202415690

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202415690 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：112136432 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl.： *C08F230/02 (2006.01)* *C08F220/18 (2006.01)*
C08F220/06 (2006.01) *C09K21/14 (2006.01)*
C08J3/12 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/30 美國 63/411,647

(71)申請人：美商羅門哈斯公司 (美國) ROHM AND HAAS COMPANY (US)
美國

(72)發明人：羅 普 LUO, PU (US)；伊凡斯 安E EVANS, ANN E. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

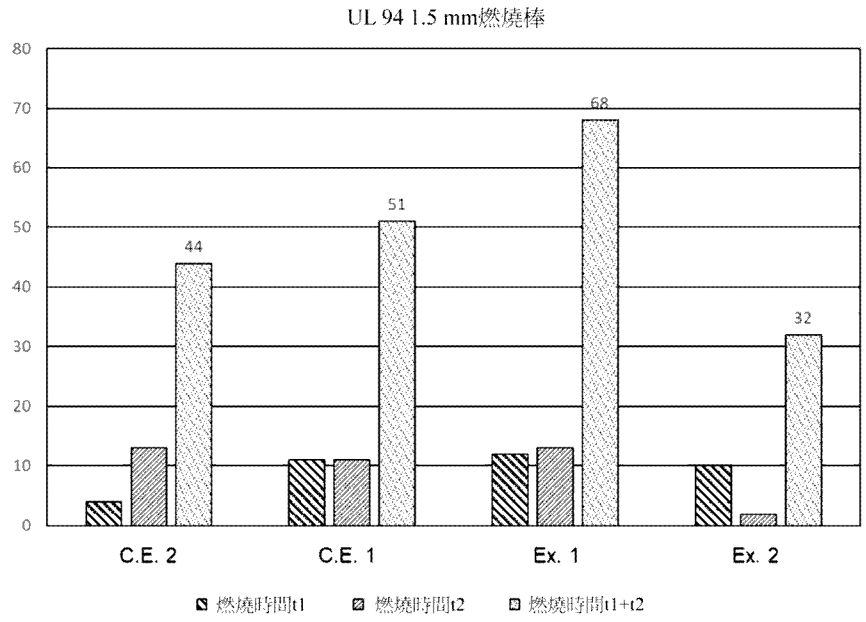
阻燃丙烯酸粉末組成物

(57)摘要

一種多階段丙烯酸組成物包含第一階段丙烯酸聚合物及在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成的最終階段丙烯酸聚合物。該第一階段丙烯酸聚合物包含至少一種有機磷單體的結構單元。該多階段丙烯酸組成物係呈粉末的形式。

A multistage acrylic composition comprises a first stage acrylic polymer and a final stage acrylic polymer formed on or around the first stage acrylic polymer. The first stage acrylic polymer comprises structural units of at least one organo-phosphorus monomer. The multistage acrylic composition is in the form of a powder.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】　阻燃丙烯酸粉末組成物

【英文發明名稱】　FLAME RETARDANT ACRYLIC POWDER COMPOSITION

【中文】

一種多階段丙烯酸組成物包含第一階段丙烯酸聚合物及在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成的最終階段丙烯酸聚合物。該第一階段丙烯酸聚合物包含至少一種有機磷單體的結構單元。該多階段丙烯酸組成物係呈粉末的形式。

【英文】

A multistage acrylic composition comprises a first stage acrylic polymer and a final stage acrylic polymer formed on or around the first stage acrylic polymer. The first stage acrylic polymer comprises structural units of at least one organo-phosphorus monomer. The multistage acrylic composition is in the form of a powder.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　阻燃丙烯酸粉末組成物

【英文發明名稱】　FLAME RETARDANT ACRYLIC POWDER COMPOSITION

【技術領域】

【0001】　本發明大致上係關於可用作衝擊改質劑的多階段丙烯酸聚合物組成物。組成物在多階段丙烯酸聚合物的第一階段中含有有機磷單體。

【先前技術】

【0002】　丙烯酸衝擊改質劑通常以核殼橡膠(core-shell rubber, CSR)的形式製備，該橡膠具有覆蓋有較硬接枝殼的柔軟丙烯酸核。核殼橡膠丙烯酸衝擊改質劑一般由習知乳化聚合製備且分離成粉末。

【0003】　丙烯酸衝擊改質劑可用於各種熱塑性塑膠，包括聚碳酸酯(polycarbonate, PC)。

【0004】　長期以來，人們希望將阻燃部分、分子或原子引入丙烯酸衝擊改質劑中。然而，由於與併入這種阻燃部分、分子或原子相關的困難，這種努力僅取得了有限的成功。

【0005】　美國專利案第11,254,990號揭示了一種組成物，該組成物包含次微米尺寸的顆粒及微米尺寸的聚合物珠粒的水性分散液，其中聚合物顆粒或珠粒中的一或兩者由磷酸基團官能化。然而，組成物係水性分散液而非粉末。

【0006】　歐洲專利案第EP 2 235 077 B1號揭示了一種水性組成物，該水性組成物包含含有含磷單體的乳化聚合物組成物。

【0007】　美國專利案第7,820,754號揭示了一種自單體混合物獲得的水性聚合物組成物，該等單體包括攜帶選自磷酸、膦酸或次膦酸之至少一種第二官能性的至少一種烯系不飽和單體。

【0008】　美國專利案第7,803,858號揭示了一種水性組成物，該水性組成物包含顏料顆粒、含有磷酸或膦酸基團的丙烯酸聚合物顆粒、及含有焦磷酸鍵聯且具有不超過12%碳的至少一種化合物。

