



(21)申請案號：105102047 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 22 日
 (51)Int. Cl. : C08L33/04 (2006.01) C08K5/5357 (2006.01)
 (30)優先權：2015/01/23 日本 2015-011371
 (71)申請人：日商帝人股份有限公司(日本) TEIJIN LIMITED (JP)
 日本
 (72)發明人：山中克浩 YAMANAKA, KATSUHIRO (JP)；武田強 TAKEDA, TSUYOSHI (JP)；
 今里健太 IMAZATO, KENTA (JP)
 (74)代理人：林志剛
 (56)參考文獻：
 TW 2011/37094A JP 2004-018765A
 JP 2010-095731A
 審查人員：蔡榮哲
 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 46 頁

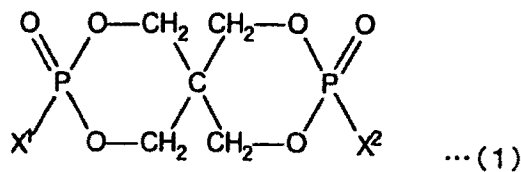
(54)名稱

難燃性樹脂組成物及其成形品

(57)摘要

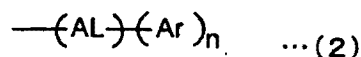
本發明係揭示一種難燃性樹脂組成物，其為相對於(A)至少含有 60 重量%之丙烯酸樹脂之樹脂成分(A 成分)100 重量份，含有(B)下述式(1)所表示之有機磷化合物(B 成分)1~100 重量份，該難燃性樹脂組成物具有高度之難燃性、高度之透明性及良好之物性。

【化 1】



(式中，X¹、X² 為相同或相異之下述式(2)所表示之芳香族取代烷基)。

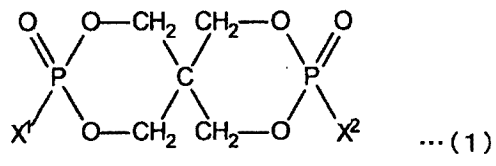
【化 2】



(式中，AL 為碳數 1~5 之支鏈狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar 為可具有取代基之苯基、萘基、或蒽基，n 表示 1~3 之整數，Ar 可鍵結於 AL 中之任意碳原子)。

特徵化學式：

式(1)



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)

難燃性樹脂組成物及其成形品

【技術領域】

[0001] 本發明係有關具有高度之難燃性及良好之物性的透明難燃性丙烯酸樹脂組成物及由其所形成之成形品。更詳細為係有關含有特定之有機磷化合物且實質上無鹵素之透明難燃性丙烯酸樹脂組成物及由其所形成之成形品。

【先前技術】

[0002] 一般因丙烯酸樹脂具有高透明性、高耐候性、高硬度及易加工性等之優良特性，而被使用於汽車構件、建築材料、電氣電子製品、家具、載乘物、裝飾等廣泛用途。但丙烯酸樹脂之燃燒性較高，易發火燃燒及快速使火焰漫延而造成極大損失，因此使用用途將受限。又，丙烯酸樹脂會有燃燒時排出毒性單體之缺點，故寄望於丙烯酸樹脂之難燃化。

[0003] 使丙烯酸樹脂難燃化之方法已知如，添加鹵化合物或磷酸化合物之方法(專利文獻 1、專利文獻 2)。又如，丙烯酸樹脂組合使用溴化環氧樹脂與磷化合物之方法(專利文獻 3)，及使用鹵化磷酸酯之方法(專利文獻 4)等

併用鹵化合物及磷化合物而難燃化之報告。另外已知藉由丙烯酸樹脂交聯溴化丙烯酸化合物，減少鹵素含量也有效(專利文獻 5)。

[0004] 近年來就燃燒時發生有毒氣體等之環境問題之觀點需求不使用鹵系難燃劑可難燃化之方法，除了前述磷酸化合物，曾報告組合紅磷與含氮磷化合物之方法(專利文獻 6)。又，曾報告藉由共聚合丙烯酸酯單體與含磷單體而得難燃性丙烯酸樹脂之方法(專利文獻 7)。但先前技術範圍內仍殘留難燃性不足，及有損丙烯酸樹脂特性之透明性等課題，又透明性與高度難燃性可兩立之技術僅限於與含磷單體共聚合之技術。但藉由該類共聚合之難燃化技術，不易調節能得到所希望之難燃性能之難燃成分添加量。又，以其他添加材料改善物性為目的而開發樹脂組成物時，因需調節難燃成分添加量，故需求藉由添加型難燃劑之難燃化技術。即，目前尚無非共聚合而係藉由熔融混練添加非鹵系難燃劑，得具有優良機械強度、表面硬度、難燃性、透明性等之平衡性之難燃性丙烯酸樹脂之方法提案。

[0005] 另外曾報告藉由苯乙烯系樹脂添加特定有機磷化合物而賦予高度之難燃性之方法(專利文獻 8)，但尚無有關保持丙烯酸樹脂之透明性的同時賦予高度之難燃性之技術記載。

先前技術文獻

專利文獻

[0006]

專利文獻 1：特開平 5-170996 號公報
專利文獻 2：特開昭 56-68106 號公報
專利文獻 3：特開昭 57-159087 號公報
專利文獻 4：特開昭 59-206454 號公報
專利文獻 5：特開平 6-32841 號公報
專利文獻 6：特開平 8-193187 號公報
專利文獻 7：特開 2014-101514 號公報
專利文獻 8：特開 2010-95731 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

[0007] 本發明之第一目的為，提供具有高度之難燃性、高度之透明性及良好之物性之難燃性丙烯酸樹脂組成物及由其所形成之成形品。

[0008] 本發明之第二目的為，提供含有特定有機磷化合物且實質無鹵素之難燃性丙烯酸樹脂組成物及由其所形成之成形品。

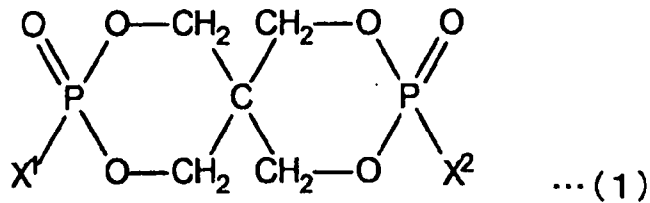
解決課題之方法

[0009] 經本發明者們研究後發現，前述本發明之目的可藉由相對於(A)至少含有 60 重量%之丙烯酸樹脂之樹脂成分(A 成分)100 重量份，含有(B)下述式(1)所表示之有機磷化合物(B 成分)1~100 重量份的難燃性樹脂組成物及

由其所形成之成形品而達成。

[0010]

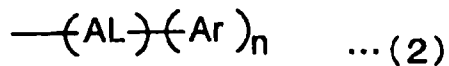
[化1]



[0011] (式中， X^1 、 X^2 為相同或相異之下述式(2)所表示之芳香族取代烷基)。

[0012]

[化2]



[0013] (式中，AL 為碳數 1~5 之支鏈狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar 為可具有取代基之苯基、萘基、或蔥基，n 表示 1~3 之整數，Ar 可鍵結於 AL 中之任意碳原子)。

發明之效果

[0014] 本發明之難燃性樹脂組成物及由其所形成之成形品比較先前之丙烯酸樹脂組成物時，可得下述優良。

(i)實質上不使用含鹵素之難燃劑而得具有高度之難燃性之丙烯酸樹脂組成物。

(ii)作為難燃劑用之有機磷化合物相對於丙烯酸樹脂因具有優良之難燃效果，故即使較少之使用量也可達成

V-2 等級。

(iii)因作為難燃劑用之有機磷化合物之結構及特性，故不會降低丙烯酸樹脂原有之物性，得具有優良難燃性及機械強度之平衡性之組成物。

(iv)作為難燃劑用之有機磷化合物為無色，且相對於丙烯酸樹脂具有相溶性，因此可得透明性優良之成形品。

實施發明之最佳形態

[0015] 下面將更詳細說明本發明之難燃性樹脂組成物。

[0016] 本發明中樹脂成分可為，丙烯酸樹脂係構成樹脂成分(A成分)中之主要成分，丙烯酸樹脂(A-1成分)至少為60重量%，較佳為至少65重量%，又以至少70重量%為佳，更佳為至少80重量%，特佳為至少90重量%，最佳為100重量%。A成分中40重量%以下，較佳為35重量%以下，又以30重量%以下為佳，更佳為20重量%以下，特佳為10重量%以下為其他樹脂(A-2成分)。下面將詳細說明該其他樹脂。

[0017] 本發明之構成樹脂成分(A成分)中之丙烯酸樹脂(A-1成分)無特別限定，較佳為依據JIS K7210以230℃、荷重3.8kg下測定之熔融流動率為0.5~30g/10min之丙烯酸樹脂。又以熔融流動率為0.7~27g/10min為佳，更佳為熔融流動率為1.0~25g/10min。熔融流動率為該範圍之丙烯酸樹脂具有良好成形性，本發明之難燃性樹脂組成

