

90.12.17 修正
年 月 日
補充
A4
C4

公	申請日期	88 年 7 月 21 日
	案號	88112407
	類別	C08L 69/00, C08K 5/21, 5/04

503248

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	難燃性聚碳酸酯樹脂組成物及射出成形品
	英 文	Flame-retardant polycarbonate resin composition and its injection moldings
二、發明 創作人	姓 名	(1) 野寺明夫 (2) 滿田直樹
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一番地一
	住、居所	(2) 日本國千葉縣市原市姉崎海岸一番地一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 出光石油化學股份有限公司 出光石油化学株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都港區芝五丁目六番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 河野映二郎

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 日本 1998年 9月 29日 10-274518 有主張優先權

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

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係有關難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，更詳細者係有關具有優異之難燃劑之難燃化效率，不會滲出難燃劑，外觀佳，良好之脫模性等優異之成形性，特別是併用苯乙烯系樹脂中，熔融流動性，耐衝擊性亦佳之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物及壓注模製品者。

先行技術中，聚碳酸酯樹脂係藉由優異之耐衝擊特性，耐熱性，電化特性等被廣泛利用於公司自控機器，情報機器，家庭電化機器，電氣，電子機器，汽車領域，機械領域等各領域中。聚碳酸酯樹脂通常具自體滅火性樹脂者，惟，公司自控機器，家庭電化機器，電氣，電子機器領域為中心者，被要求高度難燃性之領域，而藉由添加各種難燃劑，意圖改善之。做為聚碳酸酯樹脂之難燃化方法者，採用添加高難燃化效率之溴化合物等之鹵化系難燃劑與氧化錒等之難燃助劑之方法。

惟，近年由環境問題，安全面觀之，被要求以不含溴及氯化合物等之鹵化物之樹脂之難燃化者。做為此鹵系之難燃劑者有使用磷酸酯化合物之方法被多數提出。另外，聚碳酸酯樹脂有成形加工溫度高，熔融流動性差之問題點。因此，成形溫度較高，特別是配合各種添加劑時，成形時之熱安定性降低，其功能無法有效發揮。故，其成形品為影印機，傳真機等之公司自控機器，電氣，電子機器等零件，機架等時，形狀成為極複雜，形成凹凸不平之成形品，由輕量化，省資源之成形品為輕薄化等理由，被要求提高聚碳酸酯樹脂之熔融流動性，亦即，提高壓注模製性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

之組成物者。做為改善此成形性者為考慮耐衝擊性等物性，多被提出配合橡膠狀聚合物變性苯乙烯系樹脂之組成物。

為改善聚碳酸酯樹脂之熔融流動性而將丙烯腈·丁二烯·苯乙烯樹脂（ABS樹脂），丙烯腈，苯乙烯樹脂（AS樹脂）等之苯乙烯系樹脂配合於聚碳酸酯樹脂之組成物可做為聚合物金者產生其耐熱性，耐衝擊性之特性，被利用於諸多成形品之領域中。又，此等用途中用於公司自控機器，電氣，電子機器等時，為提昇其製品之安全性，其難燃性被要求為某程度以上者。

此目的被提出許多方法。具體而言如特開昭61-55145號公報中所載（A）芳香族聚碳酸酯樹脂，（B）ABS樹脂，（C）AS樹脂，（D）磷酸酯，（E）聚四氟乙烯成份所組成之難燃性高衝擊性聚碳酸酯成形用組成物者。如特開平8-239565號公報中，（A）芳香族聚碳酸酯，（B）含橡膠狀彈性體之耐衝擊聚苯乙烯樹脂，（C）不含鹵素之磷酸酯，（D）蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體，（D）含滑石之聚碳酸酯樹脂組成物被記載之。

此等均以藉由聚碳酸酯之熔融流動性之改良後改善成形性，耐衝擊性，難燃性為目的者，而產生優異之效果，做為各種成形品使用之。惟，公司自控機器，電氣，電子機器，家庭電化製品等之此等零件，機架等之用途下，其機器之輕量化，輕薄化或形狀因子，亦即被要求可因應成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(3)

