

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：96/32722

※ 申請日期：96.9.3

※IPC 分類：09K1/14,
08K3/04,
9/06

一、發明名稱：(中文/英文)

含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

弘光科技大學

代表人：(中文/英文)

方國權

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(433)台中縣沙鹿鎮中棲路 34 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 江金龍

2. 王彙中

3. 陳嘉勳

4. 官振豐

5. 關旭強

6. 顏瑋信

7. 林燦章

國 籍：(中文/英文)

1~7 皆為中華民國

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：

☐ 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】

申請日：96 年 7 月 17 日

申請案號：96126008

☐ 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：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種難燃組成物，特別是指一種含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物。

【先前技術】

高分子材料雖因具備極佳機械性質而被廣泛用於許多日常生活產品(如建築材料、包裝材料、機械零件等等)中，但卻很容易遇火燃燒而引發火災，且在燃燒過程中會釋放出大量濃煙和有毒氣體，更容易造成空氣的污染。因此，目前業界皆希望改善高分子材料易燃的缺點，而目前的解決方式大多是於高分子材料中添加一難燃劑。一般較常使用之難燃劑大多含有鹵素，但在電器及電子設備廢棄物處理法草案(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE)中已提出危害物質禁用指令(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)來規範各電子電器設備中之有害物質的使用，其中，含鹵素之難燃劑已於 2006 年 7 月 31 日起被禁止使用。因此，目前較符合業界需求且不含鹵素之難燃劑為膨脹型石墨(expandable graphite)。

膨脹型石墨一般是藉由將天然石墨與酸進行反應所製得，由於天然石墨為碳六角型平面堆積而成的層狀結構，在與酸反應時，酸分子將會插入各個石墨層之間，並同時讓膨脹型石墨的結構上具有雙鍵及 OH、COOH 等基團。當膨脹型石墨受熱高於 200°C 時，其之層間插入物質將會分

解生成氣體，使得膨脹型石墨將會膨脹至原有體積的數百倍，進而變成體積蓬鬆的蠕蟲狀粉末，所以可在燃燒表面形成阻隔碳層，以隔絕熱及降低空氣的流動，再加上石墨的氣化點超過 3000°C 以上及燃燒時只產生水蒸氣，足以抵抗一般的火災溫度並可濃密地保護建材表面，同時在未產生有毒氣體下，達到防火的目的，可見膨脹型石墨確實為符合環保要求且具有極佳防火性質之難燃劑。

然而，膨脹型石墨雖具有不錯的難燃性，但因膨脹型石墨為無機材料，機械性質遠不及有機高分子材料，較不利於後續加工，所以，如欲發揮膨脹型石墨的難燃性質，大多需將其與有機高分子組合製成複合材料，或者是將其與其他試劑混合製成塗佈材料。不過，如同一般無機材料/有機高分子複合材料所遇到的問題，無機材料與有機高分子材料的相容性不佳，容易產生混合不均或相分離情形，更嚴重的是會影響無機材料或有機高分子的原有性質，因此，膨脹型石墨目前大多僅能少量添加至有機高分子或是被製成塗佈材料，使得後續應用受到限制。

目前並未發現任何文獻或專利針對市售膨脹型石墨進行改質，亦未發現任何關於將此經改質之膨脹型石墨與經改質之有機高分子(特別是熱塑性高分子)一起反應製得複合材料以及將此複合材料製成一難燃組成物的技術概念，因此，如何有效製得具備極佳難燃性且同時含有可良好結合之膨脹型石墨與有機高分子之難燃組成物，對於目前業界而言，仍存在一極大需求。

【發明內容】

本案發明人首先嘗試將膨脹型石墨予以改質，再將該經改質之膨脹型石墨與經改質之熱塑性高分子一起反應製成一具有自熄或難燃性之經改質之膨脹型石墨/經改質之熱塑性高分子之複合材料，而為了使此複合材料的難燃性完全被發揮，於是，本案發明人嘗試將該複合材料與不含鹵素之市售難燃劑一起混合製得一難燃組成物。

因此，本發明之目的，即在提供一種具備極佳難燃性、熱穩定性且不會產生不相容問題之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物。

