

# 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：97133017 608L 69/100 (2006.01)

※申請日期：97.8.29 608K 3/04 (2006.01)

※IPC 分類：608K 7/00 (2006.01)

608J 3/20 (2006.01)

608J 5/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

生產衝擊-修飾之填充聚碳酸酯組成物之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF IMPACT-MODIFIED  
FILLED POLYCARBONATE COMPOSITIONS

## 二、申請人：(共 1 人)

608L 5/71 (2006.01)

608L 9/100

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/PERCHENEK, NILS

2. 包彼得/BAILLY, PETER

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 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 費德曼/FELDERMANN, ACHIM

2. 安德斯/SEIDEL, ANDREAS

3. 拜麥可/BIERDEL, MICHAEL

4. 盧杜夫/RUDOLF, REINER

國籍：(中文/英文)

1.-4. 均為德國/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 2007 年 08 月 30 日；10 2007 040 927.5

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。

## 九、發明說明：

### 相關專利申請案之互相參照

本專利申請案申請來自於 2007 年 8 月 30 日提出申請之德國專利 102007040927 之優先權，該專利申請案之內容係以引用之方式完整地併入本文中。

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明之領域

本發明係關於一種用於製造以碳奈米管填充之衝擊-修飾之聚碳酸酯組成物及/或通常模製組成物之方法，其中當比較於此技藝中已知之某些方法時，聚碳酸酯之分子量於配料之期間之劣化係改良。

### 【先前技術】

#### 相關技藝之說明

WO-A 2001/92381 敘述一種用於經由流體動力之裝載而將 CNT 黏聚物組合入聚合物基質中之方法。黏聚物之散開係以此種方式達成。

WO-A 2003/079375 申請聚合物材料之專利，該材料經由碳奈米管之添加而顯示以機械及電之方式改良之性質。碳奈米管係經由洗滌而除去催化劑殘渣及催化劑載體。亦申請一種用於經由組合入熔體中而製造此等強化材料之方法之專利。

WO-A 2005/015574 揭示包含有機聚合物及碳奈米管

（於本文中以「碳奈米管」或“CNT”提及）之組成物，其形成繩索狀之黏聚物及包含至少 0.1% 之雜質。該等組成物係以降低之電阻及最低之切口衝擊強度揚名。亦揭示一種其中施加高剪切力之用於 CNT 之組合之方法、及一種使用母體混合物之方法。

美國專利第 5,591,382 號揭示包含碳原纖維之聚合物組成物，至少部分之該碳原纖維係以黏聚物之形式存在。該等黏聚物不超過 35 微米之尺寸。該組成物係以降低之電阻連同最低之切口衝擊強度揚名。亦揭示一種聚合物組成物，其中碳原纖維之黏聚物係經由一種使用剪切力之組合方法而散開。

美國專利第 6,265,466 號揭示一種由聚合物材料與提供電磁保護之 CNT 組成之聚合物組成物、及一種製造其之方法。該方法包含剪切力之使用（例如於擠製中）以使該 CNT 定向。

JP-A 2006-083195 揭示，包含 CNT 與聚烯烴之聚碳酸酯組成物。申請一種製造其之方法之專利，其中首先將聚烯烴與 CNT 混合然後將聚碳酸酯加入。

## 【發明內容】

### 發明摘述

本發明之一種目的因此係提供一種用於製造以碳奈米管（“CNT”或「纖維狀石墨材料」）填充之衝擊-修飾之聚碳酸酯組成物及/或模製組成物之方法，其中當比較於

此技藝中已知之某些方法時，聚碳酸酯之分子量於配料之期間之劣化係改良。

已令人驚訝地發現，於配料之期間經由聚碳酸酯之降解反應而造成之於聚碳酸酯之分子量中之降低可係經由利用一種根據本發明之方法而減少。本發明之一種方法包含

5 (i) 於第一階段中，於雙螺旋擠製機上混合 CNT(成分 C) 與含橡膠之乙烯型共聚物(成分 B)及/或不含橡膠之乙烯型共聚物(成分 D)，以獲得一種 CNT 母體混合物，

10 (ii) 於第二階段中，於雙螺旋擠製機上混合來自第一階段之 CNT 母體混合物與芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯(成分 A)及視需要與成分 B 及/或成分 D 及視需要與添加劑(成分 E，以下)。

本發明之方法特性及優點將係於隨後之說明中記載，及部分地將係自該說明而明顯的，或可係經由本發明之實施而學習。本發明之目的、特性及優點可係經由於附隨之申請專利範圍中特別地指出之手段(instrumentalities)及組合而實現及獲得。

### 20 一種較佳具體實施例之詳細說明

於一種較佳具體實施例中，第一階段較佳地係於 240 至 300°C 之溫度進行，特別較佳地 260 至 290°C。成分 C 之重量份對於成分 B 與 D 之重量份之和之比率較佳地係 2:98 至 25:75，特別較佳地 5:95 至 20:80。可同時及

/或連續地，特別較佳地同時，將成分 C、B 及/或 D 引入雙螺旋擠製機中。生成之材料較佳地係於第一階段之後粒化。

於一種較佳具體實施例中，第二階段較佳地係於約 240 至約 300°C 之溫度進行，特別較佳地約 250 至約 280 °C。可以任何次序將成分 CNT 母體混合物、A 及視需要其他成分 B 及 D 及 E 加入及較佳地同時及/或連續地，特別較佳地同時，將彼等加入。

就大體而論，混合通常於根據本發明之方法之階段 1 及 2 中於根據此技藝之習用之速率及通過料量進行。然而，可使用速率及通過料量、及任何合適之速率及通過料量，如認為對於特殊之情況或應用係有用的。

