

96年7月13日

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：95110152

※ 申請日期：95年3月23日

※IPC 分類：C08J 9/06,

C08L 25/06,

C08K 5/17, 5/24, 5/10

一、發明名稱：(中文/英文)

防火發泡塑膠組成物與所成形物件

FLAME-RETARDED FOAMED PLASTIC COMPOSITIONS AND SHAPED ARTICLES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商·第一工業製藥股份有限公司

DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.

代表人：(中文)

大柳雅利

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國京都府京都市下京區西七條東久保町 55 番地

55 Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku, Kyoto, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.大西英明/ONISHI, HIDEAKI

2.森下健/MORISHITA, KEN

國 籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN
2. 日本/JAPAN

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：

日本；2005年4月12日；2005-114100

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。

五、中文發明摘要：

一種防火發泡塑膠組成物，係包括聚苯乙烯型樹脂；具有高於 60 重量 % 之溴含量以及 190 °C 至 320 °C 之失重 5 % 溫度 (5 wt% loss temperature) 的溴化耐燃劑；4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶羧酸酯系列之具有立體障礙效果的胺 (hindered amine)；以及發泡劑。

六、英文發明摘要：

A flame retarded foamed plastic composition comprises a polystyrene type resin; a brominated flame retardant having a Br content greater than 60% by weight and 5 wt% loss temperature of 190-320 °C; a hindered amine of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine carboxylate series, and a blowing agent.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於防火發泡塑膠組成物以及由其所製造之成形物件。該成形物件通常使用作為絕緣材料、封裝材料或其他用途。

【先前技術】

由於發泡型聚苯乙烯物件具有高絕熱性質、高防水性、輕荷重及適當機械強度，因此已廣泛應用於各領域。但於各應用領域中該等性質仍需要進一步改善，尤其是耐燃性。聚苯乙烯具易燃性且於燃燒過程中產生大量熱。此外，聚苯乙烯發泡體具有大表面積，一旦點燃便會迅速燒毀。因此，基於防火安全，聚苯乙烯發泡體需要具有耐燃性。

近來，有關氟化烴的環境問題統稱為「FLON」，由於臭氧層破壞及全球暖化加速了使用可燃性烴類及烷基醚來取代 FLONs 作為聚苯乙烯發泡體之發泡劑。此種取代對於防火型聚苯乙烯發泡體的製造增添了若干困難。發泡體所增加的可燃性可藉由提高耐燃劑的添加量予以補償。然而，提高耐燃劑的量不僅會對其他必需性質如機械強度及總體密度造成負面影響，亦會增加製造成本。

通常，聚苯乙烯發泡體是藉由使用鹵化耐燃劑而具有耐燃性。最為普遍的是於押出發泡製程 (extrusion foaming process) 中使用六溴環十二烷 (HBCD)，而於珠粒發泡製程

(bead foaming process) 中使用四溴環辛烷 (TBCO) 及 HBCD。

HBCD 及 TBCO 具有高度熱不穩定性，其失重 5% 溫度 (5 wt% loss temperature) 分別為 230 至 250°C 及 200°C。當 HBCD 及 TBCO 單獨使用於押出發泡製程中時，會造成包括發泡體變色等問題。此外，溴化氫及其他分解產物可能會腐蝕部份押出機。於先前技藝中已嘗試於押出發泡製程中組合使用 HBCD 及熱安定劑。此等熱安定劑包括有機錫聚合物與亞異丙基二苯基亞磷酸酯化合物之組合 (JP59/43060B)、有機錫化合物與鹼土金屬皂之組合 (JP5/24174B)、以及水滑石 (JP 2004/161868A)。於某些專利文獻中可發現有機錫化合物與其他熱安定劑組合之使用。此等熱安定劑存在其他問題或者已證實功效並不如預期。有機錫安定劑對於生態是有害的。亞異丙基二苯基亞磷酸酯化合物則易於水解。此可能阻礙了發泡體廢料的回收利用。高級脂肪酸鹼土金屬皂及水滑石已於我們的試驗中証實可有效地安定溴化耐燃劑，但卻也顯著地降低了耐燃性。

除了 HBCD 及 TBCO 以外，已知四溴雙酚 A-雙 (2,3-二溴-2-甲基丙基) 醚為耐燃劑。此化合物具有約 270°C 之失重 5% 溫度。就熱穩定性而言，此耐燃劑並不適用於聚苯乙烯發泡體，尤其是當存在例如滑石、膨潤土、高嶺土、雲母、矽石或矽藻土等發泡成核劑 (foam nucleus agent) 時，除非與某些熱安定劑組合。JP 51/25061B 揭露了將所