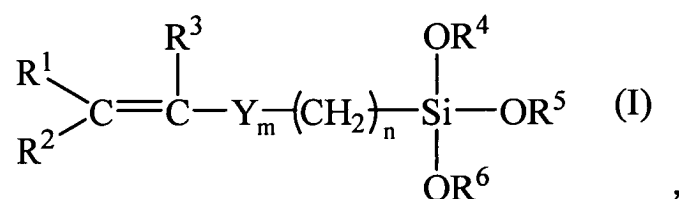
於是，本發明之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物包含一經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料及一難燃劑，其中，該複合材料為一經改質之膨脹型石墨與一經改質之熱塑性高分子進行溶膠凝膠反應所得之一產物，該經改質之膨脹型石墨為一含雙鍵之矽氧烷改質劑與一具有多數個雙鍵之膨脹型石墨進行自由基所媒介之反應(free radical-mediated reaction)所得之一產物，該矽氧烷改質劑含有至少一用於與該膨脹型石墨之雙鍵形成鍵結之雙鍵及至少一可水解之矽氧烷基，該經改質之熱塑性高分子具有至少一可水解之矽氧烷基。

本發明之難燃組成物因為加入該經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料，並藉由該複合材料同時含有膨脹型石墨及熱塑性高分子，使得後續所加入之難燃劑，不論是無機難燃劑或有機難燃劑，皆可與此複合材料之間具

備良好的相容性，且因為該複合材料本身已具備自熄或難燃性及極佳的熱穩定性，與難燃劑之間將產生協同效應 (synergistic effect)，進而可大幅提昇本發明之難燃組成物的難燃性及熱穩定性。

【實施方式】

較佳地，該用於改質膨脹型石墨之含雙鍵之矽氧烷改質劑是由下式(I)所示：



於該式(I)中， R^1 、 R^2 及 R^3 可為相同或不同且分別表示氫或碳數範圍介於 1 至 6 之間的烷基；Y 為 $(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ 基團，m 為 0 或 1； R^4 、 R^5 及 R^6 可為相同或不同且分別表示氫、碳數範圍介於 1 至 6 之間的烷基或碳數範圍介於 1 至 6 之間的三烷基矽烷基；及 n 為介於 0 至 6 之間的正整數。更佳地， R^1 、 R^2 及 R^3 分別表示氫或碳數範圍介於 1 至 3 之間的烷基；以及 R^4 、 R^5 及 R^6 分別表示氫、碳數範圍介於 1 至 3 之間的烷基或碳數範圍介於 1 至 3 之間的三烷基矽烷基。又更佳地，該式(I)所示之改質劑是選自於 3-(三甲氧基矽烷)丙基甲基丙烯酸酯 [3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, $\text{H}_2\text{C}_2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, MSMA]、乙烯基三乙氧基矽烷 [vinyl triethoxysilane, VTES]、(3-丙烯醯氧丙基)三甲氧基矽烷 [(3-acryloxypropyl) trimethoxysilane]、烯丙基三甲氧基矽烷 [(allyltrimethoxysilane)]、烯丙基三乙氧基矽烷

[allyltriethoxysilane] 或 烯 丙 基 參 (三 甲 基 矽 氧 基) 矽 烷 [allyltris(trimethylsiloxy)silane]。而於本發明之一具體例中，用於改質該膨脹型石墨之改質劑為乙烯基三乙氧基矽烷。

上述之經改質之熱塑性高分子可運用任何習知改質劑進行改質，但必須使該經改質之熱塑性高分子具備至少一可水解之基團。該經改質之熱塑性高分子可藉由將市售熱塑性高分子與該含雙鍵之矽氧烷改質劑進行反應而製得，或是在單體聚合過程中加入該含雙鍵之矽氧烷改質劑並進行反應而製得。較佳地，該經改質之熱塑性高分子是由上述含雙鍵之矽氧烷改質劑與一熱塑性高分子進行自由基所媒介反應而得之一產物。

該熱塑性高分子可依據需要進行選擇，較佳地，該熱塑性高分子是選自於聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯樹脂、聚氯乙烯、尼龍、聚縮醛(POM)、聚碳酸酯、聚苯乙烯對二甲酸酯或前述之一組合。而於本發明之一具體例中，該熱塑性高分子是聚甲基丙烯酸甲酯。

較佳地，用於改質該熱塑性高分子之矽氧烷改質劑是由上式(I)所示，其之各個基團的界定與上述定義相同。而於本發明之一具體例中，用於改質該熱塑性高分子之改質劑為 3-(三甲氧基矽烷)丙基甲基丙烯酸酯。

