鹽及全氟烷磺酸之鹼/鹼土

類金屬鹽。

本發明中成分(D)之使用量，相對成分(A)100重量份，宜為0.001~1重量份，再好的是0.01~0.9重量份，更好的是0.1~0.8重量份，特別好的是0.4~0.7重量份。當成分(D)超過1重量份時，熔融安定性之降低會變得顯著，樹脂組合物之機械物性降低大。又，當成分(D)未達0.001重量份時，樹脂組合物之難燃性有降低之傾向，無法達成本發明目的之高難燃性。

本發明之芳族聚碳酸酯樹脂組合物可含有氟聚合物(E)。其使用目的係防止燃燒物之滴落。本發明中好用之氟聚合物，係可形成為微纖之氟聚合物，好用的是如聚四氟乙烯、四氟乙烯-丙烯共聚物之四氟乙烯系聚合物，特別好的是聚四氟乙烯。

氟聚合物為微粉狀之氟聚合物、氟聚合物之水性分散液、與乙腈-苯乙烯共聚物(AS)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等之第二樹脂的粉體狀混合物等等，可使用各種形態之氟聚合物。

作為本發明中可適當使用之氟聚合物的水性分散液，其實例為三井杜邦氟化合物股份有限公司製之「鐵氟龍30J(登記商標)」、大金工業股份有限公司製之「聚氟龍D-1(登記商標)」、「聚氟龍D-2(登記商標)」、「聚氟龍D-2C(登記商標)」、「聚氟龍D-2CE(登記商標)」。

又，作為氟聚合物，可適當使用與AS或PMMA等之第二樹脂的粉體狀混合物等等，此等與第二樹脂的粉體狀混合

物之氟聚合物相關之技術，係揭示於特開平9-95583號公報、特開平11-49912號公報、特開2000-143966號公報、特開2000-297189號公報等等。本發明中好用之與第二樹脂的粉體狀混合物之氟聚合物，可舉的是美國GE特用化學品公司製之「Blendex 499(登記商標)」、三菱螺縈股份有限公司製之「美他布蘭A-3800(登記商標)」。

本發明中氟聚合物(E)之混合量，相對成分(A)100重量份，宜為1重量份以下，再好的是0.5重量份以下，特別好的是0.2重量份以下。氟聚合物(E)之混合量，相對成分(A)100重量份，宜為0.01~1重量份，再好的是0.05~0.8重量份，特別好的是0.1~0.7重量份。本氟聚合物係作為滴落防止劑使用，按薄壁成形品具有配向性，即使不使用氟聚合物，燃燒時亦可防止滴落，在可獲得所期望之難燃性時，並無使用之要。具體而言，若所期望之難燃性在UL94規格為V-2、或VTM-2時，並無使用氟聚合物之必要。

近年，基於環境問題，期望能有樹脂組合物中之鹵素化合物含量少之材料。

然而，聚碳酸酯製之薄壁成形品中，為了表現安定之V-0、VTM-0此種高度之難燃性，業者已發現含少量氟化合物有效。本發明中之金屬鹽(D)為氟化合物之場合，該(D)成分之在樹脂組合物中所佔之比例(X重量%)，與氟聚合物(E)中所佔之氟化合物成分之在樹脂組合物中所佔之比例(Y重量%)的總和，以少量為宜。較佳的是，X為0.15重量%以上，0.5重量%以下，Y為0.05重量%以上，0.4重量%以下。

更好的是，X為0.15重量%以上且Y為0.05重量%以上，而且X+Y為0.5重量%以下之量。

本發明之芳族聚碳酸酯樹脂組合物，其中因應必要可進而添加著色劑、脫模劑、熱安定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、帶電防止劑、導電材料。

紫外線吸收劑只要是聚碳酸酯樹脂中一般使用者即可，並無特殊限制，可舉的是苯酮系紫外線吸收劑、苯並三唑系紫外線吸收劑、羥苯基三吡嗪系化合物等。又，為進一步改良耐候性，可含有受阻胺系之光安定劑或各種抗氧化劑。

作為苯酮系紫外線吸收劑，可舉的是2-羥基-4-正十二基氧苯酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基苯酮、二(5-苯醌基-4-羥基-2-甲氧基苯基)甲烷等等。

作為苯並三唑系紫外線吸收劑，可舉的是2-(2H-苯並三唑-2-基)-4-(1,1',3,3'-四甲基丁基)苯酮、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)酚、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二苯基-第三戊基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二(α,α' -二甲基苄基)苯基)苯並三唑、2,2'-伸甲基二〔4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯並三唑-2-基)〕酚、甲基-3-〔3-第三丁基-5-(2H-苯並三唑-2-基)-4-羥基-苯基丙酸酯-聚乙二醇之縮合物等。

