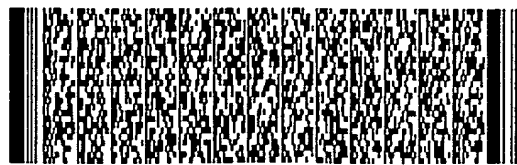


申請日期：92-12-2	IPC分類
申請案號：92123763	C08K5/523 · C08L69/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	聚(酯)碳酸酯模塑組成物
	英文	POLY(ESTER)CARBONATE MOLDING COMPOSITIONS
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 施德爾 2. 艾科爾 3. 賀格
	姓名 (英文)	1. SEIDEL, ANDREAS 2. ECKEL, THOMAS 3. WARTH, HOLGER
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國多門根城伯納衛街5號 2. 德國多門根城普費思街51號 3. 德國多門根城普門街18號
	住居所 (英文)	1. Birnenweg 5, 41542 Dormagen, Germany 2. Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen, Germany 3. Pommernalle 18, 41539 Dormagen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 LEVERKUSEN, BAYERWERK, FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
	代表人 (中文)	1. 白羅夫、羅勞斯
	代表人 (英文)	1. DR. BRAUN, ROLF · DR. REUTER, KLAUS



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

德國 DE

2002/12/03

10256316.0

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係有關於熱塑性模塑組成物，特別是包含分枝聚(酯)碳酸酯之組成物。

發明概述

5 本發明係揭示一種熱塑性模塑組成物，其具有改良之耐應力龜裂性，組成物包含：

A) 40 至 99.5 重量份之至少一種分枝樹脂，選自第一群組，其包括：芳族聚碳酸酯與聚酯碳酸酯，與

10 B) 0.5 至 60 重量份之接枝聚合物，其包含一接枝外殼與一接枝基質，該接枝基質係除聚丁二烯橡膠外者。

分枝樹脂之結構包含至少一分枝劑之殘餘物，選自：三官能化酚類單體與四官能化酚類單體。

發明背景

15 揭示於 WO 99/57198 中之模塑組成物包含：芳族聚碳酸酯、經橡膠-修飾之接枝(共)聚物、與含磷阻燃劑，其前提為：混合物之氟含量不超過 0.1 重量%。直鏈與分枝聚合物皆可用做揭示於此組成物中之聚碳酸酯組份，尤其有利為得自使用分枝類型者，特別是與未含丁二烯之接枝聚合物併用，此未曾被揭示。

20 DE-A 3149812 揭示具有改良加工性之熱塑性模塑組成物，其包含以四羧酸二酐為基質之分枝聚碳酸酯，做為分枝劑、與 ABS、AES、與 ASA 類型之接枝聚合物。相較於包含 ABS 之相等配方，包含 ASA 與 AES 組成物之

五、發明說明(2)

優點未被揭示。

EP-A 496258 揭示包含聚碳酸酯之組成物，其分枝係使用：特殊的三酚化合物與其他聚合物組份，例如：苯乙烯樹脂、聚醯胺、聚烯烴、與橡膠類型之彈性體。EP-A 496258 之目標在於提供具有良好熔體可流動性、耐溶劑、與堅韌性之聚碳酸酯組成物。

US-A 5087663 與 US-A 5068285 揭示分枝聚碳酸酯或其混合物，其包含與 ABS 或 ASA 聚合物、及 MBS 聚合物混合之直鏈聚碳酸酯，具有良好的吹塑模製與熱成型性能。

JP-A 50109247 與 JP-A 58098354 揭示包含 AES 之聚碳酸酯摻合物，其包含液態石蠟油或塑化添加物做為另外之組份，於此申請專利案件中，未揭示由使用分枝聚碳酸酯所造成之特殊優點。

本發明目的為：提供於化學品影響下，具有改良的耐應力龜裂性組成物，特別是，本發明亦有關於包含無鹵素阻燃添加物之耐燃組成物。

發明詳述

令人驚訝地發現：包括特殊分枝聚碳酸酯與乳液接枝聚合物之模塑組成物，其非基於以聚丁二烯橡膠做為接枝基質者，於化學品影響下，相較於可相匹配之包含直鏈之聚碳酸酯模塑組成物，具有較佳的耐應力龜裂性。此特別令人驚訝，因為以聚丁二烯橡膠(ABS)為底之分枝聚碳酸

五、發明說明(3)

酯與乳液接枝聚合物之組成物曾被發現：相較於可相匹配之包含直鏈之聚碳酸酯，具有較低的耐應力龜裂性。

依本發明組成物具有耐天候性，特別是高度適合用於擠塑、深度撐壓、與吹塑等加工方法。

5 本發明係有關於組成物，其包含：

A) 40 至 99.5 重量份，以 50 至 99 重量份為較佳，特別是 55 至 98 重量份，之以三官能化或四官能化酚類分枝劑為基質之分枝芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯，其亦可包含胺官能基做為活性官能化基團，於此案例中，分枝係藉醯胺鍵達成，與

10 B) 0.5 至 60 重量份，以 1 至 50 重量份為較佳，特別是 2 至 45 重量份，之接枝聚合物，以顆粒形態之乳液接枝聚合物，具有不同於聚丁二烯橡膠之接枝基質者為較佳。

15 較佳之模塑組成物為包含無鹵素阻燃劑者，特別是以磷-基質化合物為基底者，以有機磷酸酯為基底為較佳，特別是寡聚磷酸酯，磷化合物以與氟化聚烯烴併用為較佳。

20 組份 A

依本發明組份 A 之適合分枝芳族聚碳酸酯與/或分枝芳族聚酯碳酸酯為文獻中所習知，或可由文獻中習知之方法製造(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，以及

五、發明說明(4)

DE-AS 1495626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, DE-A 3832396; 芳族聚酯碳酸酯之製造, 如: DE-A 3077934)。

芳族聚(酯)碳酸酯之製造可藉如: 將二酚與碳酸鹵化物, 以光氣為較佳, 與/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, 依相界面法, 選擇地使用鏈終止劑, 如: 單酚, 與使用三官能化或四官能化酚類分枝劑, 其亦可包含胺官能基做為活性官能化基團, 於此案例中, 分枝係藉醯胺鍵達成。例如: 三酚或四酚為適合的分枝劑, 以及酚類分枝劑, 其包含至少三個官能化基團, 其具有逐步反應性而適合進行縮合反應者, 亦為較佳。

