



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201141907 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：100113158

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C08G64/04 (2006.01)

C08G64/24 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

C08L55/02 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

C08L23/10 (2006.01)

C08K5/52 (2006.01)

C08K5/42 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/22 美國

61/326,765

(71)申請人：斯泰隆歐洲有限責任公司(瑞士) STYRON EUROPE GMBH (CH)

瑞士

(72)發明人：拉克曼 巴斯考 E R E J LAKEMAN, PASCAL E. R. E. J. (NL)；傑普特諾

關特 A JUEPTNER, GUENTER A. (DE)；克呂格 瑪麗安娜 KRUEGER,

MARIANNE (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

聚碳酸酯共聚物

POLYCARBONATE COPOLYMER

(57)摘要

提供一種聚碳酸酯(共)聚合物，其包含一種二羥基雙酚乙炔及選擇性地較佳為雙酚 A 的一種二羥酚之單體殘基。該聚碳酸酯(共)聚合物顯示顯著改善的可燃性性質，如在燃燒條件下之炭化增加與釋熱降低所示。本發明的其他實施例包括用於製造該聚碳酸酯(共)聚合物之一種方法。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201141907 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：100113158

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C08G64/04 (2006.01)

C08G64/24 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

C08L55/02 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08L27/18 (2006.01)

C08L23/10 (2006.01)

C08K5/52 (2006.01)

C08K5/42 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/22 美國

61/326,765

(71)申請人：斯泰隆歐洲有限責任公司(瑞士) STYRON EUROPE GMBH (CH)

瑞士

(72)發明人：拉克曼 巴斯考 E R E J LAKEMAN, PASCAL E. R. E. J. (NL)；傑普特諾

關特 A JUEPTNER, GUENTER A. (DE)；克呂格 瑪麗安娜 KRUEGER,

MARIANNE (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

聚碳酸酯共聚物

POLYCARBONATE COPOLYMER

(57)摘要

提供一種聚碳酸酯(共)聚合物，其包含一種二羥基雙酚乙炔及選擇性地較佳為雙酚 A 的一種二羥酚之單體殘基。該聚碳酸酯(共)聚合物顯示顯著改善的可燃性性質，如在燃燒條件下之炭化增加與釋熱降低所示。本發明的其他實施例包括用於製造該聚碳酸酯(共)聚合物之一種方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係屬於聚碳酸酯之領域。尤其係有關於包含一種雙酚乙炔基及選擇性地較佳為雙酚A的一種二羥酚之殘基之一種聚碳酸酯(共)聚合物，及其製造方法。

【先前技術】

發明背景

聚碳酸酯的阻燃系統歷來利用添加劑以提供抗點燃性與抗熔滴行為。最常用的阻燃劑為有機溴化合物、有機磷酸酯、矽氧烷式組分及包括全氟烷基磺酸鹽在內的磺酸鹽類。聚(四氟乙烯)、PTFE及PTFE嵌段共聚物有效地提供熔滴抑制作用。可惜有機溴衍生物係環保標章添加劑所禁止者；有機磷酸酯係最常見，但其等效用所需之水平因環境因素而日益不宜，此外其等將聚碳酸酯塑化，而降低連續使用溫度及衝擊強度至不實用的水平；及PTFE因為增加凹痕感度(因此降低耐衝擊性)而不適當，及因為結晶性及折射率與聚碳酸酯不匹配而排除其在高品質透明產品中之用途。對於正常或低流的聚碳酸酯，磺酸鹽類提供厚試樣(3.2毫米)的聚碳酸酯之阻燃性質；但對於高流產品，其等若無熔滴抑制劑則無效。

由於習用阻燃劑技術之限制，及重要地亦與回收、廢棄物或焚化考量有關，有利的抗燃性聚碳酸酯係具有最低量的阻燃劑添加劑及亦維持良好性質與透明度。因此，存

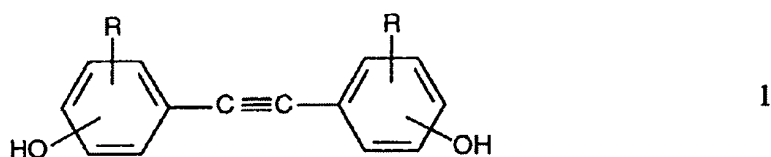
在對於具有固有的阻燃性及尤其釋熱較低、有利的性能性質組合及較佳維持透明度之聚碳酸酯之需求。

【發明內容】

發明概要

本發明係提供一種包含下列殘基之聚碳酸酯：

(i)具有下列化學式之一或多種雙酚乙炔基：



其中苯環上的羥基可獨立地分別位於鄰位、間位或對位；及R可獨立地代表1、2、3或4個可各自獨立地分別為氫、鹵素、烷基、芳基或芳基烷基、烷基醚、氮氧化物或含氮基之取代基，較佳R係獨立地為氫、甲基、異丙基、環己烷、苯基、三級丁基、氟、氯、溴、氮氧化物或苯并三唑基；及雙酚乙炔基最佳為1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔、1,2-雙(4-羥基苯基)乙炔、1-(3-羥基苯基), 2-(4-羥基苯基)乙炔或其混合物及

(ii)選擇性地一或多種二羥酚，及較佳為雙酚A。

在本發明的一個較佳實施例中，該雙酚乙炔基的存在量係自0.1至100重量百分比，其量較佳自0.1至50重量百分比；及二羥酚的存在量係自99.9至0重量百分比，其量較佳自99.9至50重量百分比，其中該重量百分比係以(i)與(ii)的總合併重量為基礎。

在本發明的另一較佳實施例中，上述聚碳酸酯共聚物

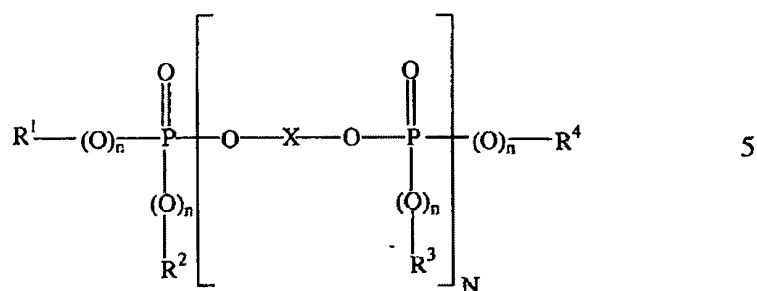
組成物之(i)雙酚乙炔基係1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔、1,2-雙(4-羥基苯基)乙炔或其混合物，及其存在量係自0.1至50重量百分比，其量較佳自0.1至10重量百分比；及(ii)二羥酚係雙酚A及其存在量係自99.9至50重量百分比，其存在量較佳自99.9至90重量百分比，其中該重量百分比係以(i)與(ii)的總合併重量為基礎。

在本發明的又一實施例中，上述的聚碳酸酯(共)聚合物組成物進一步包含一或多種摻合式熱塑性聚合物，該摻合式熱塑性聚合物較佳為一種大塊聚合型ABS、乳化聚合型ABS、丙烯聚合物、丙烯共聚物或其混合物。

在又一較佳的實施例中，該摻合式聚合物係一種耐衝擊改質劑，其較佳為一種苯乙烯乙烯丁二烯聚合物、苯乙烯丁二烯聚合物、苯乙烯乙烯聚合物或 α 烯烴聚合物或共聚物。

在本發明的又一實施例中，上述的聚碳酸酯(共)聚合物組成物進一步包含一或多種選自耐衝擊改質劑、填料、補強材料諸如玻璃纖維或碳纖維(截短型或連續型)、安定劑、色素、染料、脫模劑、碳酸鹽、磷酸鹽或氫氧化物鹽類、金屬氧化物、潤滑劑、光擴散劑或抗靜電劑之添加劑。