本發明之另一種目的係包含 30 至 90 重量份（較佳地 49 至 73 重量份）之成分 A、5 至 30 重量份（較佳地 10 至 20 重量份）之成分 B、1 至 10 重量份（較佳地 2 至 6 重量份）之成分 C、及 0 至 30 重量份（較佳地 15 至 25 重量份）之成分 D 之組成物，因此特定之數量表示成分 A+B+C+D 之重量份之和，及因此成分 A+B+C+D 之重量份之和係規格化成為 100。

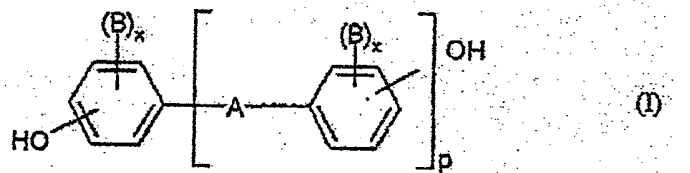
### 成分 A

根據本發明根據成分 A，適合之芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯係於文獻中已知的及/或可根據於文獻中之已知方法製造的（對於芳族聚碳酸酯之製造，見例如

Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers 1964, 及德國專利-AS 1 495 626、德國專利-A 2 232 877、德國專利-A 2 703 376、德國專利-A 2 714 544、德國專利-A 3 000 610、德國專利-A 3 832 396；  
 5 對於芳族聚碳酸酯之製造，例如德國專利-A 3 077 934，其等係以引用之方式併入本文中)。

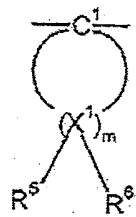
芳族聚碳酸酯之製造，例如，經由根據相界面方法，反應二酚類與碳酸鹵化物類（較佳地光氣）、及/或與芳族二羧酸二鹵化物類（較佳地苯二羧酸二鹵化物類），視需要  
 10 使用鏈終止劑（例如單酚類）及視需要使用三官能或超過三官能之分枝劑（例如三酚類或四酚類）而進行。使用熔體聚合作用方法經由反應二酚類與例如碳酸二苯酯而製造，亦係可能的。

用於製造芳族聚碳酸酯及/或芳族聚碳酸酯之二酚類較佳地係式(I)者  
 15

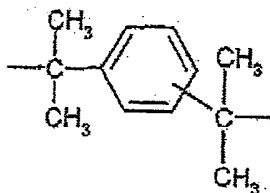


其中

A 意表單鍵、C<sub>1</sub> 至 C<sub>5</sub> 伸烷基、C<sub>2</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷基化物、C<sub>5</sub> 至 C<sub>6</sub> 環烷基化物、-O、-SO、-CO、-S、-SO<sub>2</sub>、可與  
 20 視需要包含雜原子之其他芳族環縮合之 C<sub>6</sub> 至 C<sub>12</sub> 芳基、或式(II)或(III)之自由基



(II)



(III)

B 於每種案例中  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基 (較佳地甲基)、鹵素 (較佳地氯及/或溴)

x 於每種案例中彼此獨立地 0、1 或 2，

p 1 或 0，及

對於每個  $X^1$  之  $R^5$  及  $R^6$ ，個別地選擇，彼此獨立地，氫或  $C_1$  至  $C_6$  烷基，較佳地氫、甲基或乙基，

$X^1$  碳及

m 自 4 至 7 之整數，較佳地 4 至 5，其條件為於至少一個原子  $X^1$  上， $R^5$  及  $R^6$  同時係烷基。

較佳之二酚類包括氫醌、間苯二酚、二羥基二酚類、雙-(羥基苯基)  $C_1$ - $C_5$  烷烴類、雙-(羥基苯基)  $C_5$ - $C_6$  環烷烴類、雙-(羥基苯基)醚類、雙-(羥基苯基)亞砜類、雙-(羥基苯基)酮類、雙-(羥基苯基)砜類及  $\alpha, \alpha$ -雙-(羥基苯基)二異丙基苯類、及其等之核-溴化及/或核-氯化之衍生物類。

特別較佳之二酚類包括 4,4'-二羥基聯苯、雙酚 A、2,4-雙-(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)-環己烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基二苯基砜、及其等之二-及四溴化

或氯化之衍生物諸如例如 2,2-雙-(3-氯-4-羥基苯基)-丙烷、2,2-雙-(3,5-二氯-4-羥基苯基)-丙烷或 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷。特別較佳者係 2,4-雙-(4-羥基苯基)-丙烷(雙酚 A)。可單獨地或如任何混合物使用二酚類。二酚類係可獲得的，如於文獻中或根據於文獻中已知之方法而為吾人所知。

例如，對於熱塑性芳族聚碳酸酯之製造，酚、對氯酚、對第三丁基酚或 2,4,6-三溴酚、及亦長鏈烷基酚類諸如 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]-酚、根據德國專利-A 2 842 005 (以引用之方式併入本文中)之 4-(1,3-四甲基丁基)-酚或於烷基取代基中具有總計 8 至 20 個碳原子之單烷基酚或二烷基酚類，諸如 3,5-二第三丁基酚、對異辛基酚、對第三辛基酚、對十二基酚及 2-(3,5-二甲基庚基)-酚及 4-(3,5-二甲基庚基)-酚係適合之鏈終止劑。所使用之鏈終止劑之數量係，就大體而論，以於每種情況中使用之二酚類之莫耳總量計，於 0.5 莫耳%與 10 莫耳%之間。