上述添加劑之使用量，相對樹脂組合物之總量通常為15重量份以下，宜為10重量份以下，更好為3重量份下，最好為1重量份以下。

其次，茲就本發明芳族聚碳酸酯樹脂組合物之製造方法說明之。

本發明之樹脂組合物，可藉由將上述各成分(A)~(D)，及因應必要之成分(E)或其他成分，以上述組成比例混合，再以押出機等之熔融混練而獲得。此時之各構成成分之混合及熔融混練，可使用一般所用之裝置，例如轉鼓、螺條混合機等之預備混合裝置、單軸押出機或二軸押出機、混捏機等之熔融混練裝置。又，對於熔融混練裝置之原材料供給，可預先將各成分混合後供給。也可將各成分獨立供給至熔融混練裝置。

本發明芳族聚碳酸酯樹脂組合物製造時，成分(A)之形狀並無特殊限制，例如可為丸粒狀、粉末狀、片狀等等。

本發明樹脂組合物製造時，宜預先將成分(B)之表面及內部以成分(C)經由共價鍵、離子鍵、分子間力、氫鍵等作化學或物理性表面處理後，再供給至熔融混練裝置。

作為將成分(B)以成分(C)預先表面處理之方法，例如可採以下之方法。例如可採：相對成分(B)，將成分(C)以特定量混合，因應必要將成分(C)形成為熔融狀態、溶液狀態、或氣體狀態，以噴霧、濕潤、浸漬等之方法與成分(B)接觸，再使用韓歇爾式混合機、拿塔式混合機、V混合機、轉鼓等之機械混合裝置進行混合攪拌處理，而後再進行過量成分之脫氣及乾燥處理之方法。該混合攪拌處理宜在成分(C)熔點以下之溫度進行，但更有效果的是，加熱升溫至成分(C)熔點以上之溫度進行。該混合攪拌所需之時間係依混合裝

置之種類而定，通常為1分～3小時，再好的是2分～1小時，更好的是3分～40分，特別好的是5分～30分。作為混合裝置，特別好用的是附加熱裝置之韓歇爾式混合機、拿塔式混合機。又，混合攪拌處理後，過量之(C)成分宜藉減壓及/或過熱脫除，再充分乾燥。

用以製造本發明樹脂組合物之熔融混練裝置，通常可使用押出機，宜使用二軸押出機。成分(B)也可由押出機之中途側向饋入。熔融混練，通常係在押出機之機筒設定溫度為200～300℃，宜為220～270℃，押出機轉數100～700 rpm，宜為200～500 rpm之範圍內適當選擇，但在熔融混練時宜注意不造成過度之發熱。再者，在押出機之後段部份設置押出口部，作開放性脫揮發成分，或因應必要進行減壓脫揮發成分。又，原料樹脂之押出機內滯留時間，通常可在10～60秒之範圍內作適當選擇。

為成形本發明芳族聚碳酸酯樹脂組合物所構成之成形品的成形方法，可為通常之成形方法，為了製作片狀之薄壁成形品，好用的是膜片押出、充氣成形、輥壓成形。此外，也可使用射出成形、壓縮成形、射出壓縮成形、吹氣成形。特別好的獲得薄壁成形品之方法，為射出成形、薄片押出。射出成形之場合，作為形成薄壁成形品之特殊手法，係將氮或二氧化碳作為可塑劑溶解於熔融樹脂內，也可使用提高熔融樹脂之流動性之方法。氮或二氧化碳可在射出成形機之機筒設置通氣部由該處注入即可。又，為了提高成形品之轉印性，或為了防止將熔融樹脂中溶解上述氮或二氧

為 T。

自模頭押出之膜片狀樹脂，係由滾子 A～I 所頒送。有關成形品之壁厚，可藉模頭押出口隙幅 W 與滾子之轉數，獲得所期望壁厚之成形品。此處，W 一定時，滾子之轉數愈高，可使成形品之壁厚愈薄。又，藉由自 A、B、C 之轉數提高至 D 之滾子轉數，可製作配向性大之延伸膜片。

成形品壁厚，係指將相對形成上述成形品面積之平面的垂直方向之壁厚，以游標卡尺、測微計、厚度計測定所得之厚度。

本發明薄壁成形體之實例為，可用於桌上型個人電腦或筆記型個人電腦等之電腦零件、行動電話零件、電器-電子機器、可攜式資訊末端、家電製品零件等等。特別是本發明之薄壁成形體，可適當地用於絕緣薄膜、絕緣膜片。可舉的適當用途尚包括近年對薄壁成形體之要望增高之電池盒、塑膠框架等等。