在本發明的又一實施例中，上述的聚碳酸酯(共)聚合物組成物進一步包含(iv)由下列化學式所代表之一種芳族磷化合物：



其中，

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地各代表選擇性地鹵化 C_1 -至 C_8 -烷基或 C_5 -至 C_6 -環烷基、 C_6 -至 C_{20} -芳基或 C_7 -至 C_{12} -芳烷基，在各情況下選擇性地被烷基及/或鹵素取代，

X表示一種具有6至30個碳原子的單核或多核芳族自由基，

n係彼此獨立地為0或1，及

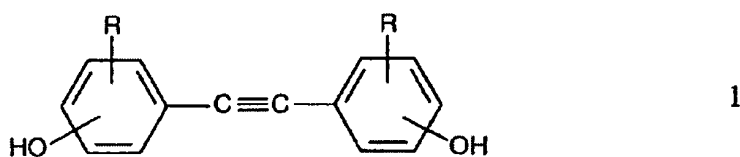
N代表自0至30之數值，

(v)一種聚四氟乙烯聚合物、一種氟化熱塑性塑膠或其混合物，或(vi)一種磺酸鹽類。

本發明的另一實施例，係包含上述聚碳酸酯(共)聚合物組成物之一種成形物件、板、膜、泡沫、層壓板或纖維。

本發明的另一實施例係製造上述聚碳酸酯(共)聚合物之一種方法，其步驟包括：(a)藉由任一適宜的聚合方法及較佳經由包含一種光氟化反應之一種界面聚合方法，聚合

(i)具有下列化學式之一或多種雙酚乙炔基：



其中苯環上的羥基可獨立地分別位於鄰位、間位或對位；及R可獨立地代表1、2、3或4個可各自獨立地分別為氫、鹵素、烷基、芳基或芳基烷基、烷基醚、氮氧化物或含氮基之取代基，及(ii)選擇性地一或多種二羥酚；及(b)分離所產生的聚碳酸酯(共)聚合物。

【實施方式】

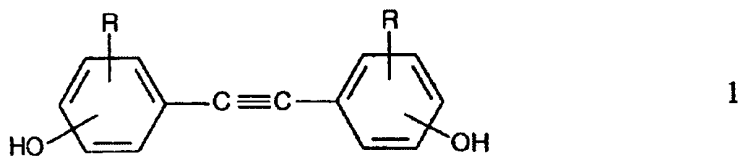
發明之詳細說明

除非另有說明，在本說明書中所提及之一種聚碳酸酯的組成物的“重量百分比”，係以100重量百分比之聚碳酸酯的重複性二酚殘基單元為基礎。例如，“包含90重量百分比的雙酚A之一種聚碳酸酯”，係指其中90重量百分比的重複單元係衍生自雙酚A或其對應衍生物的殘基之一種聚碳酸酯。對應衍生物包括但不限於二酚類的對應寡聚物；二酚與其等的寡聚物之對應酯類；及二酚與其等的寡聚物之對應氯甲酸酯類。

如下文中所用，“抗燃性”一詞係指降低或消除當暴露於低能量火焰時之點燃傾向。

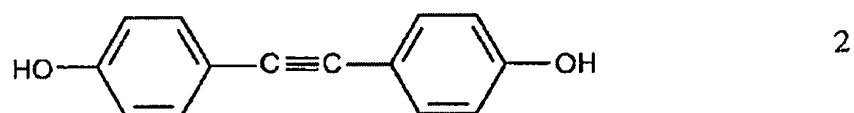
如下文中所用，“透明”一詞係指混濁百分比最高為15及透射百分比最低為75。

本發明係包含一或多種雙酚乙炔基(該單體殘基有時稱作托蘭(Tolan)單元)之一種聚碳酸酯聚合物，本發明更佳係包含與一或多種二羥酚共聚的一或多種雙酚乙炔基單體之一種聚碳酸酯共聚物。本發明的雙酚乙炔基單體係已知者及可藉由數種製程製造，如參見：Li等人於1997年期刊“Org Proc Res & Dev”第1期第325至332頁乙文；Bunz等人於1999年期刊“Tetrahedron Lett”第49期第2481至2484頁乙文；及More等人於1995年期刊“Chem Lett”第627至628頁乙文。本發明的雙酚乙炔基共單體係由下列化學式所代表：

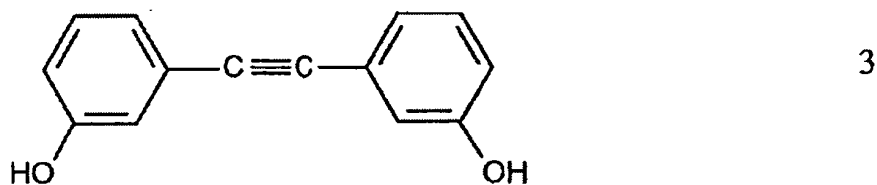


其中苯環上的羥基可獨立地分別位於鄰位、間位或對位；及R可獨立地代表1、2、3或4個可各自獨立地分別為氫、鹵素、烷基、芳基或芳基烷基、烷基醚、氮氧化物或含氮基之取代基，較佳R係獨立地為氫、甲基、異丙基、環己烷、苯基、三級丁基、氟、氯、溴、氮氧化物或苯并三唑基。

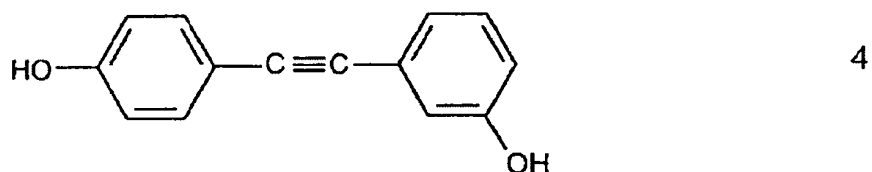
在一個較佳實施例中，R係位於各苯環上的所有位置之氫及二個羥基係皆位於各苯環上的對位，即1,2-雙(4-羥基苯基)乙炔：



在另一個較佳實施例中，R係位於各苯環上的所有位置之氫及二個羥基係皆位於間位，即1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔：



在又一較佳的實施例中，R係位於二個苯環上的所有位置之氫及一羥基係位於一苯環上的間位及另一羥基係位於另一苯環的對位，即1-(3-羥基苯基), 2-(4-羥基苯基)乙炔：



在又一較佳的實施例中，用於本發明中之1,2雙酚乙炔基係對位(2)與間位(3)取代的1,2雙酚乙炔基共單體之混合物。

苯環上的取代位置之選擇，可用於將最終聚合物的玻

璃轉化溫度(T_g)裁適為所欲標的。例如，相較於使用間位取代的1,2雙酚乙炔基所製成的一種聚碳酸酯(共)聚合物，使用對位取代的1,2雙酚乙炔基所產生的一種聚碳酸酯(共)聚合物具有較高的 T_g 。最終產物 T_g 的裁適作用容許針對特定的最終產物應用來設計產物，例如對於需要較高的熱性能之應用而言，較高的 T_g 係所需的；然而，需要容易加工處理的聚合物之應用，則將受惠於較低的 T_g 。

