

公告本

申請日期	88.6.14
案號	88109864
類別	C08K 5/5399, C08L 69/01

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

565590

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中文	耐火性聚碳酸酯/ABS 模塑組合物(三)
	英文	Flame-resistant polycarbonate/ABS moulding compositions
二、發明 人	姓名	1. 尹瑪斯 Thomas ECKEL 2. 鄒麥可 Michael ZOBEL 3. 魏迪得 Dieter WITTMANN
	國籍	1.-3. 皆德國籍
住、居所	1. 德國杜曼根城富斯街51號 Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen, Germany	
	2. 德國杜薩夫城利奇街10號 Linnicher Str. 10, 40547 Düsseldorf, Germany 3. 德國利佛可生城依洛克街41號 Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen, Germany	
三、申請人	姓名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	德國
住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany	
	代表人 姓名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 案 號 ：
西元一九九八年六月廿六日 19828538.8

， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

綴

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明關於熱塑性聚碳酸酯模塑組合物，其包含磷氮烯類和由氧化還原引發劑系統的方式所製成的特定接枝聚合物並以實質上經改良的機械性質為特色。

DE-A 19616968 描述可聚合磷氮烯衍生物、其製法及其作為顏料、塗料、填料、界面活性組合物、黏合劑、模塑物或薄膜之可硬化黏合劑的用途。

WO 97/40092 描述由熱塑性聚合物和 $PN_{n-x}H_{1-y}$ 型之未經取代的磷氮烯類所製成的耐火模塑組合物。

EP-A 728811 描述一種含有芳族聚碳酸酯、接枝共聚物、共聚物和磷氮烯類之熱塑性摻合物，其表現出極佳的耐火性、衝擊強度和耐熱性。

不論 WO 97/40092 或 EP-A 728811 都沒有描述磷氮烯類和特定接枝聚合物之組合物。

EP-A-315868(=US-A-4,937,285)描述由包含氧化還原接枝聚合物之熱塑性聚碳酸酯所製成的模塑組合物。不曾提過添加磷氮烯。

本發明目的是提供具有非常好的機械性質如缺口衝擊強度、應力破裂抵抗力、耐熱性和焊線強度等之耐火性聚碳

五、發明說明(2)

酸酯/ABS 模塑組合物。此性質範圍是必要的，特別對於數據運算之應用如，例如監視器、列表機等的外殼。

現在已發現包含磷氮烯類與由氧化還原引發劑系統的方式所製成的接枝聚合物之 PC/ABS 模塑組合物表現出想要的性質。

因此本發明提供含有下列化合物之熱塑性模塑組合物

A) 40 至 99，較佳係 60 至 98.5 份重之芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，

B) 0.5 至 60，較佳係 1 至 40，特別是 2 至 25 份重之接枝聚合物，其特徵在於接枝聚合物 B 包含

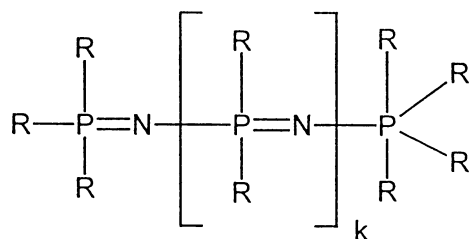
B.1 5 至 95，較佳係 30 至 80 重量%之一種或多種乙烯基單體和

B.2 95 至 5，較佳係 20 至 70 重量%之一種或多種玻璃轉化溫度為 $<10^{\circ}\text{C}$ ，較佳係 $<0^{\circ}\text{C}$ ，特佳係 $<-20^{\circ}\text{C}$ 之粒子二烯橡膠，其以乳液聚合所製成的，其中接枝聚合是利用包含有機氫過氧化物和抗壞血酸之引發劑系統完成。

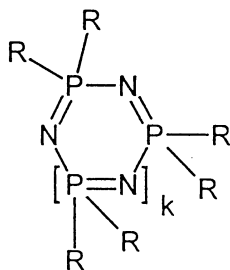
五、發明說明(3)

C) 0 至 45，較佳係 0 至 30，特佳係 2 至 25 份重之至少一種選自包含乙烯基(共)聚合物和聚伸烷基對苯二甲酸酯之熱塑性聚合物，

D) 0.1 至 50，較佳係 2 至 35，特別是 5 至 25 份重之至少一種選自包含下式磷氮烯類的成份



(Ia),



(Ib),

其中

R 在各例中是相同或不相同的並且指胺基、C₁ 至 C₈ 烷基，在各例中視情況經鹵化，較佳係經氟鹵化，或 C₁ 至 C₈ 烷氧基、C₅ 至 C₆ 環烷基、C₆ 至 C₂₀ 芳基，較佳係苯基、萘基，C₆ 至 C₂₀ 芳氧基，較佳係苯氧基、萘氧基，或者 C₇ 至 C₁₂ 芳烷基，較佳係苯基-

五、發明說明(4)

C₁-C₄-烷基，在各例中視情況經烷基取代，較佳係經 C₁-C₄ 烷基和/或鹵素，較佳係氯和/或溴取代

k 代表 0 或一個從 1 至 15 的數目，較佳係一個從 1 至 10 的數目，

E) 0 至 5 份重，較佳係 0.1 至 1，特佳係 0.1 至 0.5 份重之 氟化聚烯烴。

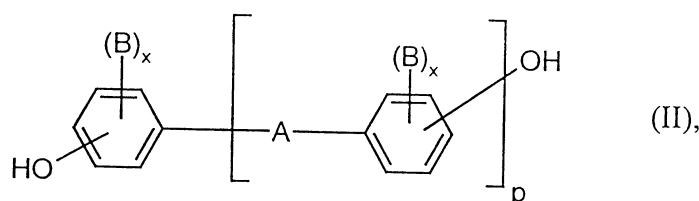
成份 A

依照根據本發明適合之成份 A 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯可從文獻得知或利用從文獻中得知的方法製備而成 (關於芳族聚碳酸酯之製法，參考，例如，Schnell，聚碳酸酯之化學和物理，Interscience 出版社，1964 年和 DE-AS 1495626、DE-OS 2232877、DE-OS 2703376、DE-OS 2714544、DE-OS 3000610 和 DE-OS 3077934；關於聚酯碳酸酯之製法，例如 DE-OS 3077934)。