熱塑性芳族聚碳酸酯有利地具有 10,000 至 200,000 克/莫耳之平均重量平均分子量 ( $M_w$ ，例如以 GPC、超離心機或光散射測量法測量)，較佳地 15,000 至 80,000 克/莫耳，特別較佳地 24,000 至 32,000 克/莫耳。

可以已知之方法將熱塑性芳族聚碳酸酯分枝，較佳地經由結合，例如，以使用之二酚類之總量計，0.05 至 2.0 莫耳%之三官能或超過三官能之化合物，例如具有三個或三個以上酚基者。

同元聚碳酸酯及共聚碳酸酯皆係適合的。有利地，亦可使用以所使用之二酚類之總數量計之 1 至 25 重量% (較佳地 2.5 至 25 重量%) 之具有羥基芳基氧基端基之聚二有機基矽氧烷，以製造根據本發明根據成分 A 之共聚碳酸酯。此等係自美國專利第 3,419,634 號 (以引用之方式併入本文中) 已知，及可根據於該文獻中之已知之方法製造。含聚二有機基矽氧烷之共聚碳酸酯之製造係，例如，於以引用之方式併入本文中德國專利-A 3 334 782 中敘述。

較佳之聚碳酸酯包括，除了雙酚 A 同元聚碳酸酯以外，雙酚 A 與以二酚類之莫耳總量計之至多 15 莫耳% 之與較佳地或特別較佳地著名之二酚類不同者，特定言之 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷之共聚碳酸酯。

用於芳族聚碳酸酯之製造之芳族二羧酸鹵化物較佳地係異酞酸、對酞酸、二苯基醚-4,4'-二甲酸及萘-2,6-二甲酸之二酸二鹵化物。

特別較佳者係異酞酸與對酞酸之二酸二鹵化物於 1 : 20 至 20 : 1 之較佳比率之混合物。

此外，於聚碳酸酯之製造中可使用碳酸鹵化物，較佳地光氣，作為二官能酸衍生物。

除了已提及之單酚類以外，可係視需要經由 C<sub>1</sub> 至 C<sub>22</sub> 烷基或經由鹵素原子而取代之其等之氯碳酸酯類及芳族單羧酸之酸氯化物類、及脂族 C<sub>2</sub> 至 C<sub>22</sub> 單羧酸氯化物類，作為用於芳族聚碳酸酯之製造之鏈終止劑，係可能的。

於酚系鏈終止劑之案例中以莫耳二酚計、及於單羧酸

氯化物鏈終止劑之案例中以莫耳二羧酸二氯化物計，於每種情況中之鏈終止劑之數量有利地係 0.1 至 10 莫耳%。

必要時，芳族聚酯碳酸酯亦可包含結合之芳族羥基羧酸。

5 芳族聚酯碳酸酯可係於已知方式之線性及/或分枝的（另外見德國專利-A 2 940 024 及德國專利-A 3 007 934，其等皆係以引用之方式併入本文中）。

例如，可使用三-或多官能羧酸鹵化物類（諸如於 0.01 至 1.0 莫耳%（以使用之二羧酸二氯化物計）之數量之  
10 1,3,5-苯三甲酸三氯化物、三聚氰酸三氯化物、3,3'-、4,4'-二苯基酮四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四甲酸四氯化物或焦蜜石酸四氯化物）或者三-或多官能酚類（諸如於以使用之二酚類計之 0.01 至 1.0 莫耳%之數量之根皮三酚、4,6-二  
15 甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(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-雙[4,4-  
雙(4-羥基-苯基)-環己基]-丙烷、2,4-雙(4-羥基苯基-異丙基)-酚、四-(4-羥基苯基)-甲烷、2,6-雙(2-羥基-5-甲基-苄基)-4-甲基-酚、2-(4-羥基苯基)-2-(2,4-二羥基苯基)-丙烷、  
20 四-(4-[4-羥基苯基-異丙基]-苯氧基)-甲烷、1,4-雙[4,4'-二羥基三苯基)-甲基]-苯)作為分枝劑。酚系分枝劑可係與二酚類存在，及/或必要時，可將酸氯化物分枝劑連同酸二氯化物類引進。

於熱塑性芳族聚酯碳酸酯中，碳酸酯結構單位之含量

可隨意地變動。以酯基及碳酸酯基之總和計，碳酸酯基之含量較佳地係至多 100 莫耳%，特定言之至多 80 莫耳%，特別較佳地至多 50 莫耳%。芳族聚酯碳酸酯之酯及亦碳酸酯含量皆可係於嵌段之形式、以統計學之方式分布於聚縮物中、或於任何可能之分布存在。

芳族聚碳酸酯及聚酯碳酸酯之相對溶液黏度 ( $\eta_{\text{相對}}$ ) 通常並且有利地係於 1.18 至 1.4 之範圍內，較佳地 1.20 至 1.32 (對於 0.5 克之聚碳酸酯或聚酯碳酸酯於 100 毫升之二氯甲烷中之溶液於 25°C 測量)。

可單獨地或於任何混合物中使用熱塑性芳族聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

## 成分 B

成分 B 較佳地包含一種或一種以上下列之接枝聚合物

B.1 5 至 95，較佳地 30 至 90，重量%之至少一種乙烯型單體及

B.2 95 至 5，較佳地 70 至 10，重量%之一種或一種以上具有  $< 10^{\circ}\text{C}$  (較佳地  $< 0^{\circ}\text{C}$ ，特別較佳地  $< -20^{\circ}\text{C}$ ) 之玻璃轉移溫度之接枝基質 (graft base)。

接枝基質 B.2 具有，就大體而論，0.05 至 10 微米之平均粒子尺寸 ( $d_{50}$  值)，較佳地 0.1 至 5 微米，特別較佳地 0.2 至 1 微米。