【0009】　這些先前技術嘗試中的每一者均提供了水性組成物而非粉末。

【0010】　希望提供一種粉末形式的阻燃多階段丙烯酸組成物。

【發明內容】

【0011】　本發明的一個態樣提供一種多階段丙烯酸組成物，該多階段丙烯酸組成物包含(a)第一階段聚合物，其中該第一階段聚合物包含至少一種有機磷單體的結構單元，及(b)最終階段聚合物，其在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成。該多階段丙烯酸組成物係呈粉末的形式。

【0012】　在另一態樣，本發明提供一種基質樹脂組成物，該基質樹脂組成物包含(A)多階段丙烯酸組成物及(B)一或多種基質樹脂，該多階段丙烯酸組成物包含(a)第一階段聚合物，其中該第一階段聚合物包含至少一種有機磷單體的結構單元，及(b)最終階段聚合物，其在該第一階段聚合物上或周圍形成。

【圖式簡單說明】

【0013】 圖1係示出根據本發明之實施例之聚碳酸酯配方在燃燒之後的總燃燒時間的圖。

【實施方式】

【0014】 發明人驚奇地發現，在多階段丙烯酸聚合物的第一階段中併入有機磷單體可提高丙烯酸聚合物的可燃性。此外，本發明人已發現，多階段丙烯酸聚合物可形成為粉末，且當在諸如聚碳酸酯的樹脂中使用時提供期望的抗衝擊性。

【0015】 如本文所使用，術語「聚合物(polymer)」係指藉由聚合相同或不同類型的單體製備的聚合化合物。通用術語「聚合物(polymer)」包括術語「均聚物(homopolymer)」、「共聚物(copolymer)」、「三聚物(terpolymer)」、及「樹脂(resin)」。如本文所使用，術語「結構單元(structural unit)」係指聚合後所述單體的殘留物。如本文所使用，術語「(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)」係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其組合，且術語「(甲基)丙烯酸((meth)acrylic)」是指丙烯酸或甲基丙烯酸或其組合。如本文所使用，術語「經取代的(substituted)」係指具有至少一個附接的化學基團，例如烷基、烯基、乙烯基、羥基、羧酸基、其他官能基及其組合。

【0016】 如本文所使用，術語「丙烯酸聚合物(acrylic polymer)」係指其中構成聚合物之大於50 wt%的結構單元包含(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體的聚合物。較佳地，丙烯酸聚合物之至少60 wt%的結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。更佳地，丙烯酸聚合物之至少70 wt%的結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。甚至更佳地，丙烯酸聚合物

之至少80 wt%的結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。進一步更佳地，丙烯酸聚合物之至少90 wt%的結構單元係(甲基)丙烯酸單體或(甲基)丙烯酸酯單體。

【0017】 如本文所使用，術語「有機磷(organo-phosphorus)」係指含有磷的有機化合物。如本文所使用，術語「磷酸根(phosphate)」係指由磷及氧原子組成的陰離子。包括正磷酸根(PO_4^{-3})、聚磷酸根（$P_nO_{3n+1}^{-(n+2)}$，其中n係2或更大）、及偏磷酸根（具有式$P_mO_{3m}^{-m}$的環狀陰離子，其中m係2或更大）。如本文所使用，「鹼性磷酸鹽(alkaline phosphate)」係指鹼金屬陽離子與磷酸根陰離子的鹽。鹼性磷酸鹽包括鹼金屬正磷酸鹽、鹼金屬聚磷酸鹽、及鹼金屬偏磷酸鹽。鹼性磷酸鹽亦包括磷酸的部分中和鹽，包括例如正磷酸的部分中和鹽，例如磷酸二氫鈉及磷酸氫二鈉。

【0018】 如本文所使用，術語「多階段聚合物(multistage polymer)」係指藉由下列製成的聚合物：形成（即聚合）被稱為「第一階段」或「第一階段聚合物」的第一聚合物，且接著在第一階段的存在下，在第一階段上或周圍形成被稱為「第二階段」或「第二階段聚合物」的第二聚合物，其可係中間階段或最終階段。多階段聚合物具有至少第一階段及最終階段，以及在第一階段與最終階段之間形成的任選的中間階段。每個中間階段均係在緊接著該中間階段之前的階段聚合得到的聚合物存在下形成的。在這樣的實施例中，其中每個後續階段在前一階段剩餘的每個顆粒周圍形成部分或完全的殼，產生的多階段聚合物被稱為「核/殼(core/shell)」聚合物，其中第一階段聚合物包括核，且每個後續階段包含在前一階段上的殼，最終階段形成最外層的殼。

【0019】 如本文所使用，術語「玻璃轉移溫度」或「T_g」係指玻璃態聚合物在該溫度或高於該溫度時將經歷聚合物鏈的鏈段運動的溫度。共聚物的玻璃轉移溫度可由如下Fox方程式(*Bulletin of the American Physical Society*, 1 (3) Page 123 (1956))估計：

$$1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$$

【0020】 對於共聚物，w_1及w_2係指兩種共單體的重量分率，$T_{g(1)}$及$T_{g(2)}$係指由單體製成之兩種相應的均聚物的玻璃轉移溫度。對於含有三或更多種單體的聚合物，添加附加項($w_n/T_{g(n)}$)。均聚物的玻璃轉移溫度可在例如「Polymer Handbook,」 edited by J. Brandrup and E.H.Immergut, Interscience Publishers中找到。聚合物的T_g亦可由各種技術量測，包括例如微差掃描熱量法(「differential scanning calorimetry, DSC」)。如本文所使用，片語「計算的T_g」應指由Fox方程式計算的玻璃轉移溫度。當量測多階段聚合物的T_g時，可觀察到超過一個T_g。對於多階段聚合物的一個階段觀察到的T_g可與形成該階段的聚合物的特性T_g（即，若形成該階段的聚合物係在與其他階段分離的情況下形成且量測的，則將觀察到的T_g）相同。當單體被認為具有某一T_g時，這意味著由該單體製成的均聚物具有該T_g。