[實施例]

以下，於實施例及比較例中，使用以下成分(A)、(B)、(C)、(D)及其他成分，使用芳族聚碳酸酯樹脂組合物製作薄壁成形體。

1. 成分(A)：芳族聚碳酸酯

自雙酚 A 及碳酸二苯酯，以熔融酯交換法製造之雙酚 A 系聚碳酸酯，作為受阻酚系抗氧化劑，含 300 ppm 十八烷基-3-(3,5-二丁基-4-羥苯基)丙酸酯。

重量平均分子量(Mw)=21,500

酚性末端基比例(酚性末端基占全末端基數之比例)=32
莫耳%

酚性末端基比例係由核磁共振法(NMR法)測定。

2.成分(B): 無機化合物

具有以下特性之滑石。

平均粒徑=5 μm

白色度=96%

體積比容積=2.3 ml/g

比表面積=8.5 m^2/g

水分=0.2%

吸油量=51 ml/100 g

pH=9.3

平均粒子測定方法，係使用島津製作所公司製之
SALD-2000分析裝置，利用雷射繞射法測定對於各粒子之
粒徑，滑石之平均粒徑係取中間徑。

白色度係利用依據JIS P8123之測定方法實施，使用東洋
精機製作所公司製之DigitalhunterST測定。

比表面積係由利用氣相吸附法之BET法測定，使用島津製
作所公司製之夫羅索普2300測定。

水分係利用依據JIS K5101之測定方法實施，使用島津製
作所公司製之STAC-5100測定。

吸油量及體積比容積，係利用依據JIS K5101之測定方法
實施。

pH係利用依據JIS K5101規格之pH測定法(煮沸法)實施。

3.成分(C)：選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物

對-甲苯磺酸(特級試藥，和光純藥工業股份有限公司製)

4.成分(D)：選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土金屬鹽之至少一種有機酸金屬鹽

全氟丁烷磺酸鉀鹽(大日本油墨工業股份有限公司製)，商品名「美加發庫F114」)

5.其他成分

(滴落防止劑)

氟聚合物

聚四氟乙烯(PTFE)與丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)之50/50(重量比)粉體狀混合物(美國GE特用化學公司製，「Blendex 449」(登記商標))

(紫外線吸收劑)

使用苯並三唑系之2-(2H-苯並三唑-2-基)-4-(1,1',3,3'-四甲基丁基)苯酮(永光化學公司製「Eversorb72」)。

(脫模劑)

季戊四醇四硬脂酸酯(日本國日本油脂公司製，「優尼斯塔H476」(登記商標))

實施例1~6及比較例1~6

將成分(A)、(B)、(C)、(D)及其他成分，以表1所示之量(單位為重量份)，使用二軸押出機熔融混練，獲得聚碳酸酯難燃樹脂組合物。具體之製作方法及製造條件係如下所述。

將表1、表2所示組成比之成分(B)與成分(C)之混合物的

pH值，依據JIS K5101測定之結果，係表1、表2所示之值。

熔融混練裝置，係使用二軸押出機(ZSK-25，L/D=37，德國Werner & Pfleiderer公司製)，在機筒設定溫度250℃、螺旋轉數250 rpm、混練樹脂之吐出速度20 kg/hr之條件下，進行熔融混練。

在熔融混練中，在押出機模頭部，以熱電偶測定之熔融樹脂溫度為260～270℃。又，在押出機之後段部份設置通氣口，進行減壓脫揮發成分(0.005 MPa)。

有關對於二軸押出機原材料之投入，成分(B)與成分(C)係使用在進行熔融混練前，以表1所示之配合比例，投入外套溫度設於200℃之10升韓歇爾式混合機中，在螺旋轉速1450 rpm下，進行10分之攪拌處理之預備混合處理所得者。又，該預備混合處理之pH值依JIS K5101測定的結果，係如表1、表2中所示。

將所獲得之樹脂組合物的小粒，在120℃下乾燥4小時，將所期厚度之膜片壓出成形，實施以下之各種實驗。

難燃性試驗

將所期厚度之膜片，以燃燒試驗用短柵薄壁成形體的狀態切出，作為試驗片使用。將試驗片在溫度23℃、溼度50%之環境下保持2日後，依UL94規格進行50 W(20 mm)之垂直燃燒試驗，分類成V-0、V-1、V-2、NC(NC為無法分類)。

(難燃燒性之程度(左為良好)：V-0 > V-1 > V-2 > NC)