述耐燃劑與高級脂肪酸金屬皂相結合的方法。如上所述，雖然金屬皂可有效安定耐燃劑，但顯然可能會影響發泡體的耐燃性。JP 5/67654B 揭露了在沒有任何成核劑存在的情況下，將上述類型之耐燃劑以位於有機溶劑中之溶液形式添加至聚苯乙烯發泡體的方法。此方法的用途有限且必須遭受發泡體變色及耐燃性降低的問題，再者，成核劑的存在對於改善發泡體的多孔結構而言是必需的。

其他具有介於 280°C 至 320°C 間之失重 5% 溫度的耐燃劑實例包括四溴雙酚 A-雙(2,3-二溴丙基)醚、參(2,3-二溴丙基)三聚異氰酸酯以及參(三溴新戊基)磷酸酯。單獨使用該等耐燃劑時無法給予聚苯乙烯發泡體所欲之耐燃程度，其係需要某些增強劑，例如 JP 2003/301064A 中所揭露之四溴雙酚二烯丙基醚和三溴苯基烯丙基醚。當烯丙基醚化合物所添加的量足以使耐燃性到達所欲程度時，則易於危害發泡體的熱穩定性。此缺陷無法以添加各種熱安定劑來彌補。

已提出添加自由基產生劑如 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷與溴化耐燃劑之組合。例如，參見 JP 44/9821B、JP 2003/292664A、JP 2004-278010A 及 JP 2005/8739A。在 HBCD 之實例中，添加相當小量的自由基產生劑可有效增加耐燃性，但卻難以於回收利用發泡體廢料的製程中維持樹脂的初始性質(包括分子量)。對於其他耐燃劑而言，係需要大量產生劑以增加耐燃性，而其必然導致樹脂初始性質之退化。

年	月	日	修正	替換頁
101	8	13		

第 95 11015 2 號專利案 101.8.13 修正

如上文所討論，聚苯乙烯發泡體可藉由添加溴化耐燃劑(具有介於 190°C 至 280°C 間之失重 5% 溫度)而具有耐燃性，即使溴化耐燃劑的添加量小，但此類型耐燃劑可能由於其熱穩定性低而造成各種問題。若使用具有高於 280°C 之失重 5% 溫度的耐燃劑時，則必須增加耐燃劑的量以達到所欲的耐燃程度，但隨之將影響發泡體的其他性質。

【發明內容】

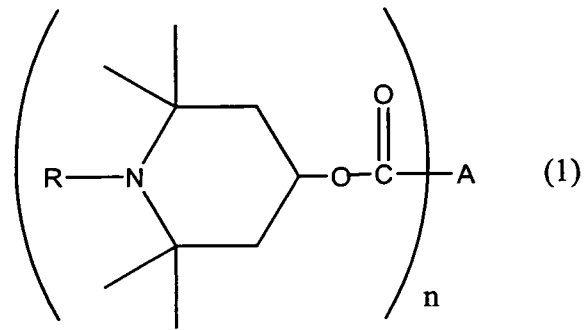
本發明之主要目的在提供一種可消除或改善上述缺點的防火發泡聚苯乙烯組成物。本發明之另一目的在提供具有所欲之耐燃程度同時仍保有其他作為熱絕緣材料或其他用途所欲之性質的成形聚苯乙烯發泡體。

本發明之此等或其他目的與優點可藉由提供包括下列各者之防火發泡聚苯乙烯型樹脂組成物而實現：

(A) 100 重量份之聚苯乙烯型樹脂；

(B) 0.5 至 10 重量份之溴化耐燃劑，該耐燃劑具有高於 60 重量%之溴含量以及 190 至 320°C 之失重 5% 溫度；

(C) 0.001 至 0.3 重量份之如式 1 之具有立體障礙效果的胺化合物(a hindered amine)：



式中，R 為 H、C₁ 至 C₁₃ 烷基或 C₁ 至 C₁₀ 烷氧基，A 為具有官能數 (functionality number) 為 n 之脂族或芳族羧酸的煙殘基，且 n 為 1、2、3 或 4；

(D) 相對於每 100 克 (A)，含量為 0.01 至 0.5 莫耳的發泡劑；

(E) 0 至 20 重量份之發泡成核劑；以及

(F) 0 至 0.3 重量份之亞磷酸酯熱安定劑。

於另一態樣中，本發明提供由本發明樹脂組成物所製造之成形發泡物件。

本發明係以下述發現為依據：藉由組合添加上述耐燃劑 (B) 與上述具有立體障礙效果的胺 (C)，可顯著增加聚苯乙烯發泡體的耐燃性。為了消除或改善耐燃劑 (B) 對於樹脂 (A) 之熱性質或物理性質的不利作用，相較於單獨添加耐燃劑 (B)，此乃使得耐燃劑 (B) 之添加量顯著降低。當樹脂組成物以押出發泡製程進行發泡時，耐燃劑 (B) 可保持穩定狀態 (除了在樹脂 (A) 之熔點或高於樹脂 (A) 之熔點時會呈現不穩定狀態外)，且樹脂 (A) 之物理性質在很大程度上是維