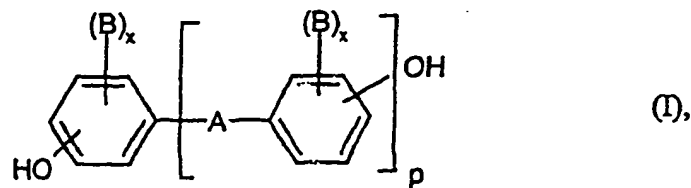
靛紅二甲酚特別適合做為分枝劑。

分枝劑之用量為 0.01 至 5 莫耳%, 以 0.02 至 2 莫耳% 為較佳, 特別是 0.05 至 1 莫耳%, 以 0.1 至 0.5 莫耳% 為最佳, 其係相對於聚(酯)碳酸酯中二酚與分枝劑之總量。

適合的依本發明分枝聚碳酸酯亦可經由習知之熔體聚合反應法製造, 藉使用前述之分枝劑與鏈終止劑, 將二酚化合物與二苯基碳酸酯進行反應。

用於製造分枝芳族聚碳酸酯與/或芳族聚酯碳酸酯之二酚, 較佳者具有式(I)

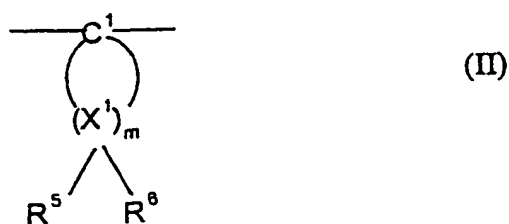
五、發明說明 (5)



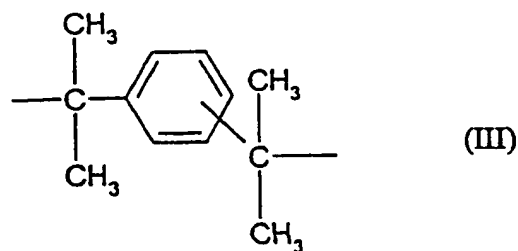
5 其中

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-伸芳基，於其上可縮合其他的芳族環，選擇地包含雜原子，

10 或具式(II)或(III)之基團



15



20 B 於各案例中為 C₁ 至 C₁₂-烷基，較佳者為：甲基、鹵素，以氯與/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，並各自獨立地為氫或

五、發明說明 (6)

C_1 至 C_6 -烷基，較佳者為氫、甲基或乙基，

X^1 為碳，與

m 為一自 4 至 7 之整數，以 4 或 5 為較佳，其條件為：
於至少一個 X^1 原子上，其 R^5 與 R^6 同時為烷基。

5 較佳之二酚為氫醌、間苯二酚、二羥基二酚、雙-(羥基苯基)- C_1 - C_5 -鏈烷、雙-(羥基苯基)- C_5 - C_6 -環鏈烷、雙-(羥基苯基)-醚、雙-(羥基苯基)-亞碲、雙-(羥基苯基)-酮、雙-(羥基苯基)-碲、與 α, α -雙-(羥基苯基)-二異丙基-苯，以及其環-溴化與/或環-氯化衍生物。

10 特佳之二酚為：4,4'-二羥基二苯基、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'-二羥基二苯基硫化物、4,4'-二羥基二苯基-碲，以及其二-與四溴化或氯化衍生物，例如：2,2-雙-(3-氯-4-羥基苯基)-丙烷、2,2-
15 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，以 2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷(雙酚-A)為最佳。

二酚可單獨地或以任何混合物使用，二酚於文獻中為習知，或可依文獻中習知的方法獲得。

20 製造熱塑性芳族分枝聚碳酸酯之適合鏈終止劑如：酚、對-氯酚、對-第三丁基酚、或 2,4,6-三溴酚，以及長鏈烷基酚，如：依照 DE-A 2842005 之 4-(1,3-四甲基丁基)-酚，或單烷基酚或二烷基酚，其烷基取代基中包含總計 8 至 20 個碳原子者，例如：3,5-二-第三丁基酚、對-異辛基

五、發明說明 (7)

酚、對-第三辛基酚、對-十二烷基酚，與 2-(3,5-二甲基庚基)-酚、與 4-(3,5-二甲基庚基)-酚。鏈終止劑之用量，相對於各案例中所使用二酚之莫耳總數，一般為 0.5 莫耳% 至 10 莫耳%。

- 5 用於製造芳族聚酯碳酸酯之鏈終止劑，除了前述之單酚外，亦適合者為前述單酚之氯碳酸酯，與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，以及脂肪族之 C_2 至 C_{22} -單羧酸氯化物所取代。

- 10 鏈終止劑之用量於各個案例為 0.1 至 10 莫耳%，對於酚類鏈終止劑之案例，為相對於二酚之莫耳數，以及對於單羧酸鏈終止劑之案例，為相對於二羧酸二氯化物之莫耳數。

芳族聚酯碳酸酯亦可具有加入其中之芳族羧基羧酸。

- 15 碳酸酯結構單元於熱塑性芳族聚酯碳酸酯中之比率可依所欲予以變化，碳酸酯基團之比率，相對於酯基團與碳酸酯基團之總數，以至多 100 莫耳%為較佳，特別是至多為 80 莫耳%，並以至多 50 莫耳%為最佳。芳族聚酯碳酸酯中包含之酯與碳酸酯皆能以嵌段或無規地分佈於聚縮合產物之形態存在。

- 20 熱塑性，芳族，分枝之聚碳酸酯與聚酯碳酸酯，可單獨地或以任何混合物使用。

適合之依本發明聚(酯)碳酸酯，其相對溶液黏度為於範圍 1.20 至 1.50，以 1.24 至 1.40 為較佳，特別是 1.25 至 1.35，係以二氯甲烷為溶劑，於 25°C 與濃度為 0.5 公克

五、發明說明 (8)

/100 毫升下測定。

組份 B

適合用於依組份 B 接枝聚合物之接枝基質，如：
5 EP(D)M 橡膠，亦即：以乙烯/丙烯、與丙烯酸酯-、聚胺基
甲酸酯-、矽-、乙烯/醋酸乙烯酯等諸橡膠、以及矽-丙烯
酸酯複合橡膠為基質者。

