

公告本

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：95146962

※申請日期：95-12-15

※IPC 分類：08K9/04(2006.01)
08L69/00(2006.01)
51/00(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚碳酸酯模塑組成物

POLYCARBONATE MOLDING COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

1. 溫艾德/ WENZ, ECKHARD

2. 潘玉衣/ PEUCKER, UWE

3. 艾湯姆/ ECKEL, THOMAS

4. 魏德特/ WITTMANN, DIETER

5. 尼亞諾/ NENNEMANN, ARNO

6. 布弗拉/ BUCHHOLZ, VERA

國 籍：(中文/英文)

1.-6. 皆為德國/GERMANY

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：

德國；西元 2005 年 12 月 17 日；10 2005 060 463.3

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明係揭示一種熱塑性模塑組成物，其特徵為：於發生火災時具有改良的熱穩定性與相對地低的分解最大速率。此組成物包含一種芳族聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯，與一種經修飾的層狀化合物，此修飾係使用有機聚合物經由一種不含溶劑之熔融程序，選擇地使用其他的組份，包括：一種衝擊修飾劑、一種熱塑性(共)聚合物、與一種磷化合物。

六、英文發明摘要：

A thermoplastic molding composition that features improved thermal stability and a relatively low maximum rate of decomposition in the event of fire is disclosed. The composition contains an aromatic polycarbonate and/or polyester carbonate, and a modified layered compound, the modification with organic polymer by means of a solvent-free melt process. Optional additional components include an impact modifier, a thermoplastic (co)polymer, and a phosphorus compound.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(~~幾~~)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於熱塑性模塑組成物，特別是聚碳酸酯組成物。

【先前技術】

包含聚碳酸酯(PC)與 ABS(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)，及包括烷基銨蒙脫土，較佳地分散於 ABS 相，之組成物被 Wang 等人報導具有增加的熱穩定性(Wang, S., Hu, Y., Wang, Z., Yong, T., Chen, Z., & Fan, W., 聚碳酸酯/ABS/蒙脫土奈米複合材料之合成與鑑定，聚合物之降解與穩定性，第 80 卷，第 1 期，(2003 年)，第 157-61 頁)。

亦已熟知：習用的烷基銨修飾劑，如：牛油-二(2-羥基乙基)甲基銨及包含於其中之不純物(例如：鐵離子)會分解聚碳酸酯母體，並且例如：會增加釋熱速率(藉錐形量熱法測定)(參見：Stretz, H. A., Koo, J. H., Dimas, V. M., & Zhang, Y., 聚碳酸酯/蒙脫石黏土奈米複合材料摻合物之阻焰性能，聚合物預刊，第 42 卷，第 2 期，(2001 年)，第 50 頁；Yoon, P. J., Hunter, D. L. & Paul, D. R., 聚碳酸酯奈米複合材料：第 2 部份．降解與顏色之生成，聚合物，第 44 卷，第 18 期，(2003 年)，第 5341-54 頁)。

對於 ABS 模塑組成物，烷基銨蒙脫土於阻焰性之增效作用為習知(Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y.,

Chen, Z., & Fan, W., 阻焰劑 ABS/蒙脫土奈米複合材料之製備與鑑定, 應用黏土科學, 第 25 卷, 第 1-2 期, (2004 年), 第 49-55 頁)。Wang 等人以 ABS 模塑物併用氧化銻與十溴二苯基氧化物達成改良的阻焰性。於烷基銨蒙脫土之存在下, 可降低釋熱速率(錐形量熱計)及延長燃燒時間, 亦即:LOI(極限氧指數)較高, 並且於 UL-94 V 試驗中達到易燃性評等為 V-0。

WO 99/43747 A1 揭示:對於聚碳酸酯/ABS 組成物, 烷基銨蒙脫土於阻焰性之增效作用, 聚碳酸酯/ABS 組成物之燃燒時間藉添加烷基銨蒙脫土得以延長。

烷基銨-修飾蒙脫土之缺點為:製備層狀矽酸鹽所需之複雜與昂貴的修飾程序, 以此方法修飾之層狀矽酸鹽亦具有一種對聚碳酸酯組成物之物性不利的影響, 因為鹼性的層狀矽酸鹽修飾劑會降解聚合物, 因此導致聚合物分子量的降低, 並造成雲狀花紋與變色。U.S. 2005/0137287 A1 揭示聚碳酸酯組成物, 其包括層狀矽酸鹽, 使用一種具有四級銨端基基團之 2-(二甲基胺基)-苯乙烯/甲基丙烯酸乙酯之嵌段共聚物予以修飾, 獲得之聚碳酸酯模塑組成物為透明, 而且未顯示變色。

WO 99/07790 A1 與 Fischer 等人(Fischer, H.R., Gielgens, L.H., & Koster, T.P.M., 得自聚合物與層狀無機物之奈米複合材料, Mat. Res. Soc. Proc., 第 519 冊, 1998 年, 第 117-123 頁)揭示奈米複合材料, 其包括嵌段或接枝共聚物與一種層狀矽酸鹽, 此共聚物包含一可與

層狀矽酸鹽相容的結構單元及另一可與聚合物母體相容的單元。於製備複合材料的第一步驟中，將層狀矽酸鹽與共聚物在高溫下混合，而於隨後的步驟中與所欲之聚合物母體進行擠塑，或者亦可添加一種溶劑，以此方法可使經修飾之材料達成抗拉強度的改善。聚碳酸酯/ABS組成物及經由水性途徑修飾層狀矽酸鹽之方法則未被述及。

經由嵌段共聚物予以修飾之缺點為複雜與昂貴的修飾程序，而且需要額外的操作步驟藉以合成嵌段共聚物。

本發明所基於之目的為提供聚碳酸酯模塑組成物，其具有：高的熱穩定性、起燃後低的分解最大速率、及低的煙霧密度。

【發明內容】

發明概述

本發明係揭示一種熱塑性模塑組成物，其特徵為：於發生火災時具有改良的熱穩定性與相對地低的分解最大速率。此組成物包含一種芳族聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯，與一種經修飾的層狀化合物，此修飾係使用有機聚合物經由一種不含溶劑之熔融程序，選擇地使用額外的組份，包括：一種衝擊修飾劑、一種熱塑性(共)聚合物、與一種磷化合物。

發明詳述

令人驚訝地發現：添加經修飾的層狀化合物後，可增加聚碳酸酯模塑組成物之熱穩定性，而且於發生火災時

可降低分解最大速率，此修飾係使用有機聚合物，經由一種不含溶劑之熔融程序。依本發明組成物之優點為：未使用長鏈四級銨鹽作為穩定劑，並可避免聚碳酸酯之分子量降解，其亦導致依本發明模塑組成物之高標準的機械性能。

因此本發明提供熱塑性模塑組成物，其包括：

- A) 一種芳族聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯，
- B) 選擇地一種衝擊修飾劑，
- C) 選擇地一種熱塑性均-及/或共聚物，
- D) 一種經有機地修飾的層狀化合物，此修飾係使用有機聚合物，經由一種不含溶劑之熔融程序(於此稱為經修飾的層狀化合物)，與
- E) 選擇地一種磷化合物。

依本發明組成物較佳地包括：

- A) 30 至 99.9 重量份，以 40 至 90 重量份為較佳，之芳族聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯，
- B) 0 至 60 重量份，以 1 至 40 重量份為較佳，以 2 至 15 重量份為特佳，之一種橡膠-修飾的接枝聚合物，
- C) 0 至 30 重量份，以 0 至 25 重量份為較佳，之一種熱塑性均-及/或共聚物，
- D) 0.1 至 40 重量份，以 1 至 25 重量份為較佳，以 2 至 10 重量份為特佳，之一種經修飾的層狀化合物，與
- E) 0 至 30 重量份，以 1 至 20 重量份為較佳，以 4 至

15 重量份為特佳，之磷化合物。

於本申請案中所有的重量份(於此稱為 pbw)數據皆予以標準化，致使於組成物中組份 A+B+C+D+E 之重量份之加總為 100。

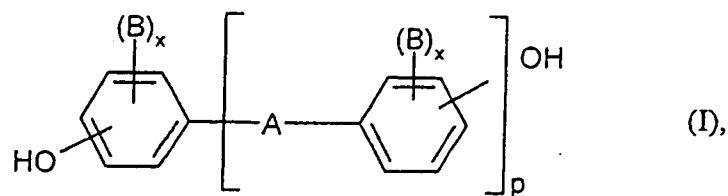
依本發明適合的聚碳酸酯組成物組份藉實例說明於下：

組份 A

適合的芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯為習知，並可使用習知方法製得(芳族聚碳酸酯之製造參見如:Schnell, "聚碳酸酯之化學與物性", Interscience 出版社, 1964 年, 與 DE-AS 1495626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, 與 DE-A 3832396; 芳族聚酯碳酸酯之製造參見如: DE-A 3077934)。