持如原始樹脂，故而允許發泡體廢料之回收利用。同樣施用於珠粒發泡製程，該可發泡珠粒係於高達 120°C 之溫度下以蒸氣進行加熱。

【實施方式】

現在將詳細說明本發明之較佳具體例。除非另行說明，否則本文中所有的「份」與「百分比」皆以重量計。

(A) 聚苯乙烯型樹脂

本文所使用「聚苯乙烯型樹脂」一詞係指含有高於 50% 之苯乙烯以及可與苯乙烯共聚合之平衡單體的聚苯乙烯及其共聚物。該共聚單體之實例包括鄰-、間-、或對-甲基苯乙烯(乙烯基甲苯)、2,4-二甲基-苯乙烯、乙基苯乙烯、對-第三丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基-對-乙烯基甲苯以及 1,1-二苯基乙烯。典型為聚苯乙烯。

聚苯乙烯型樹脂亦包括含有低於 30%、典型為低於 20% 之彈性體微分散於其中的均聚物及共聚物。彈性體的實例包括聚丁二烯、聚異戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、苯乙烯-異丁烯-丁二烯共聚物、丁二烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物、異丁烯-異戊二烯共聚物(丁基橡膠)、乙烯-丙烯共聚物(EP 橡膠)、矽橡膠、及氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

(B) 溴化耐燃劑

本發明使用有機溴化合物作為耐燃劑，該有機溴化合物具有高於 60 重量 % 之溴含量以及介於 190°C 至 320°C 間之失重 5% 溫度。

較佳之溴化耐燃劑種類為具有至少兩個溴原子附接於兩個鄰近的脂族碳原子。此類溴化耐燃劑係藉由將溴加成至前驅化合物之加成反應所製備，該前驅化合物具有至少一個烯烴不飽和例如脂環族烯烴、烯丙基或甲基烯丙化合物。較佳係使該加成反應盡可能地反應完全或將未反應之前驅化合物自反應產物中盡可能地移除。

另一類溴化耐燃劑雖然僅略為較佳，但其具有至少一個單溴化烷基。該第二類溴化耐燃劑可藉由使用溴對具有一或多個烷醇基之前驅化合物的羥基進行溴化而製造。

屬於上述兩類之溴化耐燃劑的具體實例包括：六溴環十二烷 (HBCD)；四溴環辛烷 (TBCO)；四溴雙酚 A、S、或 F 雙 (2,3-二溴丙基醚)；四溴雙酚 A、S、或 F 雙 (2,3-二溴-2-甲基丙基醚)；四溴雙酚 A、S、或 F 雙 (2-溴乙基醚)；參 (2,3-二溴丙基) 三聚氰酸酯或參 (2,3-二溴丙基) 三聚異氰酸酯；參 (2,3-二溴-2-甲基丙基) 三聚氰酸酯或參 (2,3-二溴-2-甲基丙基) 三聚異氰酸酯；雙 (三溴新戊基) 順丁烯二酸酯；雙 (三溴新戊基) 反丁烯二酸酯；雙 (三溴新戊基) 鄰苯二甲酸酯；雙 (三溴新戊基) 對苯二甲酸酯；參 (三溴新戊基) 偏苯三甲酸酯；雙 (2,3-二溴丙基) 鄰苯二甲酸酯；雙 (2,3-二溴丙基) 對苯二甲酸酯；參 (2,3-二溴丙基) 偏苯三甲酸

酯；以及參(三溴新戊基)磷酸酯。

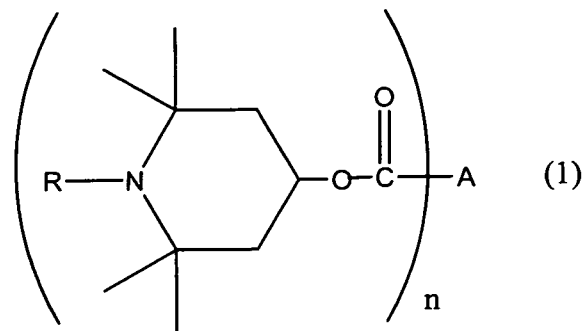
較佳為四溴環辛烷(TBCO)；六溴環十二烷(HBCD)；四溴雙酚 A、S、或 F 雙(2,3-二溴丙基醚)；四溴雙酚 A、S、或 F 雙(2,3-二溴-2-甲基丙基醚)；參(2,3-二溴丙基)三聚氰酸酯或參(2,3-二溴丙基)三聚異氰酸酯；以及參(三溴新戊基)磷酸酯。

溴化耐燃劑的量可依某些因素而變化，該等因素例如特定耐燃劑之性質及特定發泡或噴吹製程，而溴化耐燃劑的量通常介於 0.5 至 10 重量份之間，較佳為相對於每 100 重量份之樹脂(A)，該耐燃劑的量高達 5 重量份。