於上述經改質之膨脹型石墨或經改質之熱塑性高分子的製作過程中，所進行之自由基所媒介反應可分別依據習知方法選擇適當的反應物、反應輔助試劑[如起始劑

(initiator)]及反應條件(溫度、壓力等)，且該膨脹型石墨或熱塑性高分子與該矽氧烷改質劑之比例可依據習知反應用量來調配。較佳地，該自由基所媒介之反應是在一起始劑及一溶劑之存在下進行。

較佳地，該膨脹型石墨與該矽氧烷改質劑之重量比例是介於 1:1 至 1:10 之間；更佳地，該膨脹型石墨與該矽氧烷改質劑之重量比例是介於 1:3 至 1:6 之間。於本發明之一具體例中，該膨脹型石墨與該矽氧烷改質劑之重量比例是 1:5。

較佳地，該熱塑性高分子與該矽氧烷改質劑之莫耳比例是介於 1:0.001 至 1:1 之間；更佳地，該熱塑性高分子與該矽氧烷改質劑之莫耳比例是介於 1:0.01 至 1:1 之間。

該起始劑可依據需求選擇任何習知用於自由基所媒介反應之起始劑，較佳地，該起始劑是選自於過氧化物(Peroxide)或偶氮化合物(azo compound)。該過氧化物包含但不限於過醋酸(peracetic acid)、過氧化丁酮(Methyl Ethyl Ketone Peroxide, MEKPO)、過氧化二苯甲醯(dibenzoyl peroxide)、氫過氧化第三丁基(t-butyl hydroperoxide)、第三丁基過苯甲酸鹽(t-butyl perbenzoate)、過氧化異丙基苯(cumyl peroxide)或過氧化十二醯(lauroyl peroxide)等。該偶氮化合物包含但不限於重氮雙異丁腈(azobisisobutyronitrile, AIBN)或苯基偶氮三苯基甲烷(phenyl azotriphenylmethane)等。而於本發明之一具體例中，該起始

劑是重氮雙異丁腈。

較佳地，該溶劑是選自於丙酮(acetone)、異戊醇(isoamyl alcohol)、異丁醇(isobutyl alcohol)、異丙醇(isopropyl alcohol)、乙醚(ethyl ether)、鄰-二甲苯(ortho-xylene)、間-二甲苯(meta-xylene)、對-二甲苯(para-xylene)、氯苯(chlorobenzene)、甲苯(toluene)、甲醇(methanol)、氮,氮-二甲基甲醯胺(N,N-dimethyl formamide)、丁酮(methyl ethyl ketone)、四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)或前述之一組合。而於本發明之一具體例中，該溶劑是四氫呋喃。

該自由基所媒介之反應的溫度可依據反應物、所使用溶劑或其他反應條件(如壓力)等進行調整變化。較佳地，該自由基所媒介之反應於常壓下的溫度是介於 60°C 至 90°C 之間；更佳地，該反應溫度是介於 75°C 至 85°C 之間。

較佳地，以該經改質之膨脹型石墨/經改質之熱塑性高分子之複合材料的總重為 100 wt% 計算，該經改質之膨脹型石墨的重量比例是 15 wt% 以上。更佳地，該經改質之膨脹型石墨的重量比例範圍是介於 20 wt% 至 50 wt% 之間。

該溶膠凝膠反應是使該經改質之膨脹型石墨、該經改質之熱塑性高分子與一酸液進行水解及加熱縮合步驟而完成。較佳地，該溶膠凝膠反應之溫度是介於室溫至 100°C 之間；更佳地，該溶膠凝膠反應之溫度是介於室溫至 60°C 之間。

於本發明之難燃組成物中，可選擇加入各種不含鹵素之市售難燃劑。較佳地，該難燃劑是選自於含磷化合物[如

聚磷酸銨(ammonium polyphosphate, APP)、磷酸三苯基鹽(triphenyl phosphate, TPP)]、含矽化合物[如四乙氧基矽烷、偏矽酸鈉(metasilicate hydrate)、二氧化矽奈米顆粒等]、含氮化合物[如三聚氰胺(melamine)、具醚基三聚氰胺(hexakis(methoxymethyl) melamine)等]、含硼化合物[如硼酸、參(2-羥基丙基)硼酸鹽(tris(2-hydroxypropyl) borate)]、聚醯亞胺(polyimide)、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、或前述之一組合。而於本發明之一具體例中，該難燃劑是四乙氧基矽烷。