形品之細小凹凸，格子狀結構等複雜且大型化等之成形性者。

聚碳酸酯樹脂之磷酸酯化合物之難燃化通常被做為室溫液狀，低融點化合物使用之。惟，此等碳酸酯為難燃化而添加較多添加量者亦造成碳酸酯化合物白化之問題，降低耐熱性，耐衝擊性之缺點。

做為解決此問題之方法者，亦即解決磷酸酯化合物之外泄，耐熱性之方法者，如：特開平 6 - 2 2 8 4 2 6 號公報所公開之併用 (A) 聚亞苯醚系樹脂或聚碳酸酯系樹脂與 (B) 特定結構之烷基取代芳香族系之高粘度磷酸酯化合物及 (C) 三苯磷酸酯等方法。又，特開平 7 - 1 7 9 7 1 5 號公報所公開之由 (A) 1 ~ 9 9 重量份之聚碳酸酯樹脂，(B) 9 9 ~ 1 重量份之橡膠強化樹脂所組成之 1 0 0 重量份中 (C) 融點為 1 2 0 °C 以上之 0 . 1 ~ 3 0 重量份有機磷系化合物所組成之難燃樹脂組成物者。更有特開平 8 - 1 2 8 6 7 號公報所公開之配合 (A) 5 0 ~ 9 8 重量 % 之芳香族聚碳酸酯，及 (B) A B S 樹脂及 / 或 (C) A S 樹脂 5 0 ~ 2 重量 % 所組成樹脂之 1 0 0 重量 % 中 (D) 0 . 0 1 ~ 5 重量 % 之氟系樹脂及 / 或聚矽氧及 (E) 高融點之 1 ~ 4 0 重量份磷酸酯化合物之熱塑性樹脂組成物者。此等均可以高粘度或高融點之磷酸酯化合物做為難燃劑者則可解決問題，進而可期待其效果。

惟，經由本發明者研究後，發現雖然，高融點磷酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

化合物可解決外泄問題，卻有分散性不良之問題出現，進而不僅造成外觀不良亦影響難燃性。更特別是聚碳酸酯樹脂與苯乙烯系樹脂所組成之組成物中，藉由苯乙烯系樹脂後造成熔融流動性改良效果低下，亦無法滿足衝擊強度，成形時之脫模性亦有待改善者。

本發明於上述現狀下，以提供藉由聚碳酸酯樹脂之輕薄化，複雜化之公司自控機器，電氣，電子機器，家庭電化機器，汽車等所使用之成形品，特別是壓注模製中生成成形性，耐衝擊性，強度，使用非鹵化系難燃劑附與難燃性時，無難燃劑之外泄，優異之成形性，外觀，足夠之耐衝擊性，同時，可成形附與高效率難燃劑之難燃性成形品之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物及使用此組成物之壓注模製品為目的者。

為達成本發明目的，本發明者針對難燃性聚碳酸酯樹脂組成物中磷酸酯化合物與各種添加劑進行精密研討。其結果發現含有配合高融點磷酸酯化合物之聚碳酸酯樹脂，特別是含橡膠變性苯乙烯系樹脂所組成之聚碳酸酯樹脂組成物中，藉由選擇使用特定之添加劑後，可解決各問題，進而完成本發明。

亦即，本發明係

(1) 當100重量份之(A)聚碳酸酯樹脂20~100重量%，(B)80~0重量%之苯乙烯系樹脂所組成之樹脂中選自至少1種含0.1~10重量份之(C)融點為70℃以上之1~30重量份磷酸酯化合物，

五、發明說明(5)

及(D)聚甘油，聚烷基二醇，或此等酯化合物或多價醇與多價碳酸之聚酯化合物中之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物。

(2) 苯乙烯系樹脂係為橡膠變性苯乙烯系樹脂者，由(A)50~95重量%之聚碳酸酯樹脂，(B)50~5重量%之苯乙烯系樹脂所組成之上述(1)所載之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物。

(3) 更含100重量份之(A)與(B)所組成樹脂時為0.05~5重量份之(E)氟烯烴樹脂之上述(1)或(2)所載之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物。