芳族聚碳酸酯之製造係藉如:將芳族二羥基化合物(例如:二酚)與碳酸鹵化物, 以光氣為較佳, 及/或與芳族二羧酸二鹵化物, 以苯二羧酸二鹵化物為較佳, 進行反應, 經由相界面法, 選擇地使用鏈終止劑, 例如:單苯酚, 與選擇地使用分支劑, 其為三官能或多於三官能者, 例如:三苯酚或四苯酚。或者其製造可經由習知的熔融聚合反應法, 需將二酚與例如:碳酸二苯酯反應。

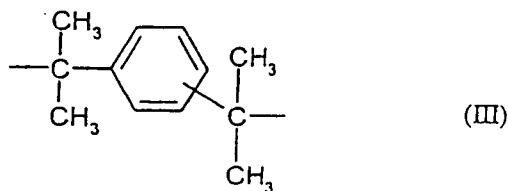
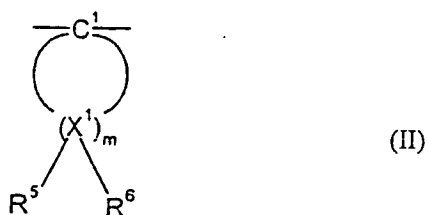
用於製造芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯之芳族二羥基化合物, 較佳者為那些具式(I)者



其中

A 為：一單鍵、C₁ 至 C₅ 伸烷基、C₂ 至 C₅-亞烷基、C₅ 至 C₆-環亞烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆ 至 C₁₂-芳烯基，於其上可縮合其他的芳族環，選擇地包含雜原子，

或具有式(II)或(III)之基團



B 於各案例中為： C_1 至 C_{12} 烷基，以甲基為較佳、或鹵素，以氯及/或溴為較佳，

x 於各案例中各自獨立地為:0、1、或 2，

p 為 1 或 0，與

R⁵ 與 R⁶，可就每個 X¹ 個別地選擇，各自獨立地代表：氫、或 C₁ 至 C₆ 烷基，以氫、甲基、或乙基為較佳，

X^1 代表碳，與

m 代表一自 4 至 7 之整數，以 4 或 5 為較佳，其條件為：至少有一個 X^1 原子，其上之 R^5 與 R^6 同時為烷基基團。

較佳之芳族二羥基化合物為：氫醌、間苯二酚、二羥基二苯酚、二-(羥基苯基)- C_1 - C_5 -鏈烷、二-(羥基苯基)- C_5 - C_6 -環鏈烷、二-(羥基苯基)醚、二-(羥基苯基)亞砒、二-(羥基苯基)酮、二-(羥基苯基)砒、與 α, α -二-(羥基苯基)-二異丙基-苯，及其環上溴化及/或環上氯化之衍生物。

特佳的二酚為：4,4'-二羥基二苯基、雙酚 A、2,4-二-(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-環己烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4'-二羥基二苯基硫化物、4,4'-二羥基二苯基砒、及其二-與四溴化或氯化之衍生物，例如：2,2-二-(3-氯-4-羥基苯基)-丙烷、2,2-二-(3,5-二氯-4-羥基苯基)-丙烷、或 2,2-二-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷，以 2,2-二-(4-羥基苯基)-丙烷(雙酚 A)為特佳。

芳族二羥基化合物可個別地或以任何所欲之混合物使用，這些二酚為習知，或可使用習知方法獲得。

適合用於製造熱塑性芳族聚碳酸酯之鏈終止劑包括：苯酚、對-氯苯酚、對-第三丁基苯酚、或 2,4,6-三溴苯酚、亦可為長鏈烷基苯酚，如：依照 DE-A 2842005 之 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)-苯酚、4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚、或單烷基苯酚或二烷基苯酚，其於烷基取代基中具

有總計 8 至 20 個碳原子者，如：3,5-二-第三丁基苯酚、對-異辛基苯酚、對-第三辛基苯酚、對-十二烷基苯酚、與 2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚、與 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。鏈終止劑之用量介於 0.5 與 10 莫耳%之間，其係以所使用芳族二羥基化合物之莫耳總數為基準。

熱塑性芳族聚碳酸酯具有平均的重量-平均分子量 (M_w)，例如藉超離心或光-散射之測量測得，為自 10,000 至 200,000 公克/莫耳，以 15,000 至 80,000 公克/莫耳為較佳，以 24,000 至 32,000 公克/莫耳為特佳。

熱塑性芳族聚碳酸酯可使用習知方法予以分支，特別是藉添加 0.05 至 2.0 莫耳%，其係以所使用芳族二羥基化合物之總量為基準，之三官能或多於三官能的化合物，例如：那些具有三個及更多苯酚基團者。

均聚碳酸酯與共聚碳酸酯皆為適合，製造依本發明組份 A 之共聚碳酸酯，以所使用二酚之總量為基準，可使用 1 至 25 重量%，以 2.5 至 25 重量%為較佳，之具有羥基芳氧基端基基團之聚二有機矽氧烷。這些為習知 (U.S. 3,419,634)，並可使用習知的方法製得。包含聚二有機矽氧烷之共聚碳酸酯之製造敘述於 DE-A 3334782 中。

除雙酚 A 均聚碳酸酯外，較佳的聚碳酸酯為雙酚 A 之共聚碳酸酯，以二酚之總莫耳數為基準，其具有至多 15 莫耳%之前述較佳或特佳的其他芳族二羥基化合物，特別是 2,2-二-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷。

用於製造芳族聚酯碳酸酯之較佳芳族二羧酸二鹵化物為下者之二酸二鹵化物：間苯二甲酸、對苯二甲酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸與萘-2,6-二羧酸。

特佳者為間苯二甲酸與對苯二甲酸之二酸二鹵化物之混合物，其比率介於 1:20 與 20:1 之間。

當製造聚酯碳酸酯時，可額外地及同時地使用一種碳酸鹵化物，以光氣為較佳，作為一種二官能的酸衍生物。

可用於製造芳族聚酯碳酸酯之鏈終止劑，除前述之單苯酚外，亦可為：其氯碳酸酯、以及芳族單羧酸之酸氯化物，其可選擇地被 C_1 至 C_{22} -烷基基團或被鹵素原子所取代、以及脂肪族的 C_2 至 C_{22} -單羧酸氯化物。

於每個案例中，鏈終止劑之用量為 0.1 至 10 莫耳%，對於苯酚類鏈終止劑之案例係以二酚之莫耳數為基準，對於單羧酸氯化物鏈終止劑之案例則以二羧酸二鹵化物之莫耳數為基準。

芳族聚酯碳酸酯亦可包含添加的芳族羧基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可為於習知方式之線性或分支(於本說明書中參見 DE-A 2940024 與 DE-A 3007934)。

可使用之分支劑如：三官能或多於三官能的羧酸氯化物，例如：苯均三酸三氯化物、氰脲酸三氯化物、3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物、或苯均四酸四氯化物，其用量為自 0.01 至 1.0 莫耳%(以所使用之二羧酸二鹵化物為基準)、或三官能或

多於三官能的苯酚，例如：間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羥基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羥基苯基)-乙烷、三-(4-羥基苯基)-苯基甲烷、2,2-二-[4,4-二-(4-羥基苯基)-環己基]丙烷、2,4-二-(4-羥基苯基-異丙基)-苯酚、四-(4-羥基苯基)-甲烷、2,6-二-(2-羥基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚、2-(4-羥基苯基)-2-(2,4-二羥基苯基)-丙烷、四(4-[4-羥基苯基異丙基]-苯氧基)-甲烷、與 1,4-二-[4,4'-二羥基三苯基-甲基]-苯，以所使用之二酚為基準，其用量為自 0.01 至 1.0 莫耳%。苯酚類分支劑可於起始時與二酚一同加入反應容器中，酸氯化物分支劑可與酸二氯化物一同加入。

於熱塑性芳族聚碳酸酯中，碳酸酯結構單元之含量可依所欲改變，碳酸酯基團之含量以至多 100 莫耳%為較佳，特別是至多 80 莫耳%，以至多 50 莫耳%為特佳，其係以酯基團與碳酸酯基團之總數為基準。芳族聚碳酸酯之酯與碳酸酯含量可以嵌段或無規分佈之形態存在於聚縮合物中。

芳族聚碳酸酯與聚碳酸酯之相對溶液黏度($\eta_{\text{相對}}$)為於 1.18 至 1.4 之範圍，以 1.20 至 1.35 為較佳(其係於 25°C 下，在 0.5 公克聚碳酸酯或聚碳酸酯於 100 毫升二氯甲烷之溶液中測定)。