較佳者為 EPDM 橡膠、矽橡膠、丙烯酸酯橡膠、與
矽-丙烯酸酯複合橡膠。

10 特佳者為矽-丙烯酸酯複合橡膠。

接枝基質一般具有中值顆粒尺寸(d_{50} 值) 0.05 至 5 微
米，以 0.1 至 2 微米為較佳，特別是 0.1 至 1 微米。

中值顆粒尺寸 d_{50} 為於每個案例中，50 重量%之顆
粒，其直徑於此值之上與之下，可藉超離心量測予以測定
15 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere, 第
250 期(1972 年)，第 782 至 1796 頁)。

這些接枝基質之凝膠含量，以至少 30 重量%為較
佳，特別是至少為 40 重量%(於甲苯中測定)。

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

適合用做接枝基質之矽-丙烯酸酯複合橡膠包含 0 至
100 重量%，以 1 至 99 重量%為較佳，特別是 10 至 99 重
量%，以 30 至 99 重量%為最佳，之聚有機矽氧烷組份，

五、發明說明(9)

與 100 至 0 重量%，以 99 至 1 重量%為較佳，特別是 90 至 1 重量%，以 70 至 1 重量%為最佳，之聚(甲基)丙烯酸烷酯橡膠組份(所有橡膠組份之總量為 100 重量%)。

較佳之可使用矽-丙烯酸酯橡膠，為那些其製造方法揭示於 JP 08259791-A，JP 07316409-A 與 EP-A 0315035 中者，因此將這些申請案件之相關內容併入本申請案件中。

矽-丙烯酸酯複合橡膠中之聚有機矽氧烷組份，其製備可於乳液聚合反應程序中，將一種有機矽氧烷與一種多官能化交聯劑進行反應，此外，亦可藉添加適合的未飽和有機矽氧烷，將接枝活性點插入橡膠中。

有機矽氧烷一般為環狀，較佳之環結構包含 3 至 6 個矽原子，其實例為：六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、十二甲基環六矽氧烷、三甲基三苯基環三矽氧烷、四甲基四苯基環四矽氧烷、八苯基環四矽氧烷，其可單獨或於二個或多個化合物之混合物使用。於矽-丙烯酸酯橡膠之矽含量結構中，相對於矽-丙烯酸酯橡膠中之矽含量，有機矽氧烷組份應包含至少 50 重量%，以至少 70 重量%為較佳。

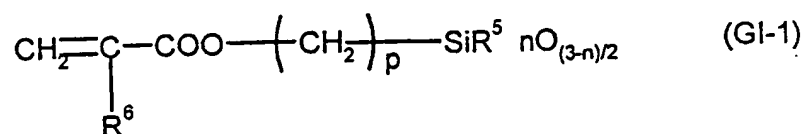
通常使用三-或四-官能化矽烷化合物做為交聯劑，其特佳之實例為：三甲氧基甲基矽烷、三乙氧基苯基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四-正-丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷，四官能化分枝劑中，特別是四乙氧基矽烷。分枝劑之用量通常為 0 至 30 重量%(相對於矽-丙烯酸酯橡膠

五、發明說明 (10)

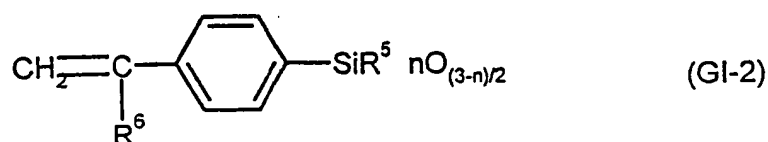
中之聚有機矽氧烷組份)。

為將接枝活性點加入矽-丙烯酸酯橡膠之聚有機矽氧烷組份中，較佳者為使用具有下列其中一種結構之化合物：

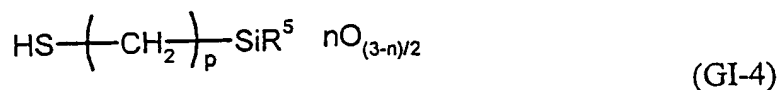
5



10



15



其中

R⁵ 意指甲基、乙基、丙基或苯基，

20

R⁶ 意指氫或甲基，

n 意指 0，1 或 2，與

p 意指自 1 至 6 之數目。

(甲基)丙烯鹽氧基矽烷為用於生成結構(GI 1)之較佳化合物，較佳之(甲基)丙烯鹽氧基矽烷如： β -甲基丙烯鹽氧

五、發明說明 (11)

基乙基-二甲氧基-甲基-矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基-丙基甲
 氧基-二甲基-矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基-二甲氧基-甲
 基-矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基-三甲氧基-矽烷、 γ -甲
 基丙烯醯氧基-丙基-乙氧基-二乙基-矽烷、 γ -甲基丙烯醯
 氧基-丙基-二乙氧基-甲基-矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基-丁
 基-二乙氧基-甲基-矽烷。

乙烯基矽氧烷，特別是四甲基-四乙烯基-環四矽氧
 烷，為可生成結構 GI-2 者。

例如：對-乙烯基苯基-二甲氧基-甲基矽烷可生成結構
 GI-3， γ -硫醇丙基二甲氧基-甲基矽烷、 γ -硫醇丙基甲氧
 基-二甲基矽烷、 γ -硫醇丙基二乙氧基甲基矽烷等，可生
 成結構(GI-4)。

這些化合物之用量為 0 至 10 重量%，以 0.5 至 5 重量
 %為較佳(相對於聚有機矽氧烷組份)。

矽-丙烯酸酯複合橡膠之丙烯酸酯組份，可製自(甲基)
 丙烯酸烷酯、交聯劑、與接枝-活性單體單元。

較佳之(甲基)丙烯酸烷酯實例為：丙烯酸烷酯，例如：
 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁
 酯、丙烯酸 2-乙基己酯，與甲基丙烯酸烷酯，如：甲基丙
 烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正十二
 烷酯，以及特別是丙烯酸正丁酯。

多官能化之化合物可用做交聯劑，其實例為：二甲基
 丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸
 1,3-丁二醇酯、與二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯。

五、發明說明 (12)