膜片之押出，係由安裝T模頭之65 mm單軸押出機(GM工程公司製GM 65-25)實施，在機筒設定溫度270℃、螺旋轉

暴露試驗(JIS B 7753-1993)實施2000小時下之結果，與實施例1、2、3之成形品相較，發現耐候性較佳。實施例1、2、3之組合物的成形品表面有細微裂縫，相對於此，實施例4、5、6之組合物的成形品表面並未發生裂縫。

比較例1之組成，消焰時間增長，在VTM測試時火焰也燒至標線，而為NC。

比較例2之組成，試驗片之收縮大，試驗時之火焰燒至緊繃，而為NC。

比較例3係相對押出方向作1軸延伸之試驗片之結果，在VTM測試時也是，試驗片之收縮大，試驗時之火焰燒至緊繃，而為NC。

比較例4之消焰效果小發生滴落，且火焰燒至標線，在VTM測試中也是NC。

比較例5之消焰效果小，且火焰燒至標線，故在VTM試驗中為NC。

本發明之薄壁成形體，係熔融安定性及難燃性優異之芳族聚碳酸酯樹脂組合物，更詳言之，即使在薄壁之成形體中，此等特性亦屬優異之難燃性芳族聚碳酸酯成形體。

本發明雖以詳細、特定之實施態樣說明如上，但對業者而言，當可在不脫離本發明精神及範圍下做各種變更及修正。

本發明係以2004年4月27日申請之日本發明申請案(特願2004-130819)、2004年6月15日申請之日本發明申請案(特願2004-177241)、2004年10月29日申請之日本發明申請案(特

願2004-315059)為基礎，其內容在此納入供參考。

產業上之可利用性

作為本發明薄壁成形體之例子，可使用於桌上型個人電腦及筆記型個人電腦等之各種電腦零件、行動電話、電器-電子零件、可攜式資訊末端、家電製品零件等等。特別是作為薄壁成形膜片、可舉的是絕緣膜、絕緣膜片等等。再者，近年對薄壁成形體方面之期望高的電池盒、塑膠框等，亦屬可列舉之用途。

【圖式簡單說明】

圖1(a)係本發明之膜片押出成形之概念圖。

圖1(b)係自圖1(a)下部觀察模頭時之概念圖。

十一、圖式：

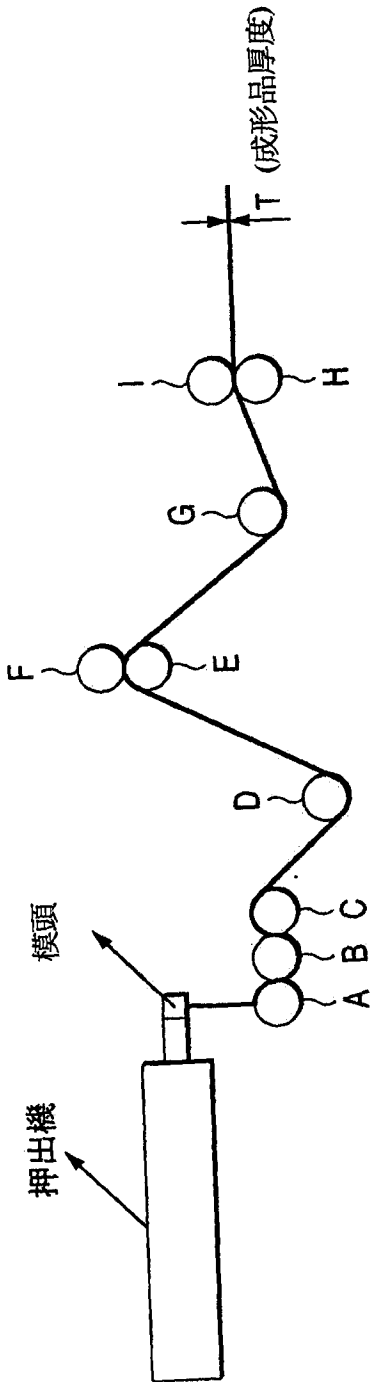


圖 1(a)

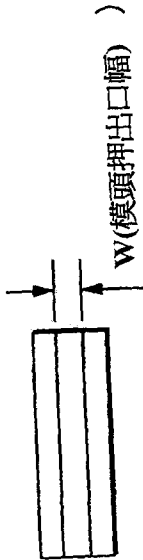


圖 1(b)

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：

(無)

反，滴落物反而會發生，本發明組合物中較佳的是不含滴落防止劑。

基於此等新見解，發明人等完成本發明。是以，本發明之一個目的，係在提供一種不使用溴系化合物或磷系化合物作為難燃劑之具有高度難燃性之聚碳酸酯樹脂。本發明之其他目的，係在提供一種使用本發明芳族聚碳酸酯樹脂組合物製成之芳族聚碳酸酯成形體，與使用習用之芳族聚碳酸酯樹脂組合物所製造之薄壁成形體相較，不僅具有極高度之難燃性，且具有優異之熔融安定性、耐濕熱性、剛性及耐衝擊性。