本發明較佳係一種聚碳酸酯共聚物，較佳係一或多種雙酚乙炔基與一或多種二羥酚之一種隨機共聚物。在本發明中所用的二羥酚較佳為2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(BPA)。選擇性地，聚碳酸酯共聚物可進一步由其他二羥酚化合物殘基所組成及其量係高達本發明之聚碳酸酯中的重複單元之約99.9重量百分比，藉此置換所用的二羥酚化合物總量中之雙酚A。

該等化合物的實例包括下列各者：間苯二酚；4-溴間苯二酚；對苯二酚；4,4'-二羥基聯苯醚；4,4-硫代二苯酚1,6-二羥基萘；2,6-二羥基萘；雙(4-羥基苯基)甲烷；雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷；雙(4-羥基苯基)-1-萘基甲烷；1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷；1,1-雙(4-羥基苯基)丙烷；1,2-雙(4-羥基苯基)乙烷；1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷；1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-1-苯基乙烷；2-(4-羥基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷；1,1-雙(4-羥基苯基)異丁烷；1,1-雙(4-羥基苯基)癸烷；1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基

苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基苯基)十二烷；1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)十二烷；反2,3-雙(4-羥基苯基)-2-丁烯；4,4-二羥基-3,3-二氯二苯醚；4,4-二羥基-2,5-二羥基二苯醚；2,2-雙(4-羥基苯基)金剛烷； α,α -雙(4-羥基苯基)甲苯雙(4-羥基苯基)乙腈；2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-乙基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-正-丙基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-異丙基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-二級丁基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-三級丁基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-環己基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-甲氧基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(2,3,5,6-四甲基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-5-二氯-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷； α,α' -雙(4-羥基苯基)甲苯； $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基 α,α -雙(4-羥基苯基)-對二甲苯；1,1-二氯-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烯；1,1-二溴-2,2-雙(4-羥基苯基)乙烯；1,1-二氯-2,2-雙(5-苯氧基-4-羥基苯基)乙烯；4,4'-二羥基二苯基酮3,3-雙(4-羥基苯基)-2-丁酮；1,6-雙(4-羥基苯基)-1,6-己二酮乙二醇雙(4-羥基苯基)醚；雙(4-羥基苯基)醚；雙(4-羥基苯基)硫醚；雙(4-羥基苯基)亞砷；雙(4-羥基苯基)砷；雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)砷；9,9-雙(4-羥基苯基)蒽；2,7-二羥基蒽6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基螺(雙)蒽烷(“螺二蒽烷雙酚”)；3,3-雙(4-羥基苯基)鄰苯二甲內酯；2,6-二羥基二苯并-對戴奧辛；2,6-二羥基噻蒽2,7-二羥基啡啶噻；2,7-二羥基-9,10-二甲基啡

吡啶3,6-二羥基二苯并呋喃；3,6-二羥基二苯并噻吩；或2,7-二羥基咪唑。

二羥酚可單獨使用，或以二或多種二羥酚的混合物形式使用。包括二羥基取代的芳族烴類在內之二羥酚類之進一步說明實例，係揭露於第4,217,438號美國專利。

在本發明的一實施例中，該聚碳酸酯係較佳由化學式(1)、(2)、(3)所代表的一或多種1,2雙酚乙炔基之一種同元聚合物或其混合物。

在本發明的另一實施例中，該聚碳酸酯係一種共聚物，其包含與雙酚A及雙酚A以外的一或多種二羥酚共單體共聚合之一或多種1,2雙酚乙炔基。

在本發明的另一實施例中，該聚碳酸酯係包含與雙酚A以外的一或多種二羥酚共單體共聚之一或多種1,2雙酚乙炔基之一種共聚物，換言之，該共聚物將不包含任一雙酚A基團。

在本發明的最佳實施例中，該共聚物係一種包含與雙酚A共聚之一或多種1,2雙酚乙炔基之碳酸酯共聚物。

1,2二酚乙炔基單體的存在量係自0.1至100重量百分比，以存在於該聚合混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎。1,2二酚乙炔基單體的存在量較佳等於或大於約0.1重量百分比，較佳等於或大於約1重量百分比，較佳等於或大於約2重量百分比，較佳等於或大於約5重量百分比，較佳等於或大於約10重量百分比，較佳等於或大於約15重量百分比，較佳等於或大於約20重量百分比，較

佳等於或大於約25重量百分比，較佳等於或大於約30重量百分比，較佳等於或大於約35重量百分比較佳等於或大於約40重量百分比，較佳等於或大於約45重量百分比，其中該重量百分比係以該聚合混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎。

1,2二酚乙炔基單體的存在量較佳等於或小於約100重量百分比，以存在於該聚合混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎，較佳等於或小於約99重量百分比，較佳等於或小於約98重量百分比，較佳等於或小於約95重量百分比，較佳等於或小於約90重量百分比，較佳等於或小於約85重量百分比，較佳等於或小於約80重量百分比，較佳等於或小於約70重量百分比，較佳等於或小於約65重量百分比，較佳等於或小於約60重量百分比較佳等於或小於約55重量百分比，較佳等於或小於約50重量百分比，其中該重量百分比係以該聚合混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎。

一或多種二羥酚(1,2二酚乙炔基單體以外者)的存在量(若有一種以上的二羥酚則獨立地以下列的量存在)係自0至99.9重量百分比，以存在於該聚合混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎。該一或多種二羥酚的存在量較佳獨立地等於或大於約0.1重量百分比，較佳等於或大於約1重量百分比，較佳等於或大於約2重量百分比，較佳等於或大於約5重量百分比，較佳等於或大於約10重量百分比，較佳等於或大於約15重量百分比，較佳等於或大於約

20重量百分比，較佳等於或大於約25重量百分比，較佳等於或大於約30重量百分比，較佳等於或大於約35重量百分比，較佳等於或大於約40重量百分比，較佳等於或大於約45重量百分比，其中該重量百分比係以該反應混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎。

該一或多種二羥酚的存在量較佳獨立地等於或小於約99.9重量百分比，以存在於該聚合混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎，較佳等於或小於約99重量百分比，較佳等於或小於約98重量百分比，較佳等於或小於約95重量百分比，較佳等於或小於約90重量百分比，較佳等於或小於約85重量百分比，較佳等於或小於約80重量百分比，較佳等於或小於約70重量百分比，較佳等於或小於約65重量百分比，較佳等於或小於約60重量百分比，較佳等於或小於約55重量百分比，較佳等於或小於約50重量百分比，其中該重量百分比係以該反應混合物中之所有形成碳酸酯的酚式單體之總重為基礎。

在本發明的聚碳酸酯中，可選擇性地使用支化劑及可包含具有至少三個官能基之多官能有機化合物，該等官能基可為羥基、羧基、羧酸酐、鹵代甲醯基及包含前述至少一者之混合物。特定的實例包括偏苯三酸；偏苯三酸酐；三氯化偏苯三酸；參-(羥基苯基)乙烷；靛紅-雙酚；tris飽和酚TC(1,3,5-參((對羥基苯基)異丙基)-苯)；tris飽和酚PA(4(4(1,1-雙(對羥基苯基-乙基) α,α -二甲基苄基)酚)；4-氯甲醯基鄰苯二甲酸酐；均苯三甲酸；二苯基酮四羧酸之類。

該支化劑較佳為叁-羥基苯基乙烷(THPE)。

若有支化劑，其添加水平可等於或大於約0.01莫耳百分比，較佳等於或大於約0.05莫耳百分比，及更佳等於或大於約0.1莫耳百分比，相對於二羥酚的量而言。該支化劑的添加水平可等於或小於約2莫耳百分比，較佳等於或小於約1莫耳百分比，及更佳等於或小於約0.5莫耳百分比，相對於二羥酚的量而言。