例如藉由二酚類與碳酸鹵化物，較佳係光氣，和/或與芳族二羧酸二鹵化物，較佳係苯二羧酸二鹵化物反應，藉相界面方法，視情況利用鏈終止劑，例如單酚類以及視情況利用三官能基或大於三能基之分支劑，例如三酚類或四酚類可製得芳族聚碳酸酯。

五、發明說明(5)

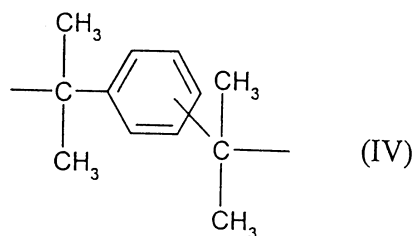
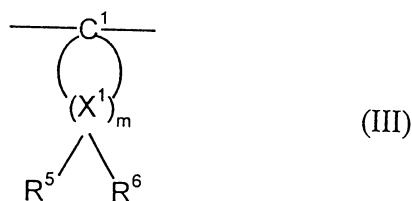
用於製備芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚類最好是這些式(II)化合物



其中

A 是一個單鍵、C₁-C₅-伸烷基、C₂-C₅-亞烷基、C₅-C₆-環亞烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂-伸芳基，其他視情況包含雜原子之芳族環可熔凝其上，

或者式(III)或(IV)之基團



五、發明說明 (6)

B 在各例中指 C_1-C_{12} -烷基，較佳係甲基或鹵素，較佳係氯和/或溴

x 在各例中彼此獨立地指 0、1 或 2，

p 是 1 或 0，以及

R^5 和 R^6 彼此獨立，對於各個 X^1 各別選擇，指氫或 C_1-C_6 -烷基，較佳係氫、甲基或乙基，

X^1 指碳和

m 指一個從 4 至 7 的整數，較佳係 4 或 5，但其條件為 R^5 和 R^6 在至少一個原子 X^1 上同時為烷基。

較佳二酚類為氫醌、間苯二酚、二羥基二酚類、雙-(羥基苯基)- C_1-C_5 -烷類、雙-(羥基苯基)- C_5-C_6 -環烷類、雙-(羥基苯基)醚類、雙-(羥基苯基)-亞砷、雙-(羥基苯基)酮類、雙-(羥基苯基)砷和 α, α -雙-(羥基苯基)-二異丙基苯類，及其環經溴化和/或環經氯化之衍生物。

特佳的二酚類是 4,4'-二羥基二酚、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、

五、發明說明(7)

4,4'-二羥基二苯基砜以及其經二-和四溴化或-氯化的衍生物如，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。

以2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷(雙酚A)為特佳。

該二酚類可個別使用或以任何目標混合物的方式使用。

此二酚類可從文獻得知或可利用從文獻中已知的方法獲得。

適合用於熱塑性芳族聚碳酸酯之製備的鏈終止劑是，例如酚、對-氯酚、對-第三丁基酚或2,4,6-三溴酚以及長鏈烷基酚類，如根據DE-OS 2842005之4-(1,3-四甲基丁基)-酚，或烷基取代基上共有8至20碳原子之單烷基酚類或二烷基酚類，如3,5-二-第三丁基酚、對-異辛基酚、對-第三辛基酚、對-十二烷基酚和2-(3,5-二甲基庚基)-酚以及4-(3,5-二甲基庚基)-酚。一般而言，鏈終止劑的使用量是介於0.5莫耳%和10莫耳%之間，以各例中所用的二酚類莫耳總數為基準。

熱塑性芳族聚碳酸酯的重量平均分子量(M_w 是例如藉超離心或光散射測得)為10000至200000，特佳係20000至

五、發明說明(8)

80000。

熱塑性芳族聚碳酸酯可以已知方式分支，較佳係相對於所用二酚類的總和，摻入 0.05 至 2.0 莫耳%之三官能基或大於三官能基之化合物，例如這些具有三個或超過三個酚基之化合物而分支之。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯兩者皆適合的。根據本發明之成份 A 共聚碳酸酯也可利用 1 至 25 重量%，較佳係 2.5 至 25 重量%(相對於欲使用之二酚類的總量)之具有羥基-芳氧基末基的聚二有機矽氧烷製成。這些化合物是已知的(參見，例如，美國專利 3419634)或可利用從文獻中已知的方法製得。含聚二有機矽氧烷之共聚碳酸酯的製法是描述，例如在 DE-OS 3334782 中。

除了雙酚 A 均聚碳酸酯之外，相對於二酚類的總莫耳數，較佳聚碳酸酯是雙酚 A 類與高達 15 莫耳%之其他曾提過較佳或特佳之二酚類，特別是 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷的共聚碳酸酯類。

用於製備芳族聚酯-碳酸酯之芳族二羧酸二鹵化物最好是間苯二甲酸、對苯二甲酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酸二氯化物。

五、發明說明(9)

特佳係間苯二甲酸和對苯二甲酸之二酸二氯化物以介於 1:20 和 20:1 的比例混合所得到的混合物。

一種碳酸鹵化物，較佳係光氣另外可在聚酯-碳酸酯的製造上作為二官能基酸衍生物。

除了上面已提過的單酚類之外，考慮用於製備芳族聚酯碳酸酯之鏈終止劑也是其氯碳酸酯類以及視情況被 C_1 - C_{22} -烷基或被鹵素原子取代之芳族單羧酸的酸氯化物和脂族 C_2 - C_{22} -單羧酸氯化物。