【0021】 如本文所使用，當敘述「聚合物組成物幾乎不含或不含」某一物質時，這意味著聚合物組成物不含該物質，或者，若有任何該物質存在於本組成物中，則以聚合物組合物的重量計，該物質的量為1重量%或更少。在本

文中描述為「很少或沒有」某一物質的實施例中，設想了其中沒有該某一物質的實施例。

【0022】 本發明的聚合物組成物含有由水性乳化聚合製備的多階段丙烯酸聚合物。在水性乳化聚合中，水形成聚合發生的連續介質。水可與一或多種可與水混溶或溶解在水中的附加化合物混合，亦可不與之混合。以連續介質的重量計，連續介質可含有30重量%或更多的水、或50重量%或更多的水、或75重量%或更多的水、或90重量%或更多的水。

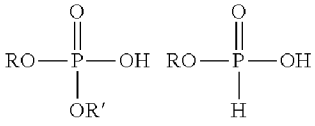
【0023】 乳化聚合涉及一或多種起始劑的存在。起始劑是形成一或多種自由基的化合物，可引發聚合過程。起始劑通常係水溶性的。一些適合的起始劑在加熱時形成一或多種自由基。一些適合的起始劑係氧化劑，且當與一或多種還原劑混合時、或當加熱時，形成一個或多個自由基、或其組合。一些適合的起始劑在暴露於輻射例如紫外線輻射或電子束輻射時形成一或多種自由基。適合起始劑的組合亦係適合的。

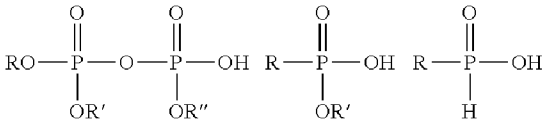
【0024】 較佳地，多階段丙烯酸聚合物由乳化聚合製備以形成乳膠。乳膠較佳地具有50 nm或更大、或100 nm或更大的平均粒徑。乳膠較佳地具有小於1微米、或小於800 nm、或小於600 nm的平均粒徑。

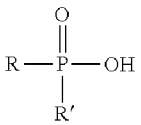
【0025】 乳化聚合可任選地使用至少一種包含陰離子磷酸鹽界面活性劑的有機磷皂。每種陰離子磷酸鹽界面活性劑具有與其相關聯的陽離子，其形成磷酸鹽界面活性劑的鹼金屬鹽，包括例如烷基磷酸鹽及烷基芳基磷酸鹽。適合的陽離子包括例如銨、鹼金屬陽離子及其混合物。磷酸鹽界面活性劑的適合鹼金屬鹽包括例如聚氧化烯烷基苯基醚磷酸鹽、聚氧化烯烷基醚磷酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸鹽、及聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽。磷酸鹽界面活性劑的鹼金屬

鹽可包含聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽。存在於多階段聚合物之乳化聚合中之磷酸鹽界面活性劑的重量可在例如0.5 wt%或更多、較佳地1.0 wt%或更多、及更佳地1.5 wt%或更多的範圍內，其特徵在於以加入聚合之總單體重量計之磷酸鹽界面活性劑的重量。當存在於多階段丙烯酸聚合物的乳化聚合中時，磷酸鹽界面活性劑的重量可在例如5 wt%或更少、較佳地4 wt%或更少、及更佳地3 wt%或更少的範圍內，其特徵在於以加入聚合之總單體重量計之磷酸鹽界面活性劑的重量。除了上述陰離子磷酸鹽界面活性劑之外，還可在乳化聚合中使用一或多種陰離子界面活性劑。適合的額外陰離子界面活性劑包括例如羧酸鹽、磺基琥珀酸鹽、磺酸鹽、及硫酸鹽。

【0026】　本發明的多階段丙烯酸聚合物含有第一階段丙烯酸聚合物，該第一階段丙烯酸聚合物含有至少一種有機磷單體的結構單元。如本文所使用，術語「有機磷單體(organo-phosphorus monomer)」係指含磷單體。有機磷單體可呈酸形式或作為磷酸基團的鹽。有機磷單體的實例包括：







其中R係含有丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、或乙烯基的有機基團，且R'及R"係獨立地選自H及第二有機基團。第二有機基團可係飽和的或不飽和的。適合的有機磷單體包括磷酸二氫官能單體，諸如醇的磷酸二氫酯，其中醇亦含有可聚合的乙烯基或烯烴基團，諸如磷酸烯丙酯、雙(羥甲基)反丁烯二酸或亞甲基丁二酸的單磷酸酯或二磷酸酯、(甲基)丙烯酸酯的衍生物，例如包括(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙基酯、及其類似者的(甲基)丙烯酸羥烷基酯的磷酸酯。

【0027】　其他適合的有機磷單體包括$CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$，其中R=H或$-CH_3$，R'=烷基，且n=1至5，諸如甲基丙烯酸酯SIPOMER™ PAM-100、SIPOMER™ PAM-200、SIPOMER™ PAM-400、SIPOMER™ PAM-600及丙烯酸酯SIPOMER™ PAM-300，其可自Solvay獲得。