物也具有良好成形性。

[0018] 製造(A-1)成分用之原料用之單體如，甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、n-丁基(甲基)丙烯酸酯、i-丁基(甲基)丙烯酸酯、t-丁基(甲基)丙烯酸酯、己基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、辛基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯，及環己基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸酯，或(甲基)丙烯酸等之丙烯酸基系單體。

[0019] 本發明所使用之(A-1)成分可含有共聚合成分用之苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等之芳香族乙烯基單體，或丙烯酸腈、馬來酸酐、戊二酸酐、成二醯亞胺等之乙烯基單體，必要時可為該等之二元、三元、四元之共聚物。又，可使用經丙烯酸橡膠、丁二烯橡膠等之彈性體成分強化之物。

[0020] 另外必要時本發明之上述單體可含有交聯劑，交聯劑如，(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及烯丙基甲基丙烯酸酯。

[0021] (A-1)成分之聚合方法無特別限定，可為已知之聚合方法。

[0022] 本發明中構成樹脂(A成分)除了前述丙烯酸樹脂(A-1成分)外，可含有其他熱塑性樹脂(A-2成分)。

[0023] 該 A-2 成分之熱塑性樹脂如，由聚酯樹脂(PEst)、聚伸苯基醚樹脂(PPE)、聚碳酸酯樹脂(PC)、聚醯

胺樹脂(PA)、聚烯烴樹脂(PO)、苯乙烯系樹脂、聚伸苯基硫化物樹脂(PPS)及聚醯醞亞胺樹脂(PEI)所成群中所選出之至少一種。該等 A-2 成分中，較佳為聚酯樹脂(PEst)、聚伸苯基醚樹脂(PPE)、聚碳酸酯樹脂(PC)、聚醯胺樹脂(PA)、聚烯烴樹脂(PO)及苯乙烯系樹脂。

[0024] 其次將具體說明該 A-2 成分之熱塑性樹脂。

[0025] A-2 成分之聚酯樹脂(PEst)如，由芳香族聚酯樹脂或脂肪族聚酯樹脂中所選出之一種或二種以上之混合物。較佳為芳香族聚酯樹脂，其為二羧酸成分主要係芳香族二羧酸，二醇成分主要係碳數 2~10 之脂肪族二醇之聚酯。又以由二羧酸成分之 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上為芳香族二羧酸成分所形成為佳。另外二醇成分較佳由 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上係碳數 2~10 之脂肪族二醇成分所形成。

[0026] 芳香族二羧酸成分較佳如，對苯二甲酸、間苯二甲酸、酞酸、甲基對苯二甲酸、甲基間苯二甲酸及 2,6-萘二羧酸等。該等可使用一種或二種以上。芳香族二羧酸以外之二羧酸如，己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、壬二酸、十二烷二羧酸、環己烷二羧酸等之脂肪族二羧酸或脂環族二羧酸等。

[0027] 碳數 2~10 之脂肪族二醇如，乙二醇、三甲二醇、四甲二醇、六甲二醇、新戊二醇等之脂肪族二醇，及 1,4-環己烷二甲醇等之脂環族二醇。碳數 2~10 之脂肪族二醇以外之二醇如，p,p'-二羥基乙氧基雙酚 A、聚氧基

乙二醇等。

[0028] 芳香族聚酯樹脂較佳如，具有主要二羧酸成分為對苯二甲酸及 2,6-萘二羧酸中所選出之至少一種之二羧酸，與主要二醇成分為乙二醇、三甲二醇及四甲二醇中所選出之至少一種之二醇所形成之酯單位的聚酯。

[0029] 具體之芳香族聚酯樹脂較佳為，由聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂、聚萘二甲酸乙二醇酯樹脂、聚萘二甲酸乙二醇酯樹脂、聚環己烷二甲基對苯二甲酸酯樹脂、聚對苯二甲酸丙二醇酯樹脂及聚萘二甲酸丙二醇酯樹脂所成群中所選出之至少一種。

[0030] 特佳為由聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂及聚萘二甲酸乙二醇酯樹脂所成群中所選出之至少一種，最佳為聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂。

[0031] 又，本發明之芳香族聚酯樹脂可使用，以上述重覆單位為硬節之主要重覆單位之聚酯彈性體。

[0032] 以對苯二甲酸丁二醇酯或四伸甲基-2,6-萘二羧酸酯為硬節之主要重覆單位的聚酯彈性體之軟節如，可使用二羧酸係由對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸及己二酸中所選出之至少一種之二羧酸所形成，二醇成分係由碳數 5~10 之長鏈二醇及 $H(OCH_2CH_2)_iOH$ ($i=2\sim 5$) 所成群中所選出之至少一種之二醇所形成，且熔點為 100°C 以下或非晶性之聚酯或聚己內酯所形成之物。

[0033] 又，主要成分係指全羧酸成分或全二醇成分

之 80 莫耳%以上，較佳為 90 莫耳%以上之成分，主要重覆單位係指全重覆單位之 80 莫耳%以上，較佳為 90 莫耳%以上之重覆單位。

[0034] 本發明中芳香族聚酯樹脂之分子量可為，具有作為一般成形品用之固有黏度，又，35°C、原氯苯酚中所測得之固有黏度較佳為 0.5~1.6dl/g，更佳為 0.6~1.5 dl/g。

[0035] 又，芳香族聚酯樹脂較佳為，末端羧基(-COOH)量為 1~60 當量/T(聚合物 1 噸)。該末端羧基量例如可藉由電位差滴定法，以 m-甲酚溶液為鹼溶液而求取。

[0036] A-2 成分之聚伸苯基醚樹脂可使用已知之一般作為 PPE 樹脂用之物。該 PPE 之具體例如，(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚、(2,6-二乙基-1,4-伸苯基)醚、(2,6-二丙基-1,4-伸苯基)醚、(2-甲基-6-乙基-1,4-伸苯基)醚、(2-甲基-6-丙基-1,4-伸苯基)醚、(2,3,6-三甲基-1,4-伸苯基)醚等之單獨聚合物及/或共聚物，特佳為聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚。又，可為該等 PPE 與苯乙烯化合物接枝共聚合所得之共聚物。該類 PPE 之製造法無特別限定，例如易藉由美國專利第 3,306,874 號所記載之方法，以亞酮鹽與胺類之錯合物作為觸媒，使 2,6-二甲苯酚氧化聚合所得。

[0037] PPE 樹脂之作為分子量尺度用之還原黏度 η_{sp}/C (0.5g/dl，甲苯溶液，30°C 測定)較佳為 0.2~0.7 dl/g，更佳為 0.3~0.6dl/g。還原黏度為該範圍之 PPE 樹脂可得良好成形加工性與機械物性之平衡性，又，易藉由

調整製造 PPE 時之觸媒量等而調整還原黏度。

[0038] A-2 成分之聚碳酸酯系樹脂(PC)係指，例如使用二氯甲烷等之溶劑藉由各種二羥基芳酯化合物與光氣之表面聚合反應所得之物，或藉由二羥基芳酯化合物與二苯基碳酸酯之酯交換反應所得之物。代表之物如，2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷與光氣反應所得之聚碳酸酯。

[0039] 聚碳酸酯之原料用之二羥基芳酯化合物如，雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1'-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2'-雙(4-羥基苯基)辛烷、2,2'-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基-3-t-丁基苯基)丙烷、2,2'-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基-3-環己基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙烷、1,1'-雙(4-羥基苯基)環戊烷、1,1'-雙(4-羥基苯基)環己烷、1,1'-雙(4-羥基苯基)環十二烷、4,4'-二羥基苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基醚、4,4'-二羥基二苯基硫化物、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基硫化物、4,4'-二羥基二苯基亞砷、4,4'-二羥基二苯基砷、雙(4-羥基苯基)砷等。該等二羥基芳酯化合物可單獨或二種以上組合使用。

[0040] 較佳之二羥基芳酯化合物為，可形成耐熱性較高之芳香族聚碳酸酯之雙酚類、2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷等之雙(羥基苯基)鏈烯、雙(4-羥基苯基)環己烷等之雙(羥基苯基)環鏈烯、二羥基二苯基硫化物、二羥基二苯基砷、二羥基二苯基砷等。特佳之二羥基芳酯化合物為，可