下列化合物，單獨或於混合物中，可用以插入接枝活性點者，如：甲基丙烯酸烯丙酯、三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基異三聚氰酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯。甲基丙烯酸烯丙酯亦可充作交聯劑。這些化合物之用量為 0.1 至 20 重量%，其係相對於矽-丙烯酸酯複合橡膠中之丙烯酸酯橡膠組份。

依本發明組成物中所使用之較佳矽-丙烯酸酯複合橡膠，其製造方法以及將其與單體接枝，揭示於如：US-A 4888388，JP 08259791 A2，JP 07316409A 與 EP-A 0315035 中。適合用於接枝聚合物 B 做為接枝基質者，為那些矽-丙烯酸酯複合橡膠，其矽組份與丙烯酸酯組份生成一種核心-外殼之結構者，與那些生成一種網絡，其中丙烯酸酯與矽組份已完全地內部相互滲透者(內部滲透網絡)。

於前述接枝基質上之接枝聚合反應，可於懸浮液、分散液、或乳液中進行，以連續或非連續之乳液聚合反應為較佳。進行接枝聚合反應時使用游離基引發劑(如：過氧化物、偶氮化合物、氫過氧化物、過硫酸鹽、過磷酸鹽)，與選擇地使用陰離子乳化劑，如：羧酸鹽、磺酸鹽、或有機硫酸鹽。所生成之接枝聚合物具有高接枝產量，亦即，接枝單體之聚合物有甚高比率被化學地鍵結至橡膠。

建構接枝聚合物 B 之接枝外殼，較佳者為使用下列混合物：

50 至 99 重量份之乙烯基芳族與/或環上取代之乙烯基芳

五、發明說明 (13)

族化合物(例如:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯)、與/或甲基丙烯酸-(C₁-C₈)-烷基酯(例如:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)與

1 至 50 重量份之乙烯基氰化物(未飽和腈,如:丙烯腈與
5 甲基丙烯腈)、與/或(甲基)丙烯酸-(C₁-C₈)-烷基酯(例如:甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁基酯)、與/或未飽和羧酸(例如:馬來酸酐與 N-苯基馬來醯亞胺)之衍生物(例如:酐與醯亞胺)。

較佳之單體為:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸
10 甲酯、丙烯腈、與馬來酸酐,苯乙烯與丙烯腈以及甲基丙烯酸甲酯之混合物為用於接枝之特佳單體。

組份 B 可包含游離的,亦即下者之未接枝(共)聚物:
選擇地環上取代之乙烯基芳族化合物、(甲基)丙烯酸-(C₁-
C₈)-烷基酯、乙烯基氰化物、與/或未飽和羧酸之衍生物,
15 其可為於接枝反應其間自身所生成,或於其他聚合步驟中所製得,並與接枝反應之產物相混合,此混合可於預混料步驟,或於整體組成物混料之期間發生。

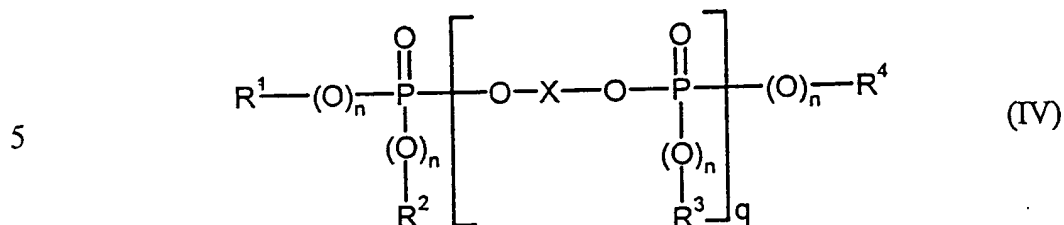
組份 C

20 依本發明聚合物組成物,可具有無鹵素之阻燃劑,特別適合用於此者為以磷、矽、氮、與/或硫化合物為基質之阻燃劑。

較佳者為使用磷化合物做為阻燃劑,特別是磷酸酯與
磷酸酯、磷腈、胺基磷酸鹽、與磷酸胺。

五、發明說明 (14)

特別較佳之阻燃(FR)添加物為具通式(IV)之寡聚磷酸酯或膦酸酯:



其中

R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 , 於各案例中各自獨立地意指: C_1 -至 C_8 -烷基、 C_5 -至 C_6 -環烷基, 於各案例中選擇地被烷基所取代, 以 C_1 至 C_4 -烷基、 C_6 至 C_{20} -芳基、或 C_7 至 C_{12} -芳烷基為較佳,

n 各自獨立地意指 0 或 1,

q 意指 0.5 至 30, 與

X 意指具有 6 至 30 個碳原子之單環或多環芳族基團, 或具有 2 至 30 個碳原子之直鏈或分枝脂肪族基團, 其可為 OH-取代, 並可包含至多 8 個醚鍵。

R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 , 各自獨立較佳地代表 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 之本身可被烷基基團所取代, 以 C_1 至 C_4 -烷基為較佳, 最佳之芳基基團為甲酚基、苯基、二甲苯基、丙基苯基、或丁基苯基。

X 於式(IV)中, 較佳者意指一具有 6 至 30 個碳原子之單環或多環芳族基團, 以衍生自具式(I)之二酚為較

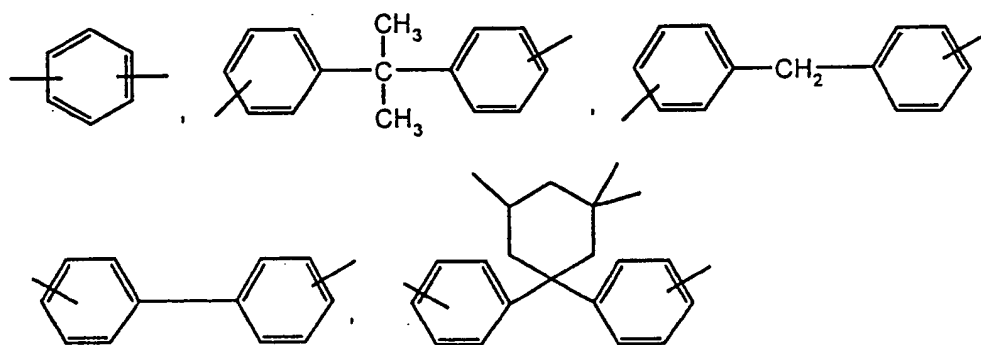
五、發明說明 (15)