【0028】　其他適合的有機磷單體係在WO 99/25780 A1中揭示的膦酸酯官能單體，且包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷膦酸、α-膦醯基苯乙烯、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丙烷膦酸。其它適合的有機磷單體係在美國專利案第4,733,005號中揭示的1,2-烯系不飽和(羥基)亞磷基烷基(甲基)丙烯酸酯單體，且包括甲基丙烯酸(羥基)亞膦基甲酯。

【0029】　較佳地，有機磷單體包含具有式$CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$的至少一種化合物。更佳地，R係$-CH_3$，R'係包含1至6個碳原子的烷基，且n=1。

【0030】　第一階段可含有以第一階段丙烯酸聚合物的總重量計，量為0.25重量%或更多、或0.5重量%或更多之至少一種有機磷單體的結構單元。第一階段可含有以第一階段丙烯酸聚合物的總重量計，量為5重量%或更少、4重

量%或更少、3重量%或更少、2.5重量%或更少、或2.0重量%或更少之衍生自至少一種有機磷單體的聚合單元。較佳地，第一階段含有以第一階段聚合物的總重量計，量在0.25至小於5重量%範圍之至少一種有機磷單體的結構單元。更佳地，第一階段含有以第一階段的總重量計，量在0.5至3重量%範圍之至少一種有機磷單體的結構單元。

【0031】　第一階段丙烯酸聚合物進一步包含一或多種經取代或未經取代的(甲基)丙烯酸酯單體的結構單元。較佳地，第一階段聚合物包含一或多種(甲基)丙烯酸烷基酯單體的結構單元，其中(甲基)丙烯酸烷基酯單體中的烷基係選自具有1至12個碳原子的直鏈及支鏈烷基。更佳地，第一階段包含選自下列之至少一種單體的結構單元：丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯（例如丙烯酸2-乙基己酯）、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、及丙烯酸異辛酯。甚至更佳地，第一階段包含選自丙烯酸丁酯及丙烯酸乙基己酯之至少一種單體的結構單元。

【0032】　第一階段丙烯酸聚合物可在交聯或接枝連接單體的存在下聚合。可用於第一階段丙烯酸聚合物之交聯及/或接枝連接單體的實例包括但不限於丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯苯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。較佳地，第一階段丙烯酸聚合物包含甲基丙烯酸烯丙酯的結構單元。當存在時，第一階段聚合物可包含以第一階段丙烯酸聚合物的總重量計，量為0.1至10重量%之交聯或接枝連接單體的結

構單元。較佳地，第一階段聚合物包含以第一階段丙烯酸聚合物的總重量計，量為0.2至5重量%之交聯或接枝連接單體的結構單元。

【0033】 較佳地，第一階段聚合物的T_g為40°C或更低、20°C或更低、0°C或更低、-20°C或更低、或-35°C或更低、或-50°C或更低。第一階段聚合物的T_g較佳地為-150°C或更高、或-100°C或更高。

【0034】 多階段聚合物可含有以多階段聚合物的總重量計，量為例如70重量%或更多、或80重量%或更多、或90重量%或更多的第一階段聚合物。多階段聚合物可含有以多階段聚合物的總重量計，量為98 wt%或更少、或95 wt%或更少的第一階段聚合物。

【0035】 最終階段直接地在第一階段丙烯酸聚合物上或周圍，或間接地藉由在中間階段上形成最終階段而在第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成。較佳地，經由用於形成第一階段丙烯酸聚合物的接枝連接體，將最終階段丙烯酸聚合物接枝到第一階段丙烯酸聚合物上。

【0036】 最終階段丙烯酸聚合物較佳地包含一或多種(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸烷基酯單體的結構單元，其中(甲基)丙烯酸烷基酯單體中的烷基係選自具有1至12個碳原子的直鏈及支鏈烷基。較佳地，最終階段丙烯酸聚合物包含選自下列之一或多種單體的結構單元：丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸四氫呋喃酯、及(甲基)丙烯酸苄酯。更佳地，最終階段丙烯酸聚合物包含甲基丙烯酸甲酯的結構單元。

【0037】 最終階段丙烯酸聚合物可進一步包含一或多種經取代或未經取代的苯乙烯的結構單元。適合的經取代的苯乙烯包括例如α-烷基苯乙烯（例如

α-甲基苯乙烯）。當存在時，一或多種經取代或未經取代的苯乙烯的結構單元可佔最終階段丙烯酸聚合物總重量的至多40 wt%。例如，一或多種經取代或未經取代的苯乙烯的結構單元可佔最終階段丙烯酸聚合物總重量的5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、或40 wt%。

【0038】 最終階段聚合物的T_g可為50°C或更高、或90°C或更高。最終階段聚合物的T_g可為200°C或更低、或150°C或更低。

【0039】 多階段聚合物可含有以多階段聚合物的總重量計，量為例如2重量%或更多、或5重量%或更多、或8重量%或更多的最終階段聚合物。多階段聚合物可含有以多階段聚合物的總重量計，量為例如30重量%或更少、或20重量%或更少、或15重量%或更少的最終階段聚合物。