本發明之上述及其他各種目的、特徵及優點，可由以下之詳細說明及請求範圍而更顯而易知。

根據本發明之基本態樣，提供一種聚碳酸酯薄壁成形體，其係由芳族聚碳酸酯樹脂組合物所形成，該芳族聚碳酸酯樹脂組合物相對100重量份之(A)芳族聚碳酸酯或以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂，包含0.1~200重量份之(B)無機化合物，0.001~10重量份之(C)選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物，及0.001~1重量份之(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種金屬鹽；該聚碳酸酯薄壁成形體之相當其表面積之至少50%的部份具有小於0.7 mm之厚度，且在溫度170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%)，滿足下式(1)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (1)。$$

9823

其次，為使本發明易於理解，茲將本發明之基本特徵及較佳態樣列舉如後。

具體言之，本發明係以下1-16之發明。

1.一種聚碳酸酯薄壁成形體，係由樹脂組合物所形成，該樹脂組合物包含100重量份之(A)芳族聚碳酸酯或以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂，0.1~200重量份之(B)無機化合物，0.001~10重量份之(C)選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物，及0.001~1重量份之(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種金屬鹽；該聚碳酸酯薄壁成形體之相當其表面積之至少50%的部份具有小於0.7 mm之厚度；且在170°C之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%)，滿足下式(1)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (1)。$$

2.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體之雙折射率係在0.00001以上0.002以下。

3.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該樹脂組合物中進一步含1重量份以下之(E)氟聚合物。

4.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該化合物(C)，係以(B)無機化合物與(C)化合物之混合物的pH值成為4~8之量含有。

5.如項目3之聚碳酸酯薄壁成形體，其中當該金屬鹽(D)之在該樹脂組合物中所占之比例為X重量%，該氟聚合物(E)之氟化合物成分在該樹脂組合物中所占之比例為Y重量

1823

%時，X與Y係滿足以下(2)式及(3)式：

$$0.15 \leq X \leq 0.5 \quad (2)$$

$$0.05 \leq Y \leq 0.4 \quad (3)。$$

6.如項目5之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該X與Y係滿足以下(4)、(5)及(6)式：

$$0.15 \leq X \quad (4)$$

$$0.05 \leq Y \quad (5)$$

$$X + Y \leq 0.5 \quad (6)。$$

7.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體為難燃性，且其在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%），滿足下式(7)：

$$-30 < S1 < -1 \quad (7)。$$

8.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%），滿足下式(8)，且該聚碳酸酯薄壁成形體之成形垂直方向的收縮率S2(%），滿足下式(9)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (8)$$

$$-60 < S2 < -1 \quad (9)。$$

9.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體之相當其表面積之至少50%的部份具有0.5 mm以下之厚度。

10.如項目1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄

4823

化碳而成之樹脂充填於模具內時之外觀上之不良(螺旋狀凹凸)，在將熔融樹脂充填於模具之前，宜預先將氮氣或二氧化碳充填於模具內。此時，以提高轉印性為目的，宜使用二氧化碳。

本發明之成形體，特別是薄壁成形品，可形成迄今所難以達成之高水準難燃效果成形體。具體而言，可達成例如相當成形體表面之全面積至少50%之部份為厚度未達0.7 mm之成形體，進而相當成形體表面之全面積至少50%之部份為厚度為0.5 mm以下之成形體中，在UL規格下具有V-0、V-1、V-2之難燃性，較佳的是具有V-0之成形體。又，在更薄壁性薄膜之場合，可達成例如在0.4 mm以下，在UL規格下具有VTM-0、VTM-1、VTM-2之難燃性，較佳的是具有VTM-0之難燃性的成形體。壁厚之下限值宜為0.001 mm，綜合本發明之課題，更好的是0.03 mm。成型體之全面積，亦即成形品面積，係指有射出成形、射出壓縮成形等之凸模、凹模時，形成一般具外表面之凹模之成形品的空腔部分之面積。又，藉由膜片押出等作成片狀、膜狀之成形體之場合，係指該膜片或膜體之面積。又，如吹氣成形等只有在成形品之片面與模具相接的成形體，則表示樹脂相接之外表面之面積。

本發明在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，成形流動方向的收縮率S1(%), 滿足下式(1)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (1)$$