B.1 單體較佳地係下列之混合物

B.1.1 50 至 99 重量份之乙烯基芳烴類及/或於核中取代

之乙烯基芳烴類（諸如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯）及/或(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基酯類（諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯）及

- 5 B.1.2 1 至 50 重量份之乙烯基氰化物類（不飽和之腈類諸如丙烯腈及甲基丙烯腈）及/或(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基酯類（諸如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸第三丁酯）、及/或衍生物（諸如酞類及醯亞胺類）、不飽和之羧酸類，例如順丁烯二
- 10 酞及 N-苯基順丁烯二醯亞胺。

較佳之 B.1.1 單體係自至少一種之單體苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯選出，較佳之 B.1.2 單體係自至少一種之單體丙烯腈、順丁烯二酞及甲基丙烯酸甲酯選出。特別較佳之單體係 B.1.1 苯乙烯及 B.1.2 丙烯腈。

- 15 適合於 B 接枝聚合物之 B.2 接枝基質係例如二烯橡膠類、EP(D)M 橡膠類（因此以乙烯/丙烯及視需要二烯為基質者）、丙烯酸酯、聚胺甲酸乙酯、聚矽氧、氯平及乙酸伸乙酯/乙烯酯橡膠類。亦適合者係包含聚矽氧橡膠與丙烯酸酯橡膠之混合物。例如該接枝基質係聚矽氧橡膠與丙烯酸
- 20 酯橡膠之物理混合物，或聚矽氧橡膠與丙烯酸酯橡膠可形成互相滲透之網路組織，或聚矽氧橡膠與丙烯酸酯橡膠形成具有核-殼結構之接枝基質。

較佳之 B.2 接枝基質係二烯橡膠類，例如以丁二烯與異戊二烯為基質者，或二烯橡膠類之混合物或二烯橡膠類

之共聚物或其等與其他可共聚合之單體（例如根據 B.1.1 及 B.1.2）之混合物，其條件為成分 B.2 之玻璃轉移溫度係  $< 10^{\circ}\text{C}$ ，較佳地  $< 0^{\circ}\text{C}$ ，特別較佳地  $< -10^{\circ}\text{C}$ 。純粹之聚丁二烯橡膠係特別較佳的。

5           特別較佳之 B 聚合物係例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）聚合物（乳液、嵌段及懸浮液 ABS），如例如於德國專利-OS 2 035 390（等於美國專利-PS 3 644 574）中或於德國專利-OS 2 248 242（等於英國專利-PS 1 409 275）中或於 Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 9 (1980), pp 280f 中敘述，所有之該等文件係以引用之方式  
10 併入本文中。B.2 接枝基質之凝膠含量較佳地係至少 30 重量%，較佳地至少 40 重量%（於甲苯中測量）。

          B 接枝共聚物可係經由自由基聚合作用而製造，例如經由乳液、懸浮液、溶液或嵌段聚合作用，較佳地經由乳  
15 液或嵌段聚合作用。

          特別適合之接枝橡膠亦包括 ABS 聚合物，其等係根據美國專利第 4,937,285 號（以引用之方式併入本文中）於乳液聚合作用方法中經由以有機氫過氧化物與抗壞血酸之引發劑系統之氧化還原引發作用而製造。

20           於一種接枝反應中，接枝單體，如係已知的，不必要完全接枝於接枝基質上。因此，根據本發明，「B 接枝聚合物類」亦包括可係經由接枝單體於接枝基質之存在下之（共）聚合作用而獲得及於處理之期間發生之產物。

          根據 B 聚合物之 B.2，適合之丙烯酸酯橡膠類較佳地

包括丙烯酸烷基酯類、視需要與以 B.2 計之至多 40 重量% 之其他可聚合之乙烯型不飽和之單體之聚合物類。較佳之可聚合之丙烯酸酯類包括 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基酯類 (例如甲酯、乙酯、丁酯、正辛酯及 2-乙基己酯)、鹵素烷基酯類 (較佳地鹵素 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基酯類, 諸如丙烯酸氯乙酯) 及此等單體之混合物。

可共聚合具有超過一個可聚合之雙鍵之單體, 以用於交聯。交聯單體之較佳實例包括具有 3 至 8 個碳原子之不飽和之單羧酸之酯類及具有 3 至 12 個碳原子之不飽和之單價醇類、或具有 2 至 4 個 OH 基及 2 至 20 個碳原子之飽和之多醇類, 諸如乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯; 多重不飽和之雜環化合物諸如三聚氰酸三乙烯酯及三聚氰酸三烯丙酯; 多官能之乙烯基化合物, 諸如二-及三乙烯基苯類; 而且亦磷酸三烯丙酯及酞酸二烯丙酯。較佳之交聯單體包括甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、酞酸二烯丙酯及具有至少三個乙烯型不飽和基之雜環化合物。特別較佳之交聯單體係環狀單體三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、三丙烯醯基六氫-s-三吡及三烯丙基苯類。交聯單體之數量較佳地係以 B.2 接枝基質計之 0.02 至 5, 特定言之 0.05 至 2 重量%。以具有至少三個乙烯型不飽和基之環狀之交聯單體限制該數量至低於 B.2 接枝基質之 1 重量%, 可係有利的。

對於 B.2 接枝基質之製造, 除了丙烯酸酯類以外, 可視需要發揮作用之較佳「其他」可聚合, 乙烯型不飽和之

單體包括例如丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、乙烯基 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基醚類、甲基丙烯酸甲酯及丁二烯。作為 B.2 接枝基質之較佳丙烯酸酯橡膠類包括具有至少 60 重量 % 之凝膠含量之乳液聚合物。