形成雙酚 A 型芳香族聚碳酸酯之 2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷。

[0041] 又，無損耐熱性、機械強度等之範圍內，製造雙酚 A 型芳香族聚碳酸酯時，可以其他二羥基芳酯化合物取代部分雙酚 A。

[0042] 聚碳酸酯樹脂之分子量無需特別限制，但太低時強度將不足，太高時會增加熔融黏度而難成形，因此以黏度平均分子量表示時一般為 10,000~50,000，較佳為 15,000~30,000。該黏度平均分子量(M)為，由 20℃ 下聚碳酸酯樹脂 0.7g 溶解於二氯甲烷 100ml 所得之溶液求取比黏度(η_{sp})後插入下述式求取之值。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(式中 $[\eta]$ 為極限黏度，C 為聚合物濃度 0.7)

下面將簡單說明製造聚碳酸酯樹脂之基本方法。以光氣作為碳酸酯先驅物質用之表面聚合法(溶液聚合法)一般為，酸結合劑及有機溶劑存在下進行反應。所使用之酸結合劑如，氫氧化鈉或氫氧化鉀等之鹼金屬之氫氧化物，或吡啶等之胺化合物。所使用之有機溶劑如，二氯甲烷、氯苯等之鹵化烴。又為了促進反應可使用例如第三級胺或第四級銨鹽等之觸媒，所使用之分子量調節劑較佳如，苯酚或 p-tert-丁基苯酚般之烷基取代苯酚等之末端停止劑。反應溫度一般為 0~40℃，反應時間為數分鐘~5 小時，反應中之 pH 較佳為保持於 10 以上。但結果所得之分子鏈末端無需全部來自末端停止劑之結構。

[0043] 以碳酸二酯作為碳酸酯先驅物質用之酯交換反應(熔融聚合法)為，不活性氣體存在下藉由加熱一定比例之二價苯酚與碳酸二酯的同時攪拌，再餾去所生成之醇或苯酚類之方法進行。反應溫度會因所生成之醇或苯酚類之沸點等而異，一般為 120~350°C 之範圍。反應時係由初期起減壓以餾去所生成之醇或苯酚類，同時結束反應。該反應係於初期階段與二價苯酚等同時或於反應途中階段添加末端停止劑。又為了促進反應可使用目前已知之酯交換反應所使用之觸媒。該酯交換反應所使用之碳酸二酯如，二苯基碳酸酯、二萘基碳酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二丁基碳酸酯等。其中特佳為二苯基碳酸酯。

[0044] A-2 成分之聚醯胺樹脂(PA)如，環狀內醯胺之開環聚合物、胺基羧酸之聚合物、二元酸與二胺之聚縮合物等，具體如尼龍 6、尼龍 66、尼龍 46、尼龍 610、尼龍 612、尼龍 11、尼龍 12 等之脂肪族聚醯胺與聚(間二甲苯己二醯二胺)、聚(六伸甲基對甲醯胺苯)、聚(九伸甲基對甲醯胺苯)、聚(六伸甲基間甲醯胺苯)、聚(四伸甲基間甲醯胺苯)等之脂肪族-芳香族聚醯胺，及該等之共聚物或混合物，本發明所使用之聚醯胺無特別限定。

[0045] 該類聚醯胺樹脂之分子量無特別限制，可為 98% 硫酸中，濃度 1% 下以 25°C 測定之相對黏度為 1.7~4.5，較佳為 2.0~4.0，特佳為 2.0~3.5。

[0046] A-2 成分之聚烯烴樹脂係指乙烯、丙烯、丁烯等之烯烴類之單體或共聚物，或與該等烯烴類可共聚合之

單體成分之共聚物。具體如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯- α -烯烴共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物等。該等聚烯烴樹脂之分子量無特別限制，但以高分子量之物具有良好難燃性。

[0047] A-2 成分之苯乙烯系樹脂係指苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯等之芳香族乙烯基單體之單獨聚合物或共聚物，該等單體與丙烯腈、甲基甲基丙烯酸酯等之乙烯基單體之共聚物、聚丁二烯等之二烯系橡膠、乙烯-丙烯系橡膠、丙烯酸基系橡膠等與苯乙烯及/或苯乙烯衍生物，或苯乙烯及/或苯乙烯衍生物與其他乙烯基單體接枝聚合之物。苯乙烯系樹脂之具體例如，聚苯乙烯、耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS 樹脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 樹脂)、甲基甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS 樹脂)、甲基甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS 樹脂)、丙烯腈-丙烯酸橡膠-苯乙烯共聚物(AAS 樹脂)、丙烯腈-乙烯丙烯系橡膠-苯乙烯共聚物(AES 樹脂)等之樹脂，或該等混合物。就耐衝擊性觀點較佳為橡膠改質苯乙烯系樹脂，橡膠改質苯乙烯系樹脂可為由乙烯基芳香族系聚合物所形成之基質中以粒子狀分散橡膠狀聚合物所形成之聚合物，其係由橡膠狀聚合物存在下藉由已知之塊狀聚合、塊狀懸浮聚合、溶液聚合或乳化聚合芳香族乙烯基單體，及必要時添加乙烯

基單體所得之單體混合物而得。

[0048] 前述橡膠狀聚合物如，聚丁二烯、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(丙烯腈-丁二烯)等之二烯系橡膠及上述二烯橡膠添加氫所得之飽和橡膠、異戊二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、聚丙烯酸丁酯等之丙烯酸基系橡膠，及乙烯-丙烯-二烯單元三元共聚物(EPDM)等，特佳為二烯系橡膠。

[0049] 上述橡膠狀聚合物存在下聚合用可接枝共聚合之單體混合物的必須成分之芳香族乙烯基單體如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯等，最佳為苯乙烯。

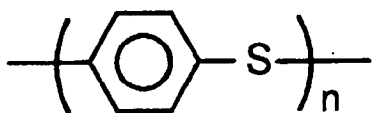
[0050] 必要時可添加之乙烯基單體如，丙烯腈、甲基甲基丙烯酸酯等。

[0051] 橡膠改質苯乙烯樹脂中橡膠狀聚合物為 1~50 重量%，較佳為 2~40 重量%。可接枝聚合之單體混合物為 99~50 重量%，較佳為 98~60 重量%。

[0052] A-2 成分之聚伸苯基硫化物樹脂(PPS)為具有下述式所表示之重覆單位。

[0053]

[化3]



[0054] 式中，n 為 1 以上之整數，較佳為 50~500 之整數，更佳為 100~400 之整數，可為直鏈狀、交聯狀中任何一種。

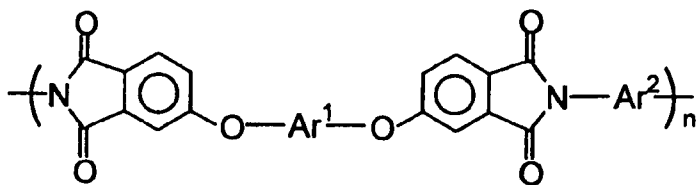
[0055] 聚伸苯基硫化物樹脂之製造方法如，二氯苯

與二硫化鈉反應之方法。交聯狀之物可由，聚合低聚合度之聚合物後，空氣存在下加熱進行部分交聯而高分子量化之方法製造，直鏈狀之物可由，聚合時高分子量化之方法製造。

[0056] A-2 成分之聚醯醞亞胺樹脂(PEI)為，具有下述式所表示之重覆單位。

[0057]

[化4]



[0058] 式中， Ar^1 表示芳香族二羥基化合物殘基， Ar^2 表示芳香族二胺殘基。芳香族二羥基化合物如，前述說明聚碳酸酯樹脂所列舉之芳香族二羥基化合物，特佳為雙酚 A。芳香族二胺如，m-伸苯基二胺、p-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基、3,4'-二胺基二苯基、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜及二胺基二苯基硫化物等。

[0059] 前述式中之 n 表示 5~1,000 之整數，較佳為 10~500 之整數。

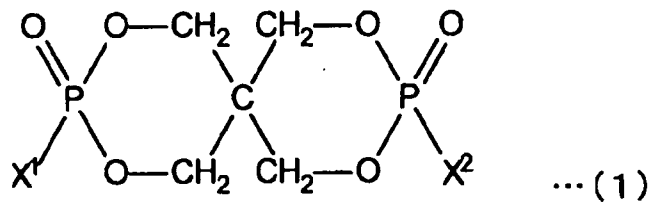
[0060] 又，聚醯醞亞胺樹脂之製造方法如，美國專利第 3,847,867 號、美國專利第 3,847,869 號、美國專利第 3,850,885 號、美國專利第 3,852,242 號及美國專利第 3,855,178 號等所記載。

[0061] 前述各種 A-2 成分中，較佳為聚酯樹脂 (PEst)、聚伸苯基醚樹脂 (PPE)、聚碳酸酯樹脂 (PC)、聚醯胺樹脂 (PA) 或苯乙烯系樹脂。

[0062] 本發明中，作為 B 成分使用之有機磷化合物為，以下述式(1)表示。

[0063]

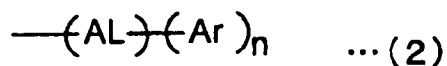
[化5]