在本發明的聚碳酸酯中，可選擇性地使用一種終止劑。適宜的終止劑包括單價芳族羥基化合物、單價芳族羥基化合物的鹵甲酸酯衍生物、單價羧酸、單價羧酸的鹵化物衍生物及其混合物。終止劑的實例包括但不限於酚；對三級丁基酚；對異丙苯基酚；對異丙苯基酚碳酸酯；十一酸；月桂酸；硬脂酸；氯甲酸苯酯；三級丁基氯甲酸苯酯；對異丙氯甲酸苯酯；吡氯甲酸酯；辛基苯基；壬基氯甲酸苯酯；或其混合物。若有終止劑，其存在量係等於或大於約1莫耳百分比，較佳等於或大於約2莫耳百分比，及更佳等於或大於約3莫耳百分比，相對於二羥酚而言。若有終止劑，其存在量係等於或小於約10莫耳百分比，較佳等於或小於約8莫耳百分比，及更佳等於或小於約5莫耳百分比，相對於二羥酚而言。

可藉由任一適宜的聚合方法，製造本發明的聚碳酸酯共聚物。較佳藉由一種界面聚合方法製備本發明的聚碳酸酯共聚物。界面聚合作用係眾所周知的；如參見第3,028,365號、第3,334,154號、第3,275,601號、第253,915,926號、第

3,030,331號、第3,169,121號及第4,188,314號美國專利中所提供的細節，其中所有者皆在此完整地併入本案以為參考資料。

雖然製備製程的反應條件可能有所不同，數種較佳製程典型地涉及將雙酚乙炔基(共)單體及選擇性地若存在之二羥酚共單體溶解或分散於苛性鈉或鉀鹼的水溶液中，將所產生的混合物添加至一種不與水混溶的適宜溶劑介質中，及在一種適宜的催化劑諸如三乙胺之存在下及在受控的pH值條件如pH值8至10，將共單體與碳酸酯前驅物諸如光氣接觸。最常用之不與水混溶的溶劑包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、甲苯之類。

可使用一催化劑，以加速二羥基酚反應物與碳酸酯前驅物之聚合作用速率。代表性催化劑包括但不限於三級胺類諸如三乙胺、四級磷化合物、四級銨化合物之類。用於製備本發明的樹脂之較佳製程係包含光氣化反應。進行光氣化反應之溫度可能自低於0°C至約100°C不等。進行光氣化反應的溫度較佳為室溫以上(25°C至80°C)。因該反應是放熱反應，可使用光氣添加速率來控制反應溫度。光氣之所需量一般將依雙酚乙炔基(共)單體的量及選擇性地若存在之二羥酚共單體的量而定。

所欲的聚合程度係依數項因子而定，諸如乳化液的有效混合作用、水相的鹼含量(如反應混合物的pH值)、反應溫度、在反應器系列的不同部件中之滯留時間等。聚碳酸酯形成反應典型地可在高於8.5至14之pH值及在介於0°C至100°C之溫度進行，雖然通常不超過所用溶劑的沸點(針對操作壓

力進行校正)。該反應經常在0°C至95°C之一溫度進行。聚碳酸酯的所欲分子量係取決於單體相對於鏈終止劑之比例。鏈終止劑之添加係典型地在單體製備步驟之際或之後、光氯化步驟期間或之後或在低聚合及/或稠合步驟期間或之後。

界面製程的最終階段係包括獲得聚碳酸酯(共)聚合物成品。在聚合作用完成之際，將有機相與水相分開，以容許純化有機相及自其中回收聚碳酸酯產物。視需要以稀酸、水及/或稀鹼清洗有機相，直至不含有未反應的單體、殘餘的製程化學物質諸如偶合作用催化劑及/或其他電解質為止。可藉由噴霧乾燥、蒸氣去揮發物作用、在一種排氣型擠壓機中之直接去揮發物作用、藉由使用一種反溶劑諸如甲苯、環己烷、庚烷、甲醇、已醇或甲基乙基酮或其組合物之沉澱作用，而達成聚碳酸酯(共)聚合物產物之回收。

任擇地，可在一種班布里(Banbury)混合機、雙螺桿擠壓機或類似者中，在一種轉酯化催化劑存在下，藉由在熔態將雙酚單體與一種二芳基碳酸酯諸如碳酸二苯酯共反應形成均勻分散體，而製備聚碳酸酯(共)聚合物。藉由蒸餾作用移除熔融反應物中之揮發性單酚，及分離出熔融殘餘物形式之聚合物。

在本發明的另一實施例中，包含1,2-二酚乙炔基基團之一種聚碳酸酯同元聚合物及/或共聚物，係與包含上述所列的一或多種二羥酚基團之一或多種其他聚碳酸酯同元聚合物及/或共聚物熔融摻合。

一般而言，本發明的聚碳酸酯(共)聚合物之理想的重量

平均分子量係等於或大於約每莫耳10,000克(克/莫耳)，較佳等於或大於約16,000克/莫耳，更佳等於或大於約18,000克/莫耳，更佳等於或大於約20,000克/莫耳，更佳等於或大於約22,000克/莫耳，及甚至更佳等於或大於約25,000克/莫耳。為獲得具有盡量減少的凝膠水平及具有其他有益效應之聚合物，已發現本發明的聚碳酸酯(共)聚合物之重量平均分子量應等於或小於約100,000克/莫耳，較佳等於或小於約80,000克/莫耳，較佳等於或小於約60,000克/莫耳，較佳等於或小於約45,000克/莫耳，較佳等於或小於約40,000克/莫耳，及更佳等於或小於約35,000克/莫耳。除非另有說明，當提及分子量時，係意指重量平均分子量。

在另一實施例中，本發明的碳酸酯(共)聚合物組成物所包含之包含1,2-二苯基乙炔基基團的一種聚碳酸酯(共)聚合物，係與一或多種附加的熱塑性聚合物摻合之一種聚碳酸酯聚合物。適宜的熱塑性摻合式聚合物包括但不限於聚烯烴(PO)，諸如聚乙烯同元聚合物與共聚物及聚丙烯同元聚合物與共聚物；聚烯烴彈性體(POE)，諸如實質上直鏈乙烯聚合物或一或多種直鏈乙烯聚合物(S/LEP)；聚酯類，諸如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)與聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)；聚苯硫醚類(PPS)；聚硫烷類(PFU)；聚縮醛類；聚伸苯基氧化物(或聚苯醚)(PPO或PPE)；聚醯胺類(PA)；苯乙烯系聚合物，諸如聚苯乙烯(PS)、耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、苯乙烯與丙烯腈共聚物(SAN)、丙烯腈與苯乙烯及丙烯酸酯共聚物(ASA)、丙烯腈與乙烯-丙烯及苯乙烯共聚物(AES)、苯