佳。

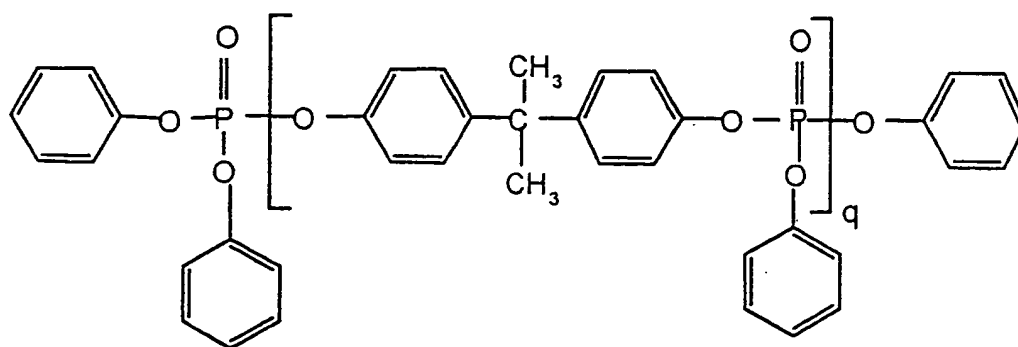
n 於式(IV)中，各自獨立地為 0 或 1，n 以等於 1 為較佳。

q 代表 0.5 至 30 之數值，以 0.8 至 15 為較佳，以 1 至 5 為最佳，特別是 1 至 2。

X 較佳者代表一成員，選自群組包括：

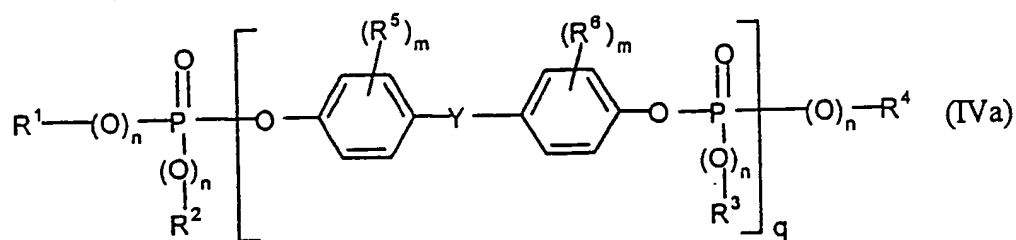


特別是，X 為衍生自：間苯二酚、氫醌、雙酚 A、或二苯基酚，以 X 衍生自雙酚 A 為最佳。



其他較佳之磷酸鹽化合物為具式(IVa)之化合物

五、發明說明 (16)



5

其中

R^1, R^2, R^3, R^4, n 與 q 具有於式(IV)所示之意義，

m 各自獨立地意指 0, 1, 2, 3 或 4，

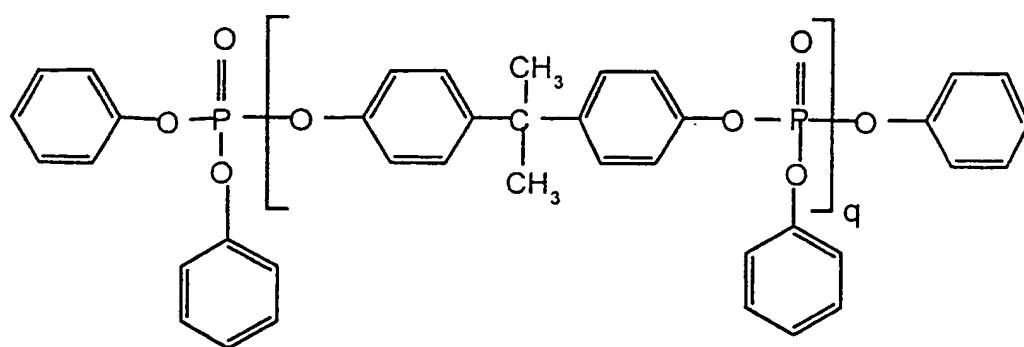
R^5 與 R^6 ，各自獨立地意指 C_1 -至 C_4 -烷基，以甲基或乙基

10

為較佳，與

Y 意指 C_1 至 C_7 -亞烷基、 C_1 至 C_7 -伸烷基、 C_5 至 C_{12} -環伸烷基、 C_5 至 C_{12} -環亞烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ ，以異亞丙基或亞甲基為較佳。

15



20

其中以 $q=1$ 至 2 為特佳。

依組份 C 之磷化合物為習知(參見如:EP-A 0363608, EP-A 0640655)或可使用與習知方法相同之方式製造(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

五、發明說明 (17)

43 頁; Beilstein, 第 6 冊, 第 177 頁)。

平均 q 值可由測定磷酸鹽混合物之組成(分子量分佈)測得, 可藉使用適合的方法(氣體色譜法(GC), 高壓液體色譜法(HPLC), 凝膠滲透色譜法(GPC)), 並可由此計算 q 之平均值。

依組份 C 之阻燃劑用量, 相對於 100 重量份之 A+B, 一般至高為 40 重量%, 以至高 30 重量%為較佳, 特別是至高為 25 重量%,

10 組份 D

依組份 C 之阻燃劑經常與所謂之防滴劑合併使用, 此可降低材料於發生火災時產生燃燒滴流之傾向, 其實例為下列各類物質之化合物: 氟化聚烯烴、矽化合物、與芳基醯胺纖維, 這些亦可用於依本發明之組成物, 以氟化聚烯烴用做防滴劑為較佳。

15 氟化聚烯烴為習知, 並揭示於如: EP-A 0640655, 其市售品如: 杜邦公司之商品名為 Teflon® 30N 者。

20 使用氟化聚烯烴時, 可為純的形態或凝集混合物形態之氟化聚烯烴乳液, 其可為與依組份 B 接枝聚合物之乳液, 或為與以乙烯基單體為基質(共)聚物之乳液, 特別是以苯乙烯/丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯為基質者, 氟化聚烯烴係與接枝聚合物或共聚物乳液混合成一種乳液, 而後予以凝集。

此外, 氟化聚烯烴亦可與接枝聚合物組份 B 或與一種

五、發明說明 (18)