[0064] (式中， X^1 、 X^2 為相同或相異之下述式(2)所表示之芳香族取代烷基)。

[0065]

[化6]

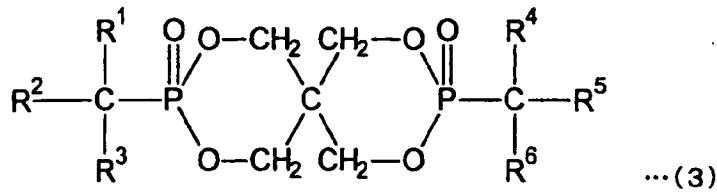


[0066] (式中，AL 為碳數 1~5 之支鏈狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar 為可具有取代基之苯基、萘基、或蔥基，n 表示 1~3 之整數，Ar 可鍵結於 AL 中之任意之碳原子上)。

較佳為下述式(3)、(4)所表示之磷系化合物。

[0067]

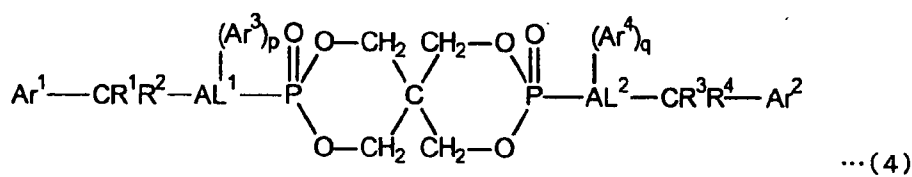
[化7]



[0068] 上述式(3)中， R^2 、 R^5 為相同或相異之可具有取代基之苯基、萘基、或蔥基。較佳為表示苯基，且介有芳香族環上之碳原子鍵結於磷之部分以外之部分可具有取代基之甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基的碳數 6~14 之芳基。 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 為相同或相異之氫原子、碳數 1~4 之支鏈狀或直鏈狀之烷基、可具有取代基之苯基、萘基、或蔥基中所選出之取代基。 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 較佳如，氫原子、甲基、乙基、苯基。

[0069]

[化8]



[0070] 上述式(4)中， Ar^1 及 Ar^2 為相同或相異之苯基、萘基或蔥基，該芳香環上可具有取代基。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為相同或相異之氫原子、碳數 1~3 之脂肪族烴基或苯基、萘基或蔥基，該芳香環上可具有取代基。較佳為表示苯基，且介有芳香族環上之碳原子鍵結於磷之部分以外

之部分可具有取代基之甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氮、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基。

[0071] 上述式(4)中， Ar^1 及 Ar^2 之具體例較佳如，苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲基苯基、4-苯氧基苯基、枯基、萘基、4-苄基苯基等，特佳為苯基。

[0072] 上述式(4)中， AL^1 及 AL^2 為相同或相異之碳數 1~4 之支鏈狀或直鏈狀脂肪族烴基。較佳為碳數 1~3 之支鏈狀或直鏈狀脂肪族烴基，特佳為碳數 1~2 之支鏈狀或直鏈狀脂肪族烴基。

[0073] 上述式(4)中， AL^1 及 AL^2 之具體例較佳如，伸甲基、伸乙基、亞乙基、三伸甲基、亞丙基、異亞丙基等，特佳為伸甲基、伸乙基及亞乙基。

[0074] 上述式(4)中， Ar^3 及 Ar^4 為相同或相異之苯基、萘基或蒽基，該芳香環上可具有取代基。較佳為表示苯基，且介有芳香族環上之碳原子鍵結於磷之部分以外之部分可具有取代基之甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氮、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基的碳數 6~14 之芳基。

[0075] 上述式(4)中， p 及 q 表示 0~3 之整數， Ar^3 及 Ar^4 可各自鍵結於 AL^1 及 AL^2 之任意碳原子上。 p 及 q 較佳為 0 或 1，特佳為 0。

[0076] 前述式(1)所表示之有機磷化合物(B 成分)相

對於該樹脂可發現極優良之難燃效果。就本發明者們所知，先前該樹脂藉由無鹵素而難燃化時，因少量之難燃劑係難達成難燃化，故實用上存在許多問題。

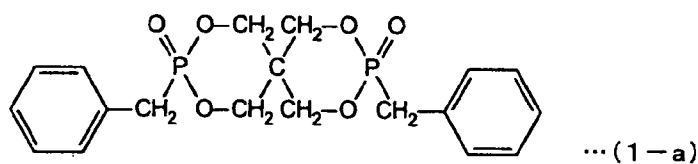
[0077] 但藉由本發明之前述有機磷化合物(B 成分)時令人驚訝的係僅少量單獨使用其本身易達成該樹脂之難燃化，且無損樹脂原有之特性。

[0078] 本發明中除了 B 成分以外，為了減少 B 成分之使用比例、改善成形品之難燃性、改良成形品之物理性質、提升成形品之化學性質或其他目的，當然可添加 B 成分以外之磷化合物、含氟樹脂或其他添加劑。

[0079] 本發明之難燃性樹脂組成物中作為難燃劑用之有機磷化合物(B 成分)如前述式(1)所表示，但最佳之代表性化合物為由下述式(1-a)、(1-b)、(1-c)及(1-d)所表示之化合物所成群中所選出之至少一種之化合物。

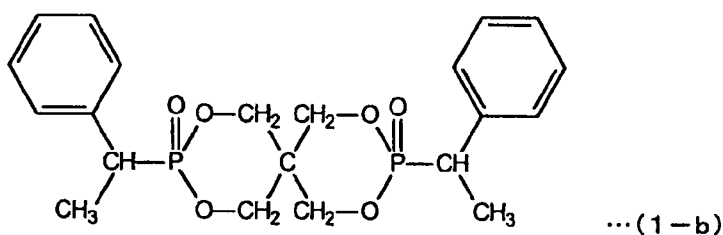
[0080]

[化9]



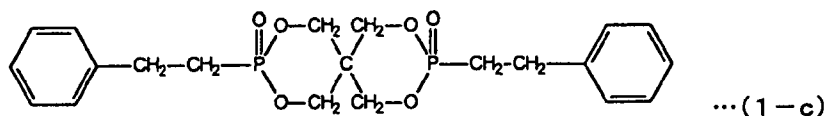
[0081]

[化10]



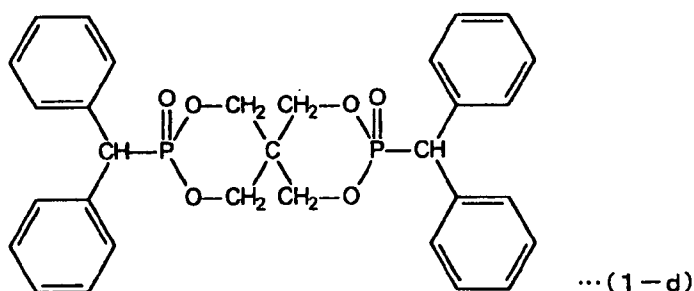
[0082]

[化11]



[0083]

[化12]



[0084] 其次將說明本發明之前述有機磷化合物(B 成分)之合成法。又，B 成分可為藉由下面所說明之方法以外之方法製造。

[0085] B 成分例如可藉由使季戊四醇與三氯化磷反應後，以鈉甲氧化物等之鹼金屬化合物處理該氧化後之反應物，其後與芳烷基鹵化物反應所得。

[0086] 又，可由使季戊四醇與芳烷基磷酸二氯化物反應之方法，或使季戊四醇與三氯化磷反應得化合物後與芳烷基醇反應，再以高溫進行 Arbuzov 轉移之方法所得。後者之反應如美國專利第 3,141,032 號說明書、特開昭 54-157156 號公報、特開昭 53-39698 號公報所揭示。

[0087] 下面將具體說明 B 成分之具體合成法，但該合成法單純為說明用，本發明所使用之 B 成分除了該等合

成法外，也可改變或以其他之合成法合成。更具體之合成法如後述調製例所說明。

(I) B 成分中之前述(1-a)之有機磷化合物：

可藉由使季戊四醇與三氯化磷反應後，以鈉甲氧化物處理經叔丁醇氧化後之反應物，再與苄基溴化物反應所得。

(II) B 成分中之前述(1-b)之有機磷化合物：

可藉由使季戊四醇與三氯化磷反應後，以鈉甲氧化物處理經叔丁醇氧化後之反應物，再與 1-苯基乙基溴化物反應所得。

(III) B 成分中之前述(1-c)之有機磷化合物：

可藉由使季戊四醇與三氯化磷反應後，以鈉甲氧化物處理經叔丁醇氧化後之反應物，再與 2-苯基乙基溴化物反應所得。

(IV) B 成分中之前述(1-d)之有機磷化合物：

可藉由使季戊四醇與二苯基甲基膦酸二氯化物反應所得。

[0088] 又另一方法為，藉由使季戊四醇與三氯化磷反應後，觸媒共存下將所得生成物與二苯基甲基醇之反應生成物加熱處理所得。

[0089] 前述 B 成分之酸值較佳為 0.7mgKOH/g 以下，又以 0.5mgKOH/g 以下為佳，更佳為 0.4mgKOH/g 以下，又以 0.3mgKOH/g 以下更佳，特佳為 0.2mgKOH/g 以下。藉由使用酸值為該範圍之 B 成分，可得具有優良難燃