5 根據 B.2 之其他適合之接枝基質係具有接枝活性點之聚矽氧橡膠，如於德國專利-OS 3 704 657、德國專利-OS 3 704 655、德國專利-OS 3 631 540 及德國專利-OS 3 631 539 中敘述，該等專利皆以引用之方式併入本文中。

10 B.2 接枝基質之凝膠含量係於 25°C 於適合溶劑中測定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

15 平均粒子尺寸  $d_{50}$  係於每種情況中 50 重量 % 之粒子位於高於及低於該值之直徑。其可係經由超離心機測量而測定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)，其係以引用之方式併入本文中。

### 成分 C

20 碳奈米管 (CNT) 較佳地包含具有 >95% 之碳含量之圓筒形碳管，其中此等通常不包含非晶形碳。碳奈米管較佳地具有約 3 至約 80 奈米之外徑，特別較佳地，約 5 至 20 奈米。外徑之平均值較佳地係約 13 至約 16 奈米。圓筒形碳奈米管之長度較佳地係約 0.1 至約 20 微米，特別較佳地約 1 至約 10 微米。碳奈米管通常包含較佳地約 2 至約 50 層，特別較佳地 3 至約 15 層石墨層 (亦稱為「階層」

或「壁」)，其通常具有約 2 至約 6 奈米之最低內徑。此等碳奈米管係亦稱為例如「碳原纖維」或「中空碳纖維」。

根據本發明使用之 CNT 之製造通常係已知的(比較例如以引用之方式併入本文中之美國專利第 5,643,502 號及  
5 德國專利-A 10 2006 017 695)；製造較佳地係根據於以引用之方式併入本文中之德國專利-A 10 2006 017 695 中揭示之方法進行，特別較佳地根據於德國專利-A 10 2006 017 695 之實例 3 中揭示之方法。

## 10 成分 D

成分 D 包含一種或一種以上熱塑性乙烯型(共)聚合物 D.1 及/或聚對酞酸伸烷基酯 D.2。

作為 D.1 乙烯型(共)聚合物，來自乙烯基芳烴類、  
15 乙烯基氰化物類(不飽和之腈類)、(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)  
烷基酯類、不飽和之羧酸類及不飽和之羧酸之衍生物類(諸  
如酞類及醯亞胺類)之族群之至少一種單體之聚合物係適  
合的。特別適合者係包含下列之(共)聚合物

D.1.1 50 至 99，較佳地 60 至 80 重量份之乙烯基芳烴類及  
20 /或於核中取代之乙烯基芳烴類(諸如苯乙烯、 $\alpha$ -  
甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯)及/或(甲  
基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基酯類(諸如甲基丙烯酸甲酯、  
甲基丙烯酸乙酯)，及

D.1.2 1 至 50，較佳地 20 至 40 重量份之乙烯基氰化物類  
(不飽和之腈類)(諸如丙烯腈及甲基丙烯腈)及/

或(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基酯類(諸如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯)、及/或不飽和之羧酸類(諸如順丁烯二酸)、及/或衍生物類諸如酞類及醯亞胺類(例如順丁烯二酞及 N-苯基順丁烯二醯亞胺)。

5 D.1 乙烯型(共)聚合物係樹脂狀,熱塑性並且不含橡膠的。由 D.1.1 苯乙烯與 D.1.2 丙烯腈組成之共聚物係特別較佳的。

根據 D.1 之(共)聚合物係已知的及可係經由自由基聚合作用而製造,特定言之經由乳液、懸浮液、溶液或嵌段聚合作用。(共)聚合物較佳地具有約 15,000 至約 200,000 之平均分子量 Mw (經由光散射或沈降作用而測定之重量平均)。

15 成分 D.2 之聚對酞酸伸烷基酯類係芳族二羧酸類或彼等之反應性衍生物類(諸如二甲酯類或酞類)與脂族、環脂族或芳脂族二醇類之反應產物類、及此等反應產物之混合物。

較佳之聚對酞酸伸烷基酯類有利地包含以二羧酸成分計之至少 80 重量%(較佳地至少 90 重量%)之對酞酸自由基,及有利地包含以二醇成分計之至少 80 重量%(較佳地至少 90 莫耳%)之乙二醇及/或 1,4-丁二醇自由基。

20 較佳之聚對酞酸伸烷基酯類可視需要包含,除了對酞酸自由基以外,至多 20 莫耳%(較佳地至多 10 莫耳%)之其他之具有 8 至 14 個 C 原子之芳族或環脂族二羧酸類

或具有 4 至 12 個 C 原子之脂族二羧酸類之自由基，諸如例如酞酸、異酞酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-聯苯二甲酸、丁二酸、己二酸、泌酯酸、壬二酸及環己烷二乙酸之自由基。

較佳之聚對酞酸伸烷基酯類可包含，除了乙二醇或 1,4-丁二醇自由基以外，至多 20 莫耳%（較佳地至多 10 莫耳%）之其他具有 3 至 12 個 C 原子之脂族二醇類或具有 6 至 21 個 C 原子之環脂族二醇類之自由基，例如 1,3-丙二醇、2-乙基丙二醇-1,3、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、3-乙基戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、2-乙基己二醇-1,3、2,2-二乙基丙二醇-1,3、2,5-己二醇、1,4-二( $\beta$ -羥基乙氧基)-苯、2,2-雙-(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-雙-(4- $\beta$ -羥基乙氧基苯基)-丙烷及 2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷之自由基（德國專利-A 2 407 674、2 407 776、2 715 932，以引用之方式併入本文中）。