較佳地，該複合材料與該難燃劑之含量比例係介於 65：35 至 95：5 之間。更佳地，該複合材料與該難燃劑之含量比例係介於 70：30 至 90：10 之間。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

< 實施例 >

[製備例]

1. 經含雙鍵之矽氧烷改質劑改質之膨脹型石墨的製備：

將 1 克之膨脹型石墨(由台灣聯碳公司所製造，品名為 CE011)、0.4 克(0.002 mol)之重氮雙異丁腈(由日本 SHOWA 公司所製造)與 10 mL 之四氫呋喃進行混合而取得一混合液，接著於此混合液中加入 5 克(0.028 mol)之乙烯基三乙氧基矽烷(由日本 SHOWA 公司所製造)，然後使該混合液於 80°C 溫度下進行反應，便獲得

該經含雙鍵之矽氧烷改質劑改質之膨脹型石墨。

2. 經改質之膨脹型石墨/經改質之熱塑性高分子之複合材料的製備：

將 5 g(0.05 mol)之甲基丙烯酸甲酯(由日本 SHOWA 公司所製造)、0.25 g(0.0009 mol)之 3-(三甲氧基矽烷)丙基甲基丙烯酸酯(由比利時 Acros, Organics 公司所製造)與 0.105 g 之重氮雙異丁腈(由日本 SHOWA 公司所製造)予以混合而製得一混合物，然後將此混合物於 70°C 之溫度下進行攪拌，以製得該經改質之熱塑性高分子。

將 10 mL 之水與 10 mL 之四氫呋喃予以混合，再加入適量鹽酸，以獲得一酸液。接著，依據經改質之膨脹型石墨與經改質之熱塑性高分子之重量比例為 20：80，於此酸液中分別緩慢加入上述經改質之膨脹型石墨及經改質之熱塑性高分子，然後在室溫下攪拌 10 小時後，以製得該經改質之膨脹型石墨/經改質之熱塑性高分子之複合材料。

[實施例 1~3] 含有該經改質之膨脹型石墨/經改質之熱塑性高分子之複合材料之難燃組成物的製備：

分別依據上述製備例所製得之複合材料與難燃劑(四乙氧基矽烷)之添加比例為 90：10、80：20 及 70：30，將上述複合材料與四乙氧基矽烷予以攪拌混合並加熱至 60 °C 溫度，再歷經 8 小時之時間，即分別製得該實施例 1~3 之難燃組成物。

[比較例] 比較例之材料為聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[測試]

1. 熱性質分析：

(1) 熱重量損失：分別利用一熱重分析儀(TGA)測試實施例 1~3 之難燃組成物、製備例之複合材料及比較例之材料在氮氣環境下的熱重損失行為，同時紀錄 T_{d10} (熱重量損失 10%裂解溫度)及 800°C 下之焦炭殘餘量[char yield, C.Y.(wt%)], 所得結果如表 1 所示。當 T_{d10} 溫度越高以及焦炭殘餘量越高，顯示熱穩定性越佳。

(2) 積分程序分解溫度(integral procedure decomposition temperature, IPDT)：分別依據上述熱重量損失所測得之曲線圖及以下公式來計算實施例 1~3 之難燃組成物、製備例之複合材料及比較例材料之積分程序分解溫度：

$$IPDT(^{\circ}C) = A^{*} \times K^{*} \times (T_f - T_i) + T_i$$

T_i 為最初實驗溫度， T_f 為最終實驗溫度， $A^{*} = (S_1 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3)$ 及 $K^{*} = (S_1 + S_2) / S_1$ ，分別依據圖 1 所標示處計算各個熱重量損失曲線圖之 S_1 、 S_2 及 S_3 的面積。

所得結果分別如表 1 所示。IPDT 溫度越高，熱穩定性越佳。

2. 燃燒性質：依據標準方法 ASTM D2863，藉由分別測定實施例 1~3 之難燃組成物、製備例之複合材料及比

較例材料之極限需氧指數 (limiting oxygen index, L.O.I.)來判定難燃性質，所得結果分別如表 1 所示。當 $L.O.I. \leq 21$ 時，顯示材料為可燃性；當 $22 \leq L.O.I. \leq 25$ 時，顯示材料為自熄性(不易燃燒)以及 $L.O.I. \geq 26$ 時，顯示材料為難燃性。