性及色相之成形品，且具有良好熱安定性之成形品。B 成分最佳為酸值 0.1mgKOH/g 以下之物。該酸值係指，中和樣品(B 成分)1g 中之酸成分所需的 KOH 之量(mg)。

[0090] B 成分之 10 重量%加熱重量減少溫度較佳為 350°C 以上，又以 355°C 以上為佳，更佳為 360°C 以上。該加熱重量減少溫度之 B 成分具有優良熱安定性，製造樹脂組成物時揮發較少，可得安定性能之樹脂組成物。

[0091] B 成分之 HPLC 純度較佳為至少 90%，又以至少 95%為佳，更佳為至少 99%。該高純度之物可使成形品具有優良難燃性、色相及熱安定性而為佳。測定該 B 成分之 HPLC 純度時使用下述方法可有效測定。

[0092] 管柱係使用野村化學(股)製 Develosil ODS-7 300mm × 4mmφ，管柱溫度為 40°C。所使用之溶劑為乙腈與水之 6：4(容量比)之混合溶液，注入 5μl。檢驗器係使用 UV-260nm。

[0093] 去除 B 成分中之不純物之方法無特別限定，但以使用水、甲醇等溶劑進行換紙漿洗淨(重覆數次以溶劑洗淨再過濾)之方法最有效，且有利於成本面。

[0094] 前述 B 成分相對於樹脂成分(A 成分)100 重量份係添加 1~100 重量份，較佳為 5~90 重量份，又以 10~70 重量份為佳，更佳為 10~50 重量份，特佳為 15~30 重量份之範圍。B 成分之添加比例可藉由所希望之難燃性程度、樹脂成分(A 成分)之種類等而決定其合適範圍。必要時無損本發明之目的下，可使用構成該等組成物之 A 成

分及 B 成分以外之其他成分，又可因使用其他難燃劑、難燃助劑、含氟樹脂而改變 B 成分之添加量，量較多時可藉由使用該等而減少 B 成分之添加比例。

[0095] 本發明之難燃性樹脂組成物之厚 2mm 之成形品的全光線透光率較佳為 90%以上，又以 91%以上為佳，更佳為 91.5%以上，特佳為 92%以上。全光線透光率較高時適用為需具有透明性之各種成形品之原料而為佳。

[0096] 本發明中，比較僅樹脂成分(A 成分)之鉛筆硬度，本發明之難燃性樹脂組成物之鉛筆硬度較佳為低 1 等級以內。鉛筆硬度降低程度較小時適用為需具有表面硬度之各種成形品之原料而為佳。

[0097] 調製本發明之難燃性樹脂組成物時較佳為採用，使用 V 型摻混機、超級混合機、超級輪翼、漢氏混合機等之混合機預混樹脂成分(A 成分)、有機磷化合物(B 成分)及必要時之其他成分後，將該預混混合物供給混練機進行熔融混合之方法。所使用之混練機可為各種熔融混合機，例如捏和機、單軸或雙軸擠壓機等，其中又以使用雙軸擠壓機融化樹脂組成物後，由側進料器注入液體成分再擠出，其後使用造粒機而顆粒化之方法為佳。

[0098] 本發明之難燃性樹脂組成物為實質不含鹵素，具有非常高之難燃性能，適用為形成家電製品構件、電氣電子構件、汽車構件、機械機器構件、化粧品容器等之各種成形品之材料。具體為適用於斷電構件、開關構件、馬達構件、點火線圈盒、電源塞、電源插孔、線圈卷管、端

子、繼電箱、保險絲盒、回掃變壓器構件、焦點裝置構件、分配器罩、束縛端子等。又適用於薄型化之機殼、套管或框架，例如電子電器製品(例如電話、電腦、印刷機、傳真機、影印機、電視機、錄放影機、音響機器等之家電、OA 機器或該等之構件等)之機殼、套管或框架上。又適用為要求優良耐熱性、難燃性之印刷機之機殼、固定單位構件、傳真機等家電、OA 製品之機械機器構件等。特別是適用於 LED 等之照明燈罩用途。

[0099] 成形方法非特別限定於射出成形、吹煉成形、加壓成形等，較佳為使用射出成形機將顆粒狀之樹脂組成物射出成形所得。

【實施方式】

[0100] 下面將舉實施例說明本發明，但本發明非限定於該等實施例。又，評估係以下述方法進行。

(1)難燃性(UL-94 評估)

難燃性係使用厚 1/16 英吋(1.6mm)之試驗片，依據作為難燃性之評估尺度用的美國 UL 規格之 UL-94 所規定的垂直燃燒試驗進行評估。任一試驗片去除火焰後燃燒 30 秒以內會滅火之物為 V-2，該評估基準以下之物為 notV。

(2)酸值

依據 JIS-K-3504 實施測定。

(3)HPLC 純度

管柱係使用野村化學(股)製 Develosil ODS-7 300mm ×

4mm ϕ ，管柱溫度為 40℃。所使用之溶劑為乙腈與水之 6：4(容量比)之混合溶液，注入 5 μ l。檢驗器係使用 UV-260nm。

(4)10 重量%加熱重量減少溫度

依據 JIS-K-7120 由升溫速度 20℃/min，於氮氣流下測定之 TG 曲線算出 10 重量%加熱重量減少溫度。

(5)熔融流動率(MFR)

依據 JIS-K-7210 以 230℃、荷重 3.8kg 實施測定。

(6)全光線透光率

依據 JIS-K-7361 以厚 2mm 之試驗片實施測定。

(7)Haze

依據 JIS-K-7136 以厚 2mm 之試驗片實施測定。

(8)查拜式衝擊強度

依據 JIS-K-7111 進行附切口之查拜式衝擊強度測定。

(9)鉛筆硬度

依據 JIS-K-5600-5-4 以荷重 750g 進行測定。鉛筆硬度之等級為依序以 6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H 表示高硬度，僅由樹脂成分之等級為 1 等級下之硬度時，定義為「鉛筆硬度低 1 等級」。

調製例 1

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二苄基-

3,9-二氧化物(FR-1)

將季戊四醇 816.9g(6.0 莫耳)、吡啶 19.0g(0.24 莫耳)、甲苯 2250.4g(24.4 莫耳)放入備有溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器內進行攪拌。由滴液漏斗將三氯化磷 1651.8g(12.0 莫耳)加入該反應容器內，結束添加後以 60 °C 進行加熱攪拌。反應後冷卻至室溫，再將二氯甲烷 26.50 份加入所得之反應物中，冰冷的同時滴入叔丁醇 889.4g(12.0 莫耳)及二氯甲烷 150.2g(1.77 莫耳)。以甲苯及二氯甲烷洗淨過濾所得結晶。以 80 °C、 1.33×10^2 Pa 將所得之濾取物乾燥 12 小時，得白色固體 1341.1g(5.88 莫耳)。藉由 ^{31}P 、 ^1H NMR 光譜確認所得之固體為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二氫基-3,9-二氧化物。

[0101] 將所得之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二氫基-3,9-二氧化物 1341.0g(5.88 莫耳)、DMF 6534.2g(89.39 莫耳)放入備有溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器內進行攪拌。冰冷下將鈉甲氧化物 648.7g(12.01 莫耳)加入該反應容器內。冰冷下攪拌 2 小時後，室溫下再攪拌 5 小時。又餾去 DMF 後，加入 DMF 2613.7g(35.76 莫耳)，冰冷下將苄基溴化物 2037.79g(11.91 莫耳)滴入該反應混合物中。冰冷下攪拌 3 小時後餾去 DMF，再加入水 8L，濾取所析出之固體後以水 2L 洗淨 2 次。將所得之粗精製物與甲醇 4L 放入備有冷凝器、攪拌機之反應容器內，回流約 2 小時。冷卻至室溫後，過

濾分離結晶，以甲醇 2L 洗淨後，以 120°C、 1.33×10^2 Pa 乾燥所得之濾取物 19 小時，得白色鱗片狀結晶 1863.5g (4.56 莫耳)。藉由 ^{31}P 、 ^1H NMR 光譜及元素分析確認所得之結晶為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二苄基-3,9-二氧化物。產率為 76%， ^{31}P NMR 純度為 99%。又，以本文記載之方法測定之 HPLC 純度為 99%。酸值為 0.06mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 369°C。