【0040】 多階段聚合物可含有一或多種中間階段聚合物。以多階段聚合物的總重量計，中間階段聚合物的總量可以1重量%或更多、或2重量%或更多、或5重量%或更多、或10重量%或更多的量存在。以多階段聚合物的總重量計，中間階段聚合物的總量可以60重量%或更少、或2重量%或更少、或5重量%或更少、或10重量%或更少的量存在。類似於多階段聚合物中的第一階段丙烯酸聚合物，一或多種中間階段聚合物亦可包含衍生自一或多種有機磷單體的聚合單元。一或多種中間階段丙烯酸聚合物可包含選自(甲基)丙烯酸芳基酯單體及(甲基)丙烯酸烷基酯單體之一或多種單體的結構單元，其中(甲基)丙烯酸烷基酯單體中的烷基係選自具有1至12個碳原子的直鏈及支鏈烷基。

【0041】 在本發明的程序中，藉由凝聚或噴霧乾燥來分離多階段聚合物乳膠以形成粉末。較佳地，藉由凝聚來分離多階段聚合物乳膠。

【0042】 當存在時，有機磷皂在凝聚時可保留在多階段聚合物的表面上。適合的凝聚方法包括例如用二價陽離子凝聚。

【0043】 適合的二價陽離子包括例如二價金屬陽離子及鹼土陽離子。適合的二價陽離子包括例如鈣(+2)、鈷(+2)，銅(+2)、鐵(+2)、鎂(+2)、鋅(+2)、及其混合物。較佳地，多價陽離子係選自鈣(+2)、及鎂(+2)。更佳地，存在的每個二價陽離子係鈣(+2)、或鎂(+2)、或其混合物。甚至更佳地，二價陽離子包含鈣(+2)。以多階段聚合物的乾重計，二價陽離子可以例如10 ppm或更多、或30 ppm或更多、或100 ppm或更多的量存在。以多階段聚合物的乾重計，二價陽離子可以例如3重量%或更少、或1重量%或更少、或0.3重量%或更少的量存在。

【0044】 較佳地，存在於組成物中的大部分或全部二價陽離子係不溶性於水的磷酸鹽的形式。以組成物中存在之二價陽離子的總莫耳計，以不溶性於水的磷酸鹽的形式存在之二價陽離子的莫耳量可係例如80%或更多、或90%或更多、或者95%或更多、或98%或更多、或100%。

【0045】 較佳地，藉由以下操作中的一或多者自分離的聚合物中移除殘留在分離的聚合物上的大部分或全部水：過濾（包括例如真空過濾）及/或離心。分離的聚合物可任選地用水洗滌一或多次。凝聚的聚合物係複雜的結構，且已知水不容易接觸凝聚的聚合物的每部分。雖然不希望受到理論的約束，但经考虑，將留下大量的二價陽離子及殘留的有機磷皂。因此，本發明的組成物可含有以多階段聚合物的乾重計，50 ppm或更多、或100 ppm或更多、或500 ppm或更多的有機磷皂。本發明的組成物可含有以多階段聚合物的乾重計，10,000 ppm或更少、或7,500 ppm或更少、或5,000 ppm或更少的有機磷皂。

【0046】 較佳地，以乾燥的多階段聚合物的重量計，乾燥的多階段聚合物的含水量小於1.0重量%。

【0047】 本發明的聚合物組成物亦可包括穩定劑。適合的穩定劑包括例如自由基清除劑、過氧化物分解劑、及金屬減活化劑。適合的自由基清除劑包括例如受阻酚（例如，具有附接至芳香環之每個碳原子的三級丁基者，該碳原子與羥基所附接至的碳原子相鄰）、二級芳香胺、受阻胺、羥胺、及苯并呋喃酮。適合的過氧化物分解劑包括例如有機硫化物（例如二價硫化合物，例如硫代丙酸的酯）、亞磷酸(H_3PO_3)的酯、及羥基胺。適合的金屬減活化劑包括例如螯合劑（例如乙二胺四乙酸）。

【0048】 如上所述，本發明的一個態樣在含有多階段聚合物組成物及基質樹脂的基質樹脂組成物中使用本文所述的聚合物組成物作為衝擊改質劑。在多階段丙烯酸聚合物粉末及基質樹脂的混合物混合且熔融且形成為固體物品後，該物品的抗衝擊性將優於未與多階段聚合物混合的基質樹脂製成的相同固體物品。多階段聚合物可以固體形式提供，例如顆粒或粉末或其混合物。基質樹脂亦可以固體形式提供，例如顆粒或粉末或其混合物。固體多階段丙烯酸聚合物粉末可在室溫(20℃)或高溫（例如，30℃至90℃）下與固體基質樹脂混合。替代地，固體多階段丙烯酸聚合物粉末可例如在擠出機或其他熔融混合機中與熔融的基質樹脂混合。固體多階段丙烯酸聚合物粉末亦可與固體基質樹脂混合，且接著固體的混合物可被充分加熱以熔融基質樹脂，且混合物可例如在擠出機或其他熔融加工裝置中進一步混合。

【0049】 基質樹脂與本發明的多階段丙烯酸聚合物粉末的重量比可在例如1:1或更高、或1.1:1或更高、或2.3:1或更高、或4:1或更高、或9:1或更高、或19:1或更高、或49:1或更高、或99:1或更高的範圍內。

【0050】 適合的基質樹脂包括例如聚烯烴、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚(氯乙烯)、聚(乙酸乙烯酯）、丙烯酸聚合物、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚胺甲酸酯、及聚醯胺。較佳地，基質樹脂含有至少一種聚碳酸酯。適合的聚碳酸酯包括例如衍生自雙酚A (Bisphenol A,「BPA」)之聚合單元的均聚物，以及包括BPA的聚合單元以及一或多種其他聚合單元的共聚物。