共聚物，以乙烯基單體做基質為較佳，以預化合物形態使用。氟化聚烯烴與接枝聚合物或共聚物之粉末或顆粒混合成粉末，並進行熔融混料，一般係在溫度 200 至 330°C 下，於習用單元，如：內部捏合機、擠塑機、或雙桿螺旋機中進行。

氟化聚烯烴亦可以母料形態使用，其製造係使用至少一種單烯性未飽和單體，於氟化聚烯烴水性分散液之存在下，進行乳液聚合反應。較佳之單體組份為苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、與其混合物。以酸沉澱並經乾燥後，聚合物以流動性粉末之形態使用。

凝集物、預化合物、與母料，一般包含 5 至 95 重量%，以 7 至 80 重量%為較佳，之氟化聚烯烴固體。

氟化聚烯烴之使用濃度，相對於 100 重量份之 A+B，一般至高為 2 重量%，以至高 1 重量%為較佳，特別是至高為 0.5 重量%，當使用凝集物、預化合物、或母料時，這些數量係相對於純氟化聚烯烴。

組份 E (其他添加物)

依本發明組成物可另外包含：相對於 100 重量份之 A+B，至多 50 重量%，以至多 30 重量%為較佳，特別是至多 15 重量%，之其他聚合物與/或習知聚合物添加物。

其他聚合物之實例，特別是：聚酯，以芳族聚酯為較佳，特別是聚對苯二甲酸乙二酯與聚對苯二甲酸丁二酯，與聚合物化合物，其可於發生火災時藉促使生成一安定的

五、發明說明 (19)

碳層，而具有協同效用，較佳者為：聚伸苯基氧化物與硫化物、環氧化物與酚樹脂、酚醛清漆、與聚醚。

可使用之適合聚合物添加物為：熱安定劑、水解安定劑、光安定劑、流動-與加工助劑、模潤滑劑與脫模劑、
5 紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗靜電劑、防腐劑、偶合劑、
於纖維-、薄片-、或顆粒形態之填料與強化劑(例如：玻璃纖維、碳纖維、滑石、矽礦石、與奈米尺寸之無機物料)、染料、顏料、核化劑、發泡劑、其他的阻燃添加物、與消煙劑，以及前述添加物之混合物。

10 依本發明組成物之製造，係使用習知方法將相關諸組份混合，再將其在溫度 200°C 至 300°C 下，於習用單元，如：內部捏合機、擠塑機，或雙桿螺旋機中，進行熔融混料與熔融擠塑。

15 個別組份可使用習知方法，接續地或同時地予以混合，可於約 20°C (室溫) 或於較高溫度下進行。

可使用依本發明組成物製造任何種類之模製組件，其可藉如：注射模製、擠塑、與吹塑模製等方法製得，另外一種加工方式為使用預先製成之板片或膜進行深度撐壓，以製造模製物體。

20 依本發明之組成物特別適合用於擠塑、吹塑模製、與深度撐壓。

因此本發明亦提供：一種製造組成物之方法，與以組成物製造模製組件之用途、以及模製組件之本身。

此類模製組件之實例為：板片、造型物、所有類型之

五、發明說明（20）

外罩組件，例如：家用電器，如：萃汁機、泡咖啡機、食物攪拌器、辦公室設備，如：監視器、印表機、複印機、亦可為：板片、管件、電氣安裝導管、用於建築工業之造型物、內部裝修與外部施用物、電器工程領域之組件，如：開關與插頭、以及汽車內部與外部之組件。

依本發明組成物可特別用於製造下列模製組件，如：含軌車輛、船、飛機、公車與汽車之內部組件、車輪罩蓋、包含小型變壓器電氣設備之外罩、用於資訊散播與傳送設備之外罩、醫藥裝備之外罩與內襯、按摩設備與其外罩、兒童之玩具車輛、板片形態之牆壁元件、安全裝置之外罩、後部破壞器、汽車之車身打造組件、絕熱運輸容器、容納與照顧小動物之設備、衛生與浴室裝置之模製組件、通風口之覆蓋格柵、庭院棚與工具棚之模製組件、庭院用具之外罩。

下列實例可更詳細地解說本發明。

實例

顯示於表 1 與簡短地解說於下之組份，係在 260℃ 下，於一 ZSK-25 中進行熔融混料，測試樣品係在 260℃ 下，於一 Arburg 270E 注射模製機器中製造。

組份

組份 A1

以雙酚 A 為基質之分枝聚碳酸酯，其具有相對溶液黏

五、發明說明 (21)

度為 $\eta_{\text{相對}}=1.31$ ，係以二氯甲烷為溶劑，於 25°C 與濃度為 0.5 公克/100 毫升下測定，相對於雙酚 A 與靛紅二甲酚之總量，其使用 0.3 莫耳%之靛紅二甲酚進行分枝。

5 組份 A2

以雙酚 A 為基質之直鏈聚碳酸酯，其具有相對溶液黏度為 $\eta_{\text{相對}}=1.31$ ，係以二氯甲烷為溶劑，於 25°C 與濃度為 0.5 公克/100 毫升下測定。

10 組份 A3

以雙酚 A 為基質之分枝聚碳酸酯，其具有相對溶液黏度為 $\eta_{\text{相對}}=1.28$ ，係以二氯甲烷為溶劑，於 25°C 與濃度為 0.5 公克/100 毫升下測定，相對於雙酚 A 與靛紅二甲酚之總量，其使用 0.3 莫耳%之靛紅二甲酚進行分枝。

15 組份 A4

以雙酚 A 為基質之直鏈聚碳酸酯，其具有相對溶液黏度為 $\eta_{\text{相對}}=1.28$ ，係以二氯甲烷為溶劑，於 25°C 與濃度為 0.5 公克/100 毫升下測定。

20 組份 B1

由乳液聚合反應製得之接枝聚合物，其包括 40 重量份之苯乙烯與丙烯腈比率為 73:27 之共聚物，於 60 重量份之交聯聚丁二烯橡膠上(中值粒徑 $d_{50}=0.3$ 微米)。

五、發明說明 (22)