熱塑性芳族聚碳酸酯與聚碳酸酯可就其本身或以任何所欲混合物使用。

組份 B

組份 B 為包括下者之一種或多種接枝聚合物：

- B.1 5 至 95，以 30 至 90 重量%為較佳，之至少一種乙烯基單體於下者之上
- B.2 95 至 5，以 70 至 10 重量%為較佳，之一種或多種接枝基質，其具有玻璃態轉移溫度 $<10^{\circ}\text{C}$ ，以 $<0^{\circ}\text{C}$ 為較佳，以 $<-20^{\circ}\text{C}$ 為特佳。

接枝基質 B.2 通常具有一中值顆粒尺寸(d_{50} 值)自 0.05 至 10 微米，以 0.1 至 5 微米為較佳，以 0.2 至 1 微米為特佳。

單體 B.1 較佳地為下者之混合物：

- B.1.1 50 至 99 重量份之乙烯基芳族化合物，及/或環上取代之乙烯基芳族化合物(如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、與對-氯苯乙烯)，及/或甲基丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(如：甲基丙烯酸甲酯、及甲基丙烯酸乙酯)，與
- B.1.2 1 至 50 重量份(pbw)之乙烯基氰化物(不飽和腈，如：丙烯腈與甲基丙烯腈)，及/或(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯，如：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、與丙烯酸第三丁基酯)，及/或不飽和羧酸，例如：馬來酸酐與 N-苯基-馬來醯亞胺，之衍生物(如：酐與醯亞胺)

較佳的 B.1.1 為至少一種下者之基團：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、與甲基丙烯酸甲酯；及較佳的 B.1.2 為至少

一種下者之基團：丙烯腈、馬來酸酐、與甲基丙烯酸甲酯，特佳的 B.1.1 為苯乙烯，及特佳的 B.1.2 為丙烯腈。

適合的接枝基質 B.2 包括：二烯橡膠、EP(D)M 橡膠，亦即那些以下者為基質者：乙烯/丙烯(與選擇地二烯)、丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、矽酮、氯丁二烯、與乙烯/乙酸乙烯酯橡膠。

較佳的接枝基質 B.2 為二烯橡膠，例如以下者為基質者：丁二烯、與異戊二烯、或二烯橡膠之混合物、或二烯橡膠之共聚物、或其與其他可共聚合單體之混合物(例如：依照 B.1.1 與 B.1.2)，其條件為：組份 B.2 之玻璃態轉移溫度為低於 10°C ，以低於 0°C 為較佳，以低於 -10°C 為特佳，特佳者為純的聚丁二烯橡膠。

特佳的聚合物 B 包括 ABS 聚合物(乳液、本體、與懸浮液 ABS)，敘述於如：DE-OS 2035390(U.S. 3,644,574)，或於 DE-OS 2248242(=GB 1409275)，及於 Ullmanns 之工業化學百科全書，第 19 冊(1980 年)，第 280 頁起。接枝基質 B.2 之凝膠含量為至少 30 重量%，以至少 40 重量%為較佳(於甲苯中測量)。

接枝共聚物 B 可藉自由基聚合反應予以製造，例如：經由乳液、懸浮液、溶液、或本體聚合反應，以藉乳液或本體聚合反應為較佳。

亦特別適合之接枝橡膠為 ABS 聚合物，其係藉乳液聚合反應法，使用一種包括有機的氫過氧化物與抗壞血酸之引發劑系統予以氧化還原引發所製得，依照 U.S.

4,937,285(併入本文供參考)。

因已習知:於接枝反應時，接枝單體並未完全地接枝至接枝基質上，依本發明之接枝聚合物 B 亦被明瞭意指那些產物，其於接枝基質之存在下，由接枝單體進行(共)聚合反應所獲得者，及於進行處理時額外獲得者。

依照聚合物 B 之 B.2 所適合的丙烯酸酯橡膠，較佳者為丙烯酸烷基酯之聚合物，選擇地包含至高 40 重量%之其他可聚合的烯性不飽和單體，其係以 B.2 為基準。較佳的可聚合丙烯酸酯包括： C_1 至 C_8 -烷基酯，例如：甲基、乙基、丁基、正辛基、與 2-乙基己基酯；鹵化之烷基酯，較佳者為鹵化之 C_1 - C_8 -烷基酯，如：丙烯酸氯乙酯、與這些單體之混合物。

為了交聯，含有多於一個可聚合雙鍵之單體可被共聚合。較佳的交聯單體之實例為：具有 3 至 8 個碳原子之不飽和單羧酸酯類，與具有 3 至 12 個碳原子之不飽和單官能的醇類，或具有 2 至 4 個 OH 基團與 2 至 20 個碳原子之飽和多元醇類，例如：二甲基丙烯酸乙二醇酯、與甲基丙烯酸烯丙酯、多不飽和的雜環化合物，如：三乙烯基與三烯丙基氰脲酸酯、多官能的乙烯基化合物，如：二-與三乙烯苯、以及磷酸三烯丙酯與酞酸二烯丙酯。較佳的交聯單體為：甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、酞酸二烯丙酯，與包含至少三個烯性不飽和基團之雜環化合物。特佳的交聯單體為環狀單體之氰脲酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯、三丙烯醯六氫-s-三吡嗪，與

三烯丙苯。交聯單體之用量以 0.02 至 5 重量%為較佳，特別是 0.05 至 2 重量%，其係以接枝基質 B.2.為基準。於包含至少三個烯性不飽和基團之環狀交聯單體之案例中，限制其數量至少於接枝基質 B.2.之 1 重量%較為有利。

除丙烯酸酯外，較佳之“其他”可聚合的烯性不飽和單體，可選擇地用於製造接枝基質 B.2.者如：丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、乙基基 C_1-C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、與丁二烯。用作接枝基質 B.2.之較佳丙烯酸酯橡膠為具有至少 60 重量%凝膠含量之乳液聚合物。

依照 B.2 之其他適合的接枝基質為具有接枝活化點之矽酮橡膠，敘述於如：DE-OS 3704657、DE-OS 3704655、DE-OS 3631540、與 DE-OS 3631539。

接枝基質 B.2 之凝膠含量係在 25°C 下，於一種適合的溶劑中測定(M.Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 聚合物分析 I 與 II, Georg Thieme 出版社, Stuttgart, 1977 年)。

中值顆粒尺寸(d_{50})為直徑，於每個案例中有 50 重量%之顆粒於此值之上及之下，其可藉超離心測量予以測定(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere, 第 250 期(1972 年), 第 782 至 1796 頁)。

於依本發明組成物中接枝聚合物之用量可自 0.5 至 60，以 1 至 40 為較佳，以 2 至 25 重量份(pbw)為最佳，

亦可存在各種接枝聚合物之混合物。

組份 C

組份 C 包括一種或多種熱塑性乙烯基(共)聚合物 C.1 及/或聚對苯二甲酸伸烷酯 C.2。

適合的乙烯基(共)聚合物 C.1 為聚合物，其具有至少一種單體，得自群組包括：乙烯基芳族化合物、乙烯基氰化物(不飽和腈)、(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯、不飽和羧酸、與不飽和羧酸之衍生物(如：酐與鹽亞胺)。

共聚物包括：

- C.1.1 50 至 99 重量%，以 60 至 80 重量份為較佳，之乙烯基芳族化合物，及/或環上取代之乙烯基芳族化合物，如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、與對-氯苯乙烯，及/或甲基丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯，如：甲基丙烯酸甲酯、及甲基丙烯酸乙酯，與
- C.1.2 1 至 50 重量%，以 20 至 40 重量份為較佳，之乙烯基氰化物(不飽和腈)，如：丙烯腈與甲基丙烯腈，及/或(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯，如：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、與丙烯酸第三丁基酯，及/或不飽和羧酸，例如：馬來酸，及/或不飽和羧酸(例如：馬來酸酐、與 N-苯基-馬來鹽亞胺)之衍生物，如：酐與鹽亞胺，

為特別適合。

乙烯基(共)聚合物 C.1 為樹脂狀、熱塑性、及不含

橡膠，特佳者為 C.1.1 苯乙烯與 C.1.2 丙烯腈之共聚物。

依照 C.1 之(共)聚合物為習知，並可藉自由基聚合反應製得，特別是經由乳液、懸浮液、溶液、或本體聚合反應。較佳之(共)聚合物具有平均分子量 M_w (重量平均，由光散射法或沉降法測定)介於 15,000 與 200,000 之間。