聚對酞酸伸烷基酯類可係，例如，經由結合相對地小數量之 3-或 4-價醇類或 3-或 4-鹼式羧酸類而分枝，例如根據德國專利-A 1 900 270 及美國專利-PS 3 692 744，其等係以引用之方式併入本文中。較佳分枝劑之實例包括 1,3,5-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、三羥甲基乙烷及三羥甲基丙烷、及新戊四醇。

特別較佳者係已完全自對酞酸及其反應性衍生物（例如其之二烷基酯類）與乙二醇及/或 1,4-丁二醇製造之聚對酞酸伸烷基酯類、及此等聚對酞酸伸烷基酯類之混合物。

聚對酞酸伸烷酯類之混合物較佳地包含 1 至 50 重量 % (更佳地 1 至 30 重量 %) 之聚對酞酸伸乙酯及較佳地 50 至 99 重量 % (更佳地 70 至 99 重量 %) 之聚對酞酸伸丁酯。

5 就大體而論，較佳地使用之聚對酞酸伸烷基酯類具有，於酚/鄰-二氯苯 (1:1 重量份) 中於 25°C 以 Ubbelohde 黏度計測量之 0.4 至 1.5 分升/克之固有黏度，較佳地 0.5 至 1.2 分升/克。

可根據已知之方法製造聚對酞酸伸烷基酯類 (見例如  
10 Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, pp 695 ff, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973, 其係以引用之方式併入本文中)。

### 其他添加劑，成分 E

組成物可包含其他添加劑，作為成分 E。特定言之，  
15 習用之聚合物添加劑諸如阻燃劑 (例如有機磷或鹵素化合物，特定言之以雙酚 A 為基質之寡聚磷酸酯)、防滴劑 (例如經氟化之聚烯烴、聚矽氧及芳族聚醯胺纖維之物質類型之化合物)、潤滑劑及脫模劑 (例如新戊四醇四硬脂酸酯)、晶核生成劑、去靜電劑、安定劑、填充劑及與 CNT 不同之  
20 加強劑 (例如滑石、玻璃纖維、雲母、高嶺土、CaCO<sub>3</sub> 及玻璃薄片)、及染料及顏料 (例如二氧化鈦或鐵氧化物) 作為根據成分 E 之其他添加劑，係可能的。

例如，根據本發明之組成物包含 0.01 至 30 重量份，較佳地 0.1 至 15 重量份 (參考 A+B+C+D 之重量份之和

=100) 之根據成分 E 之添加劑。

本發明亦提供根據本發明之方法而可獲得之組成物。

對於任何類型之模製品之製造，可使用此等模製組成物。此等可係，例如，經由射入模製、擠製及吹模成型方法而製造。加工之另一種形式係模製品經由自先前製造之片板或薄膜之加熱成型而製造。

此等模製品之實例包括任何類型之薄膜、型材、殼罩零件（例如用於家庭用具諸如壓汁機、咖啡機、混合機；用於辦公室設備諸如顯示器、平面屏幕、筆記型電腦、印表機、複印機）、片板、管、電裝置導管、窗、門及用於建造部門之其他型材（內部工作及外部應用）、及電及電子零件（諸如開關、插頭及插座）、及用於商用車輛之車輛本體及內部構件（特定言之用於汽車部門者）。

特定言之，亦可使用根據本發明之模製組成物，例如，用於下列模製品或模製零件之製造：用於軌道車輛、船、飛機、公共汽車及其他機動車輛之內部構件、用於包含小型變壓器之電設備之外殼、用於資訊處理及傳送之設備之外殼、用於醫學設備之外殼及護套（cladding）、按摩設備及其外殼、孩童之玩具、平直模壁鑲板、用於安全設備之外殼、熱絕緣之運輸容器、用於衛生及洗浴配件之模製品、用於風扇開口之覆蓋格子及用於園藝設備之外殼、以及如合適之用於其他應用及用途。

**【實施方式】**

下列之實例發揮作用以進一步解釋本發明。

實例：

成分A

5           以雙酚 A 為基質具有 27,500 克/莫耳之重量平均分子量  $M_w$  (以膠透層析術測定) 之線性聚碳酸酯。

成分B

10           成分 B 係 50 重量%之成分 B-1 與 50 重量%之成分 B-2 之混合物。

成分 B-1：

由 72 重量%之苯乙烯與 28 重量%之丙烯腈組成具有 130 公斤/莫耳之重量平均分子量  $M_w$  (以膠透層析術測定), 根據嵌段方法製造之共聚物。

15           成分 B-2：

ABS 聚合物, 經由 43 重量% (以 ABS 聚合物計) 之 27 重量%之丙烯腈與 73 重量%之苯乙烯之混合物於 57 重量% (以 ABS 聚合物計) 之粒子形狀之經交聯之聚丁二烯橡膠 (平均粒子直徑  $d_{50} = 0.35$  微米) 之存在下之乳液聚合作用而製造。