(C) 具有立體障礙效果的胺化合物

習知具有立體障礙效果的胺化合物係用作聚合物材料之光安定劑，以保護該材料免於受到因長期暴露於光(通常為日光)所誘發之降解作用。然而，就以往的了解，並不知道可將具有立體障礙效果的胺化合物與溴化耐燃劑之組合併於聚苯乙烯發泡體中，以達到增加發泡體之耐燃性與熱穩定性的目的。

本發明發現之有效具有立體障礙效果的胺化合物具有下式 1 之化學式：



式中，R 為 H、C₁ 至 C₁₃ 烷基或 C₁ 至 C₁₀ 烷氧基，A 為具有官能數為 n 之脂族或芳族羧酸的烴殘基，且 n 為 1、2、3 或 4。

式 1 之具有立體障礙效果的胺化合物為下列各者之羧酸酯類：4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羥基-1-烷基-2,2,6,6-四甲基哌啶；典型為 4-羥基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、或 4-羥基-1-烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶；典型為 4-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。用於酯化上述羥基哌啶之羧酸可表示為 A-(COOH)_n，而其實例包括：單羧酸類如乙酸、丙酸、丁酸、或苯甲酸；二羧酸類如丙二酸、丁二酸、癸二酸 (sebacic acid 或 decanedioic acid)、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、或對苯二甲酸；三羧酸如偏苯三甲酸；以及四羧酸如丁烷-1,2,3,4-四羧酸。二羧酸亦包括 2-單或二取代之丙二酸如 2-(3,5-二(第三丁基)-4-羥基苯甲基)-2-正丁基丙二酸。

具有立體障礙效果的胺化合物之具體實例包括(但不

限於)：4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]-2-[(3,5-二(第三丁基)-4-羥基苯基)-2-正丁基]丙二酸酯、肆(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯、肆(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯、以及雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯。於聚羧酸酯的實例中，該具有立體障礙效果的化合物中係包含具有不同4-哌啶基氧基的混合酯類以及具有一或多個4-哌啶基氧基與除了4-哌啶基氧基以外之基團的混合酯類。市售產品的代表性實例為雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(SANOL LS-770, Sankyo)、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(SANOL LS-765, Sankyo)、以及雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(TINUVIN 123, Ciba Specialty Chemicals)。

具有立體障礙效果的胺化合物(C)即使添加極小量亦具有效用，其添加量為每100重量份樹脂(A)添加0.001至0.3重量份，較佳為少於0.1重量份，典型為0.005至0.05重量份。組合添加具有立體障礙效果的胺化合物(C)與溴化耐燃劑(B)，顯著增加了發泡體的耐燃性且在熱環境下亦保護樹脂(A)免於溴化耐燃劑(B)的攻擊，同時維持其耐燃性。

(D) 發泡劑

任何習知的發泡劑皆可使用。發泡劑之實例包括：於

發泡溫度蒸發之揮發性烴或鹵化烴，例如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷、1-氯-1,1-二氟乙烷、單氯二氟甲烷、單氯-1,2,2,2-四氟乙烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,3,3,3-五氟丙烷或二氯甲烷、1,2-二氟乙烷；醚類，例如二甲基醚、二乙基醚、或乙基甲基醚；無機發泡劑，例如水或氮；以及化學發泡劑，例如偶氮化合物。基於環境考量，較佳為 C₃ 至 C₆ 烴。

發泡劑 (D) 的量可依所使用之特定發泡劑的性質及發泡製程 (不管是押出發泡或是珠粒發泡製程) 而變化，且相對於每 100 重量份之樹脂 (A)，其添加量係介於 0.01 與 0.5 莫耳之間，較佳為介於 0.05 與 0.3 莫耳之間。

(E) 成核劑

無機材料例如滑石、膨潤土、高嶺土、雲母、矽石、黏土或矽藻土經常添加至聚苯乙烯發泡體以作為成核劑或多孔調節劑。此等成核劑可視需要添加至本發明組成物中。較佳者為滑石。當使用成核劑時，其添加量為每 100 重量份樹脂 (A)，添加至 20 重量份，較適當為 10 重量%，最佳為 0.5 至 2.0 重量份。過量添加可能對發泡體品質有不良影響。

(F) 亞磷酸酯熱安定劑

已知當亞磷酸酯與具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑 (hindered phenol antioxidant) 結合時具有協同作用，且亞磷酸酯係與具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑組合添加