乙烯與順丁烯二酸酐共聚物(SMA)；耐衝擊改質劑，例如丁基橡膠、氯化聚乙烯橡膠(CPE)、氯磺化聚乙烯橡膠；烯烴聚合物或共聚物，諸如乙烯/丙烯共聚物(EP)、乙烯/苯乙烯共聚物(ES)、乙烯與丙烯及二烯共聚物(EPDM)、苯乙烯與乙烯及丁二烯三元聚合物、苯乙烯與丁二烯聚合物、苯乙烯與乙烯聚合物、 α 烯烴聚合物或共聚物、苯乙烯與乙烯與丁烯及苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)；核殼型橡膠，諸如甲基丙烯酸甲酯、丁二烯及苯乙烯(MBS)；含矽接枝共聚物，較佳係一種具有核殼形態的含矽接枝(共)聚合物及其包括含有聚合(甲基)丙烯酸烷基酯的一接枝殼及含有聚有機矽氧烷與聚(甲基)烷基丙烯酸酯組分的一複合橡膠核心；熱塑性彈性體(TPE)；工程熱塑性彈性體(COPE)；胺甲酸乙酯式工程熱塑性彈性體；功能性烯烴聚合物，諸如(甲基)甲基丙烯酸環氧丙基酯(GMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)接枝聚合物與共聚物；再生聚合物組成物；烯烴嵌段共聚物(OBC)；液晶聚合物；及其混合物。用於與本發明的聚碳酸酯(共)聚合物摻合之最佳的熱塑性聚合物係丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物，其典型地係苯乙烯或經取代的苯乙烯及丙烯腈或經取代的丙烯腈在一個先前形成的二烯聚合物主鏈(如聚丁二烯或聚異戊二烯)上之接枝。

當存在一種以上的熱塑性摻合式聚合物時，個別的熱塑性摻合式聚合物可個別地熔融摻合至本發明的聚碳酸酯(共)聚合物組成物中，其等可預先熔融摻合在一起然後添加至(熔融摻合至)本發明的聚碳酸酯(共)聚合物組成物中，或

二或多者可與經個別地熔融摻合的其他者預先熔融摻合。

苯乙烯與經取代的苯乙烯係具有與芳族環連接的一或多個烷基、烷氧基、羥基或鹵代取代基之乙烯基芳族單體，其包括如 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、三甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、對羥基苯乙烯、甲氧基苯乙烯及經乙烯基取代的稠合芳族環結構諸如乙烯基萘、乙烯基蒽以及乙烯基芳族單體的混合物。

丙烯腈係“單乙烯屬不飽和腈單體”之實例，其係每個分子包括單一腈基與單一的乙烯屬不飽和作用位點之非環化合物。其他的單乙烯屬不飽和腈單體例如包括甲基丙烯腈與 α -氯丙烯腈。

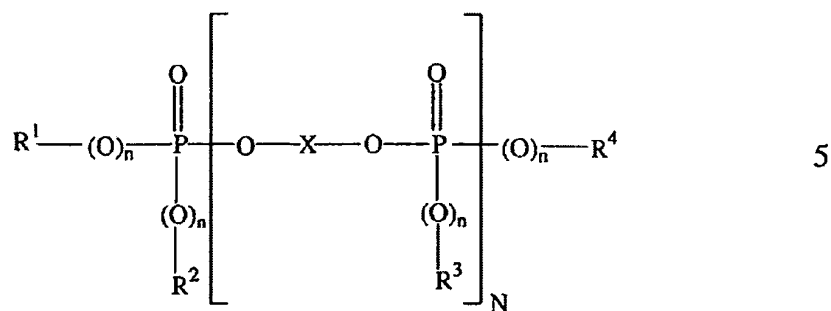
可藉由技藝中所知的任一方法，製造適宜的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。在本發明的一個較佳實施例中，一種適宜的ABS係一種高橡膠接枝型丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，其係在包括一個乳化聚合步驟之一製程中製造。”高橡膠接枝型”一詞一般係指接枝共聚物樹脂，其中至少約30重量百分比及較佳至少約45重量百分比的剛性聚合物相係化學結合或接枝至彈性體基板相。適宜的ABS類型高橡膠接枝型共聚物可自例如GE塑料有限公司之商標BLENDX™的商品取得及其等級包括131,336、338,360及415。在本發明的另一較佳實施例中，一種適宜的ABS係在包括一個大塊聚合步驟之製程中製造，即所謂的大塊ABS。在本發明的又一實施例中，該ABS可為一或多種乳

化聚合型ABS及一或多種大塊ABS聚合型ABS。

摻合式熱塑性聚合物諸如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的典型存在量可等於或大於約3重量部分，較佳等於或大於約5重量部分，及更佳等於或大於約7重量部分，以該組成物的總重為基礎。摻合式熱塑性聚合物諸如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的典型存在量可等於或小於約30重量部分，較佳等於或小於約20重量部分，更佳等於或小於約15重量部分，及甚至更佳等於或小於約10重量部分，以該組成物的總重為基礎。

可選擇性地用於本發明中之阻燃劑添加劑的量係等於或大於約0.05重量部分，較佳等於或大於約0.1重量部分，較佳等於或大於約0.5重量部分，更佳等於或大於約1重量部分，更佳等於或大於約2重量部分，及更佳等於或大於約5重量部分，以該組成物的總重為基礎。阻燃劑可選擇性地以等於或小於約30重量部分、較佳等於或小於約20重量部分、較佳等於或小於約15重量部分及更佳等於或小於約10重量部分之一範圍用於本發明中，以該組成物的總重為基礎。

一種較佳的阻燃劑添加劑係由下列化學式所代表之一或多種芳族磷化合物：



其中，

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地各代表選擇性地鹵化 C_1 -至 C_8 -烷基或 C_5 -至 C_6 -環烷基、 C_6 -至 C_{20} -芳基或 C_7 -至 C_{12} -芳烷基，在各情況下選擇性地被烷基及/或鹵素取代，

X表示一種具有6至30個碳原子的單核或多核芳族自由基，
n係彼此獨立地為0或1，及

N代表自0至30之數值，

較佳的芳族磷化合物係單磷酸酯，例如磷酸三苯酯(TPP)；寡聚型磷酸酯，例如間苯二酚二磷酸酯(RDP)或雙酚A-雙(磷酸二苯酯)(BAPP)；及其混合物。

在本發明的組成物中，亦可包括聯同或取代磷化合物之其他阻燃劑，諸如抗熔滴劑，如一種聚四氟乙烯聚合物(PTFE)、一種氟化熱塑性塑膠或其混合物；磺酸鹽類；鹵化化合物及較佳為溴化化合物；及其組合物。

本發明的聚碳酸酯(共)聚合物組成物可含有選擇性的添加劑，諸如一種色素或染料、膠黏劑、脫模劑、潤滑劑、填料、補強材料、光擴散劑等。該等選擇性添加劑係技藝中眾所周知的。若存在色素或染料，其量較佳自0.0001至5重量百分比。潤滑劑與膠黏劑的典型存在量係自0.01至2重量百分比。較佳的脫模劑係長鏈脂肪酸的已知酯類；其量較佳自0.01至2重量百分比。較佳的填料係玻璃纖維及/或滑石，其量較佳自1至20重量百分比。較佳的光擴散劑係二氧化矽(SiO_2)、核心/殼型橡膠或其組合物，及其典型存在量係自0.1至10重量百分比。所有百分比係以聚碳酸酯(共)聚

合物組成物的重量為基礎。

本發明的聚合物組成物亦可含有一種安定劑，諸如一種抗氧化劑及/或一種紫外線安定劑。適宜的安定劑實例係一種含硫分子、亞膦酸酯、受阻酚、次磷酸酯、亞膦酸酯及/或二亞膦酸酯諸如肆-(2,4-二-三級丁基苯基)伸聯苯基二亞膦酸酯、氫氧化物鹽類、金屬氧化物、碳酸鹽諸如碳酸鈣、氫氧化鋁、磷酸鹽諸如較佳為磷酸鈉等。該聚碳酸酯(共)聚合物組成物中之一或多種安定劑的含量係較佳獨立地自0.01至5百分比，較佳自0.05至2百分比，以聚碳酸酯(共)聚合物組成物的重量為基礎。