鏈終止劑在各例中的量為 0.1 至 10 莫耳%，在酚鏈中止劑的例子中係以二酚類的莫耳數為基準，以及在單羧酸氯化物鏈中止劑的例子中係以二羧酸二氯化物的莫耳數為基準。

芳族聚酯碳酸酯也可包含摻入的芳族羧基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可為線性的及以已知方式分支的(也參見與此有關的 DE-OS 2940024 和 DE-OS3007934)。

可使用的分支劑為，例如，量為 0.01 至 1.0 莫耳%(相對於所使用的二羧酸二氯化物)之三-或多官能基羧酸氯化物，如間苯三酸三氯化物、三聚氯化氰、3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧

五、發明說明 (10)

酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物或間苯四酸四氯化物，或者相對於所使用的二酚類，其量為 0.01 至 1.0 莫耳%之三-或多官能基酚類，如間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚-2-烯、4,4-二甲基-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-苯甲基)-4-甲基-酚、2-(4-羥基苯基)-2-(2,4-二羥基苯基)-丙烷、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。先將酚的分支劑與二酚類一起放入，酸氯化物分支劑可與酸二氯化物一起放入。

在熱塑性芳族聚酯碳酸酯中，碳酸酯結構單位的比例可隨意變化。碳酸酯基的比例最好高達 100 莫耳%，特別是高達 80 莫耳%，特佳係高達 50 莫耳%，相對於酯基和碳酸酯基的總和。芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯部份皆可以嵌段物或隨意分佈的形式存在於聚縮合產物中。

芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相對溶液黏度(η_{rel})範圍為 1.18 至 1.4，較佳係 1.22 至 1.3(在 25°C 下，於 100 毫升含 0.5 克聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的二氯甲烷溶液中測得)。

五、發明說明 (11)

熱塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可單獨使用或使用任何彼此混合所形成的目標混合物。

成份 B

成份 B 包含一種或多種下列接枝聚合物

B.1 5 至 95，較佳係 30 至 80 重量%之至少一種乙烯基單體在

B.2 95 至 5，較佳係 70 至 20 重量%之一種或多種玻璃轉化溫度為 $<10^{\circ}\text{C}$ ，較佳係 $<0^{\circ}\text{C}$ ，特佳係 $<-20^{\circ}\text{C}$ 之粒子二烯橡膠，

其係藉包含有機氫過氧化物和抗壞血酸之引發劑系統的方式進行乳液聚合而製成。

接枝架構 B.2 的平均粒徑(d_{50} 值)一般為 0.05 至 5 微米，較佳係 0.10 至 0.5 微米，特佳係 0.20 至 0.40 微米。

單體 B.1 最好是下列化合物的混合物

B.1.1 50 至 99 份重的乙烯基芳族和/或環經取代的乙烯基

五、發明說明 (12)

芳族(如，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯和對-氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(如，例如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯)以及

B.1.2 1 至 50 份重的乙烯基氰化物(不飽和腈，如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(如，例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸第三丁基酯)和/或不飽和羧酸的衍生物(如酸酐和亞胺)(例如順式丁烯二酸酐和 N-苯基順式丁烯二醯亞胺)。

較佳的單體 B.1.1 係選自至少一種苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等單體，以及較佳的單體 B.1.2 係選自至少一種丙烯腈、順式丁烯二酸酐和甲基丙烯酸甲酯等單體。

特佳的單體 B.1.1 是苯乙烯和 B.1.2 是丙烯腈。

較佳的接枝架構 B.2 是二烯橡膠(例如以丁二烯、異戊間二烯等為基料之二烯橡膠等)或二烯橡膠的混合物，或者二烯橡膠的共聚物或其與其他可聚合單體的混合物(例如，根據 B.1.1 和 B.1.2)，條件為成份 B.2 的玻璃轉化溫度是 $<10^{\circ}\text{C}$ ，較佳係 $<0^{\circ}\text{C}$ ，特佳係 $<-10^{\circ}\text{C}$ 。

特佳係純聚丁二烯橡膠。

五、發明說明 (13)

特佳的接枝聚合物是這些由下列化合物以乳液接枝聚合所製成的聚合物

- a) 40 至 90 重量%之平均粒徑為 0.1 至 0.6 微米的粒子二烯橡膠和
- b) 60 至 10 重量%之苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯甲基酯或其混合物。

其特徵在於利用含有機氫過氧化物和抗壞血酸之引發劑系統完成接枝聚合以達到>60 重量%，較佳係>75 重量%，特別是>85 重量%(相對於單體 B.1 或所用的 b)。

根據較佳具體實例，在 40 至 70°C 的溫度下，特別是 50 至 70°C，在水性乳液中於橡膠聚合物 b)乳液的存在下利用一種包含有機氫過氧化物(I)和抗壞血酸(II)之引發劑系統接枝聚合單體 a)，其中一般使用 0.3 至 1.5 份重(I)和 0.1 至 1 份重(II)，在各例中相對於 100 份重的接枝單體而且(I)：(II)的重量比為 0.3 至 15，特別是 1 至 10，較佳係 3 至 8(參見 DE-A 3708913(=US-A 4,859,744)和 EP-A 315868(=US-A 4,937,285))。

該橡膠一般是部份交聯並具有 10 至 90 重量%，特別是 40

五、發明說明 (14)

至 80 重量 % 之凝膠含量和平均粒徑 (d_{50} 值) 為 0.1 至 0.6 微米, 特別是 0.2 至 0.4 微米的粒子。此類粒子橡膠是已知的。他們是藉乳液聚合所製成的而且一般將其假設為乳液形式。