至塑膠以使塑膠免於氧化降解。

已知有各種亞磷酸酯及市售產品可用於上述目的。其實例包括：參(2,4-二(第三丁基)苯基)亞磷酸酯、雙(2,4-二(第三丁基)苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙[2,4-雙(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙基亞磷酸酯、肆(2,4-二(第三丁基)苯基)-(1,1-二苯基)-4,4'-二基雙亞磷酸酯、雙(壬基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(硬脂基季戊四醇)二亞磷酸酯、雙(2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、2,2'-亞甲基雙(4,6-二(第三丁基)-1-苯氧基)(2-乙氧基)磷、四(十三基)-4,4'-亞丁基-雙(2-第三丁基-5-甲基苯基)二亞磷酸酯、六(十三基)-1,1,3-參(3-第三丁基-6-甲基-4-氧基苯基)-3-甲基丙烷三亞磷酸酯、二(壬基苯基)-對-壬基苯基亞磷酸酯、參(壬基苯基)亞磷酸酯、四-C₁₂-C₁₆烷基-4,4'-亞異丙基-(二苯基)二亞磷酸酯、單-或二苯基-單-或二-C₈-C₁₃烷基亞磷酸酯、單-或二苯基-單-或二-(C₈-C₁₃)烷氧基烷基亞磷酸酯、二苯基異癸基亞磷酸酯、參(癸基)亞磷酸酯、及三苯基亞磷酸酯。具有經兩個以上之烷基取代之苯氧基的亞磷酸酯較佳，例如參(2,4-二(第三丁基)苯基)亞磷酸酯及雙(2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，因為其較不易水解。當使用亞磷酸酯時，其添加量為每100重量份樹脂添加至0.3重量份，較佳為添加至0.1重量份。

(G) 其他選擇性添加劑

除了選擇性添加劑(E)及(F)以外，本發明組成物亦可包含較小量(通常相對於每100重量份樹脂(A)為低於1重量份)之具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑、自由基產生劑或芳族磷酸酯，該等添加劑皆為塑膠工業所熟知。已知該具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑係用作為主要包含碳及氫原子之熱塑性材料的主要抗氧化劑。其代表性實例包括季戊四醇-肆[3-(3,5-二(第三丁基)-4-羥基-苯基)丙酸酯]及其他購自Ciba Specialty Chemicals公司之IRGANOX系列具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑。自由基產生劑之代表性實例包括2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷及其同系物或過氧化物自由基產生劑如過氧化二異丙苯。已知芳族磷酸酯係用作為增塑劑或輔助耐燃劑。具代表性者為磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯及磷酸三(二甲苯基)酯。所有具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑、自由基起始劑及芳族磷酸酯皆可於製程期間提升溴化耐燃劑之熱穩定性，藉以保護該防火組成物免於降解。

本發明之發泡組成物當然可包含各種習知添加劑。習知添加劑之實例包括：無機輔助耐燃劑如三氧化二銻、硼酸鋅、氧化鐵以及水合氧化鋁或水合氧化鎂；UV吸收劑；填料；潤滑劑；防水劑；晶核劑；抗靜電劑；以及染料。

本發明之組成物可經由押出發泡製程或珠粒發泡製程加工為發泡物件。於前者之發泡製程中，係將樹脂(A)與除了發泡劑(D)以外的其他添加劑所組成的混合物饋入押出

機，並於押出機中加熱以熔解該樹脂。接著，將發泡劑(D)加壓導入押出機中(於該導入處，添加劑已與熔融樹脂均勻混合)，再透過模具(die)將該混合物擠押至模型中或擠押至開放空氣中使其膨脹。於後者之發泡製程中，係將除了發泡劑以外的各種添加劑與樹脂顆粒或珠粒混合，再藉由加壓浸滲法將發泡劑吸入至樹脂珠粒中。該含有添加劑之樹脂顆粒或珠粒可藉由下述方式製備：將添加劑溶解或分散於樹脂之單體成分中，接著懸浮聚合該單體。或者，添加劑可藉由浸滲法或機械混合法經懸浮聚合而與樹脂顆粒或珠粒混合。最後，將吸入發泡劑的樹脂珠粒置於模型中，並典型地以蒸氣加熱使之膨脹。

實施例

下列實施例及比較例係提供於說明而非用於限制本發明。除非另行說明，否則本文所使用之所有「份」及「百分比」皆是以重量計。

1. 材料

(A) 聚苯乙烯型樹脂：

PSJ 聚苯乙烯 G9401，PS Japan 有限公司。

(B) 溴化耐燃劑

B#1：六溴環十二烷；PYROGUARD SR-103，Dai-Ichi FR 有限公司，溴含量 75%，失重 5% 的溫度為 240°C。

B#2：四溴雙酚 A-雙(2,3-二溴-2-甲基丙基醚)，溴含量 66%，失重 5% 的溫度為 265°C。

B#3: 四溴雙酚 A-雙(2,3-二溴-丙基醚), PYROGUARD SR-720, Dai-Ichi FR 有限公司, 溴含量 68%, 失重 5% 的溫度為 295°C。

B#4: 參(2,3-二溴丙基)三聚異氰酸酯, TAIC-6B, Nippon Kasei Chemicals 有限公司, 溴含量 63%, 失重 5% 的溫度為 290°C。