之聚碳酸酯薄壁成形體，係指在高溫時具有一定範圍收縮

9823

性之成形品。

收縮率之測定，係自該膜片切出依JIS K6873之加熱伸縮試驗片(縱120 mm、橫120 mm)。在切出之加熱伸縮率試驗片上，附上十字型標線。標線係呈相對押出方向之平行線(長100 mm)與垂直線(100 mm)之交叉點，位於膜片中心之十字型。將此膜片在170℃之氣體環境下放置30分鐘，測定取出之成形品的收縮率。加熱收縮率之計算，係以下式(11)算出。

$$S=(l_2-l_1)/l_1\times 100 \quad (11)$$

(式中，S表加熱收縮率(%)， l_1 表加熱前之標線間距離(mm)， l_2 表加熱後之標線間距離(mm)。)

具有本發明組成之薄壁成形體，因具有上式(11)所示之特定收縮率，在製品之薄壁成形體暴露於火焰時，發現其具有短暫之消焰時間。若收縮率在-1%以上時，著火時有較大之滴落伴隨之虞，反之，若為-60%以下時，著火時成形體會過度收縮，而喪失作為製品之薄壁成形體的機能。同時，UL試驗片中亦同，當收縮率為-1%以上時，著火時將伴隨有滴落，以致V-0、V-1、VTM-0、VTM-1之達成困難，反之，若為-60%以下時，燃燒試驗之際成形體會過度收縮，而導致V試驗無法進行(NOT-V)、VTM試驗無法進行(NOT-VTM)的結果。

本發明之收縮率之較佳範圍，相對成形流動方向為大於-60%，小於-1%。更好的是，相對成形流動方向為大於-30%，小於-1%。

9823

其他之較佳型態，係二軸方向收縮之薄壁成形體。一般而言，押出成形所製成之膜片或薄膜，若暴露於高溫下(例如本發明之薄壁成形體為170℃氣體環境下)時，成形方向與垂直方向之收縮率S2超過0%。因此，製品因某種原因火種與膜片接觸而著火時，藉由二向收縮而以包覆火焰之方式消焰。

二軸方向收縮之薄壁成形體的收縮率之較佳範圍，成形流動方向之收縮率為大於-60%，小於-1%。更好的是，成形垂直方向之收縮率為大於-60%，小於-1%。

作為二軸延伸之方法，可在膜片押出後作二軸延伸，或是在押出方向於押出時延伸，在押出後只對與押出方向垂直之方向延伸。

本發明之薄壁成形體的較佳其他特徵，係雙折射率在特定範圍內之成形體，該雙折射率宜在0.00001以上0.002以下，更好的是0.0001以上0.001以下。

此處所稱之雙折射率，係指下式(12)所示之數值。

$$\Delta N = \Gamma / d \quad (12)$$

(式中， ΔN 表雙折射率， Γ 表遲滯值， d 表試驗片之厚度。)

ΔN 表入射至試驗片之光在二方向折射，以通過速度快者之折射率為 N_f ，慢者之折射率為 N_s 時，二者之差($N_s - N_f$)。由式(12)可知， ΔN 係與 Γ 成比例，與試驗片之厚度成反比。本發明中，係測定 Γ ，將其以試驗片厚度 d 除之值作為雙折射率 ΔN 。 ΔN 係表成形品之配向的程度，配向愈強則值愈大。又，試驗片之配向愈強則 S_1 、 ΔN 愈大，因此，本發明之收縮率 S_1 與雙折射率 ΔN 相關，愈是 S_1 大的試驗

9823

片， ΔN 愈大。

又，使用本發明組合物之成形品中，若未使用氟聚合物(E)，或氟聚合物(E)在0.2重量份以下，甚至在0.1重量份以下之極少量時，宜為至少在一方向配向之薄壁成形體。本發明之薄壁成形體，宜具有膜片或薄膜之形狀。又，在膜片、薄膜成形時作配向成形，可獲得顯著之效果。一般而言，在射出成形中，因在流動方向配向，故在難燃試驗時會收縮，而可防止滴落。相對於此，未延伸之押出膜片成形中，因不易使其配向，因此滴落防止劑將無法有效發揮效力，而有可能發揮低落現象。押出膜片成形中，作為延伸膜片之方法的例子，可舉出的有：在樹脂為熔融狀態之膜片押出後，立即提高滾子之轉數，而在押出方向拉伸樹脂之方法；或是在押出後立即對第一滾子及其後之第二以降之滾子速度賦予差速，而將半熔融狀態之膜片延伸之方法；或是將膜片材料為 T_g 以下之固化狀態者做機械延伸之方法等等。

本發明成形品製作方法之具體例，以可作膜片押出之供製作膜片之模頭的押出口幅為 W ，最終製品之膜片厚為 T 時，宜為 $T/W < 1$ 之方式延伸之薄壁成形體，更好的是 $0.1 < T/W < 0.9$ ，更好的是 $0.4 < T/W < 0.8$ 。