接枝聚合物是在水性乳液中藉聚合此單體在以水性乳液形式存在之橡膠上而製成的。表面-活性輔助劑、乳化劑或分散劑一般被用於此目的, 視情況與添加劑一起在接枝聚合期間設立特定的 pH 值和電解質含量。在特定的環境中, 乳液接枝聚合也可以添加乳化劑而完成, 特別是若此方法是利用相對於橡膠量之少量單體來完成, 或若橡膠乳液本身已存在的乳化劑量足以保持具適當乳液安定度之乳液狀態的單體接枝聚合反應。

陰離子性乳化劑是特別適合的, 較佳係脂肪酸、樹脂酸類、不相稱的樹脂酸類、烷基磺酸、芳基磺酸的鹼金屬鹽類。他們的使用量高達 5 重量%, 較佳係高達 2.5 重量%, 相對於欲聚合的單體。

適合的氫過氧化物是, 例如對異丙基苯氫過氧化物、第三丁基氫過氧化物、過氧化氫, 較佳係對異丙基苯氫過氧化物和第三丁基氫過氧化物, 即具長半生期之氫過氧化物。

部份交聯二烯橡膠的水性乳液可在水性乳液中不連續地或

五、發明說明(15)

連續地接枝；該橡膠乳液在 40 至 70°C，特別是 50 至 70°C 的聚合溫度下，與接枝單體，視情況和其他乳化劑一起和氫過氧化物與抗壞血酸溶液一起合併。在此方法期間應維持上面所描述量的比例。在例外的例子中，可將少量重金屬陽離子，特別是 Fe 如一種引發劑系統的附加成份加入聚合反應中，特別是若需要使用本身已包含相當大量錯合劑之二烯橡膠乳液。此方法一般不需要添加鐵離子就可完成；此方法是較佳的且有利於實質上不包含重金屬或具有低重金屬含量之接枝聚合物的製造，已知此微量金屬對塑膠品的塗覆性質有不利的影響。此方法可利用抗壞血酸水溶液和氫過氧化物水溶液來完成；其有利於將不足量的水溶性氫過氧化物，如對異丙基苯氫過氧化物以水性乳液的形式導入聚合系統中。用於此乳液中的乳化劑有利地與接枝聚合中所用的相同。

氫過氧化物和抗壞血酸以數份或連續地進行接枝聚合。在一個較佳變更方法中，先將部份氫過氧化物與欲接枝的橡膠一起送入反應器中；聚合進行期間將接枝單體與剩餘的抗壞血酸一起、氫過氧化物和視情況選用的乳化劑各別送入反應器中。

氫過氧化物和抗壞血酸的量是嚴格的。添加過量的氫過氧化物和/或抗壞血酸會降低接枝聚合。接枝產率失敗；已接

五、發明說明 (17)

成份 C 包含一種或多種熱塑性乙烯基(共)聚合物 C.1 和/或聚伸烷基對苯二甲酸酯 C.2。

適合的(共)聚合物 C.1 是至少一種選自包含乙烯基芳族、乙烯基氰化物(不飽和腈)、(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯、不飽和羧酸和不飽和羧酸的衍生物(如酸酐和亞胺)單體的聚合物。特別適合的(共)聚合物是這些由下列化合物所製得的(共)聚合物

C.11 50 至 99，較佳係 60 至 80 份重的乙烯基芳族和/或環經取代的乙烯基芳族(如，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯(如，例如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯)以及

C.1.2 1 至 50，較佳係 20 至 40 份重的乙烯基氰化物(不飽和腈)，如丙烯腈和甲基丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯和丙烯酸第三丁基酯)和/或不飽和羧酸(如順式丁烯二酸)和/或不飽和羧酸的衍生物(如酸酐和亞胺)(例如順式丁烯二酸酐和 N-苯基順式丁烯二醯亞胺)。

(共)聚合物 C.1 是樹脂、熱塑性和無橡膠的。

五、發明說明(18)

特佳的共聚物 C.1.1 是苯乙烯和 C.1.2 是丙烯腈。

(共)聚合物 C.1 是為人熟知且可由自由基聚合，特別是以乳液、懸浮液、溶液或分散液聚合所製成。該(共)聚合物的分子量 M_w (重量平均，以光散射或沈降法測得)最好介於 15000 和 200000 之間。

成份 C.2 聚伸烷基對苯二甲酸酯是芳族二羧酸或其反應性衍生物如二甲基酯類或酸酐與脂族、環脂族或芳脂族二醇類的反應產物，以及這些反應產物的混合物。

較佳的聚伸烷基對苯二甲酸酯包含相對於二羧酸成份，至少 80 重量%，較佳係至少 90 重量%之對苯二甲酸基，以及相對於二醇成份，至少 80 重量%，較佳係至少 90 重量%之乙二醇和/或丁烷-1,4-二醇基。

除了對苯二甲酸基之外，較佳的聚伸烷基對苯二甲酸酯包含高達 20 莫耳%，較佳係高達 10 莫耳%之其他具有 8 至 14C 原子的芳族或環脂族二羧酸或具有 4 至 12C 原子的脂族二羧酸基如，例如苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸或環己烷-二醋酸等基團。

五、發明說明 (19)

除了乙二醇或丁烷-1,4-二醇基之外，較佳的聚伸烷基對苯二甲酸酯包含高達 20 莫耳%，較佳係高達 10 莫耳%之其他具有 3 至 12C 原子的脂族二醇或具有 6 至 21C 原子的環脂族二醇，如丙烷-1,3-二醇、2-乙基丙烷-1,3-二醇、新戊二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、環己烷-1,4-二甲醇、3-乙基戊烷-2,4-二醇、2-甲基戊烷-2,4-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、己烷-2,5-二醇、1,4-二-(β -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- β -羥基乙氧基-苯基)-丙烷和 2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷等基團(DE-OS 2407674、2407776、2715932)。

例如根據 DE-OS 1900270 和 US-PS 3692744，聚伸烷基對苯二甲酸酯可藉摻入相當少量三-或四羥醇類或者三-或四鹼基苯羧酸而分支。其他較佳分支劑是苯均三酸、苯偏三酸、三羥甲基乙烷和-丙烷以及異戊四醇。