(C) 具有立體障礙效果的胺化合物

C#1: 雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, SANOL LS-770, Sankyo Organic Chemical 有限公司。

C#2: 雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, SANOL LS-765, Sankyo Organic Chemical 有限公司。

C#3: 雙(2,2,6,6-四甲基-1-辛氧基-4-哌啶基)癸二酸酯, TINUVIN 123, Ciba Specialty Chemicals 有限公司。

(D) 發泡劑

D#1: 戊烷

D#2: 丁烷

(E) 發泡成核劑

Talc MS, Nippon Talc Kogyo 有限公司。

(F) 亞磷酸酯

F#1: 參(2,4-二(第三丁基)苯基)亞磷酸酯, IRGAPHOS 168, Ciba Specialty Chemicals 有限公司。

F#2: 雙(2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯, ADEKA STAB PEP-36, Asahi Denka 有限公

司。

(G) 具有立體障礙效果的酚系抗氧化劑

季戊四醇-肆 [3-(3,5-二(第三丁基)-4-羥基苯基)丙酸酯]，IRGANOX 1010，Ciba Specialty Chemicals 有限公司。

(H) 自由基產生劑

H#1：2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷

H#2：過氧化二異丙苯

(I) 有機錫熱安定劑(比較用)

順丁烯二酸二丁基錫聚合物，STAN BM(N) Sankyo Organic Chemical 有限公司。

2. 發泡製程

(1) 押出發泡製程(實施例 1 至 9 及比較例 1 至 7)

使用兩步驟押出系統，該系統包括串聯式之具有內徑(ID)為 65mm 的第一押出機及具有 ID 為 90mm 之第二押出機。將除了發泡劑以外的所有材料饋入第一押出機，並加熱至 200°C 以將材料完全熔解及混合。經由不同管線將發泡劑加壓導入第一押出機，導入處係鄰近於該第一押出機之前端。接著，將熔融材料連續傳送至第二押出機，於第二押出機冷卻至 120°C，再經過具有 2.5mm x 45mm 大小的矩形模具擠押至空氣中以形成具有矩形截面的發泡押出物。

(2) 珠粒發泡製程(實施例 10 至 13 及比較例 8 至 9)

將 2000g 去離子水、4g 磷酸鈣、及 0.5g 十二烷基苯磺酸鈉裝填至配備有攪拌器的 5 升高壓釜中。分別將 6g 過氧化苯甲醯(BPO；係使用作為聚合反應起始劑)、10g 過氧化二異丙苯、以及除了發泡劑以外的其他添加劑添加至 2000g 之苯乙烯單體中。接著，將所得之混合物添加至高壓釜，並於 100°C 攪拌 8 小時以使該單體聚合。待聚合反應完成後，將 200g 發泡劑加入高壓釜中，使高壓釜內部溫度維持於 115°C 達 8 小時，在將水自反應混合物分離前，使發泡劑於原位浸滲入聚合物顆粒中。使所得浸滲有發泡劑的聚苯乙烯珠粒先於 100°C 以蒸氣加熱進行預發泡作用，再將該預發泡之珠粒置於模型中，使用加壓蒸氣加熱至 115°C 以產生成形發泡體。

(3) 珠粒發泡製程(實施例 14 至 17 及比較例 10 至 11)

於懸浮聚合步驟後進行上述珠粒發泡製程程序，惟僅將過氧化苯甲醯溶於苯乙烯單體中。藉由過濾將所得之聚苯乙烯珠粒分離，以蒸餾水洗滌，乾燥，並分類具有 0.3 至 1mm 粒徑的珠粒。由凝膠滲透層析法(GPC)測得之重量平均分子量(Mw)約為 4.5×10^5 。將 100g 蒸餾水、0.3g 十二烷基苯磺酸鈉、2g 矽酸鈣、1g 磷酸三(二甲苯基)酯(TXP)、以及除了發泡劑以外的各種添加劑裝填至配備有攪拌器的高壓釜中，於室溫下使用攪拌器將該混合物均勻地乳化。將 100g 經分類的聚苯乙烯珠粒添加至該乳劑中，並於 100°C 加熱 5 小時同時進行攪拌，以使

除了發泡劑以外的各種添加劑浸滲。於第一次浸滲之後，將 10g 發泡劑加壓導入高壓釜中，使該混合物於攪拌下加熱至 115°C 達 8 小時，以使發泡劑浸滲。將水分離後，藉由上述步驟將經浸滲之珠粒加工為成形發泡體。