成分C

成分C-0：

製造：

將500毫克之包含活性成分錳（37重量%）及鈷（43重量%）、及載體材料氧化鎂（10重量%）及氧化鋁（10重量%）之催化劑置於具有49毫米內徑之石英玻璃流體化床反應器中。催化劑粒子具有於100微米與125微米之間之直徑。自外部加熱反應器至650°C之溫度；於使其變成惰性之後，將由40體積%之乙烯、40體積%之氫及20體積%之氮組成具有25°C之溫度之氣體混合物經過於該反應器之較低端之半熔玻璃（glass frit）流動進入該裝置中；於操作條件下之氣體空管速率係31.64厘米/秒。於催化劑上生成碳奈米管，由於其結果，催化劑粒子係分裂及產生碳奈米管與催化劑殘渣之黏聚物粒子。觀察於反應器中於半熔玻璃之上1厘米、5厘米及15厘米之位置之溫度。於約15分鐘之後，觀察到於半熔玻璃之上1厘米之溫度中之明顯之下降。於31分鐘之後，反應係完成；於使其變成惰性及冷卻之後，自反應器取出81克之產物，藉由雷射繞射測量對於該產物測定1.283微米之平均外徑 $d_{0.5}$ 及1.625微米之最大外徑 $d_{0.9}$ 。取出之產物係具有>95%之碳含量之圓筒形碳管之黏聚物，其不包含非晶形碳。碳奈米管具有於5至20奈米之間之外徑及13至16奈米之平均之外徑。圓筒形碳奈米管之長度係0.1至20微米。碳奈米管係由3至15層石墨層構成，其等具有2至6奈米之最低內徑。

### 成分D

由77重量%之苯乙烯與23重量%之丙烯腈組成具有

130公斤/莫耳之重量平均分子量 $M_w$  (以膠透層析術測定)，根據嵌段方法製造之共聚物。

### 成分E

- 5 E-1：新戊四醇四硬脂酸酯，作為潤滑劑/脫模劑  
E-2：亞磷酸酯安定劑，Irganox<sup>®</sup> B900，Ciba Speciality  
Chemicals  
E-3：檸檬酸，無水的

10 參比實例1之模製組成物之製造：

於雙螺旋擠製機 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer) 上於225轉每分鐘之速率及20公斤/小時之通過料量於260°C之溫度以於表1中提供之重量比例混合成分A、B、D及E，然後粒化。所有成分係同時引進入雙螺旋擠製機中。

15

參比實例2至4之模製組成物之製造：

(i) 第一步驟：成分C-1 (參比) 之製造

20 於225轉每分鐘之速率之雙螺旋擠製機 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer) 上，將於13公斤/小時之通過料量及於280°C之溫度之15重量%之成分C-0與85重量%之成分A同時進料，混合然後粒化，藉以獲得CNT母體混合物C-1。

(ii) 第二步驟

於雙螺旋擠製機 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer) 上於225轉每分鐘之速率及20公斤/小時之通過料量於260

°C之溫度混合CNT母體混合物C-1與於表1中提供之重量比例之其他成分A、B、D及E，然後粒化。所有成分係同時引進入雙螺旋擠製機中。

5 根據本發明之實例5至7之模製組成物之製造：

(i) 第一步驟：成分C-2之製造（根據本發明）

於225轉每分鐘之速率之雙螺旋擠製機（ZSK-25）（Werner und Pfleiderer）上，將於10公斤/小時之通過料量及於280°C之溫度之15重量%之成分C-0與72.25重量%之成分B及12.75重量%之成分C同時進料，混合然後粒化，藉以獲得CNT母體混合物C-2。

(ii) 第二步驟

於雙螺旋擠製機（ZSK-25）（Werner und Pfleiderer）上於225轉每分鐘之速率及20公斤/小時之通過料量於260°C之溫度混合CNT母體混合物C-2與於表1中提供之於每種案例中之重量比例之其他成分A、B、D及E，然後粒化。所有成分係同時引進入雙螺旋擠製機中。

20 模製組成物之聚碳酸酯成分之分析之評估及Mw之降低之計算：

於每種案例中，生成之模製組成物之聚碳酸酯成分之平均分子量（Mw）係藉由膠透層析術而測定（關於來自雙酚A聚碳酸酯之標準）。

分子量之降低（ $\Delta Mw$ ）係自參比實例1之聚碳酸酯成

分之平均分子量與含CNT之模製組成物之聚碳酸酯成分之平均分子量產生之差異。根據本發明之技術目標，目的係具有儘可能低之 $\Delta Mw$ 之值。

5 表1：模製組成物之組成及彼等之性質

組成 [重量%]	1 (參比)	2 (參比)	3 (參比)	4 (參比)	5	6	7
A	59.1	46.8	35.0	23.7	57.9	56.8	55.7
B	34.0	33.3	32.7	32.1	23.9	14.2	4.8
C-1	-	13.1	25.6	37.7	-	-	-
C-2	-	-	-	-	13.1	25.6	37.7
D	6.0	5.9	5.8	5.7	4.2	2.5	0.8
E-1	0.75	0.73	0.72	0.71	0.73	0.72	0.71
E-2	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.11
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
計算之含量：							
聚碳酸酯含量 [%]	59.1	57.9	56.8	55.7	57.9	56.8	55.7
接枝聚合物含 量[%]	17	16.7	16.3	16.0	16.7	16.3	16.0
CNT含量[%]		2.0	3.8	5.7	2.0	3.8	5.7
苯乙烯-丙烯腈 共聚物 (SAN) 含量[%]	23	22.5	22.1	21.7	22.5	22.1	21.7
性質：							

Mw(聚碳酸酯含量)[克/莫耳]	25400	23400	20800	18300	24900	24900	24200
原有之%	--	92%	81%	72%	98%	98%	95%
$\Delta$ Mw (關於參比1之聚碳酸酯含量)[克/莫耳]	-	2000	4600	7100	500	500	1200