當使用一種摻合式熱塑性聚合物時，藉由所施用的一些剪力將起始樹脂熔化在一起，而便利地摻合本發明的聚碳酸酯(共)聚合物與一或多種摻合式熱塑性聚合物。擠壓機係用於進行混合操作之適宜裝置。若需要，該混合物可立即熔融加工形成一特定物件，諸如一板、膜或模塑部件。亦可在其他聚合物的板或膜上或之間共擠製該混合物。摻合物也可能形成顆粒，諸如在後續操作中待熔融加工之丸粒。

本發明的聚碳酸酯(共)聚合物顯示在高溫的成炭能力之顯著改善，例如在足以點燃與燃燒習用聚碳酸酯聚合物的條件下所典型遭遇的溫度。在不侷限於任一特定理論之情況下，吾等相信在燃燒條件下，本發明的聚碳酸酯(共)聚合物之成炭作用增加，造成可供點燃與助長燃燒的燃料較少。藉由釋熱可燃性試驗量化該現象，其中釋熱之改善(數值較低)係等同於可燃性性質之改善(亦即點燃的可能性

較小；一旦點燃，自行熄滅的機會增加；一旦點燃，燃燒較少，火焰較少蔓延等等)。

此外，毋需習用抗燃性或阻燃性聚碳酸酯組成物中所用的阻燃劑化合物，本發明的聚碳酸酯(共)聚合物即可符合或超越終端使用的可燃性要求。例如，可能不需要鹵化合物(添加劑形式或反應加入聚合物主鏈中者)，特別是氯化或溴化有機或無機化合物。再者，本發明的組成物可能不需要任何單體型、寡聚型、添加劑型或反應型磷化合物。

憑藉其等極佳的成炭傾向與良好的機械、物理及熱性質，如本發明的碳酸酯(共)聚合物組成物係適用於製造多種加工物件，尤其該等受到機械性質方面的嚴格要求及尤其需要良好的耐衝擊性與低釋熱者。此外，因毋需鹵素及/或磷添加劑即符合可燃性要求之故，本發明的聚碳酸酯(共)聚合物可為透明的。

本發明的聚碳酸酯(共)聚合物組成物係熱塑性。當藉由施用熱而軟化或熔融時，可使用習用技術，諸如單獨或組合使用之壓縮成型、射出成型、氣體輔助射出成型、與一種非聚合性(例如金屬)或聚合物基板(例如泡沫)或其組合物進行或在其上進行之包覆成型作用、2k射出成型、旋轉模製、壓延作用、真空成形、熱成形、擠壓作用及/或吹氣成型，將本發明的聚碳酸酯(共)聚合物組成物形成或模製成加工物件。聚碳酸酯(共)聚合物組成物亦可製造、成形、旋製或拉製成為膜、纖維、多層式層壓板，或擠製成為板及/或型材。可製造的加工物件實例為：各類外殼，例如用於

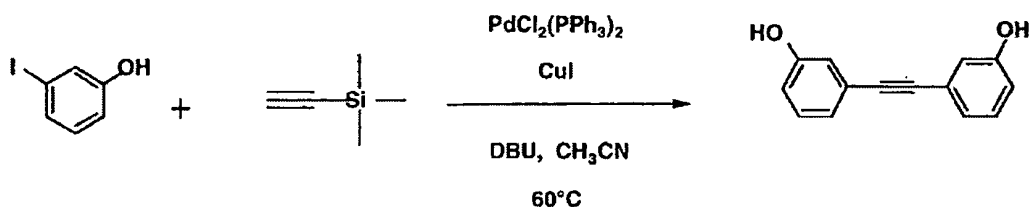
家用電器諸如榨汁機、咖啡機、食物調理機者；用於辦公室設備諸如顯示器、印表機、影印機者；或用於建築業與汽車組件的包覆板者。其等亦可用於電機工程應用中，因其等具有非常良好的電性能。

此外，本發明提供包含本發明的聚碳酸酯(共)聚合物之造型、成形或模製物件。此述之該等聚碳酸酯(共)聚合物組成物可用於製造加工物件或造型物件，諸如：軌道車輛的內部裝飾、一般大型客運車輛的內部裝飾、更具體之飛機內部裝飾、汽車內部與外部應用、含有小型變壓器的電氣設備之外殼、資訊傳播與傳輸裝置的外殼、用於醫學用途的外殼與包覆、按摩裝置及其外殼、兒童玩具車輛、薄板牆元件、安全設備的外殼、掀背式車輛擾流板、隔熱輸送容器、用於飼養或照顧小動物之器具、用於衛生用具與浴室安裝之物件、通風口的覆蓋格柵、用於涼亭與棚子之物件及園藝用具的外殼。較佳的加工物件包括諸如用於下列各者之機箱或外殼：電動工具、用具、消費電子設備諸如TV、VCR、DVD播放機、網路設備、電子書等；或諸如用於下列各者之機箱或外殼：資訊科技設備諸如電話、電腦、顯示器、傳真機、電池充電器、掃瞄器、影印機、印表機、掌上型電腦、平板顯示器、連接器與插頭；房屋與建築工程中之半透明覆蓋物，諸如中空板屋面、厚實心板玻璃替換物、辦公室與非辦公室隔間用分隔遮屏、室內門窗、露營車窗戶、可棄置式高溫應用、食品加工設備、食品儲存應用、儲水應用之類。

為使得嫻熟技藝者能更好地施行本發明，經由說明而非經由限制之方式提供下列實例。

實例

依據下列反應流程，藉由將間碘酚與三甲基矽基乙炔反應而達成1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔之合成作用：



如下進行上述反應：

在60°C，在0.25莫耳百分比的PdCl₂(PPh₃)₂與0.9莫耳百分比的碘化銅之混合物中添加280部分的間碘酚，及添加至55部分的三甲基矽基乙炔(其可依據製備期刊“Organic Syntheses”整體第8期第606頁(1993年)乙文；第65期第61頁(1987年)乙文)在包含體積/體積比例為1.5/2.5的乙腈、8-二吡雙環[5.4.0]十一碳-7-烯(CH₃CN/DBU)之800毫米反應溶劑中的混合物。攪拌該反應混合物及回流5小時。經由依據習用程序的再結晶作用與純化作用，而得85克的1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔。藉由HPLC測得該產物的純度高於98百分比。藉由¹H NMR確認結構，及其係與上述流程所示的產物結構相符。

在如下所概述之1公升反應器中，進行經由一界面製程之1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔與雙酚A的共聚合作用。將雙酚A溶解於苛性鹼水溶液中，添加二氯甲烷作為第二相，接著進行光氯化步驟。基於安全理由，使用雙(三氯甲基)碳酸酯(有時稱作三光氣)於二氯甲烷中之一溶液，而非在反應中添

加氣體光氣。藉由添加三乙胺而完成該反應，三乙胺係作為快速鏈增長之催化劑。在反應性端基的反應完成之後，將製程用水分離。然後藉由鹽酸與水進行數次酸性清洗，而純化該聚合物溶液。在藉由蒸發作用移除二氯甲烷之後，在高溫真空中乾燥該聚合物。