【0051】 基質樹脂可含有至少一種聚酯。適合的聚酯包括例如聚對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸丁二酯。

【0052】 基質樹脂可含有聚合物的摻合物。適合的聚合物摻合物包括例如聚碳酸酯及苯乙烯樹脂的摻合物，以及聚碳酸酯及聚酯的摻合物。適合的苯乙烯樹脂包括例如聚苯乙烯，及苯乙烯與其他單體的共聚物，例如，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(acrylonitrile/butadiene/styrene,「ABS」)樹脂。

【0053】 含有多階段丙烯酸聚合物及基質樹脂的基質樹脂組成物可含有添加至混合物中的一或多種附加材料。在形成所有材料的最終混合物之前，可將任何一或多種這樣的附加材料添加至多階段聚合物或基質樹脂中。當基質樹脂為固體形式或熔融形式時，可將每種附加材料（若有使用任何附加材料）（以單獨或彼此組合及/或與多階段聚合物組合之方式）添加至基質樹脂中。適合的附加材料包括例如染料、著色劑、顏料、碳黑、填料、纖維、潤滑劑（例如，褐煤蠟）、阻燃劑（例如，硼酸鹽、三氧化二銻、或鉬酸鹽）、及不是本發明多階段聚合物的其它衝擊改質劑。

【0054】 基質樹脂組成物可用於形成有用的製品，例如藉由吹膜、型材擠製、模製、其他方法、或其組合。模製方法包括例如吹氣成型、射出成型、壓模成型、其他模製方法、及其組合。

【0055】 本發明的多階段聚合物可顯著改善基質樹脂組成物的可燃性。

【0056】 本發明之一些實施例現在將在下列實例中詳細描述。

實例

多階段丙烯酸聚合物的製備

【0057】 向配備有機械攪拌器、溫度計、冷凝器、及電加熱包的5公升4頸圓底燒瓶中加入1873 g去離子水、1.5 g焦磷酸四鈉及0.2 g烷基二苯氧基二磺酸鹽。將反應器內容物用氮氣鼓泡，且在攪拌下加熱至45℃。在一另外容器中，將91 g丙烯酸丁酯、30 g丙烯酸2-乙基己酯及1 g甲基丙烯酸烯丙酯混合。接著將單體混合物一次(as a shot)加入至釜中。隨後立即加入0.3 g三級丁基過氧化氫及0.25 g甲醛次硫酸鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，之後將反應內容物升至50℃，且加入由91 g丙烯酸丁酯、30 g丙烯酸2-乙基己酯及1 g甲基丙烯酸烯丙酯組成的混合物，隨後加入0.1g三級丁基過氧化氫及0.1 g甲醛次硫酸鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，且接著向反應器中加入2.0 g烷基二苯氧基二磺酸鹽，之後將反應內容物再次升至50℃。接著加入由327 g丙烯酸丁酯、109 g丙烯酸2-乙基己酯及3 g甲基丙烯酸烯丙酯組成的混合物，隨後加入0.3 g三級丁基過氧化氫及0.3 g甲醛次硫酸鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，且接著向反應器中加入4.0 g烷基二苯氧基二磺酸鹽，且將反應內容物再次升至50℃。接著加入由327 g丙烯酸丁酯、109 g丙烯酸2-乙基己酯及3 g甲

基丙烯酸烯丙酯組成的混合物，隨後加入0.3 g三級丁基過氧化氫及0.3 g甲醛次硫酸鈉。保持反應內容物直至反應放熱完成，且接著加入由0.1 g三級丁基過氧化氫及0.1 g甲醛次硫酸鈉組成的氧化還原對，隨後加入1.3 g烷基二苯氧基二磺酸鹽，且保持20分鐘時長。將反應內容物再次加熱至50°C，且接著向反應器中加入97 g甲基丙烯酸甲酯，隨後加入0.3 g三級丁基過氧化氫及0.3 g甲醛次硫酸鈉。放熱完成後，將反應內容物保持10分鐘。保持後，當乳液被表徵且發現具有308 nm的粒徑及34.9%的固體時，在包裝之前將該批次冷卻至40°C。

【0058】 對於磷酸酯單體（SIPOMER™ PAM-600，甲基丙烯酸磷酸乙酯），在第三及第四單體混合物的每一次添加中使用一半的進料，且烷基二苯氧基二磺酸鹽在活性基礎上用有機磷皂代替。

【0059】 對照樣品（比較例1）及本發明的樣品（實例1及2）使用根據下表1的組成物製備，其中值以第一階段丙烯酸聚合物中單體的重量%提供。

多階段丙烯酸聚合物的凝聚

抗氧化劑乳液製備

【0060】 向250 ml塑膠容器中加入1.5 g Dowfax 2A1 (25%)、12.7 g Irganox 1076及70.9g去離子水。將混合物加熱至60°C，且在10,000 rpm下均勻化5分鐘。

乳液製備

【0061】 向1公升瓶中加入481.6 g乳液（CP7605–「第一比較例」，EXL-2390對照），用85.1 g去離子水稀釋至30% TS，且在水浴中加熱至