^1H -NMR(DMSO- d_6 ，300MHz)： δ 7.2-7.4(m，10H)，4.1-4.5(m，8H)，3.5(d，4H)、 ^{31}P -NMR(DMSO- d_6 ，120MHz)： δ 23.1(S)、熔點：255-256°C、元素分析 計算值：C，55.89；H，5.43、測定值：C，56.24；H，5.35

調製例 2

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二苄基-3,9-二氧化物(FR-2)

將 3,9-二苄氧基-2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷 22.55g(0.055 莫耳)、苄基溴化物 19.01g(0.11 莫耳)及二甲苯 33.54g(0.32 莫耳)填入備有攪拌機、溫度計、冷凝器之反應容器內，室溫下攪拌的同時吹入乾燥氮。其次以油浴開始加熱，以回流溫度(約 130°C)加熱攪拌 4 小時。結束加熱後放冷至室溫，加入二甲苯 20mL 再攪拌 30 分鐘。過濾分離所析出之結晶後，以二甲苯 20mL 洗淨 2 次。將所得之粗精製物與甲醇 40mL 放入備有冷凝器、攪拌機之反應容器內，回流約 2 小時。冷卻至室溫後，過濾

分離結晶，以甲醇 20mL 洗淨後，以 120°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 乾燥所得濾取物 19 小時，得白色鱗片狀結晶。藉由質量光譜分析、 ^1H 、 ^{31}P 核磁共振光譜分析及元素分析確認生成物為雙苄基季戊四醇二磷酸酯。產量為 20.60g，產率為 91%， ^{31}P NMR 純度為 99%。又，以本文記載之方法測定之 HPLC 純度為 99%。酸值為 0.05mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 370°C 。

^1H -NMR(DMSO- d_6 ，300MHz)： δ 7.2-7.4(m，10H)，4.1-4.5(m，8H)，3.5(d，4H)、 ^{31}P -NMR(DMSO- d_6 ，120MHz)： δ 23.1(S)、熔點 257°C

調製例 3

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二 α -甲基苄基-3,9-二氧化物(FR-3)

將季戊四醇 816.9g(6.0 莫耳)、吡啶 19.0g(0.24 莫耳)、甲苯 2250.4g(24.4 莫耳)放入備有溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器內進行攪拌。由該滴液漏斗將三氯化磷 1651.8g(12.0 莫耳)加入該反應容器內，結束添加後以 60°C 加熱攪拌。反應後冷卻至室溫，將二氯甲烷 5180.7g(61.0 莫耳)加入所得之反應物中，冰冷下滴入叔丁醇 889.4g(12.0 莫耳)及二氯甲烷 150.2g(1.77 莫耳)。以甲苯及二氯甲烷洗淨所得之結晶後過濾。以 80°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 乾燥所得之濾取物 12 小時，得白色固體 1341.1g(5.88 莫耳)。藉由 ^{31}P 、 ^1H NMR 光譜確認所得之固體為

2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二氫基-3,9-二氧化物。

[0102] 將 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二氫基-3,9-二氧化物 1341.0g(5.88 莫耳)、DMF6534.2g(89.39 莫耳)放入備有溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器內進行攪拌。冰冷下將鈉甲氧化物 648.7g(12.01 莫耳)加入該反應容器內。冰冷下攪拌 2 小時後，室溫下再攪拌 5 小時。又餾去 DMF 後，加入 DMF2613.7g (35.76 莫耳)，冰冷下將 1-苯基乙基溴化物 2204.06g (11.91 莫耳)滴入該反應混合物中。冰冷下攪拌 3 小時後餾去 DMF，再加入水 8L，濾取所析出之固體後以水 2L 洗淨 2 次。將所得之粗精製物與甲醇 4L 放入備有冷凝物、攪拌機之反應容器內，回流約 2 小時。冷卻至室溫後，過濾分離結晶，以甲醇 2L 洗淨後，以 120°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 乾燥所得之濾取物 19 小時，得白色鱗片狀結晶 1845.9g(4.23 莫耳)。藉由 ^{31}P NMR、 ^1H NMR 光譜及元素分析確認所得之固體為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二 α -甲基苄基-3,9-二氧化物。 ^{31}P NMR 純度為 99%。又，以本文記載之方法測定之 HPLC 純度為 99%。酸值為 0.03 mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 351°C 。

[0103] ^1H -NMR(CDCl_3 ，300MHz)： δ 7.2-7.4(m，10H)，4.0-4.2(m，4H)，3.4-3.8(m，4H)，3.3(qd，4H)，1.6(ddd，6H)、 ^{31}P -NMR(CDCl_3 ，120MHz)： δ 28.7(S)、熔點：190-210 $^{\circ}\text{C}$ 、元素分析 計算值：C，57.80；H，

6.01、測定值：C，57.83；H，5.96

調製例 4

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物(FR-4)

將季戊四醇 816.9g(6.0 莫耳)、吡啶 19.0g(0.24 莫耳)、甲苯 2250.4g(24.4 莫耳)放入備有溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器內進行攪拌。由該滴液漏斗將三氯化磷 1651.8g(12.0 莫耳)滴入該反應容器內，結束添加後 60 °C 下加熱攪拌。反應後冷卻至室溫，再將二氯甲烷 5180.7g (61.0 莫耳)加入所得之反應物中，冰冷下滴入叔丁醇 889.4g(12.0 莫耳)及二氯甲烷 150.2g(1.77 莫耳)。以甲苯及二氯甲烷洗淨所得之結晶後過濾。以 80 °C、 1.33×10^2 Pa 乾燥所得之濾取物 12 小時，得白色固體 1341.1g(5.88 莫耳)。藉由 ^{31}P 、 ^1H NMR 光譜確認所得之固體為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二氫基-3,9-二氧化物。

將所得之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二氫基-3,9-二氧化物 1341.0g(5.88 莫耳)、DMF6534.2g (89.39 莫耳)放入備有溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器內進行攪拌。冰冷下將鈉甲氧化物 648.7g(12.01 莫耳)加入該反應容器內。冰冷下攪拌 2 小時後，室溫下再攪拌 5 小時。又餾去 DMF 後，加入 DMF2613.7g(35.76 莫耳)，冰冷下將(2-溴乙基)苯 2183.8g (11.8 莫耳)滴入該反

應混合物。冰冷下攪拌 3 小時後餾去 DMF，加入水 8L 後濾取所析出之固體，再以水 2L 洗淨 2 次。將所得之粗精製物與甲醇 4L 放入備有冷凝物、攪拌機之反應容器內，回流約 2 小時。冷卻至室溫後過濾分離結晶，以甲醇 2L 洗淨後，以 120°C、 1.33×10^2 Pa 乾燥所得之濾取物 19 小時，得白色粉末 1924.4g(4.41 莫耳)。藉由 ^{31}P NMR、 ^1H NMR 光譜及元素分析確認所得之固體為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物。 ^{31}P NMR 純度為 99%。又，以本文記載之方法測定之 HPLC 純度為 99%。酸值為 0.03mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 393°C。

[0104] ^1H -NMR(CDCl_3 , 300MHz) : δ 7.1-7.4(m, 10H), 3.85-4.65(m, 8H), 2.90-3.05(m, 4H), 2.1-2.3(m, 4H), 、 ^{31}P -NMR(CDCl_3 , 120MHz) : δ 31.5(S)、熔點：245-246°C、元素分析 計算值：C, 57.80; H, 6.01、測定值：C, 58.00; H, 6.07

調製例 5

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物(FR-5)

將 3,9-二(2-苯基乙氧基)-2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷 436.4g(1.0mol) 及 2-苯基乙基溴化物 370.1g(2.0mol) 填入備有攪拌機、溫度計、冷凝器之反應容器內，室溫下攪拌的同時吹入乾燥氮。其次以油浴開始

加熱，並將油浴溫度保持於 180°C 下 10 小時。其後去除油浴冷卻至室溫。將甲醇 2000ml 加入所得之白色固體狀反應物中，攪拌洗淨後使用玻璃濾器濾取白色粉末。其次將所得之白色粉末與甲醇 4000ml 放入備有冷凝器、攪拌機之反應容器內，回流約 2 小時。冷卻至室溫後過濾分離結晶，再以甲醇 2000mL 洗淨。以 100Pa、120°C 乾燥所得之白色粉末 8 小時，得 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物 362.3g。藉由質量光譜分析、¹H、³¹P 核磁共振光譜分析及元素分析確認生成物為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物。產率為 83%，HPLC 純度為 99.3%，酸值為 0.41mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 389°C。

[0105] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) : δ7.1-7.4(m, 10H), 3.85-4.65(m, 8H), 2.90-3.05(m, 4H), 2.1-2.3(m, 4H)、³¹P-NMR(CDCl₃, 120MHz) : δ31.5(S)、熔點：245-246°C