特佳係只由對苯二甲酸和其反應性衍生物(例如其二烷基酯類)與乙二醇和/或丁烷-1,4-二醇所製成的聚伸烷基對苯二甲酸酯以及這些聚伸烷基對苯二甲酸酯的混合物。

聚伸烷基對苯二甲酸酯的混合物包含 1 至 50 重量%，較佳係 1 至 30 重量%之聚伸烷基對苯二甲酸酯和 50 至 99 重量

五、發明說明 (20)

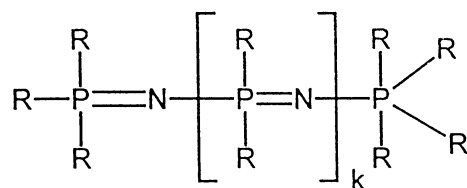
％，較佳係 70 至 99 重量％之聚伸丁基對苯二甲酸酯。

一般所用的聚伸烷基對苯二甲酸酯最好具有 0.4 至 1.5 分升/克，較佳係 0.5 至 1.2 分升/克之特性黏度，該黏度係在 Ubbelohde 黏度計中於 25°C 下在酚/鄰-二氯苯(1：1 份重)中測得。

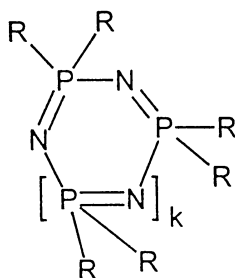
聚伸烷基對苯二甲酸酯可利用已知方法製備而成(參見，如 *Kunststoff-Handbuch*，卷 VIII，695 和其後數頁，Carl-Hanser-Verlag，Munich 1973)。

成份 D

依照根據本發明所使用之成份 D 磷氮烯是式 (Ia) 之線性磷氮烯類和式 (Ib) 之環狀磷氮烯類



(Ia),



(Ib),

五、發明說明 (21)

其中 k 和 R 定義如上。

下列化合物可能以實例方式提及：

丙氧基磷氮烯、苯氧基磷氮烯、甲基苯氧基磷氮烯、胺基磷氮烯和氟烷基磷氮烯。

以苯氧基磷氮烯為佳。

磷氮烯可單獨使用或以混合物方式使用。基團 R 總是相同的，或者在式(Ia)和式(Ib)中 2 個或多個基團是不同。

磷氮烯和其製法是描述於，例如 EP-A 728811、DE-A 1961668 和 WO 97/40092 中。

成份 E

氟化聚烯烴 E 是高分子量且具有高於 -30°C ，一般高於 100°C 的玻璃轉化溫度，最好是 65 至 76，特別是 70 至 76 重量 % 之氟含量以及 0.05 至 1,000，較佳係 0.08 至 20 微米的平均粒徑 d_{50} 。氟化聚烯烴 E 的密度一般為 1.2 至 2.3 克/立方厘米。較佳的氟化聚烯烴 E 是聚四氟乙烯、聚亞乙基氟化物、四氟乙烯/六氟丙烯和乙烯/四氟乙烯共聚物。氟化聚烯烴是已知的(參考 Schildknecht 所著 乙烯基和相關聚合物，John Wiley & Sons 公司，紐約，1962，484-494 頁；Wall 所

五、發明說明(22)

著"氟聚合物，Wiley Interscience，John Wiley&Sons 公司，紐約，卷 47，1970，623-654 頁；現代塑膠百科全書，1970-1971，卷 47，10A 期，1970 年十月，McGraw-Hill 公司，紐約，134 和 774 頁；現代塑膠百科全書，1975-1976，1975 年十月，卷 52，10A 期，McGraw-Hill 公司，紐約，27、28 和 472 頁以及 US-PS 3671487、3723373 和 3838092)。

所以他們可以已知方法製成的，例如藉以一種可形成自由基的觸媒，例如過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨，在水性環境下於 7 至 71 公斤/平方厘米的壓力和 0 至 200°C 的溫度下，較佳係在 20 至 100°C 的溫度下聚合四氟乙烯(其他細節，參見，例如美國專利 2393967)。視這些物質所使用的形式而定，這些物質的密度是介於 1.2 和 2.3 克/立方厘米之間，平均粒徑是介於 0.5 和 1,000 微米之間。

根據本發明之較佳聚烯烴 E 是平均粒徑為 0.05 至 20 微米，較佳係 0.08 至 10 微米和密度為 1.2 至 1.9 克/立方厘米的四氟乙烯聚合物，而且最好使用四氟乙烯聚合物 E 與接枝聚合物 B 之凝結混合物乳液形式。

可使用粉末形式之適合氟化聚烯烴 E 是平均粒徑為 100 至 1,000 微米和密度為 2.0 克/立方厘米至 2.3 克/立方厘米之四氟乙烯聚合物。

五、發明說明(23)

接枝聚合物 B 之水性乳液(乳液)先與細微四氟乙烯聚合物 E 乳液混合以製備 B 和 E 之凝結混合物；適合的四氟乙烯聚合物乳液通常具有 30 至 70 重量%，特別是 50 至 60 重量%，較佳係 30 至 35 重量%之固體含量。

在成份 B 的描述中所陳述的量可包括接枝聚合物在接枝聚合物和氟化聚烯烴所製成的凝結混合物中所佔的比例。

在乳液混合物中，接枝聚合物 B 相對於四氟乙烯聚合物 E 的重量比例是 95：5 至 60：40。然後以已知方法，例如藉噴霧乾燥、冷凍乾燥或者以添加無機或有機鹽類、酸類或鹼類或有機易與水混合的溶劑如醇類或酮類的方式凝結以凝結乳液混合物，其最好在 20 至 150°C 的溫度下，特別是 50 至 100°C 的溫度下進行。若有必要，乾燥可 50 至 200°C，較佳係 70 至 100°C 下完成。