51°C。在目標溫度下，向稀釋的乳液中加入34.2 g上述抗氧化劑乳液且充分混合。乳液在51°C下儲存，直至準備進行凝聚。

凝聚

【0062】 向3公升燒杯中加入4.76g氯化鈣粉末及1133.3g去離子水。燒杯內容物在350 rpm的攪拌下加熱至51°C。當內容物達到51°C時，在45至60秒內將上述預熱乳液緩慢加入燒杯中。這導致混合物相分離成水相及固體聚合物相。加入79.3 g的10%氯化鈣水溶液以完成凝聚。一分鐘後，將30.6 g K-120（稀釋至10% TS）緩慢加入燒杯中。接著將混合物加熱至81°C，且在81°C下保持30分鐘。保持後，將混合物冷卻、脫水，且在Büchner漏斗中洗滌。用去離子水洗滌樣品，直至濾液電導率低於30 μS/m，且接著脫水。脫水後，用磷酸鹽噴霧處理所得濕濾餅。磷酸鹽噴霧由0.9 g 6%磷酸二氫鈉溶液及7.43 g 20%磷酸氫二鈉溶液組成。樣品在65°C的真空烘箱中乾燥過夜。粉末的粒徑在Malvern Mastersizer 2000上量測。

【0063】 在其他實例中，對上述程序進行了修改，以併入所添加的額外組分。

表1

	比較例 1 (wt%)	實例 1 (wt%)	實例 2 (wt%)
丙烯酸丁酯	74.5	73.5	72.5
丙烯酸 2-乙基己酯	24.8	24.8	24.8
甲基丙烯酸烯丙酯	0.7	0.7	0.7
PAM-600	0	1	2

比較例2

比較聚合物組成物*M732*的製備

【0064】 將本發明的多階段丙烯酸聚合物粉末與市售的具有阻燃特性的衝擊改質劑（產品名稱M-732，由Kaneka Corporation製造）進行比較。M-732的橡膠組分係聚丁二烯，且係核殼型甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

聚碳酸酯配方

【0065】 用比較例1以及實例1及2的多階段丙烯酸聚合物粉末(AIM)以及比較例2的M-732粉末(MBS)製備聚碳酸酯配方。將根據表1的配方在擠出機中混合以產生用於射出成型的顆粒。

表2

配方	說明	裝載位準
PC (LEXAN 141)	MFI 10 g/10min	至多 100%
MBS/AIM	衝擊改質劑	2.5%
全氟磺酸鹽	阻燃劑	0.1%
防滴落劑	PTFE 50% MB	0.50%
Irganox 1076	BASF AO	0.10%
Irgafos 168	BASF AO	0.10%

PC Lexan 141：來自SABIC的聚碳酸酯

AIM/MBS：實例1及2以及比較例1的AIM粉末或比較例2的M-732粉末

FR-2025a：來自3M的100%全氟丁烷磺酸鉀

IRGANOX® 1076及IRGANOX® 168：來自BASF的抗氧化劑

【0066】 聚碳酸酯配方經射出成型以形成用於使用UL 94可燃性測試方法進行可燃性測試的雙端澆口1.5 mm ASTM燃燒棒。射出成型條件如下表3所示。

表3

筒溫度（1、2、3、4區，噴嘴）	**°F**	**525直線輪廓**
模具溫度	°F	120
保持時間	s	6
保持壓力	psi	17500
冷卻時間	s	18
背壓	psi	1000
螺桿速度	rpm	25
注入速度	cc/s	65
緩衝	cc	11
轉移	cc	13
射出尺寸	cc	36
回吸	cc	1

【0067】 UL 94測試之結果顯示於圖1之圖表中，其顯示在燃燒5燃燒棒之後的總燃燒時間。自圖1的曲線圖中可看出，實例1及2的多階段丙烯酸粉末配方在UL 94測試中表現良好，每個樣品的得分為V-1等級或更好。實例2在UL 94測試中的可燃性得分為V-0等級，這是對比較例1的改進，且與比較例2相比具有顯著更好的t2及t1+t2燃燒時間。

【0068】 缺口懸臂樑式(Notched Izod)衝擊結果如下表4所示。如表4所示，本發明實例的衝擊強度與比較例2相比有所提高。

表4

樣本 ID	**UL 94**	**衝擊強度[Ft-lbf/in]**			**P.S.合成(nm)**
		-20°C	**0°C**	**RT**	
比較例 1	V-1	11.37	14.41	15.95	308
實例 1	V-1	10.02	15.3	15.22	165
實例 2	**V-0**	2.71	10.14	15.33	253
比較例 2	V-0	2.73	5.14	13.23	-

【符號說明】無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種多階段丙烯酸組成物，其包含：

(a) 第一階段丙烯酸聚合物，其中該第一階段丙烯酸聚合物包含至少一種有機磷單體的結構單元，及

(b) 最終階段丙烯酸聚合物，其在該第一階段丙烯酸聚合物上或周圍形成；

其中該多階段丙烯酸組成物係呈粉末的形式。

【請求項2】如請求項1之組成物，其中該第一階段聚合物進一步包含一或多種(甲基)丙烯酸烷基酯單體的結構單元，其中該等(甲基)丙烯酸烷基酯單體內的烷基係選自具有1至12個碳原子的直鏈及支鏈烷基。

【請求項3】如請求項2之組成物，其中該第一階段聚合物包含選自下列之至少一種單體的結構單元：丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、及丙烯酸異辛酯。

【請求項4】如前述請求項中任一項之組成物，其中該第一階段聚合物進一步包含選自下列之至少一種單體的結構單元：丁二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯苯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。

【請求項5】如前述請求項中任一項之組成物，其中該至少一種有機磷單體係具有式$CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$的化合物，其中R係H或$-CH_3$，R'係烷基，且n的範圍係1至5。