調製例 6

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-二氧化物(FR-6)

將二苯基甲基膦酸二氯化物 2058.5g(7.22 莫耳)與季戊四醇 468.3g(3.44 莫耳)、吡啶 1169.4g(14.8 莫耳)、氯仿 8200g 放入備有攪拌裝置、攪拌翼、回流冷卻管、溫度

計之 10L 三口燒瓶內，氮氣流下加熱至 60℃ 後攪拌 6 小時。結束反應後，以二氯甲烷取代氯仿，將蒸餾水 6L 加入該反應混合物中進行攪拌，析出白色粉末。藉由吸引過濾而濾取該物後，以甲醇洗淨所得之白色物後，再以 100℃、 1.33×10^2 Pa 乾燥 10 小時，得白色固體 1156.2g，藉由 ^{31}P -NMR、 ^1H -NMR 光譜及元素分析確認所得之固體為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-二氧化物。 ^{31}P -NMR 純度為 99%。又，以本文記載之方法測定之 HPLC 純度為 99%。酸值為 0.3 mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 398℃。

[0106] ^1H -NMR(DMSO- d_6 ，300MHz)： δ 7.20-7.60(m，20H)，5.25(d，2H)，4.15-4.55(m，8H)、 ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 ，120MHz)： δ 20.9、熔點：265℃、元素分析 計算值：C，66.43；H，5.39、測定值：C，66.14；H，5.41

調製例 7

調製 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷，3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-二氧化物(FR-7)

將 3,9-雙(二苯基甲氧基)-2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺[5.5]十一烷 40.4g(0.072 莫耳)、二苯基甲基溴化物 35.5g(0.14 莫耳)、二甲苯 48.0g(0.45 莫耳)放入氮氣流下備有攪拌機、溫度計及冷凝器之三口燒瓶內，回流溫度(約 130℃)下加熱、攪拌 3 小時。結束加熱後放冷至室

溫，加入二甲苯 30mL 再攪拌 30 分鐘。過濾分離所析出之結晶後，以二甲苯 30mL 洗淨 2 次。將所得之粗精製物與甲醇 100mL 放入茄型燒瓶內，安裝冷凝器進行回流約 1 小時。放冷至室溫後過濾分離結晶，再以甲醇 50mL 洗淨 2 次。以 120°C 減壓乾燥。藉由 ^{31}P -NMR、 ^1H -NMR 光譜及元素分析確認所得之固體為 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺 [5.5]十一烷，3,9-雙(二-苯基甲基)-3,9-二氧化物。所得之固體為白色粉末，產量為 36.8g，產率係 91%。 ^{31}P NMR 純度為 99%。又，以本文記載之方法測定之 HPLC 純度為 99%。酸值為 0.07 mgKOH/g。10 重量%加熱重量減少溫度為 401°C。

[0107] ^1H -NMR(DMSO- d_6 , 300MHz) : δ 7.2-7.6(m, 20H), 6.23(d, J=9Hz, 2H), 3.89-4.36(m, 6H), 3.38-3.46(m, 2H)、 ^{31}P -NMR(CDCl_3 , 120MHz) : δ 20.9(S)、熔點 : 265°C、元素分析 計算值 : C, 66.43; H, 5.39、測定值 : C, 66.14; H, 5.41

實施例、比較例所使用之各成分為下述之物。

(I) 丙烯酸樹脂(A 成分)

(1) 使用市售之丙烯酸樹脂(三菱人造絲(股)製亞庫里 VH001)(以下稱為 PMMA-1)。230°C、荷重 3.8kg 下測定之 MFR 值為 2.0g/10min。

[0108] (2) 使用市售之丙烯酸樹脂(三菱人造絲(股)製亞庫里 MD001)(以下稱為 PMMA-2)。230°C、荷重 3.8kg

下測定之 MFR 值為 6.0g/10min。

[0109] (3)使用市售之丙烯酸樹脂(三菱人造絲(股)製亞庫里 MF001)(以下稱為 PMMA-3)。230℃、荷重 3.8kg 下測定之 MFR 值為 14.0g/10min。

[0110] (4)使用市售之丙烯酸樹脂(旭化成化學(股)製丹佩特 720V)(以下稱為 PMMA-4)。230℃、荷重 3.8kg 下測定之 MFR 值為 25.0g/10min。

[0111] (其他)使用聚伸苯基醚(旭化成工業(股)製札伊隆 P-402)(以下稱為 PPE)。

(II)有機磷化合物(B 成分)

(1)調製例 1 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺 [5.5]十一烷，3,9-二苄基-3,9-二氧化物{前述式(1-a)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-1)}

(2)調製例 2 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺 [5.5]十一烷，3,9-二苄基-3,9-二氧化物{前述式(1-a)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-2)}

(3)調製例 3 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺 [5.5]十一烷，3,9-二 α -甲基苄基-3,9-二氧化物{前述式(1-b)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-3)}

(4)調製例 4 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺 [5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物{前述式(1-c)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-4)}

(5)調製例 5 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺

[5.5]十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物{前述式(1-c)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-5)}

(6)調製例 6 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺
[5.5]十一烷，3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-二氧化物{前述式(1-d)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-6)}

(7)調製例 7 所合成之 2,4,8,10-四-3,9-二磷雜菲螺
[5.5]十一烷，3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-二氧化物{前述式(1-d)所表示之磷系化合物(以下稱為 FR-7)}

(III)其他有機磷化合物

(1)使用 1,3-伸苯基雙[二(2,6-二甲基苯基)磷酸鹽](大八化學工業(股)製 PX-200)(以下稱為 PX-200)。

[0112] (2)使用市售之磷系難燃劑(庫拉里製 Exolit OP1240)(以下稱為 Exolit)。

[實施例 1~14 及比較例 1-9]

將表 1、2 所記載之量(重量份)的表 1、2 所記載之各成分加入轉鼓後，使用 15mm ϕ 雙軸擠壓機(鐵庫諾製 KZW15)顆粒化。以熱風乾燥機乾燥所得之顆粒後，使用射出成形機(日本鋼所(股)製 J75EIII)將乾燥之顆粒成形。使用成形板進行評估之結果如表 1、2 所示。

[0113]

[表 1-1]

成分		單位	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
組成	A 成分	種類 重量份	PMMA-1 100	PMMA-1 100	PMMA-1 100	PMMA-1 100	PMMA-1 100	PMMA-1 100	PMMA-1 100
	B 成分	種類 重量份	FR-1 15	FR-2 15	FR-3 15	FR-4 15	FR-5 15	FR-6 15	FR-7 15
難燃性 UL-94試驗	試驗片厚	mm	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	UL 評估	等級	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
光學特性	全光線 透光率	%	92.5	92.5	92.6	92.7	92.7	92.1	92.1
	Haze	%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6
查拜式衝擊強度(附切口)		kJ/m ²	2	2	2	2	2	2	2
鉛筆硬度(750g荷重)		等級	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H

[0114]

[表 1-2]

成分		單位	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14
組成	A 成分	種類 重量份	PMMA-2 100	PMMA-3 100	PMMA-4 100	PMMA-1 100	PMMA-1/PPE 70/30	PMMA-1 100	PMMA-1 100
	B 成分	種類 重量份	FR-1 15	FR-1 15	FR-1 15	FR-1/PX-200 10/5	FR-1 15	FR-1 20	FR-1 30
難燃性 UL-94 試驗	試驗片厚	mm	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	UL 評估	等級	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-1
光學特性	全光線 透光率	%	92.5	92.5	91.6	92.5	-	92.1	91.8
	Haze	%	0.5	0.5	0.6	0.5	-	0.5	0.6
查拜式衝擊強度(附切口)		kJ/m2	2	1	1	2	2	2	2
鉛筆硬度(750g荷重)		等級	2H	2H	2H	2H	H	2H	2H

[0115]

[表 2-1]

成分		單位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成	A 成分	種類 重量份	PMMA-1 100	PMMA-2 100	PMMA-3 100	PMMA-4 100
	B 成分	種類 重量份	-	-	-	-
難燃性 UL-94 試驗	試驗片厚	mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL 評估	等級	not V	not V	not V	not V
光學特性	全光線 透光度	%	92.9	92.8	92.9	91.9
	Haze	%	0.5	0.5	0.5	0.6
查拜式衝擊強度(附切口)		kJ/m ²	2	2	1	1
鉛筆硬度(750g荷重)		等級	2H	2H	2H	2H

[0116]

[表 2-2]

成分		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
組成	A 成分	PMMA-1 100	PMMA-2 100	PMMA-3 100	PMMA-4 100	PMMA-1 100
	B 成分	PX-200 15	PX-200 15	PX-200 15	PX-200 15	Exolit 15
難燃性 UL-94 試驗	試驗片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL 評估	not V	not V	not V	not V	not V
光學特性	全光線 透光率	92.3	92.1	92.0	91.1	60.5
	Haze	0.6	0.6	0.6	0.7	94.2
查拜式衝擊強度(附切口)		1	1	1	1	1
鉛筆硬度(750g荷重)		2H	2H	2H	2H	2H