組份 C.2 之聚對苯二甲酸伸烷酯為芳族二羧酸或其反應性衍生物，如：二甲酯或酐，與脂肪族、環脂肪族、或芳脂肪族二醇之反應產物，以及這些反應產物之混合物。

較佳之聚對苯二甲酸伸烷酯，以二羧酸組份為基準，包含至少 80 莫耳%，以至少 90 莫耳%為較佳，之對苯二甲酸基團，及以二醇組份為基準，至少 80 莫耳%，以至少 90 莫耳%為較佳，之乙二醇基團、及/或 1,4-丁二醇基團、及/或 1,3-丙二醇基團。

除了對苯二甲酸基團外，較佳的聚對苯二甲酸伸烷酯可包含至多 20 莫耳%，以至多 10 莫耳%為較佳，之其他包含 8 至 14 碳原子之芳族或環脂肪族二羧酸，或包含 4 至 12 個碳原子之脂肪族二羧酸，之基團，例如下列基團：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、或環己烷二乙酸。

除了乙二醇基團與 1,4-丁二醇基團外，較佳的聚對苯二甲酸伸烷酯可包含至多 20 莫耳%，以至多 10 莫耳%

為較佳，之其他包含 3 至 12 個碳原子之脂肪族二醇，或包含 6 至 21 個碳原子之環脂肪族二醇，例如下列之基團：1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、環己烷-1,4-二甲醇、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羥基乙氧基)-苯、2,2-二-(4-羥基環己基)-丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-二-(4- β -羥基乙氧基苯基)-丙烷、與 2,2-二-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷 (DE-A 2407674, 2407776, 與 2715932)。

例如依照 DE-A 1900270 與 U.S. 3,692,744 之所述，聚對苯二甲酸伸烷酯可藉添加相對少量的 3-或 4-官能的醇或 3-或 4-鹼基的羧酸予以分支。較佳的分支劑實例為：苯均三酸、偏苯三酸、三甲基醇乙烷及丙烷、與季戊四醇。

特佳的聚對苯二甲酸伸烷酯為純粹製自對苯二甲酸及其反應衍生物(如：其二烷基酯)與乙二醇及/或 1,4-丁二醇者，與這些聚對苯二甲酸伸烷酯之混合物。

聚對苯二甲酸伸烷酯之混合物包含 1 至 50 重量%，以 1 至 30 重量%為較佳，之聚對苯二甲酸乙烯酯，與 50 至 99 重量%，以 70 至 99 重量%為較佳，之聚對苯二甲酸丁烯酯。

所使用之較佳聚對苯二甲酸伸烷酯通常具有一極限黏度為 0.4 至 1.5 dl/公克，以 0.5 至 1.2 dl/公克為較佳，

其係在 25°C 下使用 Ubbelohde 黏度計，於苯酚/鄰-二氯苯(1:1 重量份)中測定。

聚對苯二甲酸伸烷酯可使用習知方法製造(參見如：合成材料手冊，第 VIII 冊，第 695 頁起，Carl-Hanser 出版社，慕尼黑，1973 年)。

依本發明組成物可包括之乙烯基(共)聚合物或聚對苯二甲酸伸烷酯數量為自 0 至 45，以 1 至 30 為較佳，並以 2 至 25 重量份(pbw)為特佳。

組份 D

組份 D 為一種有機地修飾之層狀化合物，經由一種不含溶劑之熔融程序使用有機聚合物予以修飾。

較佳的層狀化合物為奈米尺寸，亦即：小於 100 奈米，於單一之維，此維於下被稱為層狀化合物之”平均厚度”。較佳地為使用那些層狀化合物，其具有一平均厚度自 0.3 至 10 奈米，以自 0.5 至 10 奈米為特佳，以自 0.7 至 2 奈米為最佳。這些層具有一直徑自 5 至 10,000 奈米，以自 10 至 2,000 奈米為較佳，以自 10 至 1,000 奈米為特佳。陰離子性未經修飾的層狀化合物，其陽離子交換容量為介於 10 與 260 meq/100 公克之間，未經修飾的層狀化合物之抗衡離子(亦即：陽離子)可為鈣、鎂、鉀、鈉、或鋰離子，以鈉或鋰離子為較佳。這些陽離子可為源自如：天然的(地質的)來源，包括市售的礦物，或者可藉離子交換，以標靶方式引入，如 Lagaly 所述(Lagaly, G., Reaktionen der Tonminerale. In: Tonminerale und Tone,

Steinkopff 出版社，Darmstadt，1993 年)。層狀化合物之尺寸(亦即：層狀化合物之層之直徑或平均厚度)可經由 TEM 照片及 XRD 測量予以測定。陽離子交換容量之測定可使用例如：L.P. Meier 與 G. Kahr 之方法(黏土 & 黏土礦物，1999 年，第 47 卷，第 3 期，第 386-388 頁)。

適合的層狀化合物包括：蒙脫石與水輝石礦物類型、與層狀矽酸鹽或黏土礦物板石(allevardite)、鎂綠泥石(amesite)、貝得石(beidellite)、氟水輝石、氟蛭石、雲母、多水高嶺土、水輝石、伊利石(illite)、蒙脫石(montmorillonite)、白雲母(muscovite)、綠托石(nontronite)、坡縷石(palygorskite)、皂石(saponite)、海泡石(sepiolite)、膨潤石(smectite)、矽鎂石(stevensite)、滑石與蛭石、合成的滑石類型、與鹼金屬矽酸鹽、磁赤鐵礦(maghemite)、矽酸鹽層(magadiite)、矽酸鹽層(kenyaite)、馬水矽鈉石(makatite)、矽鋰鈉石(silinaite)、古水矽鈉石(grumantite)與水矽鈉石(revdite)。亦適合者為這些之水合形態、及相關的結晶二氧化矽，亦適合者為其他的無機層狀化合物，如：水滑石(hydrotalcites)、二氫氧化物、及雜-多元酸。

可使用之較佳層狀化合物為那些層狀矽酸鹽類型，特佳的層狀矽酸鹽為蒙脫石(montmorillonite)類型，如：包含於膨潤土(bentonite)與水輝石(hectorite)中為主要成份者，其具有陽離子交換容量為 10 至 260 meq/100 公克，及奈米等級之顆粒尺寸，以具有一平均厚度自 0.3 至 10 奈米為較佳，以自 0.5 至 10 奈米為特佳，以自 0.7 至 2 奈米為最佳，及層之直徑以自 5 至 10,000 奈米為較佳，以自 10 至 2,000 奈米為較佳，以自 10 至 1,000 奈米為特佳(於此稱為層狀矽酸鹽)。

依本發明，層狀化合物係使用至少一種有機聚合物，經由一種不含溶劑之熔融程序予以修飾，此不含溶劑之熔融程序包括：

- (i) 第一步驟為：混合層狀化合物與一種有機聚合物組份或一種有機聚合物之混合物，
- (ii) 第二步驟為：將得自(i)之混合物加熱至一溫度，高於所使用有機聚合物或有機聚合物之混合物之熔解範圍，較佳地於持續混合下進行，例如：於內部捏合機或擠塑機集合體中，與
- (iii) 選擇地第三步驟為：冷卻得自(ii)之混合物至室溫，獲得之經修飾層狀化合物為一種固體。

或者得自(ii)之混合物可就其本身使用，並可直接地加工至最終的模塑組成物，例如：使用側擠塑機。

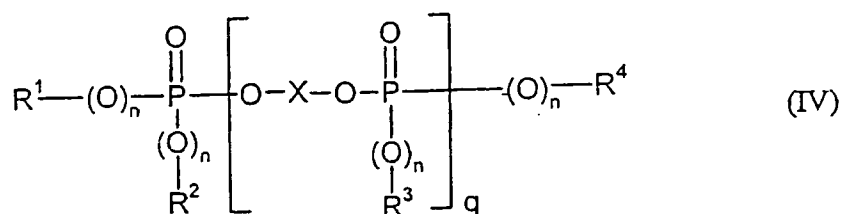
較佳地可將聚伸烷基氧化物用作此修飾之有機聚合物，特佳者為聚伸烷基氧化物，其具有一數目-平均分子量自 106 至 20,000 公克/莫耳，以自 200 至 10,000 公克/莫耳為較佳。亦可使用各種聚伸烷基氧化物之混合物，用作聚伸烷基氧化物之較佳者為聚氧化乙烯與聚氧化乙烯/氧化丙烯共聚物，以使用線性聚氧化乙烯為特佳，並以聚(乙二醇)單甲基醚為非常特佳

於一特佳的實例中，其他適合的寡聚物或聚合物亦可選擇地於步驟(i)中額外地加入，這些其他的寡聚物或聚合物係選自群組包括：聚碳酸酯(依照組份 A)、與聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