適合的四氟乙烯聚合物乳液是慣用商業產品，並且已供販賣，例如從杜邦公司販賣的 Teflon®30N。

根據本發明之模塑組合物可包含至少一種慣用添加劑，如潤滑劑和脫模劑、增核劑、抗靜電劑、安定劑以及染料和色素。

根據本發明之模塑組合物，相對於整個模塑組合物，其可

五、發明說明(24)

包含高達 35 重量%之其他，視情況協和的耐火劑。曾提及之其他耐火劑的實例是有機鹵素化合物如十溴雙苯基醚和四溴雙酚，無機鹵素化合物如溴化鉍，氮化合物如蜜胺和蜜胺/甲醛樹脂，無機氮氧化合物如 Mg、Al 氮氧化物，無機化合物如氧化鋇、偏硼酸鉍、氮氧化鋇、氧化鋇、氮氧化鋇、氧化鉍、鉍酸鉍、硼酸鉍、偏硼酸鉍、滑石、矽酸鹽、氧化矽和氧化錫以及矽氧烷化合物。

在如內部捏合器、擠壓器和雙螺旋擠壓器之慣用單元中，藉已知方式混合特定組成物和熔化摻混並在 200°C 至 300°C 下熔化擠壓之，製備根據本發明包含成份 A 至 E 和視情況選用的其他已知添加劑如安定劑、染料、色素、潤滑劑和脫模劑、增核劑以及抗靜電劑之模塑組合物，其中最好使用已提及之凝結混合物形式之成份 E。

在約 20°C (室溫) 和較高溫度下，各組成物可以已知方式連續和同步地混合。

基於根據本發明之熱塑性模塑組合物之極佳耐火性及焊線強度與良好的機械性質如，其適合用於製造所有類型之模塑物，特別是這些對破裂有較高抵抗力的模塑組合物。

根據本發明之熱塑性模製組合物可用於製造任何類型之模塑物。特別是模塑物可以射出模製方式製成。可製得的模

五、發明說明(25)

塑物實例為：任何種類的外殼，例如用於家庭用品之外殼如榨汁機、咖啡機、食物攪拌器，用於辦公機器之外殼如監視器、列表機、影印機或者建築物部門和汽車組件的覆蓋物。他們也可用於電子工程用品上，因為他們具有良好的電性質。

而且，根據本發明之熱塑性模塑組合物，例如可用於製造下列模塑物或成形物件：

1. 鐵路火車的內裝(FR)
2. 切壓母模蓋
3. 包括小變壓器之電器裝置的外殼
4. 資訊傳播和傳送裝置的外殼
5. 醫學用途之外殼和襯裏
6. 訊息裝置和其外殼
7. 小孩的玩具
8. 板壁元件
9. 安全裝置的外殼
10. 掀背式車用擾流板
11. 熱絕緣運輸容器
12. 安置或照顧小動物的裝置
13. 衛生和浴室配件之模塑物
14. 送風機開口之掩蓋柵網

五、發明說明(26)

15. 避暑別墅和儲藏室的模製物

16. 花園用品之外殼。

其他加工方法是熱形成由先前所製成的薄板或薄膜以製造模塑物。

因此本發明也提供將根據本發明之模塑組合物用於製造所有類型之模塑物，較佳係這些上面提過之模塑物，和從根據本發明之模塑組合物所製得的模塑物。

實例

成份 A

以線性雙酚 A 為基料之聚碳酸酯，其在 CH_2Cl_2 的溶劑於 25 °C 下及濃度為 0.5 克/100 毫升時所測得的相對溶液黏度為 1.252。

成份 B

接枝架構：

B.2 平均粒徑為 0.40 微米(d_{50} 值)、凝膠含量為 89 重量%之部份交聯、粗糙粒子聚丁二烯。該乳液包含 50 重

五、發明說明(27)

量%聚合物固體。

製造接枝聚合物：

Ba) 根據 DE-A 3708913, 由 55 重量%二烯橡膠(B.2)和 45 重量%SAN 共聚物所製成的接枝聚合物。

先將含 200 份重乳液(B.2)和 149 份重水的混合物送入反應器中並加熱至 60 至 62°C。在此溫度下, 依下列次序將下列兩種溶液或乳液加入反應器中：

1. 0.0836 份重之對異丙基苯
6.9600 份重之水
0.0600 份重之 C_{14} - C_{16} -烷基磺酸的鈉鹽
2. 0.0557 份重之抗壞血酸
6.9600 份重之水。

然後在 60 至 62°C 的內部溫度下, 以 4 小時的時間將下列進料攪拌送入反應器中：

- Z1) 39.05 份重之水
4.00 份重之不相稱松香酸的鈉鹽
3.10 份重之 1N 氫氧化鈉溶液

五、發明說明(28)

0.62 份重之對異丙基苯

Z2) 59 份重之苯乙烯

23 份重之丙烯腈

Z3) 39.800 份重之水

0.105 份重之抗壞血酸

然後以 6 小時的時間在 60 至 62°C 完成聚合。單體轉化率大於 97 重量%。

接枝聚合物以每 100 份重接枝聚合物，1.2 份重的酚抗氧化劑安定後，藉與醋酸/硫酸鎂混合物凝結而將其分離出來，清洗並乾燥之以形成粉末。

以 89 重量%之接枝率進行 SAN 接枝。

在離心作用中，利用二甲基甲醯胺/甲基環己烷作為裂化液體使部份乳液裂化並測量所得部份的量和化學組成可測得接枝率(參見 R. Kuhn, *Makromol. Chemie* 177, 1525(1976))。

Bb) 由 55 重量%二烯橡膠(B.2)和 45 重量%SAN 共聚物所製成的接枝聚合物(對照實例)

五、發明說明(29)