表 1

	Td ₁₀ (°C)	C.Y.(wt%)	IPDT(°C)	L.O.I.
比較例之 PMMA	231.49	0.93	337.33	14
製備例之複合材料	225.10	31.82	1076.33	26
實施例 1 之難燃組成物	363.45	34.60	1103.91	28
實施例 2 之難燃組成物	337.05	45.45	1286.79	33
實施例 3 之難燃組成物	340.93	44.91	1426.37	47

[結果]

1. 熱性質：

由表 1 之結果可知，相較於製備例所製得之複合材料及比較例，實施例 1~3 之難燃組成物的 Td₁₀ 溫度已提昇至 330°C 以上、焦炭殘餘量亦為 34 wt% 以上，以及 IPDT 溫度亦有效提昇至 1100°C 以上，證明實施例 1~3 之難燃組成物的熱穩定性較佳。由以上比較可知，本發明之難燃組成物確實具備較佳之熱穩定性。

2. 燃燒性質：

由表 1 之結果可知，實施例 1~3 之難燃組成物的 L.O.I.皆明顯高於 26，甚至高達 47，證明實施例

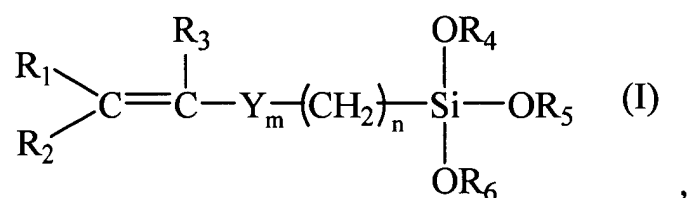
五、中文發明摘要：

一種含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物包含一經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料及一難燃劑，其中，該複合材料為一經改質之膨脹型石墨與一經改質之熱塑性高分子進行溶膠凝膠反應所得之一產物，該經改質之膨脹型石墨為一含雙鍵之矽氧烷改質劑與一具有多數個雙鍵之膨脹型石墨進行自由基所媒介之反應所得之一產物，且該含雙鍵之矽氧烷改質劑含有至少一用於與該膨脹型石墨之雙鍵形成鍵結之雙鍵及至少一可水解之矽氧烷基。相較於市售之難燃劑，本發明之難燃組成物可具備更佳的難燃性。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，包含一經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料及一難燃劑，其中，該複合材料為一經改質之膨脹型石墨與一經改質之熱塑性高分子進行溶膠凝膠反應所得之一產物，該經改質之膨脹型石墨為一含雙鍵之矽氧烷改質劑與一具有多數個雙鍵之膨脹型石墨進行自由基所媒介反應而得之一產物，該矽氧烷改質劑含有至少一用於與該膨脹型石墨之雙鍵形成鍵結之雙鍵及至少一可水解之矽氧烷基，該經改質之熱塑性高分子具有至少一可水解之矽氧烷基。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該矽氧烷改質劑是由下式(I)所示：



於該式(I)中，

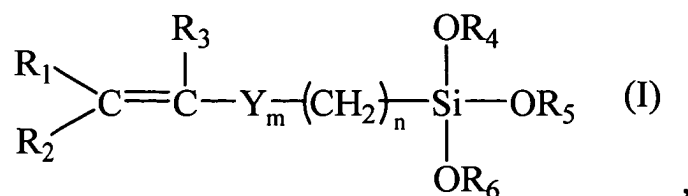
R_1 、 R_2 及 R_3 可為相同或不同且分別表示氫或碳數範圍介於 1 至 6 之間的烷基；

Y 為 $(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ 基團， m 為 0 或 1；

R_4 、 R_5 及 R_6 可為相同或不同且分別表示氫、碳數範圍介於 1 至 6 之間的烷基或碳數範圍介於 1 至 6 之間的三烷基矽烷基；及

n 為介於 0 至 6 之間的正整數。

3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該式(I)所示之改質劑是選自於 3-(三甲氧基矽烷)丙基甲基丙烯酸酯、乙烯基三乙氧基矽烷、(3-丙烯醯氧丙基)三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷或烯丙基參(三甲基矽氧基)矽烷。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，用於與該膨脹型石墨進行反應之改質劑是乙烯基三乙氧基矽烷。
5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該經改質之熱塑性高分子是由該含雙鍵之矽氧烷改質劑與熱塑性高分子進行自由基所媒介反應而得之一產物。
6. 依據申請專利範圍第 5 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該矽氧烷改質劑是由下式(I)所示：