組份 E

於本發明中之含磷阻燃劑，較佳地含有至少一成員選自群組包括：單-與寡聚的磷酸酯與膦酸酯、膦酸胺、及膦腈。其他不含鹵素之磷化合物，其未於此特別述及者亦可單獨地使用，或與其他不含鹵素之磷化合物於任意所欲之組合使用。

較佳的單-與寡聚的磷酸酯與膦酸酯具式(IV)



其中

R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 各自獨立地代表： 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_{12} -芳烷基，於每個案例中選擇地經鹵化或烷基取代，以氯、溴、或 C_1 至 C_4 -烷基-取代為較佳，

n 各自獨立地代表 0 或 1，

q 代表 0 至 30，與

X 代表一具有 6 至 30 個碳原子之單-或多環芳族基團，或一具有 2 至 30 個碳原子之線性或分支的脂肪族基團，其可為 OH-取代者，並可包含至多 8 個醚鍵。

較佳者為： R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 各自獨立地代表 C_1 至 C_4 -烷基、苯基、萘基、或苯基- C_1 - C_4 -烷基。芳族基團

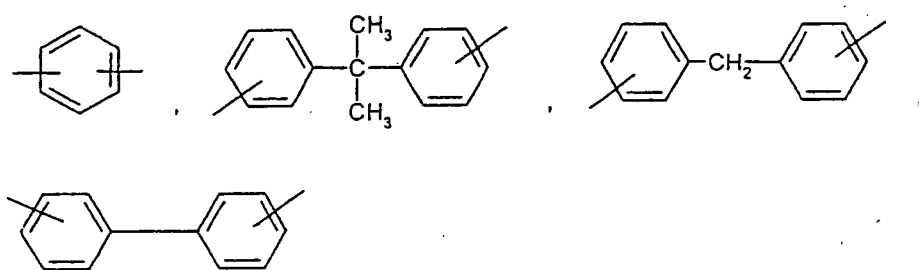
R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 可被鹵素及/或烷基基團所取代，以氯、溴、及/或 C_1 至 C_4 -烷基為較佳，特佳的芳基基團為：甲酚基、苯基、二甲苯基、丙基苯基、或丁基苯基、與其對應之溴化與氯化衍生物。

X 於式(IV)中，較佳地代表一具有 6 至 30 個碳原子之單-或多環芳族基團，以衍生自具式(I)之芳族二羥基化合物為較佳。

n 於式(IV)中，可各自獨立地為 0 或 1，n 以 1 為較佳。

q 代表自 0 至 30 之數值，若使用包含具式(IV)之各種組份之混合物時，較佳地可使用混合物，其具有數目平均 q 值自 0.3 至 20，以 0.5 至 10 為較佳，特別是 0.5 至 6。

X 特佳地代表



或其氯化或溴化之衍生物，特別是 X 為衍生自間苯二酚、氫醌、雙酚 A 或二苯基苯酚，以 X 衍生自雙酚 A 為特佳。

使用衍生自雙酚 A 之具式(IV)之寡聚磷酸酯為特別有利，因為含有此種磷化合物之組成物具有特別高的耐應力開裂性與抗水解性，及於注射模塑加工期間具有特

別低的沉澱物生成傾向，此外，使用這些阻燃劑可達到特別高的熱變形溫度。

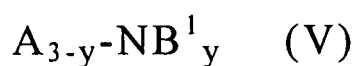
單磷酸鹽($q=0$)、寡磷酸鹽($q=1-30$)、或單-與寡磷酸鹽之混合物，可被用作依本發明之組份 E。

具式(IV)之單磷化合物特別為：磷酸三丁酯、三-(2-氯乙基)磷酸鹽、三-(2,3-二溴丙基)磷酸鹽、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸二苯基甲酚酯、磷酸二苯基辛酯、二苯基-2-乙基甲酚基磷酸鹽、三-(異丙基苯基)磷酸鹽、鹵素取代之芳基磷酸鹽、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基膦氧化物、或三甲酚基膦氧化物。

依照組份 E 之磷化合物，式(IV)，為習知(參見如：EP-A 0363608，EP-A 0640655)，或可藉習知方法以類似方式製得(例如：Ullmanns 工業化學百科全書，第 18 冊，第 301 頁起，1979 年；Houben-Weyl，有機化學之方法，第 12/1 冊，第 43 頁；Beilstein，第 6 冊，第 177 頁)。

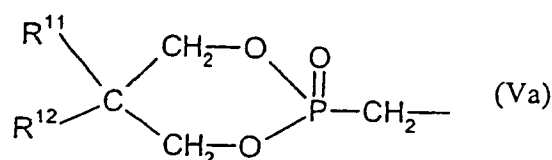
平均 q 值可予測定，藉測定磷酸鹽混合物之組成(分子量分佈)經由適合的方法(氣體色譜法(GC)，高壓液體色譜法(HPLC)，凝膠滲透色譜法(GPC))，並由其計算 q 之平均值。

膦酸胺類以具式(V)之化合物為較佳

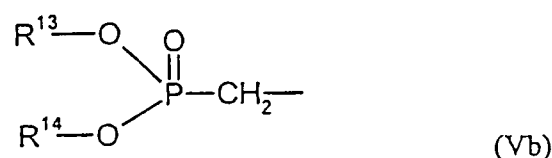


其中

A 代表一具式(Va)之基團



或(Vb)



R^{11} 與 R^{12} 各自獨立地代表:未取代或經取代之 C_1 至 C_{10} 烷基、或未取代或經取代之 C_6 至 C_{10} -芳基，

R^{13} 與 R^{14} 各自獨立地代表:未取代或經取代之 C_1 至 C_{10} 烷基、或未取代或經取代之 C_6 至 C_{10} -芳基，或

R^{13} 與 R^{14} 連同代表:未取代或經取代之 C_3 至 C_{10} 伸烷基，

y 代表數值 0, 1 或 2, 與

B^1 獨立地代表:氫、選擇地鹵化的 C_2 至 C_8 烷基、或未取代或經取代之 C_6 至 C_{10} -芳基，

B^1 較佳者為獨立地代表:氫、或乙基、或正-或異-丙基，其可為經鹵素取代、或未取代、或 C_1 至 C_4 -烷基-及/或鹵素-取代之 C_6 至 C_{10} -芳基，特別是苯基或萘基。

於 R^{11} , R^{12} , R^{13} 與 R^{14} 中之烷基，各自獨立較佳地代表:甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-，異-，第二-或第三丁基、戊基、或己基。

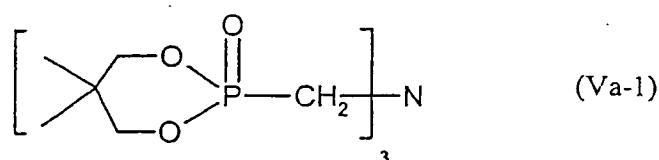
於 R^{11} , R^{12} , R^{13} 與 R^{14} 中，經取代的烷基各自獨立

較佳地代表:經鹵素取代之 C_1 至 C_{10} 烷基，特別是單-或二取代之甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-，異-，第二-或第三丁基、戊基、或己基。

於 R^{11} ， R^{12} ， R^{13} 與 R^{14} 中， C_6 至 C_{10} -芳基各自獨立較佳地代表:苯基、萘基、或二萘基，特別是鄰苯基、鄰萘基、鄰二萘基，其可為(一般為單-，二-，或三-)經鹵素取代者。

R^{13} 與 R^{14} ，連同其所直接地鍵結之氧原子及磷原子，可生成一環狀結構

以舉例方式陳述之較佳化合物為:具式 (Va-1) 之 5,5,5',5',5'',5''-六甲基三(1,3,2-二噁磷烷-甲烷)胺基-2,2',2''-三氧化物

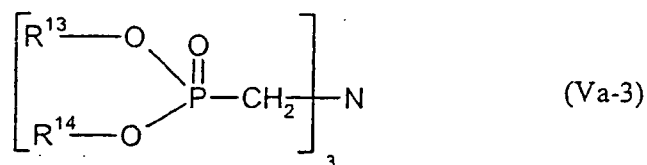
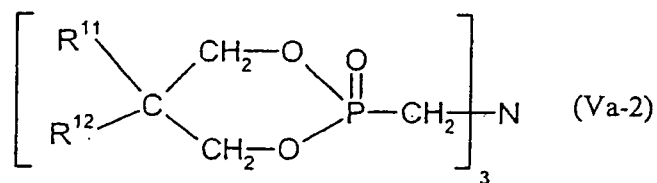