有關延伸之方法，延伸射出吹氣等同樣亦可使用。

圖1係本發明所用之膜片押出成形之一例。圖中(A)係膜片押出成形之概念圖，(B)係自圖1(A)下部觀察模頭時之概略圖。此處，模頭之押出口隙幅為 W ，薄壁成形體之壁厚

af23

數15~40 rpm、吐出量10~15 kg/hr之條件下，進行膜片成形。裝置構成之概念圖，係如圖1所示。

將膜片延伸時，在押出方向作一軸延伸，或是相對押出方向在垂直方向作一軸延伸。所獲得之膜片之收縮率，雙折射率係為表1、2所示之值。

收縮率之測定

收縮率之測定，係自製成之膜片切出依據JIS K 6837之加熱伸縮試驗片(縱120 mm、橫120 mm)，標出相對押出方向之平行線(長100 mm)與垂直線之交叉點，成為膜片中心之十字型標線。將此膜片在170℃之氣體環境下放置30分鐘，測定取出成形品之收縮率。加熱收縮率之計算，係使用下式(11)算出。

$$S=(l_2-l_1)/l_1\times 100 \quad (11)$$

(式中，S表加熱收縮率(%)， l_1 表加熱前之標線間距離(mm)， l_2 表加熱後之標線間距離(mm)。)

雙折射率之測定

雙折射率係由下式(12)算出。

$$\Delta N=\Gamma /d \quad (12)$$

(式中， ΔN 表雙折射率， Γ 表遲滯值， d 表試驗片之厚度。)

遲滯值係使用遲滯測定裝置(大塚電子股份有限公司製之形式RET-100)，以迴轉檢光元件法以10 nm間隔測定，使用550 nm值算出。試驗片厚度係由測微計測定。

T模頭之押出口隙幅0.8 mm，押出口隙長380 mm。

由T模頭所押出之膜片係藉由滾子，以滾子轉數0.8~1.2

9823

m/min之範圍調節，在取與吐出量之平衡下，形成所期望厚度之膜片。滾子A、B、C之設定溫度為120℃。0.5 mm壁厚之押出膜片為T/W=0.625，0.4 mm壁厚之押出膜片為T/W=0.5。

將成形之膜片，切出寬12.7 mm、長127 mm(膜片押出方向取為長度方向)，依UL94V測試規格進行20 mm垂直燃燒試驗。又，切出寬50 mm長200 mm(膜片押出方向取為長度方向)，UL94VTM規格進行20 mm垂直燃燒試驗。結果係如表1、2所示。

【表1】

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
成分A (重量份)	100	100	100	100	100	100	100
成分B (重量份)	5	5	5	5	5	5	5
成分C (重量份)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
成分D (重量份)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4
氟聚合物 (重量份)	0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
其它成分 (脫模劑) (重量份)	0	0	0	0.2	0.2	0.2	0
其它成分 (紫外線吸收 劑) (重量份)	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0
成分(B)與成 分(C)混合物 之pH值	6	6	6	6	6	6	6
收縮率S1	-1.5	-10.5	-14.5	-26.5	-49.5	-44	-29
收縮率S2	-15.5	3.5	4.5	9.5	10	-12	10
雙折射率ΔN	未測定	未測定	未測定	0.000129	0.000939	未測定	未測定
試驗片厚度 (mm)	0.3(*)	0.4	0.3	0.15	0.1	0.08(*)	0.05
難燃性V測試	V-2	V-0	NC	NC	NC	NC	NC
難燃性VTM 測試	未測定	未測定	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VYM-0

(*)相對押出方向在垂直方向作1軸延伸之試驗片

923

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
成分 A(重量份)	100	100	100	100	100
成分 B(重量份)	5	0	5	0	0
成分 C(重量份)	0.15	0.15	0.15	0	0
成分 D(重量份)	0	0.4	0	0	0.3
氟聚合物(重量份)	0	4	0.1	0.1	0.2
其它成分(脫模劑)(重量份)	0	0	0	0.2	0.2
其它成分(紫外線吸收劑)(重量份)	0	0	0	0.3	0.3
成分(B)與成分(C)混合物之 pH 值	6	6	6	未測定	未測定
收縮率 S1	-1.5	-62	-80(*)	-30.5	-49
收縮率 S2	0	12	20	10	10
雙折射率 ΔN	未測定	未測定	未測定	0.000085	0.000950
試驗片厚度(mm)	0.3	0.4	0.3	0.15	0.1
難燃性 V 測試	NC	NC	NC	NC	NC
難燃性 VTM 測試	NC	未測定	NC	NC	NC