先將下列成份送入反應器中：

1500 份重乳液 B.2 和 1030 份重的水。加熱至 65°C 後，送入一種包含 3 份重之過硫酸鉀於 50 份重的水中所形成的引發劑溶液。然後在 6 小時內於 65°C 下將下列兩種溶液加入反應器中：

1. 442 份重之苯乙烯
172 份重之丙烯腈
2. 1000 份重之水
13 份重之不相稱松香酸的鈉鹽
10 份重之 1N 氫氧化鈉溶液

然後藉在 65°C 下連續攪拌在 4 小時內完成聚合。單體轉化率大於 98 重量%。依照 Ba) 的程序安定和分離出接枝聚合物。以 55 重量%之接枝率進行 SAN 接枝。依與 Ba 相同的方式測得接枝產率。

成份 C

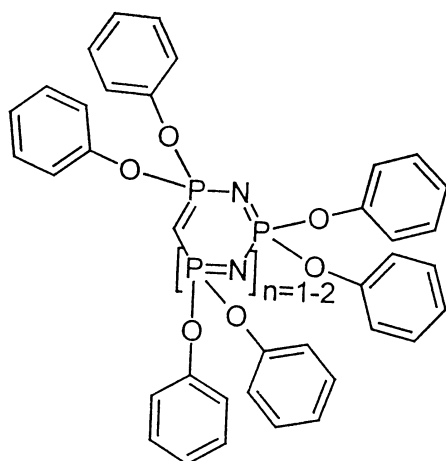
苯乙烯/丙烯腈之重量比例為 72:28 且特性黏度為 0.55 分升/克(在 20°C 下於二甲基甲醯胺中測得)之苯乙烯/丙烯腈共

五、發明說明(30)

聚物。

成份 D

下式之苯氧基磷氮烯



取自日本 Nippon Soda 股份有限公司的商業產物 P-3800。

成份 E

四氟乙烯聚合物如一種凝結混合物是由相對於上述成份 B 之 SAN 接枝聚合物水性乳液和四氟乙烯水性乳液所製成的。混合物中，接枝聚合物 B 相對於四氟乙烯聚合物 E 的重量比例是 90 重量%：10 重量%。四氟乙烯聚合物乳液的固體含量為 60 重量%而且其平均粒徑是介於 0.05 和 0.5 微米之間。SAN 接枝聚合物乳液的固體含量為 34 重量%而且其平均乳液粒徑 $d_{50}=0.28$ 微米。

五、發明說明(31)

E 之製備

四氟乙烯聚合物乳液(取自杜邦公司的 Teflon 30 N)與 SAN 接枝聚合物 B 之乳液混合，相對於聚合物固體，以 1.8 重量 % 之酚抗氧化劑安定之。在 85 至 95°C 下，該混合物在 pH4 至 5 中以 $MgSO_4$ (瀉鹽)水溶液和醋酸凝結之，過濾並清洗之直到實際上不含電解質，然後藉離心去除大部分水量，然後在 100°C 下乾燥該物質以形成粉末。此粉末可在描述過的單元中與其他成份摻混。

製備和測試根據本發明模塑組合物

在一個 3 公升內部捏和器中混合這些成份。模塑物是在 260°C 下於 Arburg 270E 型射出模製機器中製得。

根據 DIN 53460(ISO 306)，以尺寸為 80 x 10 x 4 釐米的塊狀物測得 Vicat B 軟化點。

依照 DIN 53453，從尺寸為 170 x 10 x 4 釐米的兩側(操作溫度 260°C)，在射出模製而成之測試樣品的焊線上測量其衝擊強度可測定其焊線強度。

以尺寸為 80 x 10 x 4 釐米之塊狀物在 260°C 的操作溫度下評

五、發明說明(32)

估應力破裂行為(ESC 行為)。所利用的測試媒介是一種 60 體積%甲苯和 40 體積%異丙醇之混合物。測試樣品在圓盤樣板裝置中預先壓迫(初-拉長%)並在室溫下浸在測試媒介中。應力破裂行為是從破裂和破碎隨測試媒介中的初-拉長作用改變的情形來評估。

下列表 1 概述組成和性質：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

表：模塑組合物和其性質

成份[份重]	1	2(對照組)
A	66.7	66.7
Ba	8.0	-
Bb	-	8.0
C	9.4	9.4
D	12.0	12.0
E	4.2	4.2
性質		
Ak(ISO 180/1A)[千焦耳/平方米]	59	48
Vicat B 120[°C]	107	107
UL 94V 1.6 釐米	V-0	V-0
a _n (焊線)[千焦耳/平方米]	16.5	12.2
ESC 行為，在ε _x 時失敗[%]	2.4	2.0

於作為耐火劑之苯氧基磷氮烯的存在下，將由氧化還原引發劑系統的方式所製成的特定接枝聚合物用於聚碳酸酯模塑化合物時，機械性質可明顯獲得改善。較高的缺口衝擊強度、焊線強度值及良好的應力破裂抵抗力對於用於薄壁外殼組件是必要的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱:耐火性聚碳酸酯/ABS 模塑組合物)

(三)

本發明關於熱塑性聚碳酸酯模塑組合物，其包含磷氮烯類和由氧化還原引發劑系統的方式所製成的特定接枝聚合物並以實質上經改良的機械性質為特色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:Flame-resistant polycarbonate /ABS moulding compositions)

The present invention relate to thermoplastic polycarbonate moulding compositions which contain phosphazenes and special polymers produced by means of redox initiator systems and are distinguished by substantially improved mechanical properties.