一個具有底部旋塞的1公升夾套反應器係配備有一個攪拌器、一個回流冷凝器、一個熱電偶、一個pH值探針及試劑進料口。藉由水浴控制溫度，沖洗該反應器的夾套。藉由進料泵，將位於二氯甲烷中的下列溶液添加至反應器：三光氣溶液(100毫克/毫升)、對三級丁基酚(PTPB)溶液(10毫克/毫升)及三乙胺(TEA)溶液(70毫克/毫升)。存在一種適宜的光氣監測系統。

在反應器中添加雙酚A與1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔。以氮氣沖洗該反應器，及在反應器中添加250毫升之1.5莫耳濃度的苛性鹼水溶液。在固體物已完全溶解之後，添加100毫升的二氯甲烷及啟動攪拌器。將攪拌器控制在其中雙相混合物看來均質之一速度，其約為每分鐘250轉(RPM)。然後在40分鐘期間，將133毫升的三光氣溶液泵送至反應器中(速率為3.325毫升/分鐘)。然後依據標的鏈長，典型地在5分鐘內將PTBP溶液(鏈終止劑)泵送至反應中。接著在20分鐘期間另外添加66.5毫升的三光氣溶液(速率為3.325毫升/分鐘)。在10分鐘的反應時間之後，藉由添加30毫升的TEA溶液而起始偶合反應。讓偶合作用進行10分鐘，在該期間藉由添加6莫耳濃度的苛性鹼而將pH值控制在最低12.5。

將反應混合物添加至一分離漏斗。在各相分離之後，收集包含聚合物溶液之較重的有機相。將較輕的水相棄置。在分離之前，藉由在分離漏斗中混合與沉降，以100毫升之5莫耳濃度的鹽酸清洗有機相二次。然後以100毫升的純水清洗有機相四次。藉由蒸發作用移除二氯甲烷。所產生之本發明的聚碳酸酯共聚物係在溫度介於100°C至150°C之間及減壓(約10毫巴(mbar))的烘箱中乾燥過夜。

比較例A與B係酚單體相對於終止劑的莫耳比例分別為24與31之雙酚A(Bis-A)聚碳酸酯同元聚合物。第1與2例係酚單體相對於終止劑的莫耳比例分別為24與31之1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔(Bis-Ace)及包含27重量百分比的1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔之雙酚A聚碳酸酯共聚物，以1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔與雙酚A單體的合併重量為基礎。第1表提供反應物的量、乾燥條件及所產生的產物聚合物之特徵分析。

經測得為3.2毫米厚之機械、熱及可燃性性質試驗的樣品，係在具下列參數之德馬格(Demag) IntElect80/370-310類型的電動射出成型機器上射出成型：桶廓型；噴嘴至料斗：290°C至250°C；模具溫度：80°C；及週期時間：57秒。藉由下列試驗方法測定第1表中所列之性質：

“Mw”、“Mn”及“Mw/Mn”係分別為重量平均分子量、數目平均分子量及分子量分布，及係藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定，數值係示為每莫耳的克數(g/mol)；

“T_g”係使用微差掃描熱量測定法(DSC)所測定的玻璃轉化點。使用配備有一個冷藏冷卻系統之TA儀器公司型號

Q2000 DSC，進行DSC實驗。使用Q之熱優勢(Thermal Advantage for Q)系列(2.7.0.380版)軟體包收集數據，及使用4.4A版的通用分析(Universal Analysis) 2000軟體包精簡數據。以金剛烷(熔點為 -64.53°C)、正十八烷(熔點為 28.24°C)、錮(熔點為 156.60°C)及鋅(熔點為 419.47°C)校正熱量計的溫度，掃描速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。從錮($\Delta H=28.71$ 焦耳/克)分析校正焓訊號。使用梅特勒(Mettler)分析天平精確地稱重約8至10毫克的試樣。全程使用輕質(約25毫克)鋁盤。該盤具有皺褶以增進試樣/盤之接觸，但密封並非氣密式。採用下列溫度廓型：

方法誌：

- 1:在 20.00°C 達到平衡
- 2:等溫達2.00分鐘
- 3:以 $10.00^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 陡升至 300.00°C
- 4:等溫達1.00分鐘
- 5:以 $10.00^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 陡降至 20.00°C
- 6:等溫達2.00分鐘
- 7:以 $10.00^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 陡升至 200.00°C
- 8:方法結束

“維卡(Vicat)”軟化溫度係依據ISO 306於每小時 120° 及1公斤測定；

“Tm”係依據ISO 527測定之拉伸模量；

“Fm”係依據ISO 178測定之彎曲模量；

“UL-94”係在3.2毫米(mm)試驗樣品上所進行之保險商

實驗室標準(The Underwriters Laboratories' Standard) 94可燃性試驗。依據標準進行評分；

“炭”係藉由熱重分析(TGA)測定，及以基於初始試樣重量的百分比報導。TGA係一種動態方法，其中以在一恆定速率作為溫度函數或在一恆定溫度作為時間函數之方式而連續測量一試樣的重量損失。將在550°C所留存之重量視為自一試樣所形成的炭含量之適當量測。使用在型號4400控制器上運作及沖洗用氣體(氮氣或空氣)流量為60毫升/分鐘之TA儀器公司的型號2950 TGA，進行TGA實驗。使用2.3版熱溶液(Thermal Solutions)軟體包收集數據，及使用4.5A版的通用分析(Universal Analysis) 2000軟體包精簡數據。藉由校正過的TGA天平及置於一鉑盤上，而精確地稱重約12至15毫克的試樣。依據下列參數進行TGA：溫度掃描速率為20°C/分鐘；最低試驗溫度為25°C；及最高試驗溫度為850°C；及

“總HRR”、“HRC”及“峰值T”係分別為總釋熱、釋熱能力及峰值溫度，及其等係在美國大西洋城國際機場之聯邦航空局休斯(W.J. Hughes)技術中心的儀器上藉由脈衝式燃燒流量熱量測定法(PCFC)所測定之釋熱性質。實驗程序係以美國聯邦航空局所用的程序為基礎，細節請參見Bernhard Schartel、Kristen H, Pawlowski及Richard E. Lyon於期刊“Thermochimica Acta”第462期(2007年)第1-14頁之“熱解燃燒作用流量熱量計：評估阻燃性PCI/ABS材料之工具？(Pyrolysis: Tool To Assess Flame Retarded PCI/ABS Material?)”乙文及第6,464,391號美國專利，其在此完整地併

入本案以為參考資料。將1毫克試樣裝載至一個小型石英管中及置入熱解管的鉑線圈元件中。該熱解管然後在短暫平衡之後置入該系統中。以每秒5°C的程控加熱速率將試樣從環境溫度加熱至1200°C，然後以等溫方式在1200°C維持20至30秒。熱解管的起始溫度設定係視為比藉由TGA所測得的分解作用開始低40至50°C。界面溫度係比所測得之TGA檢測式開始溫度低約5至10°C。該實驗之炭產量係PCFC試驗前後之試樣質量測量。從所得的釋熱曲線讀取HRR、HRC及峰值T。

第1表

比較例	實例	A	B	1	2
反應物的量					
Bis-A, 克		34.2	34.2	24.4	24.4
Bis-Ace, 克		-	-	9.03	9.03
PTBP, 克		0.955	0.715	0.955	0.715
TEA, 毫升		2.75	2.75	2.75	2.75
反應條件					
乾燥, °C		150	150	100	150
聚合物特徵分析					
Mw, 克/莫耳		18,750	29,090	18,850	24,840
Mn, 克/莫耳		8,180	10,220	7,150	8,610
Mw/Mn		2.3	2.8	2.6	2.9
T _g , °C		145	150	130	132
維卡(Vicat), °C		150	155	131	133
Tm, MPa/平方公尺		2,250	2,310	2210	2,550
Fm, MPa/平方公尺		2,230	2,175	2185	2,560
UL 94評分		V-2	V-2	V-0	V-0
在氮氣下之炭, %		19	19.4	31.4	31.5
在空氣下之炭, %		29	28	43	42
總HRR, 千焦耳/克		21.3	21.3	15.4	14.9
HRC, 焦耳/克-K		485	561	382	340
峰值T, °C		504	509	495	520