【請求項6】如請求項5之組成物，其中R係-CH_3，且R'係包含1至6個碳原子的烷基。

【請求項7】如前述請求項中任一項之組成物，其中該最終階段丙烯酸聚合物包含一或多種(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸烷基酯單體的結構單元，其中該等(甲基)丙烯酸烷基酯單體中的烷基係選自具有1至12個碳原子的直鏈及支鏈烷基。

【請求項8】如請求項7之組成物，其中該最終階段丙烯酸聚合物包含選自下列之一或多種單體的結構單元：丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸四氫呋喃酯、及(甲基)丙烯酸苄酯。

【請求項9】如前述請求項中任一項之組成物，其中以該多階段聚合物的總重量計，該第一階段聚合物以70至98重量%的量存在，且以該多階段聚合物的總重量計，該最終階段聚合物以2至30重量%的量存在。

【請求項10】如前述請求項中任一項之組成物，其中以該第一階段聚合物的總重量計，該至少一種有機磷單體以少於5 wt%的量存在於該第一階段聚合物中。

【請求項11】如請求項10之組成物，其中以該第一階段丙烯酸聚合物的總重量計，該至少一種有機磷單體以少於3 wt%的量存在於該第一階段丙烯酸聚合物中。

【請求項12】如前述請求項中任一項之組成物，其進一步包含以該多階段聚合物的乾重計，量為50 ppm或更多的至少一種有機磷皂。

【請求項13】如請求項12之組成物，其中該有機磷皂包含聚氧化烯烷基苯基醚磷酸鹽、聚氧化烯烷基醚磷酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸鹽、及聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽中的一或多者。

【請求項14】一種基質樹脂組成物，其包含將一或多種基質樹脂與如前述請求項中任一項之組成物混合。

【請求項15】如請求項14之基質樹脂組成物，其中該基質樹脂係選自由一或多種聚碳酸酯、與一或多種聚酯摻合的一或多種聚碳酸酯、及與一或多種ABS樹脂摻合的一或多種聚碳酸酯組成之群組。

（發明圖式）

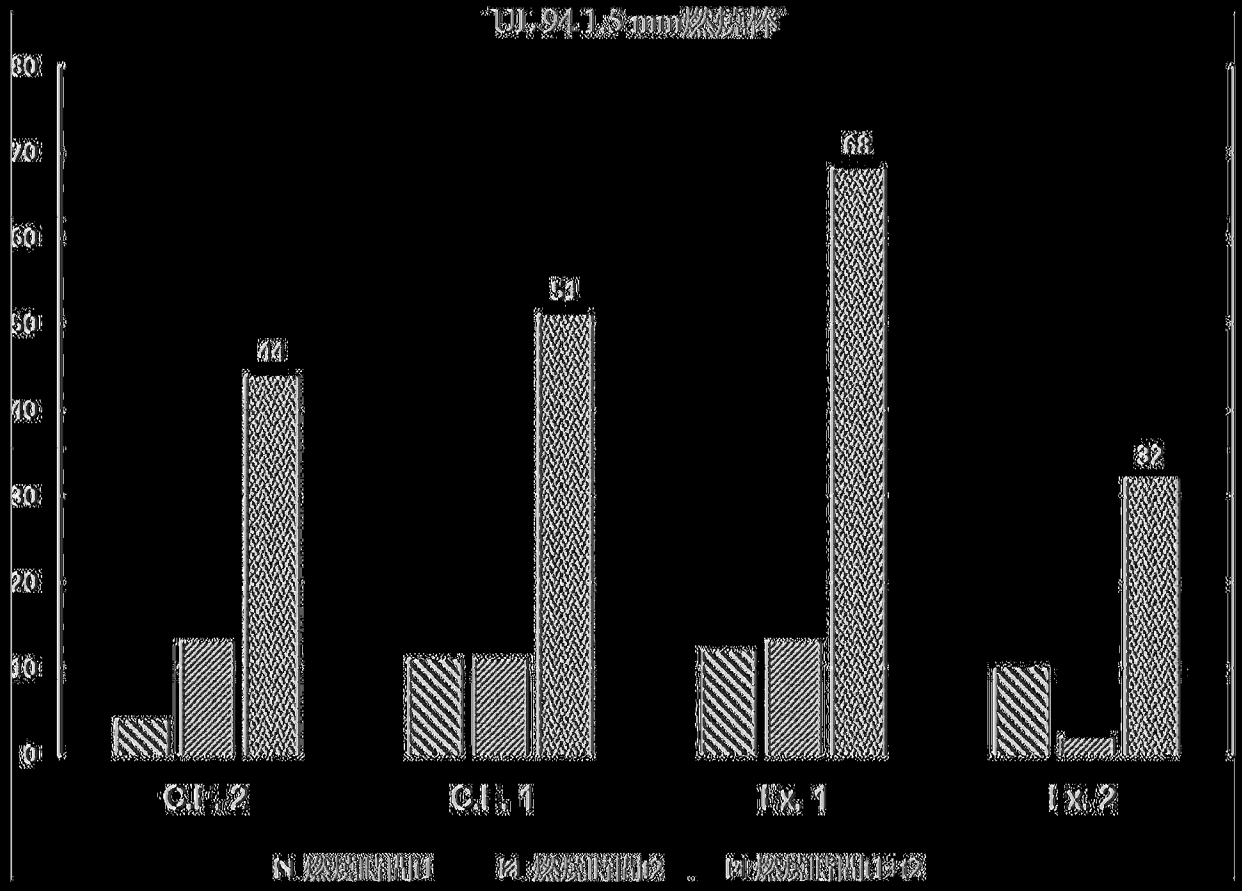


圖1