言

給

= 90519

專利申請案第 88109864 號
ROC Patent Appln. No. 88109864
中文說明書修正頁-附件(三)

Amended Pages of the Chinese Specification-Encl. (III)

(民國 90 年 5 月 14 日修正並送呈)

(Amended & Submitted on May 14, 2001)

五、發明說明 (16)

枝且游離的樹脂之分子量降低；單體轉化率和乳液的安定度也對不足或過量的氫過氧化物和抗壞血酸有敏感性地反應，因此使其技術不可能完成接枝聚合。在接枝聚合期間維持溫度在 40 至 70°C 和上述氫過氧化物/抗壞血酸量是必要的，以使此方法的成效、接枝聚合物的結構和其物理性質達完美狀態。

當接枝聚合繼續達到高於 90 重量%之單體轉化率，特別是高於 98 重量%時，可獲得聚合物含量為 25 至 50 重量%之儲存安定的接枝聚合物乳液；接枝聚合物可容易地藉已知的凝結方法(例如以酸類或鹽類的方式)自該乳液中分離出來。若想要合併接枝聚合物與本身為乳液形式之熱塑性樹脂，接枝聚合物乳液可與該樹脂乳液和所凝結的混合物混合。

接枝架構 B.2 的凝膠含量是在適合的溶劑中測得(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I & II*, Georg Thieme-Verlag 1977)。

平均粒徑 d_{50} 是高於或低於 50 重量%所存在顆粒之直徑。此值可以超離心測得(W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid. Z. und Z. Polymere* 250(1972), 782-796)。

成份 C

p2 1013 修正
年 月 日 補充

六、申請專利範圍

專利申請案第 88109864 號
ROC Patent Appln. No. 88109864
修正之申請專利範圍中文本-附件(一)
Amended Claims in Chinese-Encl. (I)
(民國 92 年 10 月 17 日送呈)
(Submitted on October 17, 2003)

5

1. 一種熱塑性模塑組合物，包含

10

A)44 至 99 份重之芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，

B)0.5 至 60 份重之接枝聚合物，其特徵在於接枝聚合物 B)包含

B.1) 5 至 95 重量%之一種或多種乙烯基單體及

15

B.2) 95 至 5 重量%之一種或多種具有平均粒徑

(d₅₀)為 0.2 至 0.40μm 及玻璃轉化溫度<10°C

之粒狀二烯橡膠，其係藉乳液聚合所製成

的，其中接枝聚合是利用包含有機氫過氧

化物和抗壞血酸之引發劑系統所完成的，

且該接枝聚合物 B 之接枝率>75%，

20

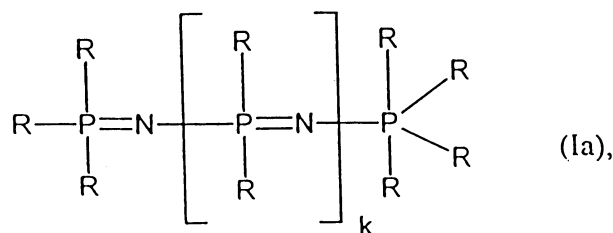
C)0 至 45 份重之至少一種選自包含乙烯基(共)聚合物

和聚伸烷基對苯二甲酸酯之熱塑性聚合物，

D)0.1 至 50 份重之至少一種選自包含下式之磷氮烯

類的成份

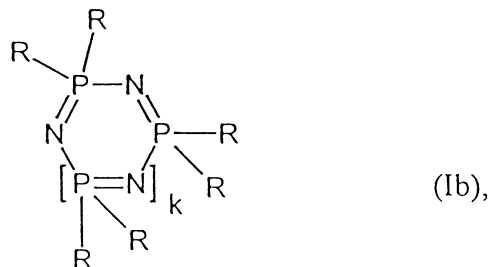
25



88182b-接

六、申請專利範圍

5



其中

R 在各例中是相同或不相同的並且指胺基，
C₁ 至 C₈ 烷基，在各例中視情況經鹵化，或
C₁ 至 C₈ 烷氧基、C₅ 至 C₆ 環烷基、C₆ 至 C₂₀
芳基、C₆ 至 C₂₀ 芳氧基或 C₇ 至 C₁₂ 芳烷
基，在各例中視情況經烷基和/或鹵素取
代，

k 代表 0 或一個從 1 至 15 的數目，
E) 0 至 5 份重之氟化聚烯烴。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組合物，包含
60 至 98.5 份重之成份 A，
1 至 40 份重之成份 B，
0 至 30 份重之成份 C，
2 至 35 份重之成份 D，
0.1 至 1 份重之 E。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，包含 2
至 25 份重之 C。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，包含 5

六、申請專利範圍

至 25 份重之 D)。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中乙
烯基單體 B.1 是由下列化合物所製成的混合物
- B.1.1 50 至 99 份重的乙烯基芳族和/或環經取代的乙
5 烯基芳族和/或甲基丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯以及
- B.1.2 1 至 50 份重的乙烯基氰化物和/或(甲基)丙烯酸
(C₁-C₈)-烷基酯和/或不飽和羧酸的衍生物。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中接
枝架構係選自二烯橡膠或二烯橡膠的混合物或二烯橡
10 膠的共聚物或其與其他可共聚合單體的混合物。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中接
枝架構是聚丁二烯橡膠。
8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中聚
合的接枝率是>60 重量%。
- 15 9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中聚
合的接枝率是>75 重量%。
10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中聚
合的接枝率是>85 重量%。
11. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中對
20 異丙基苯氫過氧化物、第三丁基氫過氧化物和/或過氧
化氫被用於作為氫過氧化物。
12. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其中成
份 D 是選自包含丙氧基磷氮烯、苯氧基磷氮烯、甲基
苯氧基磷氮烯、胺基磷氮烯和氟烷基磷氮烯。

六、申請專利範圍

13. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，包含至少一種選自包含潤滑劑和脫模劑、增核劑、抗靜電劑、安定劑以及染料和色素之添加劑。
14. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，包含其
5 他異於成份 D 之耐火劑。
15. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組合物，其係用於製造模製物。
16. 根據申請專利範圍第 15 項之模塑組合物，其中模製物
10 為外殼零件。

裝

訂

線