1,3,2-二噁磷烷-2-甲烷胺,N-丁基-N[(5,5-二甲基-1,3,2-二噁磷烷-2-基)-甲基]-5,5-二甲基-,P,2-二氧化物;1,3,2-二噁磷烷 2-甲烷胺,N[[[(5,5-二甲基-1,3,2-二噁磷烷-2-基)-甲基]-5,5-二甲基-N-苯基-,P,2-二氧化物;1,3,2-二噁磷烷-2-甲烷胺,N,N-二丁基-5,5-二甲基-,2-氧化物;1,3,2-二噁磷烷-2-甲烷亞胺,N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二噁磷烷-2-基)-甲基]-N-乙基-5,5-二甲基-,P,2-二氧化物;1,3,2-二噁磷烷-2-甲烷胺,N-丁基-N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二噁磷烷-2-基)-甲基]-5,5-二氯甲基-,P,2-二氧化物;1,3,2-二噁磷

烷-2-甲烷胺,N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二噁磷烷-2-基)-甲基]-5,5-二氯甲基-N-苯基-,P,2-二氧化物;1,3,2-二噁磷烷-2-甲烷胺,N,N-二-(4-氯丁基)-5,5-二甲基-,2-氧化物;1,3,2-二噁磷烷-2-甲烷亞胺,N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二噁磷烷-2-基)甲烷]-N-(2-氯乙基)-5,5-二(氯甲基)-,P,2-二氧化物。

更佳的化合物為:

具式(Va-2)或(Va-3)之化合物

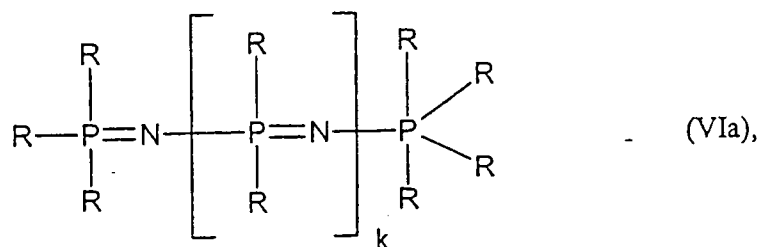


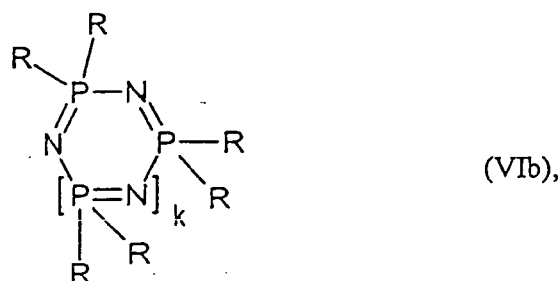
其中

R^{11} , R^{12} , R^{13} 與 R^{14} 具有前述之意義。

特佳者為具式(Va-2)與(Va-1)之化合物，磷酸胺類之製造敘述於如:US-PS 5,844,028 中。

磷腈為具式(VIa)與(VIb)之化合物





其中

R 於每個案例中為相同或相異，並代表：胺基，於每個案例中選擇地經鹵化，較佳地使用氟予以鹵化、 C_1 至 C_8 烷基或 C_1 至 C_8 烷氧基，於每個案例中選擇地為烷基-，較佳地為 C_1 至 C_4 -烷基-、及/或鹵素-，較佳者為：氯-及/或溴-取代之 C_5 至 C_6 -環烷基、 C_6 至 C_{20} -芳基，以苯基或萘基為較佳、 C_6 至 C_{20} -芳氧基，以苯氧基或萘氧基為較佳、或 C_7 至 C_{12} -芳烷基，以苯基- C_1 至 C_4 -烷基為較佳，

k 代表 0 或自 1 至 15 之數目，以自 1 至 10 之數目為較佳。

較佳的實例包括：丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、胺基磷腈、與氟烷基磷腈，以苯氧基磷腈為較佳。

磷腈可就其本身或以一種混合物使用，基團 R 可皆為相等，或者 2 個或多個於式(Ia)與(Ib)中之基團可為相異。磷腈與其製造被敘述於如：EP-A 728811，DE-A 1961668 與 WO 97/40092 中。

阻燃劑可就其本身，或於任意所欲之相互混合

物，或於一與其他阻燃劑之混合物使用。含磷阻燃劑可用於依本發明組成物中之數量為自 0.1 至 30，以 1 至 25 為較佳，並以 2 至 20 重量份(pbw)為最佳。

組份 F

組份 E 之阻燃劑常與所謂之防滴劑併用，可降低材料於火災發生時生成燃燒小滴之傾向，其實例包括：氟化聚烯烴、矽酮，與芳基醯胺纖維，這些亦可使用於依本發明之組成物中，以氟化聚烯烴為較佳。此混合物一般包含氟化聚烯烴之量為自 0.01 至 3，以 0.05 至 1.5 重量份為較佳。

氟化聚烯烴為習知，並被敘述於如：EP-A 0640655 中，其以商品名 Teflon[®]販售，例如：杜邦公司之 Teflon[®] 30N。

氟化聚烯烴可被於純的形態及於下列形態使用：一種凝集混合物，其包含氟化聚烯烴乳液與接枝聚合物(組份 B)之乳液，或與一種共聚物之乳液，較佳者以苯乙烯/丙烯腈為基質，氟化聚烯烴被與一種接枝聚合物或共聚物之乳液混合成一種乳液，而後予以凝集。

可進一步使用氟化聚烯烴與接枝聚合物(組份 B)或一種共聚物，較佳地以苯乙烯/丙烯腈為基質，作為一種預化合物。氟化聚烯烴與接枝聚合物或共聚物之粉末或細粒混合成一種粉末，並予以熔融混料，通常在溫度自 200 至 330°C 下，於習知之單元，如：內部捏合機、單桿或雙桿螺旋擠塑機中進行。

氟化聚烯烴亦可於一種母料的形態使用，其製造係將至少一種單烯性不飽和單體，於一種氟化聚烯烴水性分散液之存在下，進行乳液聚合反應，較佳的單體組份為：苯乙烯、丙烯腈、與其混合物。經酸沉澱後，隨之予以乾燥，聚合物以一種可流動的粉末使用。

凝集物、預化合物、或母料一般具有氟化聚烯烴之固體含量自 5 至 95 重量%，以 7 至 60 重量%為較佳。

組份 G

組成物可另外包含習知的聚合物添加劑(組份 G)，例如：其他的阻焰劑、潤滑劑、與脫模劑，如：季戊四醇四硬脂酯、核化劑、抗靜電劑、穩定劑、填料與強化物質(例如：玻璃纖維或碳纖維、雲母、高嶺土、滑石、碳酸鈣、與玻璃薄片)、以及染料與顏料。

模塑組成物及成形物件之製造

依本發明熱塑性模塑組成物之製造係使用習知方法混合諸特殊成份，並將混合物在溫度自 200°C 至 300°C 下，於習知單元，如：內部捏合機、單桿或雙桿螺旋擠塑機中進行熔融混料。

個別成份之混合可使用習知方法，接續地或同時地，特別是於約 20°C (室溫)或於較高的溫度下進行。

於一較佳的實例中

- (i) 於第一步驟中，使用有機聚合物修飾層狀化合物，較佳地使用聚伸烷基氧化物，其具有一數目-平均分子量自 106 至 20,000 公克/莫耳，以自 200 至 10,000

公克/莫耳為特佳，亦可使用各種聚伸烷基氧化物之混合物，經由一種不含溶劑之熔融程序，

(ii) 於第二步驟中，使用習知方法將得自(i)之層狀化合物母料與組份(A)及選擇地選自群組包括:(B)，(C)，(E)，(F)，與(G)之其他組份混合，及

(iii) 於第三步驟中，將得自(ii)之混合物於溫度自 200°C 至 300°C 下熔融混料及熔融擠塑，於習知的單元，如：內部捏合機、單桿或雙桿螺旋擠塑機中進行，

可將於第一步驟(i)中獲得之層狀化合物母料予以分離，或者亦可以一種熔體，較佳地使用側擠塑機，直接地加工成步驟(ii)中之模塑組成物。

於一特佳的實例中，其他的寡聚物或聚合物，選自群組包括：聚碳酸酯(依照組份 A)、與聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)者，被用於第一步驟(i)。

由於其高的熱穩定性與其良好的機械性能，依本發明熱塑性模塑組成物適合用於製造所有類型的成形物件，特別是那些對最大釋熱速率具有日益增加的要求者。

依本發明之模塑組成物可用於製造所有類型的成形物件，這些可藉注射模塑、擠塑、與吹塑模塑法製得，另外一種加工型態為自預先製成之板片或膜經由熱成型製造成形物件。

因此本發明亦提供：使用依本發明模塑組成物製造所有類型的成形物件，以那些前述者為較佳，及製自依本發明模塑組成物之成形物件。

此類成形物件之實例為：膜、造型物、所有類型之外罩組件，例如用於：家用電器，如：萃汁機、泡咖啡機、與攪拌器；用於辦公室設備，如：監視器、平面螢光幕、筆記型電腦、印表機與複印機；板片、管件、電氣安裝用之導管、營造部門用之窗、門、與其他造型物（內部修整與外部用途）、以及電機與電子組件，如：開關、插頭與插座、及用於實用車輛，特別是汽車部門，之組件。