4. 評估方法

品質：發泡體的外觀係根據下述標準進行視覺上的評估。

佳：穩定的擠押實質上沒有裂痕、裂縫及粗糙孔洞。

不佳：不穩定的擠押例如氣體自押出模具(die)吹出，則出現裂痕、裂縫及粗糙孔洞。

耐燃性：

根據 JIS A-9511 以發泡體通過該標準與否進行評估。

氧指數 (LOI)：

根據 JIS K-7201 之方法以發泡體之試驗片測試氧指數。

自熄性質 (SE)：

是：LOI \geq 26.0

否：LOI $<$ 26.0

分子量之減少：

於加工形成發泡體之前及之後藉由 GPC 方法測量聚苯乙烯之重量平均分子量(Mw)。Mw 減少之百分比係由加工前及加工後之差來計算。

配方及評估結果顯示於下列表格中。

表 1

材 料 (份)	實 施 例				
	1	2	3	4	5
聚 苯 乙 烯 -A	100	100	100	100	100
耐 燃 劑					
B#1	2.0	2.0	1.5		
B#2				2.0	2.0
B#3					
B#4					
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 胺					
C#1	0.02	0.02			
C#2			0.02	0.05	0.02
C#3					
發 泡 劑					
D#1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
滑 石					
E	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亞 磷 酸 酯					
F#1		0.01			
F#2			0.03		0.03
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 酚 G					
自 由 基 產 生 劑					
H#1			0.02		
評 估					
外 觀	佳	佳	佳	佳	佳
耐 燃 性	通 過	通 過	通 過	通 過	通 過
LOI	26.4	26.9	26.7	27.1	27.9
SE	是	是	是	是	是
△ Mw (%)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3

表 1(接上頁)

材 料 (份)	實 施 例			
	6	7	8	9
聚 苯 乙 烯 A	100	100	100	100
耐 燃 劑				
B#1				
B#2	2.0	1.0		
B#3			2.5	
B#4				2.5
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 胺				
C#1			0.1	0.1
C#2				
C#3	0.02	0.01		
發 泡 劑				
D#1	8.0	8.0	8.0	8.0
滑 石 E	1.0	1.0	1.0	1.0
亞 磷 酸 酯 F#1			0.05	
F#2	0.06	0.1		0.05
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 酚 G	0.01			
自 由 基 產 生 劑				
H#1		0.02	0.02	0.02
評 估				
外 觀	佳	佳	佳	佳
耐 燃 性	通 過	通 過	通 過	通 過
LOI	27.5	26.6	26.2	26.3
SE	是	是	是	是
△ Mw (%)	< 3	< 3	< 3	< 3

表 2

材 料 (份)	比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7
聚 苯 乙 烯 A	100	100	100	100	100	100	100
耐 燃 劑							
B#1	2.0	3.0	2.0				
B#2				3.0	3.0		
B#3						5.0	
B#4							5.0
有 機 錫 安 定 劑							
I		0.02			0.02		
發 泡 劑							
D#1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
滑 石 E							
亞 磷 酸 酯							
F#1		0.01					
F#2			0.03		0.03	0.05	0.1
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 酚 G						0.01	
自 由 基 產 生 劑							
H#1			0.02			0.02	0.02
評 估							
外 觀	佳	佳	佳	不 佳	不 佳	不 佳	不 佳
耐 燃 性	不 通 過	通 過	通 過	不 通 過	通 過	不 通 過	不 通 過
LOI	24.8	26.1	25.4	25.6	26.4	24.0	24.2
SE	否	是	否	否	是	否	否
△ Mw (%)	15	20	30	50	30	10	10

表 3

材 料 (份)	實 施 例				比 較 例	
	10	11	12	13	8	9
苯 乙 烯 單 體	100	100	100	100	100	100
耐 燃 劑						
B#1	1.0	1.0			1.0	
B#2			1.0	1.0		1.0
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 胺						
C#2	0.01		0.005			
C#3		0.01		0.01		0.01
發 泡 劑						
D#2	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
亞 磷 酸 酯						
F#1			0.01			0.01
F#2	0.01				0.01	
起 始 劑 BPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
自 由 基 產 生 劑						
H#2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評 估						
外 觀	佳	佳	佳	佳	佳	佳
耐 燃 性	通 過	通 過	通 過	通 過	不 通 過	不 通 過
LOI	27.5	26.9	27.8	27.5	24.8	25.4
SE	是	是	是	是	否	否

表 4

材 料 (份)	實 施 例				比 較 例	
	14	15	16	17	10	11
PS 珠 粒	100	100	100	100	100	100
耐 燃 劑						
B#2	1.0	1.0			1.0	
B#5			1.0	1.0		1.0
具 有 立 體 障 礙 效 果 的 胺						
C#1	0.01					
C#2			0.005			
C#3		0.01		0.01		
發 泡 劑						
D#2	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
亞 磷 酸 酯						
F#1			0.01			0.01
F#2	0.01				0.01	
自 由 基 產 生 劑						
H#2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
磷 酸 酯 TXP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評 估						
外 觀	佳	佳	佳	佳	佳	佳
耐 燃 性	通 過	通 過	通 過	通 過	不 通 過	不 通 過
LOI	26.9	26.6	27.4	27.3	24.3	24.9
SE	是	是	是	是	否	否
△ Mw (%)	< 3	< 3	< 3	< 3	10	10