於該式(I)中，

R_1 、 R_2 及 R_3 可為相同或不同且分別表示氫或碳數範圍介於 1 至 6 之間的烷基；

Y 為 (C=O)-O 基團，m 為 0 或 1；

R₄、R₅ 及 R₆ 可為相同或不同且分別表示氫、碳數範圍介於 1 至 6 之間的烷基或碳數範圍介於 1 至 6 之間的三烷基矽烷基；及

n 為介於 0 至 6 之間的正整數。

7. 依據申請專利範圍第 6 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該式 (I) 所示之改質劑是選自於 3-(三甲氧基矽烷)丙基甲基丙烯酸酯、乙烯基三乙氧基矽烷、(3-丙烯醯氧丙基)三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷或烯丙基參(三甲基矽氧基)矽烷。
8. 依據申請專利範圍第 7 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，用於與該熱塑性高分子進行反應之改質劑是 3-(三甲氧基矽烷)丙基甲基丙烯酸酯。
9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該膨脹型石墨與該改質劑之重量比例是介於 1：1 至 1：10 之間。
10. 依據申請專利範圍第 5 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該熱塑性高分子與該改質劑之莫耳比例是介於 1：0.001 至 1：1 之間。
11. 依據申請專利範圍第 5 項所述之含有經改質之膨脹型石

墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該熱塑性高分子是選自於聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯樹脂、聚氯乙稀、尼龍、聚縮醛、聚碳酸酯、聚苯乙烯對二甲酸酯或前述之一組合。

12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該熱塑性高分子是聚甲基丙烯酸甲酯。

13. 依據申請專利範圍第 1 項或第 5 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該自由基所媒介反應是在一起始劑及一溶劑之存在下進行。

14. 依據申請專利範圍第 13 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該起始劑是選自於過氧化物或偶氮化合物。

15. 依據申請專利範圍第 14 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該起始劑是過氧化物，該過氧化物是選自於過醋酸、過氧化丁酮、過氧化二苯甲醯、氫過氧化第三丁基、第三丁基過苯甲酸鹽、過氧化異丙基苯或過氧化十二醯。

16. 依據申請專利範圍第 14 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該起始劑是偶氮化合物，該偶氮化合物是選自於重氮雙異丁腈或苯基偶氮三苯基甲烷。

17. 依據申請專利範圍第 16 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該起始劑是重氮雙異丁腈。
18. 依據申請專利範圍第 13 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該溶劑是選自於丙酮、異戊醇、異丁醇、異丙醇、乙醚、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、氯苯、甲苯、甲醇、氮,氮-二甲基甲醯胺、丁酮、四氫呋喃或前述之一組合。
19. 依據申請專利範圍第 18 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該溶劑是四氫呋喃。
20. 依據申請專利範圍第 13 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該自由基所媒介反應的溫度是介於 60°C 至 90°C 之間。
21. 依據申請專利範圍第 20 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該自由基所媒介反應的溫度是介於 75°C 至 85°C 之間。
22. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，以該經改質之膨脹型石墨/經改質之熱塑性高分子之複合材料的總重為 100 wt% 計算，該經改質之膨脹型石墨的重量比例範圍是介於 20 wt% 至 50 wt% 之間。
23. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石

墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該溶膠凝膠反應的溫度是介於室溫至 100°C 之間。

24. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該難燃劑是選自於含磷化合物、含矽化合物、含氮化合物、含硼化合物、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣或前述之一組合。
25. 依據申請專利範圍第 24 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該難燃劑是四乙氧基矽烷。
26. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物，其中，該複合材料與該難燃劑之含量比例係介於 65：35 至 95：5 之間。