依本發明模塑組成物亦可特別用於製造下列的成形物件或模製物，如：含軌車輛、船、飛機、公車與其他機動車輛之內部修整組件、包含小型變壓器電氣設備之外罩、資訊處理與傳送設備之外罩、醫療設備之外罩與飾面、按摩設備與其外罩、兒童之玩具車輛、平面元件、用於安全設備之外罩、絕熱之運輸容器、用於廁所與浴室裝備之模製物、通風口之覆蓋格柵、及庭院設備之外罩。

藉下列實例進一步解說本發明。

【實施方式】

實例

組份 A1

以雙酚 A 為基質之分支聚碳酸酯，其具有一相對溶液黏度為 1.34，係在 25°C 下於二氯甲烷中測定，濃度為 0.5 公克/100 毫升。

組份 A2

以雙酚 A 為基質之線性聚碳酸酯，其具有一相對溶

液黏度為 1.20，係在 25°C 下於二氯甲烷中測定，濃度為 0.5 公克/100 毫升。

組份 B

一種 ABS 聚合物，其係將 43 重量%，以 ABS 聚合物為基準，之一種包括 27 重量%丙烯腈與 73 重量%苯乙烯之混合物，於 57 重量%，以 ABS 聚合物為基準，之一種微粒的交聯聚丁二烯橡膠(中值粒徑 $d_{50}=0.35$ 微米)之存在下，進行乳液聚合反應製得。

組份 D1

經陽離子修飾之層狀矽酸鹽(使用硬脂基苄基二甲基-氯化銨予以修飾)(Nanofil 9，粉末，比重約 1.8 公克/立方公分，平均顆粒尺寸 8 微米，完全分散之基本顆粒尺寸約 100-500 奈米 x 1 奈米，製造商 Süd-Chemie AG)。

組份 D2

層狀矽酸鹽/聚合物母料(依照本發明)

製備層狀矽酸鹽/聚合物母料，將列示於表 1 中之諸起始物質於一 10 毫升的微擠塑機(DSM)中，在 240°C 下捏合 5 分鐘，取出並冷卻至室溫。

表 1

層狀矽酸鹽/聚合物母料之製備

組份	稱重之量[公克]
A2	4.4
D2-1	5.5
D2-2	0.8
D2-3	0.3
G3	1.15×10^{-3}

組份 D2-1

Nanofil 757(高純度之蒙脫石，粉末，比重約 2.6 公克/立方公分，平均顆粒尺寸<10 微米，完全分散之基本顆粒尺寸約 500 奈米 x 1 奈米，製造商 Süd-Chemie AG)。這些尺寸係經由 TEM 照片及 XRD 測量予以測定：平均層厚為 1 奈米及層之直徑約 300-1,000 奈米。

組份 D2-2

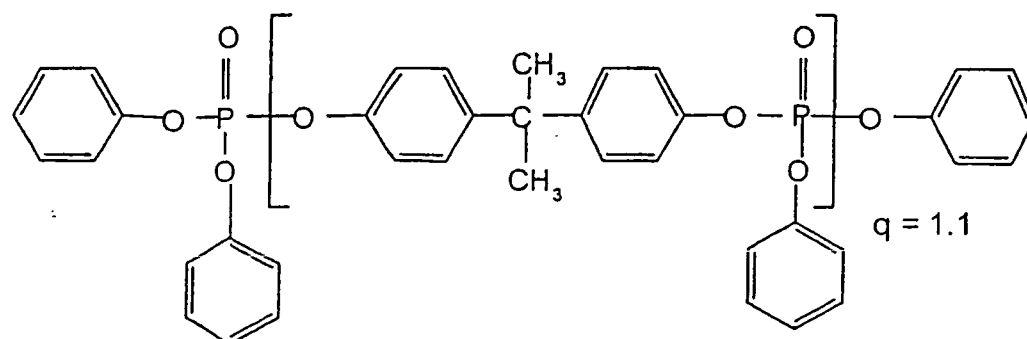
聚-(乙二醇)單甲基醚(平均分子量(數目平均)Mn 350)(Sigma-Aldrich Chemie 公司)

組份 D2-3

聚乙二醇單甲基醚(平均分子量(數目平均)Mn 2,000)(Sigma-Aldrich Chemie 公司)

組份 E

以雙酚 A 為基質之寡磷酸鹽



組份 F

聚四氟乙烯粉末，CFP 6000N，杜邦公司。

組份 G1

季戊四醇四硬脂酯

組份 G2

亞磷酸鹽穩定劑

組份 G3

四苯基磷酚鹽

製造及測試依本發明之模塑組成物

將列示於表 2 中之諸起始物質於一雙桿螺旋擠塑機 (ZSK-25)(Werner und Pfleiderer) 中混料，旋轉速度為 225 轉/分鐘 (rpm)，機械溫度為 260°C 之產量為 20 公斤/小時，及將混合料造粒，於每個案例中之批次總量為 8 公斤。實例 1 作為未添加層狀矽酸鹽之比較，實例 2 包含一種商業上可獲得之經陽離子修飾之層狀矽酸鹽作為比較，及實例 3 包含前述之層狀矽酸鹽/聚合物母料。

將製成的細粒於一注射模塑機上(熔體溫度 260°C，製模溫度 80°C，熔體前端速度 240 毫米/秒)加工成對應

的測試樣品，並將其依照 ISO 1133(MVR), ISO 5660-1(錐形量熱法)，與 ASTM E 662(煙氣密度)，及使用熱解重量分析(TGA)予以鑑定。

熔體容積流速(MVR 值)之測定係依照 ISO 1133 進行(260°C; 5 公斤)。

錐形熱量計測量(50 千瓦(kW)/平方公尺，60 毫米距離)係依照 ISO 5660-1 進行測定。

煙氣密度之測定係依照 ASTM E 662 進行 (使用點燃火焰 $d = 3$ 毫米)。

熱解重量分析(TGA)之進行係使用一台 TGA/SDTA 851 e (Mettler-Toledo 公司)，稱重約 10 毫克之樣品，並將其於包括 20%氧於氮中之氣體混合物下，以流速 80 毫升/分鐘，於 25°C 沖洗 30 分鐘，隨後以加熱速率 5K/分鐘加熱至 800°C。於整個測量中，連續地監控重量的變化，並記錄質量於一質譜儀中。分解之溫度範圍，其係得自所測得之重量減少百分率或重量減少速率(於%分鐘⁻¹)，陳述於表 2 中，起始數值對應於分解之開始，及結束數值對應於分解之終止。

表 2

模塑組成物之組成與性能

組份(重量%)	1 (比較)	2 (比較)	3
A1	84.80	80.95	79.80
B	4.70	4.70	4.70
E	10.10	10.10	10.10
D1		3.85	
D2			5.00
F	0.10	0.10	0.10
G1	0.20	0.20	0.20
G2	0.10	0.10	0.10
熔體容積流速(MVR)260℃ /5 公斤[立方公分/10 分鐘]	13.8	92.4	15.2
錐形熱量計測量，釋熱(最 大)[千瓦/平方公尺]	320.3	353.1	238.4
MARHE 值	133.0	173.6	142.6
煙氣密度依照 ASTM E 662， 於 4 分鐘後之 Ds	419	707	357
熱解重量分析，分解溫度 [℃]	320-625	320-635	340-675

自表 2 得知:相較於不含填料之模塑組成物(比較實例 1)，藉添加依本發明之層狀矽酸鹽/聚合物母料(實例

3)，可降低依照 ASTM E 662 之煙氣密度，最大釋熱速率(經由錐形量熱法測定)減少，而且分解溫度(熱解重量分析)增高，熔體容積流速(MVR 值)於測量精確度內維持不變。

此外，相較於使用陽離子修飾之層狀矽酸鹽(比較實例 2)，可達到較低的 MARHE 數值(MARHE = 熱散發之最大平均速率)。相較於比較實例 1 與依本發明之實例 3，依照比較實例 2 包括陽離子修飾之層狀矽酸鹽之模塑組成物具有顯著增加的熔體容積流速數值，此顯示增加的聚碳酸酯母體之分子量降解。

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

102年3月8日修正頁(本)