組份 B2

Blendex[®] WX270: 經苯乙烯與丙烯腈接枝之 EPDM 橡膠，製自 UMG ABS 公司，東京，日本。

5 組份 B3

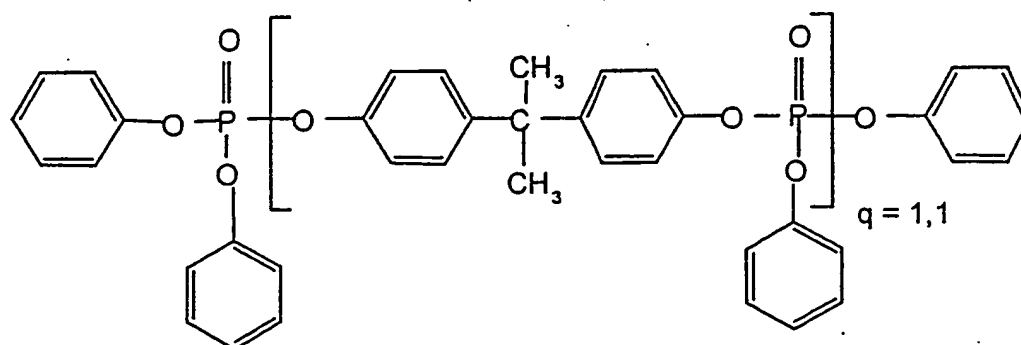
Metablen[®] S2001，經甲基丙烯酸甲酯接枝之矽-丙烯酸丁酯複合橡膠，製自 Mitsubishi Rayon 公司，東京，日本。

組份 B4

10 苯乙烯/丙烯腈共聚物，其具有苯乙烯/丙烯腈重量比率為 72:28，與固有黏度為 0.55 dl/公克(於 20°C 之二甲基甲醯胺中測定)。

組份 C

15 以雙酚 A 為基質之寡聚磷酸酯



組份 D1

四氯乙烯聚合物，其為一種依前述組份 B1 之 SAN 接枝聚合物於水之乳液，與一種四氯乙烯聚合物於水之乳

五、發明說明 (23)

液，之凝集混合物，於混合物中，接枝聚合物 B1 對於四
氟乙烯聚合物之重量比率為 90 重量%：10 重量%。四氟
乙烯聚合物乳液具有固體含量為 60 重量%，中值粒徑為
0.05 至 0.5 微米，SAN 接枝聚合物之乳液具有固體含量為
5 34 重量%，與中值膠乳粒徑為 $d_{50} = 0.3$ 微米。

將四氟乙烯聚合物之乳液(Teflon® 30N)與 SAN 接枝
聚合物之乳液相混合，並使用 1.8 重量%，相對於聚合物
固體，之酚類抗氧化物予以安定化。混合物在 85 至 95°C
下，使用硫酸鎂(Epsom 鹽)水溶液與醋酸於 pH 值為 4 至
10 5，進行凝集。經過濾及清洗，以實質上移除所有的電解
質，而後將大部份的水藉離心移除，再將混合物於 100°C
下乾燥成粉末。

組份 D2

15 Blendex® 449，包含 50 重量%苯乙烯-丙烯腈共聚物與
50 重量% PTFE 之鐵弗龍母料，得自 GE 特用化學品公
司，Bergen op Zoom (荷蘭)。

組份 E1/E2

20 季戊四醇四硬脂酸酯做為模潤滑劑/脫模劑(E1)
亞磷酸鹽安定劑(E2)

於化學品影響下之應力開裂性能(ESC 性能)係依照
ISO 4599，於尺寸為 80 毫米 x 10 毫米 x 4 毫米之桿上測
試。對於抗燃組成物，使用一種 60 體積%甲苯與 40 體積

五、發明說明 (24)

5 %異丙醇之混合物做為試驗介質，以此混合物做為一種強效清潔劑/脫脂劑之典範。對於非抗燃組成物，使用一種50 體積%異辛烷與 50 體積%甲苯之混合物，以此混合物做為一種汽油之典範。測試之物體先藉一圓弧形狀樣板施以預拉伸，並測定其於每種介質中遭破損之時間對於預拉

伸之函數，以及測定於 5 分鐘內發生破損之最小預拉伸。燃燒性能係依照 UL-Subj. 94V，於尺寸為 127 毫米 x 12.7 毫米 x 1.5 毫米之桿上測量。

10 依本發明組成物或由其製得測試物體之特性，總結於表 1 與表 2。

表 1 耐燃模塑組成物與其特性

		V1*	1	2	V2*	V3*	V4*
組份[重量份]							
A1	PC(分枝)	84.8	84.7	84.7			
A2	PC(直鏈)				84.8	84.7	84.7
B1	ABS	3.5			3.5		
B2	AES		4.7			4.7	
B3	A(Si+A)S			4.7			4.7
C	BDP	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
D1	PTFE 母料	1.3	-	-	1.3	-	-
D2	PTFE 母料	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2
E1	PETS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
E2	亞磷酸鹽安定劑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接枝修飾劑自 B 與 D		4.7	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8
PTFE 自 D		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
特性							
ESC(界面纖維應力，%)		1.2	2.2	2.0	1.4	1.0	1.6
UL94 V 得分		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
*參考試驗							

裝
計
線

經齊那智慧財產局員工肖秉合作土印製

五、發明說明 (25)

表 2 非耐燃模塑組成物與其特性

組份[重量份]		3	4	V5*	V6*
A3	PC(分枝)	56.5	56.5	-	-
A4	PC(直鏈)	-	-	56.5	56.5
B2	AES	24.8	-	24.8	-
B3	A(Si+A)S	-	24.8	-	24.8
B4	SAN	17.8	17.8	17.8	17.8
E1	PETS	0.7	0.7	0.7	0.7
E2	亞磷酸鹽安定劑	0.2	0.2	0.2	0.2
特性					
ESC(界面纖維應力，%)		2.4	>2.4	2.0	2.4

*參考試驗

表 1 與表 2 中之實例與參考實例顯示:無關組成物是否包含抗燃劑，包含未含丁二烯接枝聚合物並以分枝聚碳酸酯為基底之聚碳酸酯組成物，相較於相當之包含具相同溶液黏度之直鏈聚碳酸酯，具有較佳之 ESC 性能。對於包含以聚丁二烯橡膠為基質之接枝聚合物之 PC+ABS 組成物，則觀察到相反的性能，亦即:當使用直鏈聚碳酸酯時，ESC 性能為較佳(參見 V1 與 V2)。