產業上利用可能性

[0117] 本發明之難燃性樹脂組成物為實質不含鹵素，具有非常高之難燃性能，適用為家電製品構件、電器電子構件、汽車構件、機械機器構件、化粧品容器等各種成形品之成形用材料。

發明摘要

※申請案號：105102047

※申請日：105 年 01 月 22 日

※IPC 分類：

C08L 33/04 (2006.01)

C08K 5/5357 (2006.01)

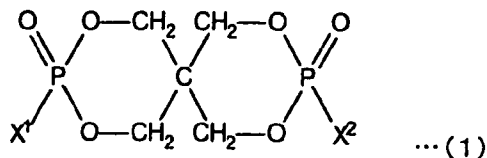
【發明名稱】(中文/英文)

難燃性樹脂組成物及其成形品

【中文】

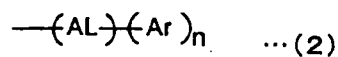
本發明係揭示一種難燃性樹脂組成物，其為相對於(A)至少含有 60 重量%之丙烯酸樹脂之樹脂成分(A 成分)100 重量份，含有(B)下述式(1)所表示之有機磷化合物(B 成分)1~100 重量份，該難燃性樹脂組成物具有高度之難燃性、高度之透明性及良好之物性。

【化1】



(式中，X¹、X² 為相同或相異之下述式(2)所表示之芳香族取代烷基)。

【化2】



(式中，AL 為碳數 1~5 之支鏈狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar 為可具有取代基之苯基、萘基、或蔥基，n 表示 1~3 之整數，Ar 可鍵結於 AL 中之任意碳原子)。

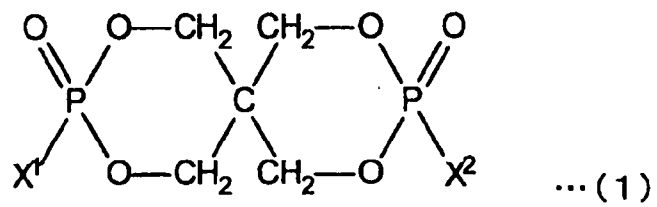
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

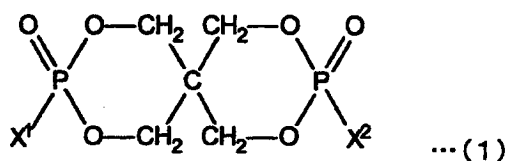
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(1)

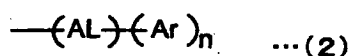


申請專利範圍

1. 一種難燃性樹脂組成物，其為相對於(A)至少含有 60 重量%之丙烯酸樹脂之樹脂成分(A 成分)100 重量份，含有(B)下述式(1)所表示之有機磷化合物(B 成分)1~100 重量份，



(式中， X^1 、 X^2 為相同或相異之下述式(2)所表示之芳香族取代烷基)

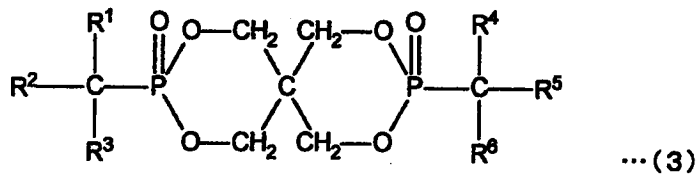


(式中，AL 為碳數 1~5 之支鏈狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar 為可具有甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基所成群中所選出之取代基之苯基、萘基、或蔥基，n 表示 1~3 之整數，Ar 可鍵結於 AL 中之任意碳原子)。

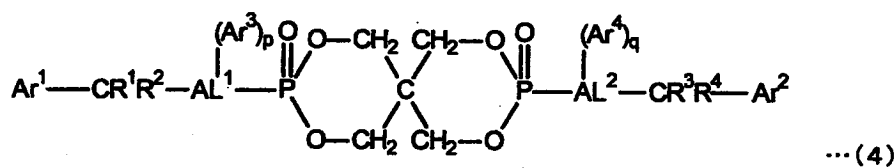
2. 如請求項 1 之難燃性樹脂組成物，其中上述 A 成分之丙烯酸樹脂為熱塑性丙烯酸樹脂，依據 JIS K7210 以 230°C、荷重 3.8kg 測定之熔融流動率為 0.5~30g/10min。

3. 如請求項 1 之難燃性樹脂組成物，其中有機磷化合物(B 成分)為由下述式(3)或(4)所表示之有機磷化合物群中

所選出之 1 種或 2 種以上之混合物，



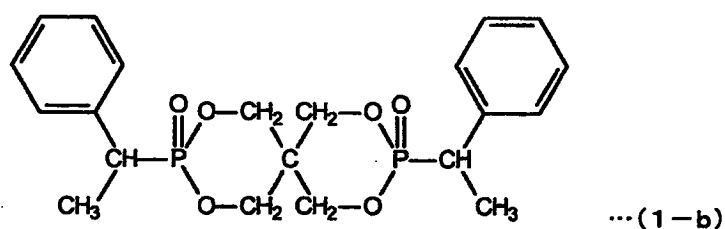
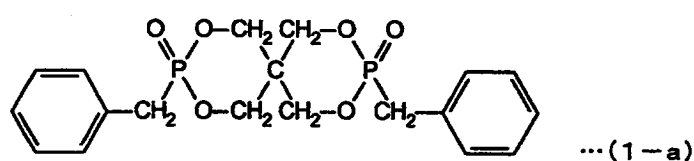
(式中， R^2 、 R^5 為相同或相異之可具有甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基所成群中所選出之取代基之苯基、萘基、或蔥基； R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 為相同或相異之由氫原子、碳數 1~4 之支鏈狀或直鏈狀之烷基、可具有甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基所成群中所選出之取代基之苯基、萘基、或蔥基中所選出之取代基)

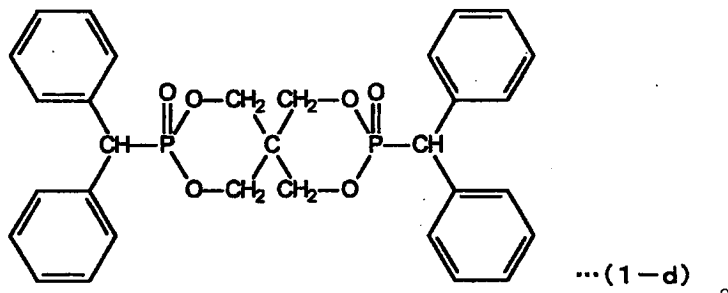
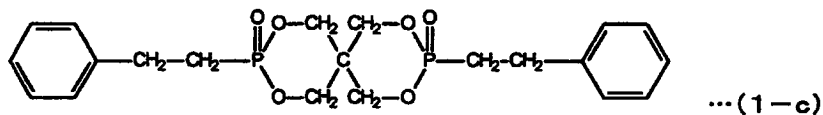


(式中， Ar^1 及 Ar^2 為相同或相異之苯基、萘基或蔥基，該芳香環可具有甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基所成群中所選出之取代基； R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為相同或相異之氫原子、碳數 1~3 之脂肪族烴基或苯基、萘基或蔥基，該芳

香環可具有甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基所成群中所選出之取代基； AL^1 及 AL^2 為相同或相異之碳數 1~4 之支鏈狀或直鏈狀之脂肪族烴基； Ar^3 及 Ar^4 為相同或相異之苯基、萘基或蒽基，該芳香環可具有甲基、乙基、丙基(包括異構體)、丁基(包括異構體)，或相對於該芳香族環之鍵結基為，介有氧、硫或碳數 1~4 之脂肪族烴基對碳數 6~14 之芳基所成群中所選出之取代基； p 及 q 表示 0~3 之整數， Ar^3 及 Ar^4 分別可鍵結於 AL^1 及 AL^2 之任意碳原子)。

4.如請求項 1 之難燃性樹脂組成物，其中有機磷化合物(B 成分)為由下述式(1-a)、(1-b)、(1-c)及(1-d)所表示之化合物所成群中所選出之至少 1 種之化合物，





5.如請求項 1 之難燃性樹脂組成物，其中有機磷化合物(B 成分)之酸值為 0.7mgKOH/g 以下，HPLC 純度為 95% 以上，且 10 重量%加熱重量減少溫度為 350°C 以上。

6.如請求項 1 之難燃性樹脂組成物，其為 UL-94 規格之難燃等級係至少達成 V-2，全光線透光率為 90%以上，鉛筆硬度低於 1 等級以內。

7.一種成形品，其為由如請求項 1 之難燃性樹脂組成物所形成。