(*)相對押出方向作1軸延伸之試驗片

如實施例1所示，在未添加氟聚合物，相對押出方向在垂直方向作1軸延伸時，發生滴落，V-0困難，但試驗片之著火部份至緊繃為止收縮而並無成NC之情事，且與滴落同時消焰，可知有效地確實取得V-2。

實施例2中，即使為0.4 mm厚，仍顯示良好之難燃性V-0。

實施例3、4、5、6、7中，收縮大且火焰燒至緊繃，故在V測試時為NC，但於VTM測試時則可獲得良好之VTM-0。

實施例4、5、6之組合物中添加有紫外線添加劑，在黑板溫度63℃，照射及噴霧方法為120分鐘週期(有雨)之晴雨計

五、中文發明摘要：

98年2月3日 替換頁

一種聚碳酸酯薄壁成形體，係由樹脂組合物所形成，該樹脂組合物包含100重量份之(A)芳族聚碳酸酯或以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂，0.1~200重量份之(B)無機化合物，0.001~10重量份之(C)選自有機酸性化合物及有機酸性化合物衍生物之至少一種化合物，及0.001~1重量份之(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種金屬鹽；該聚碳酸酯薄壁成形體之相當其表面積之至少50%的部份具有小於0.7 mm之厚度，且在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%)，滿足下式(1)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (1)。$$

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

9823 本

1. 一種聚碳酸酯薄壁成形體，係由樹脂組合物所形成，該樹脂組合物包含100重量份之(A)芳族聚碳酸酯或以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂，0.1~200重量份之(B)選自碳纖維或矽酸鹽化合物之無機化合物，0.001~10重量份之(C)選自有機磺酸、有機磺酸酯、有機磺酸鎂鹽、有機磺酸銨鹽之至少一種化合物，及0.001~1重量份之(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種金屬鹽；

該化合物(C)，係以該(B)無機化合物與該化合物(C)之混合物的pH值成為4~8之量含有；

該聚碳酸酯薄壁成形體之相當其表面積之至少50%的部份具有小於0.7 mm之厚度；且

在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%)滿足下式(1)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (1)。$$

2. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體之雙折射率係在0.00001以上0.002以下。
3. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該樹脂組合物進一步含1重量份以下之(E)氟聚合物。
4. 如請求項3之聚碳酸酯薄壁成形體，其中當該金屬鹽(D)之在該樹脂組合物中所占之比例為X重量%，該氟聚合物(E)之氟化合物成分在該樹脂組合物中所占之比例為Y重量%時，X與Y係滿足以下式(2)及式(3)：

$$0.15 \leq X \leq 0.5 \quad (2)$$

$$0.05 \leq Y \leq 0.4 \quad (3)。$$

5. 如請求項4之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該X與Y係滿足以下式(4)、(5)及(6)：

$$0.15 \leq X \quad (4)$$

$$0.05 \leq Y \quad (5)$$

$$X + Y \leq 0.5 \quad (6)。$$

6. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體為難燃性，且其在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%)滿足下式(7)：

$$-30 < S1 < -1 \quad (7)。$$

7. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體在170℃之氣體環境下放置30分鐘時，該聚碳酸酯薄壁成形體之成形流動方向的收縮率S1(%)滿足下式(8)，且該聚碳酸酯薄壁成形體之成形垂直方向的收縮率S2(%)滿足下式(9)：

$$-60 < S1 < -1 \quad (8)$$

$$-60 < S2 < -1 \quad (9)。$$

8. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體之相當其表面積之至少50%的部份具有0.5 mm以下之厚度。
9. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體具有在UL94規格之試驗法下，由V-0或VTM-0所示

之難燃性。

10. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體具有薄片或薄膜之形狀。
11. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體為絕緣片或絕緣膜。
12. 如請求項1之聚碳酸酯薄壁成形體，其中該聚碳酸酯薄壁成形體為電氣或電子機器用成形體。
13. 一種芳族聚碳酸酯樹脂組合物，包含100重量份之(A)以芳族聚碳酸酯為主體之樹脂成分，0.1～200重量份之(B)選自碳纖維或矽酸鹽化合物之無機化合物，0.001～10重量份之(C)選自有機磺酸、有機磺酸酯、有機磺酸磷鹽、有機磺酸銨鹽之至少一種化合物，及0.001～1重量份之(D)選自有機酸鹼金屬鹽及有機酸鹼土類金屬鹽之至少一種有機酸金屬鹽；該化合物(C)，係以該(B)無機化合物與該化合物(C)之混合物的pH值成為4～8之量含有。
14. 如請求項13之聚碳酸酯樹脂組合物，其中該化合物(C)為選自有機磺酸、有機磺酸酯之至少一種化合物。