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。

經齊邪智慧財產司員工肖蒙全作土尸製

裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

聚(酯)碳酸酯模塑組成物

本發明係揭示一種熱塑性模塑組成物，其具有改良之耐應力龜裂性，組成物包含：

- A) 40 至 99.5 重量份之至少一種分枝樹脂，選自第一群組，其包括：芳族聚碳酸酯與聚酯碳酸酯，與
- B) 0.5 至 60 重量份之接枝聚合物，其包含一接枝外殼與一接枝基質，該接枝基質係除聚丁二烯橡膠外者。

分枝樹脂之結構包含至少一分枝劑之殘餘物，選自：三官能化酚類單體與四官能化酚類單體。

英文發明摘要（發明之名稱：

Poly(ester)carbonate molding compositions

A thermoplastic molding compositions having improved stress cracking resistance is disclosed. The composition contains

- A) 40 to 99.5 parts by weight of at least one branched resin selected from a first group consisting of aromatic polycarbonate and polyestercarbonate and
- B) 0.5 to 60 parts by weight of graft polymer containing a grafting shell and a grafting base, said grafting base being other than polybutadiene rubber.

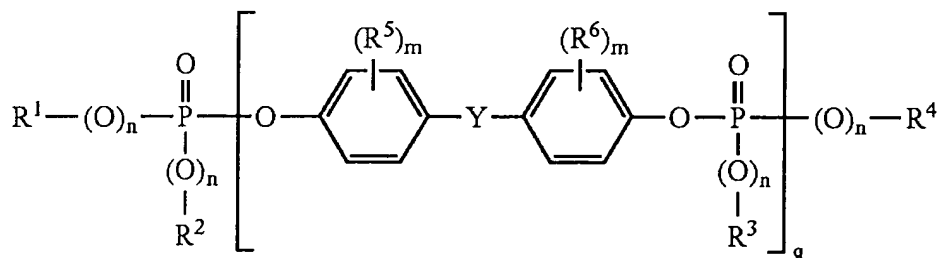
The structure of the branched resin contains at least one residue of a branching agent selected from among tri-functional phenolic monomer and tetra-functional phenolic monomer.

六、申請專利範圍

1. 一種熱塑性模製組成物，其包括：

- A) 40 至 99.5 重量份之至少一種分枝樹脂，選自由芳族聚碳酸酯與聚酯碳酸酯所組成之第一群組，其中分枝樹脂之結構包含至少一分枝劑之殘餘物，選自由三官能化酚類單體與四官能化酚類單體所組成之第二群組，該劑包含至少一種可進行聚合反應之官能性胺基團，
- B) 0.5 至 60 重量份之接枝聚合物，其包含一接枝外殼與一接枝基質，該接枝基質係除聚丁二烯橡膠外者，與
- C) 至少一種未含鹵素、以磷為基質之阻燃劑，其包含根據下式之化合物

(IVa)



其中：

R^1 ， R^2 ， R^3 與 R^4 ，於各案例中各自獨立地意指： C_1 至 C_8 -烷基、 C_5 至 C_6 -環烷基，於各案例中選擇地被烷基所取代，

各個 n 各自獨立地意指 0 或 1，

q 為 0.5 至 30，

六、申請專利範圍

各個 m 各自獨立地意指 0, 1, 2, 3 或 4,

R^5 與 R^6 , 各自獨立地意指 C_1 至 C_4 -烷基, 與

Y 為 C_1 至 C_7 -亞烷基、 C_1 至 C_7 -伸烷基、 C_5 至 C_{12} -環伸烷基、 C_5 至 C_{12} -環亞烷基、-O-、-S-、-SO₂-或-CO-。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物, 其中 R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 各自獨立地被烷基所取代。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物, 其中 B 係於顆粒形態, 並為一種乳液聚合反應之產物。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物, 其中接枝基質為一個成員, 選自由 EPDM 橡膠、矽橡膠、丙烯酸酯橡膠、與矽-丙烯酸酯複合橡膠所組成之群組。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物, 其中接枝外殼包含:

50 至 99 重量份, 相對於接枝外殼, 之至少一個成員, 選自由乙烯基芳族化合物、環上取代之乙烯基芳族化合物、與(甲基)丙烯酸-(C_1 - C_8)-烷基酯所組成之第一群組, 與 1 至 50 重量份, 相對於接枝外殼, 之至少一個成員, 選自由乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸-(C_1 - C_8)-烷基酯、與未飽和羧酸之衍生物所組成之第二群組, 其前提為該第一群組之成員與該第二群組之成員不同。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物, 其中 B 另外包含一游離的(共)聚物, 聚合自至少一個成員, 選自由

六、申請專利範圍

乙烯基芳族化合物、(甲基)丙烯酸-(C₁-C₈)-烷基酯、
乙烯基氰化物、與未飽和羧酸之衍生物所組成之群
組。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中分枝劑為靛紅二甲酚。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A 之分枝劑含量，相對於二酚與分枝劑之總量，為 0.01 至 5 莫耳%。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A 之分枝劑含量，相對於二酚與分枝劑之總量，為 0.1 至 0.5 莫耳%。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 A 具有相對溶液黏度為 1.25 至 1.35，其係以二氯甲烷為溶劑，於 25°C 與濃度為 0.5 公克/100 毫升下測定。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 q 為於 1 與 2 之間。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含一種防滴劑，選自由氟化聚烯烴、矽化合物、與芳基醯胺纖維所組成之群組。
13. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中阻燃劑之有效存在量，相對於 A 與 B 之總重，至多為 25 重量份。
14. 根據申請專利範圍第 12 項之組成物，其中防滴劑之有效存在量，相對於 A 與 B 之總重，至多為 0.5 重量

六、申請專利範圍

份。

15. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含至少一種聚合物，選自由聚酯、聚伸苯基氧化物、聚伸苯基硫化物、環氧化物、酚樹脂、酚醛清漆、與聚醚所組成之群組。
16. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含至少一種聚合物添加物，選自由熱安定劑、水解安定劑、光安定劑、流動劑、加工助劑、模潤滑劑、脫模劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗靜電劑、防腐劑、偶合劑、填料、強化劑、染料、顏料、核化劑、發泡劑、阻燃添加物、與消煙劑所組成之群組。
17. 一種模製物件，其包括根據申請專利範圍第 1 項之組成物。

裝
訂
線