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100113158

C08G64/00 (2006.01)

64/00 (2006.01)

※申請日：100.4.15

※IPC 分類：C08L69/00 (2006.01)

55/02 (2006.01)

53/02 (2006.01)

27/18 (2006.01)

23/10 (2006.01)

C08K54/22 (2006.01)

5/2 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚碳酸酯共聚物

POLYCARBONATE COPOLYMER

二、中文發明摘要：

提供一種聚碳酸酯(共)聚合物，其包含一種二羥基雙酚乙炔及選擇性地較佳為雙酚A的一種二羥酚之單體殘基。該聚碳酸酯(共)聚合物顯示顯著改善的可燃性性質，如在燃燒條件下之炭化增加與釋熱降低所示。本發明的其他實施例包括用於製造該聚碳酸酯(共)聚合物之一種方法。

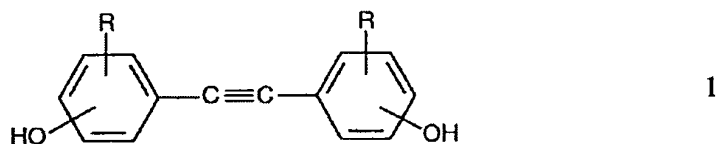
三、英文發明摘要：

A polycarbonate (co)polymer is provided comprising monomeric residues of a dihydric bisphenol acetylene and optionally a dihydric phenol, preferably Bisphenol-A. Said polycarbonate (co)polymer demonstrates significantly improved flammability properties as demonstrated by increased charring and lower heat release under combustion conditions. Further embodiments of the present invention include a method for producing said polycarbonate (co)polymer.

七、申請專利範圍：

1. 一種聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其包含下列殘基：

(i)具有下列化學式之一或多種雙酚乙炔基：



其中苯環上的羥基可獨立地分別位於鄰位、間位或對位，及R可獨立地代表1、2、3或4個可各自獨立地分別為氫、鹵素、烷基、芳基或芳基烷基、烷基醚、氮氧化物或含氮基之取代基，

及

(ii)選擇性地一或多種二羥酚。

2. 如申請專利範圍第1項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其中R係獨立地為氫、甲基、異丙基、環己烷、苯基、三級丁基、氟、氯、溴、氮氧化物或苯并三唑基。

3. 如申請專利範圍第1項之聚碳酸酯共聚物組成物，其中

(i)該雙酚乙炔基係1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔、1,2-雙(4-羥基苯基)乙炔、1-(3-羥基苯基), 2-(4-羥基苯基)乙炔或其混合物

及

(ii)該二羥酚係雙酚A。

4. 如申請專利範圍第1項之聚碳酸酯共聚物組成物，其中

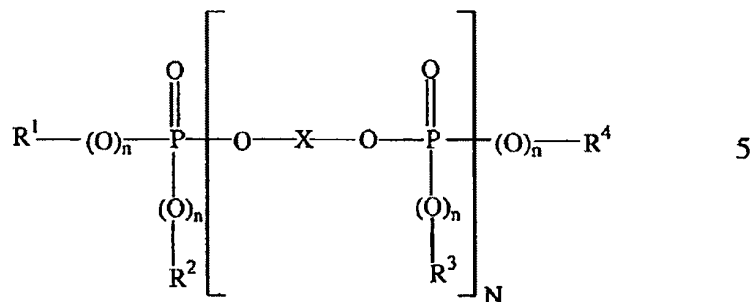
(i)該雙酚乙炔基的存在量係自0.1至50重量百分比

及

- (ii)該二羥酚的存在量係自99.9至50重量百分比，
其中該重量百分比係以(i)與(ii)的總合併重量為基礎。
5. 如申請專利範圍第1項之聚碳酸酯共聚物組成物，其中
(i)該雙酚乙炔基係1,2-雙(3-羥基苯基)乙炔、1,2-雙
(4-羥基苯基)乙炔或其混合物，及其存在量係自0.1至50
重量百分比
及
(ii)該二羥酚係雙酚A，及其存在量係自99.9至50重
量百分比，
其中該重量百分比係以(i)與(ii)的總合併重量為基礎。
6. 如申請專利範圍第1項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其
進一步包含一或多種摻合式熱塑性聚合物。
7. 如申請專利範圍第6項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其
中該摻合式熱塑性聚合物係一種耐衝擊改質劑。
8. 如申請專利範圍第6項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其
中該摻合式熱塑性聚合物係大塊聚合型ABS、乳化聚合
型ABS、一種丙烯聚合物、一種丙烯共聚物或其混合物。
9. 如申請專利範圍第1或6項之聚碳酸酯(共)聚合物組成
物，其進一步包含一或多種選自填料、補強材料、安定
劑、色素、染料、脫模劑、碳酸鹽、磷酸鹽或氫氧化物
鹽類、金屬氧化物、潤滑劑、光擴散劑或抗靜電劑之添
加劑。
10. 如申請專利範圍第9項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其
中該補強材料係玻璃纖維或碳纖維。

11. 如申請專利範圍第1或6項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物，其進一步包含下列之一或多者

(iv) 由下列化學式所代表之一種芳族磷化合物：



其中，

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地各代表選擇性地鹵化 C_1 -至 C_8 -烷基或 C_5 -至 C_6 -環烷基、 C_6 -至 C_{20} -芳基或 C_7 -至 C_{12} -芳烷基，在各情況下選擇性地被烷基及/或鹵素取代，

X 表示一種具有6至30個碳原子的單核或多核芳族自由基，

n 係彼此獨立地為0或1，

N 代表自0至30之數值，

(v) 一種聚四氟乙烯聚合物、一種氟化熱塑性塑膠或其混合物，或

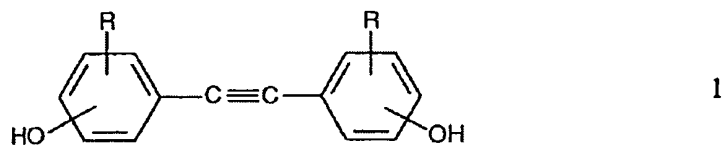
(vi) 一種磺酸鹽類。

12. 一種包含如申請專利範圍第1、6或9項之聚碳酸酯(共)聚合物組成物之成形物件、板、膜、泡沫、層壓板或纖維。

13. 一種製造一種聚碳酸酯(共)聚合物之方法，其步驟包括：

(a) 聚合下列二者

(i)具有下列化學式之一或多種雙酚乙炔基：



其中苯環上的羥基可獨立地分別位於鄰位、間位或對位，及R可獨立地代表1、2、3或4個可各自獨立地分別為氫、鹵素、烷基、芳基或芳基烷基、烷基醚、氮氧化物或含氮基之取代基

與

(ii)選擇性地一或多種二羥酚

及

(b)分離所產生的聚碳酸酯(共)聚合物。

14. 如申請專利範圍第13項之製造一種聚碳酸酯(共)聚合物之方法，其中該聚合製程係經由包含一種光氯化反應之一種界面聚合方法。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)