如實施例 1 至 9 所證實，該經由押出製程所製造之成形發泡體係展現所欲之品質及耐燃性，且實質上保有起始聚苯乙烯之分子量。反之，經由比較例 1 證實，存在相同量之耐燃劑時，若沒有具有立體障礙效果的胺則無法達到所欲之耐燃性；而經由比較例 2 證實，只有藉由增加耐燃劑的量才能達到所欲之耐燃性，但即便存在亞磷酸酯及有機錫熱安定劑，仍存在可量測之聚苯乙烯降解。比較例 3 顯示聚合物的降解並無法藉由添加自由基產生劑來取代具有立體障礙效果的胺而獲得補償。比較例 4 至 5 顯示在押出發泡製程中，發泡成核劑滑石的存在顯著增加了聚合物的降解。

實施例 8 至 9 證實，由於耐燃劑 B#3 及 B#4 具有相對較高之失重 5% 溫度，所以使用較少量之耐燃劑即可使發泡體達到所欲之耐燃程度及品質，而比較例 6 至 7 證實，增加耐燃劑的量雖然減少了聚合物的降解，但卻無法使發泡體達到所欲之耐燃程度及品質。

在將耐燃劑添加至單體的珠粒發泡製程中，實施例 10 至 13 證實可達到所欲之耐燃性卻不會影響聚合反應，但比較例 8 及 9 證實，單獨添加相同量之耐燃劑並無法達到所欲之耐燃程度。

在將耐燃劑混合至預發泡聚合物珠粒的珠粒發泡製程中，實施例 14 至 17 證實可達到所欲之耐燃性卻不會減少聚苯乙烯樹脂之分子量，但比較例 10 及 11 證實，添加相

同量之耐燃劑並無法達到所欲之耐燃程度且會使分子量減少。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

第 95 110 15 2 號專利案 101. 8. 13. 修正
 年 月 日修正替換頁本
 101. 8. 13

P30-32

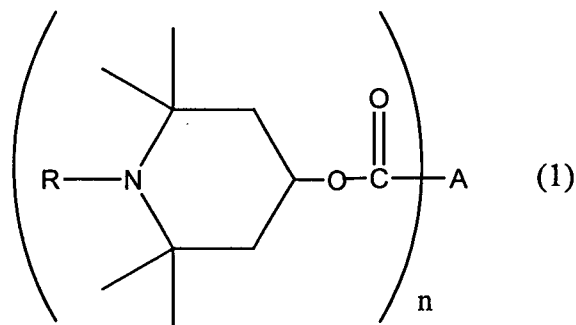
十、申請專利範圍：

1. 一種防火發泡塑膠組成物，係包含：

(A) 100 重量份之聚苯乙烯型樹脂；

(B) 0.5 至 10 重量份之溴化耐燃劑，該溴化耐燃劑具有高於 60 重量%之溴含量以及 190 至 320°C 之失重 5% 溫度，且係選自四溴雙酚 A、S、或 F 雙(2,3-二溴-2-甲基丙基醚)；

(C) 0.001 至 0.3 重量份之如式 1 之具有立體障礙效果的胺：



式中，R 為 H、C₁ 至 C₁₃ 烷基或 C₁ 至 C₁₀ 烷氧基，n 為 1、2、3 或 4，A 為具有價數為 n 之脂族或芳族羧酸的煙殘基；

(D) 相對於每 100 克之該樹脂，含量為 0.01 至 0.5 莫耳之發泡劑；

(E) 0 至 20 重量份之發泡成核劑；以及

(F) 0 至 0.3 重量份之亞磷酸酯熱安定劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之防火發泡塑膠組成物，其中該具有立體障礙效果的胺係選自下述物質之脂族或芳族羧酸酯：4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羥基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、或 4-羥基-1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之防火發泡塑膠組成物，其中該脂族或芳族羧酸酯為苯甲酸酯、丙二酸酯、2-(3,5-二(第三丁基)-4-羥基苯甲基)-2-正丁基丙二酸酯、癸二酸酯、或丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之防火發泡塑膠組成物，其中該發泡劑為丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷或己烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之防火發泡塑膠組成物，其中該發泡成核劑為滑石。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之防火發泡塑膠組成物，其中該亞磷酸酯熱安定劑為參(2,6-二(第三丁基)-苯基)亞磷酸酯或雙(2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯。

7. 一種成形塑膠發泡物件，其係藉由申請專利範圍第 1 項之組成物所製造。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之成形塑膠發泡物件，其係藉由押出發泡製程製造。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述之成形塑膠發泡物件，其係藉由珠粒發泡製程製造。