專利申請案第 95146962 號
ROC Patent Application No. 95146962
修正之申請專利範圍中文替換本 - 附件(三)
Amended Claims in Chinese - Encl. (III)
(民國 102 年 3 月 8 日送呈)
(Submitted on March 8, 2013)

十、申請專利範圍：

1. 一種熱塑性模塑組成物，其包括：

A) 芳族聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯，其存在量為 30 至 99.9 重量份，

B) 衝擊修飾劑，其存在量為 1 至 40 重量份，其中該組分 B) 包含一種以下之橡膠改質接枝聚合物：

B.1 5 至 95 百分比，其係以 B) 之重量為基準，之一種混合物之聚合產物，其包括：

B.1.1 50 至 99 百分比，其係以 B.1) 之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基芳族化合物、環上取代之乙烯基芳族化合物、及(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯所組成之群組，與

B.1.2 1 至 50 百分比，其係以 B.1) 之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯、及不飽和羧酸之衍生物所組成之群組

接枝於下者之上

B.2 95 至 5 百分比，其係以 B) 之重量為基準，之一種或多種接枝基質，其具有玻璃態轉移溫度低於 -10°C，

C) 熱塑性均-及/或共聚物，其存在量為 0 至 30 重量份，其為以下之(共)聚物：

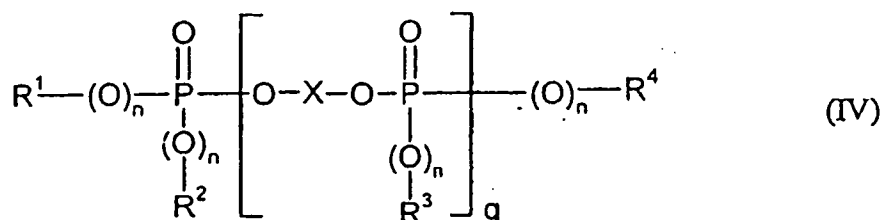
C.1 50 至 99 百分比，其係以 C) 之重量為基準，

之至少一種單體，選自由乙烯基芳族化合物、環上取代之乙烯基芳族化合物、及(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯所組成之群組，與

C.2 1 至 50 百分比，其係以 C) 之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯、不飽和羧酸、及不飽和羧酸之衍生物所組成之群組，

D) 經修飾的層狀化合物，其存在量為 0.1 至 40 重量份，此修飾係使用有機聚合物經由一種不含溶劑之熔融程序，其中該層狀化合物為蒙脫石 (montmorillonite) 或水輝石 (hectorite) 礦物類型、層狀矽酸鹽、黏土礦物、水滑石 (hydrotalcites)、二氧化物或雜-多元酸，且該有機聚合物係聚伸烷基氧化物或聚伸烷基氧化物之混合物，其具有數目-平均分子量自 106 至 20,000 公克/莫耳，與

E) 磷化合物，其存在量為 1 至 20 重量份，其由式(IV)所構成：



其中 R¹，R²，R³ 與 R⁴ 各自獨立地代表：C₁ 至 C₈-烷基、C₅ 至 C₆-環烷基、C₆ 至 C₂₀-芳基或 C₇ 至 C₁₂-芳烷基，於每個案例中選擇地經鹵化或烷基取代，

n 各自獨立地代表 0 或 1，

q 代表 0 至 30，與

X 代表具有 6 至 30 個碳原子之單-或多環芳族基團，或具有 2 至 30 個碳原子之線性或分支的脂肪族基團，其可為 OH-取代者，並可包含至多 8 個醚鍵，

其中組份 A，B，C，D 與 E 之重量份加總為 100。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中

A)之存在量為 40 至 90 重量份，

B)之存在量為 2 至 15 重量份，

C)之存在量為 0 至 25 重量份，

D)之存在量為 1 至 25 重量份，與

E)之存在量為 4 至 15 重量份，其中組份 A，B，C，D

與 E 之重量份加總為 100。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中經修飾的層狀化合物具有一平均厚度自 0.3 至 10 奈米。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之組成物，其中經修飾的層狀化合物包括具有直徑為 5 至 10,000 奈米之層。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 B.1.1)為苯乙烯及 B.1.2)為丙烯腈。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之組成物，其中 B.2)包括二烯橡膠。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該不含溶劑之熔融程序包括：

- (1) 第一步驟為混合層狀化合物與一種有機聚合物或一種有機聚合物之混合物，與
 - (2) 第二步驟為將得自(1)之混合物加熱至一溫度，高於所使用有機聚合物或有機聚合物之混合物之熔融範圍。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中磷化合物為一種寡磷酸鹽。
 9. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含至少一成員，選自群組包括：阻焰劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、核化劑、抗靜電劑、穩定劑、填料、強化物質、染料、及顏料。
 10. 一種製造根據申請專利範圍第 1 項之熱塑性模塑組成物之方法，其包括：
 - (i) 修飾一種層狀化合物，使用聚伸烷基氧化物，其具有一數目-平均分子量自 106 至 20,000 公克/莫耳，經由一種不含溶劑之熔融程序，其中該層狀化合物為蒙脫石 (montmorillonite) 或水輝石 (hectorite) 礦物類型、層狀矽酸鹽、黏土礦物、水滑石 (hydrotalcites)、二氫氧化物或雜-多元酸，
 - (ii) 於第二步驟中，將得自(i)之層狀化合物母料與組份(A)、(B)及(E)，及選擇地選自組份(C)之其他組份混合，及
 - (iii) 於第三步驟中，將得自(ii)之混合物於溫度自

200°C 至 300°C 下進行熔融混料及熔融擠塑。

11. 一種模塑物件，其包括根據申請專利範圍第 1 項之組成物。
12. 一種製造根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其實質上由組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)組成。
13. 一種熱塑性模塑組成物，其由以下所組成：
 - A) 芳族聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯，其存在量為 30 至 99.9 重量份，
 - B) 衝擊修飾劑，其存在量為 1 至 40 重量份，其中該組分 B)包含以下之橡膠改質接枝聚合物：
 - B.1 5 至 95 百分比，其係以 B)之重量為基準，之一種混合物之聚合產物，其包括：
 - B.1.1 50 至 99 百分比，其係以 B.1)之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基芳族化合物、環上取代之乙烯基芳族化合物、及(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯所組成之群組，與
 - B.1.2 1 至 50 百分比，其係以 B.1)之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯、及不飽和羧酸之衍生物所組成之群組接枝於下者之上
 - B.2 95 至 5 百分比，其係以 B)之重量為基準，之一種或多種接枝基質，其具有玻璃態轉移溫

度低於 -10°C ，

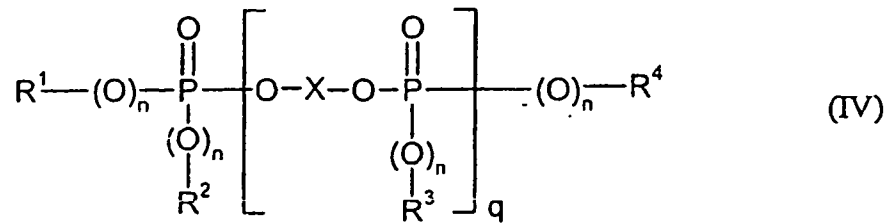
C) 熱塑性均-及/或共聚物，其存在量為 0 至 30 重量份，其為以下之(共)聚物：

C.1 50 至 99 百分比，其係以 C)之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基芳族化合物、環上取代之乙烯基芳族化合物、及(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)-烷基酯所組成之群組，與

C.2 1 至 50 百分比，其係以 C)之重量為基準，之至少一種單體，選自由乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)-烷基酯、不飽和羧酸、及不飽和羧酸之衍生物所組成之群組，

D) 經修飾的層狀化合物，其存在量為 0.1 至 40 重量份，此修飾係使用有機聚合物經由一種不含溶劑之熔融程序，其中該層狀物為蒙脫石(montmorillonite)或水輝石(hectorite)礦物類型、層狀矽酸鹽、黏土礦物、水滑石(hydrotalcites)、二氫氧化物或雜-多元酸，且該有機聚合物係聚伸烷基氧化物或聚伸烷基氧化物之混合物，其具有數目-平均分子量自 106 至 20,000 公克/莫耳，與

E) 磷化合物，其存在量為 1 至 20 重量份，其由式(IV)所構成：



其中 R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 各自獨立地代表: 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_{12} -芳烷基，於每個案例中選擇地經鹵化或烷基取代，

n 各自獨立地代表 0 或 1，

q 代表 0 至 30，與

X 代表具有 6 至 30 個碳原子之單-或多環芳族基團，或具有 2 至 30 個碳原子之線性或分支的脂肪族基團，其可為 OH -取代者，並可包含至多 8 個醚鍵，

其中組份 A, B, C, D 與 E 之重量份加總為 100。