公告本

十一、圖式

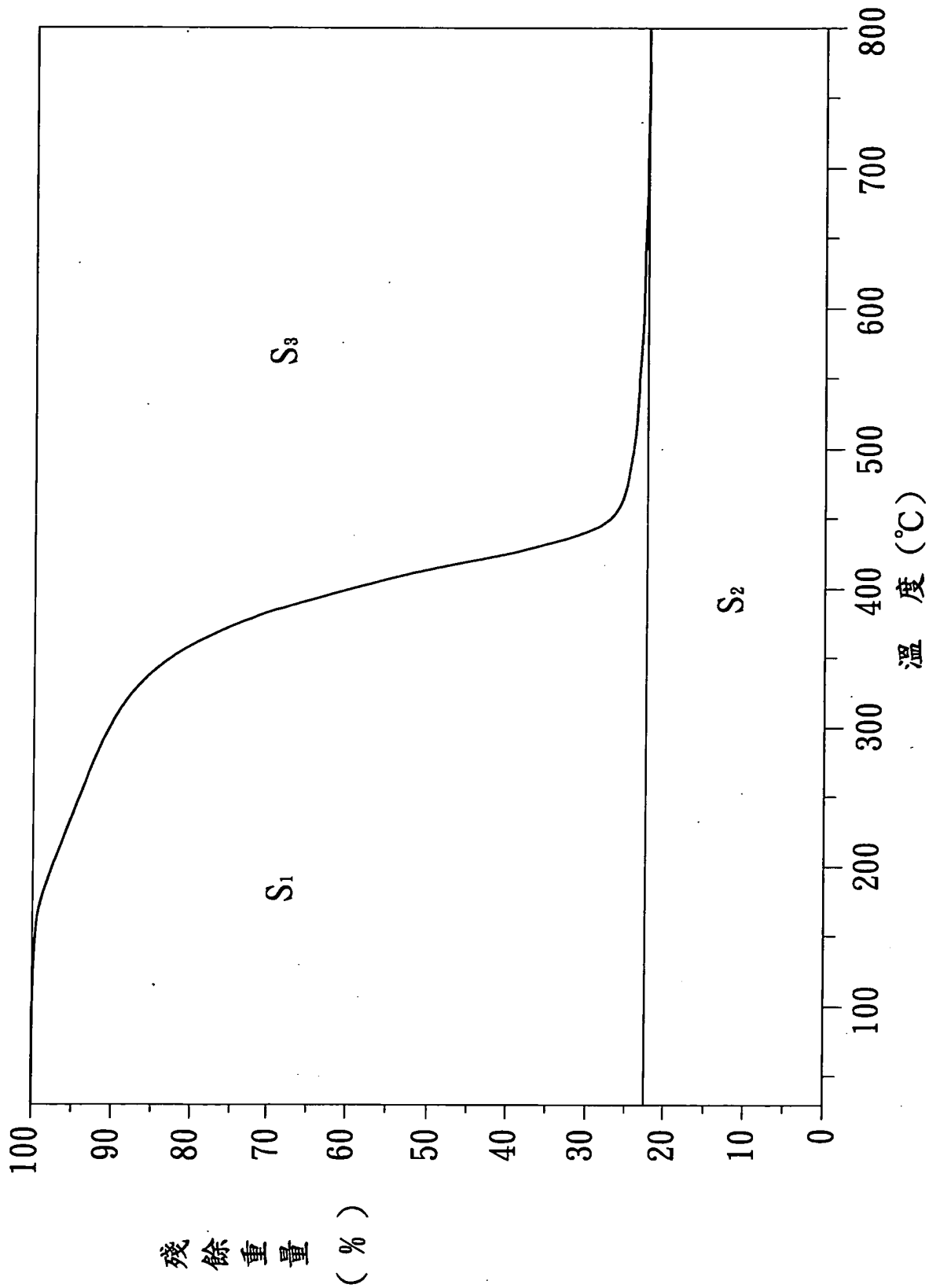


圖1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(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

1~3 難燃組成物皆符合難燃性質。此外，由實施例 1~3 之 L.O.I 可發現，隨著 TEOS 的含量增加，L.O.I 也會隨著增加，證明 TEOS 與經改質之膨脹型石墨具有協同效應。

綜上所述，本發明之含有經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料的難燃組成物由於含有一新穎的經改質之膨脹型石墨/熱塑性高分子之複合材料，而與該難燃劑之間可產生協同效應，進而可讓本發明之難燃組成物具備更佳之難燃性及熱穩定性。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一曲線圖，說明在積分程序分解溫度的計算式中， S_1 、 S_2 及 S_3 於熱重量損失曲線圖所表示的區域及面積的計算。

【主要元件符號說明】

無