自該等實例推論，相對於參比實例2-4，根據本發明之方法（實例5-7）清楚地導致於生成之模製組成物之聚碳酸酯成分之平均分子量（Mw）中之較小之降低。甚至於碳奈米管之最高濃度（5.7%），經由使用根據本發明之方法（實例7），聚碳酸酯成分之平均分子量（Mw）之降低係相對地小的（即1,200之 $\Delta$ Mw之小數值）。然而，對於參比實例4中之5.7%之CNT，該降低係相當略為較高，即7,100。甚至於具有最低濃度2.0%之碳奈米管之參比實例（實例2）中，於生成之模製組成物中之聚碳酸酯成分之 $\Delta$ Mw仍然係明顯的，即2,000。

因此，摘要地，對於自2.0-約6.0%之CNT%，達成具有原來之分子量之95%-98%或甚至比原來之分子量較高之分子量（Mw）而無碳奈米管之添加，係可能的。此對於已能夠於先前技藝中達成者，諸如於參比實例2、3、及4中顯示，簡直不可能。此外，當比較使用先前技藝方法而能達成者時，對於2.0-6.0%之CNT%之分子量之劣化中之減少係至少8%-23%。此係於表1中表示。即於2%之CNT，該減少係8%，對於3.8%之CNT，該減少係17%，及對於

5.7%，該減少係23%。

5 雖然本發明係已於前文中為了舉例說明之目的詳細地敘述，但是應瞭解此種細節係僅為了該目的，及除了如可由申請專利範圍限制以外，其中可由熟習此項技藝者作變動而不脫離本發明之精神及範圍。

10 對於熟習此項技藝者，另外之利益、特徵及修飾將便利地發生。因此，本發明於其較寬廣之態樣中不限制於本文中  
表示及敘述之特定之細節、及代表之裝置。於是，可作多種修飾而不脫離一般之發明理念之精神或範圍，如由附隨之申請專利範圍及彼等之相等事物定義。

於本文中提及之所有文件係特定地以引用之方式完整地併入本文中。

如於本文中及於以下之申請專利範圍中使用，冠詞諸如「該」、及「一」可包涵單數或複數。

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於衝擊-修飾之填充聚碳酸酯組成物及模製組成物之製造之方法。本發明之方法包含：(i)於雙螺旋擠製機上混合 CNT (成分 C) 與含橡膠之乙烯型共聚物 (成分 B) 及/或不含橡膠之乙烯型共聚物 (成分 D)，以獲得一種 CNT 母體混合物，(ii) 於雙螺旋擠製機上混合 CNT 母體混合物與聚碳酸酯 (成分 A) 及視需要與成分 B 及/或成分 D 及視需要與添加劑。當比較於此技藝中已知之方法時，根據本發明製備之聚碳酸酯組成物於配料之期間不經聚碳酸酯之分子量之劣化。

## 六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of impact-modified filled polycarbonate compositions and molding compositions. A process of the present invention involves: (i) mixing the CNT (component C) with rubber-containing vinyl copolymer (component B) and/or rubber-free vinyl copolymer (component D) on a twin screw extruder, to obtain a CNT masterbatch, (ii) mixing the CNT masterbatch with polycarbonate (component A) and optionally with Component B and/or Component D and optionally with an additive on a twin screw extruder. A polycarbonate composition prepared according to the present invention does not experience degradation of the molecular weight of the polycarbonate during compounding a compared to processes known in the art.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造以碳奈米管填充之衝擊-修飾之聚碳酸酯組成物之方法，其包含：

(i) 於第一步驟中，於雙螺旋擠製機上混合該碳奈米管與包含一種含橡膠之乙烯型共聚物之成分 B 及/或包含一種無橡膠之乙烯型共聚物之成分 D，以獲得一種母體混合物，

(ii) 於第二步驟中，於雙螺旋擠製機上混合該母體混合物與包含芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯之成分 A 及視需要與成分 B 及/或成分 D 及視需要與添加劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一步驟係於 240 至 300°C 之溫度進行。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該第一步驟中，成分 C 之重量份對於成分 B 與 D 之重量份之和之比率係 2：98 至 25：75。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該第一步驟中，將成分 C、B 及/或 D 同時引入該雙螺旋擠製機中。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二步驟係於 240 至 300°C 之溫度進行。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該第二步驟中，同時地或連續地進料該母體混合物、成分 A 及視需要成分 B、及/或成分 D 及視需要該添加劑。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於該第一步驟之後，粒化該母體混合物。
8. 一種根據如申請專利範圍第 1 項之方法獲得之組成物。
- 5 9. 一種包含如申請專利範圍第 8 項之組成物之模製品。
10. 一種自根據申請專利範圍第 1 項製造之聚碳酸酯組成物製備之模製品。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑包含阻燃劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、晶核生成劑、去靜電劑、安定劑、填充劑、加強劑、染料及/或顏料。
- 10 12. 一種衝擊-修飾之聚碳酸酯組成物，其包含(i) 包含一種含橡膠之乙烯型聚合物之成分 B 及/或包含一種無橡膠之乙烯型共聚物之成分 D、(ii) 包含芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯之成分 A、及(iii) 包含碳奈米管之成分 C，其中該組成物具有成分 A 之重量平均分子量  $M_w$ ，其係在未添加成分 C 之成分 B、D 及 A 之混合物中，成分 A 之重量平均分子量之自 95% 至 100%。
- 15 13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其包含
- 20 A) 30 至 94 重量份之成分 A、  
B) 5 至 30 重量份之成分 B、  
C) 1 至 10 重量份之成分 C，及  
D) 0 至 30 重量份之成分 D。
14. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其包含

200914532

- A) 49 至 73 重量份之成分 A、
- B) 10 至 20 重量份之成分 B、
- C) 2 至 6 重量份之成分 C，及
- D) 15 至 25 重量份之成分 D。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

5

10

15

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