(4) 更含100重量份之(A)與(B)所組成樹脂時為1~30重量份之(F)橡膠狀彈性體之任一上述(1)~(3)所載之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物。

(5) 橡膠狀彈性體為蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體之上述(4)所載之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物。

(6) 更含有100重量份之(A)與(B)所組成樹脂時為1~100重量份之(G)無機填充劑之上述任一(1)~(5)所載之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物。

(7) 上述(1)~(6)任一所載之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物經壓注模製後形成壓注模製品。

(8) 壓注模製品係公司自控機器，情報機器，電氣，電子機器或家庭電化機器之機架或其零件之上述(7)所載之壓注模製品者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

〔發明實施形狀〕

以下詳細說明本發明。首先針對本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物成份(A)~(D)進行說明。

(A) 聚碳酸酯樹脂(PC)

做為組成本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物之(A)成份聚碳酸酯樹脂(PC)者，並無特別限定可例舉各種例子。通常可使用藉由二價苯酚與碳酸酯前驅物相互反應後所製造之芳香族聚碳酸酯者。亦即，藉由2價苯酚與碳酸酯前驅物之溶液法或熔融法，即，二價苯酚與光氣之反應，2價苯酚與二苯基碳酸酯等之酯交換法後反應之後製造者。

做為2價苯酚者可舉極多例子，特別如：2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷〔雙酚A〕，雙(4-羥基苯基)甲烷，1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷，2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷，4,4'-二羥基二苯基，雙(4-羥基苯基)環鏈烷，雙(4-羥基苯基)氯化物，雙(4-羥基苯基)硫化物，雙(4-羥基苯基)碲，雙(4-羥基苯基)亞碲，雙(4-羥基苯基)醚，雙(4-羥基苯基)酮等例。

特別理想之2價苯酚例有：雙(羥基苯基)鏈烷系，特別以雙酚A做為主原料者。又，碳酸酯前驅物之例如：碳基鹵化物，碳基酯，或三鹵甲酯等，具體例如：光氣，2價苯酚之二三鹵甲酯，二苯基碳酸酯，二甲基碳酸酯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

二乙基碳酸酯等。此外，做為二價苯酚之例者如：對苯二酚，間苯二酚，鄰苯二酚等例。此等之二價苯酚可單獨使用，亦可2種以上混合使用。

另外，聚碳酸酯樹脂亦可具有分枝結構，分枝劑之例如：1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷， α ， α' ， α'' -三(4-羥基苯基)-1,3,5-三異丙基苯，均苯三酚，偏苯三酸，靛紅雙(鄰-甲酚)等。又，為調節分子量可使用苯酚，對-第3-丁基苯酚，對-第3-辛基苯酚，對-枯烯基苯酚，對-月桂基苯酚等者。

又，做為本發明所使用之聚碳酸酯樹脂者有具有聚碳酸酯部份與有機聚矽氧烷部份之共聚物，或含有此共聚物之聚碳酸酯樹脂者均可。又，藉由於對苯二甲酸等之2官能性碳酸，或其酯形成衍生物等之酯前驅物存在下進行聚碳酸酯之聚合後可取得聚酯-聚碳酸酯樹脂者亦可。另外，亦可使用各種聚碳酸酯樹脂之混合物。本發明所使用之(A)成份之聚碳酸酯樹脂由其機械性強度及成形性之面觀之，其粘度平均分子量以10,000~100,000者宜，特別是以14,000~40,000者為較理想者。又，本發明所使用之聚碳酸酯樹脂實質上其結構中不含鹵化物者。

(B) 苯乙烯系樹脂

組成本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物之(B)成份苯乙烯系樹脂者係由20~100重量%之苯乙烯， α -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

甲基苯乙烯等之單乙烯基系芳香族單量體，0～60重量%之丙烯腈，甲基丙烯腈等之氰化乙烯系單量體，以及0～50重量%之此等與可共聚之馬來酸酐縮亞胺(甲基)丙烯酸甲酯等之其他乙烯基系單量體所組成之單量體或單量體混合物經聚合後取得之聚合物者。做為此等之聚合物者有：聚苯乙烯(GPPS)，丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS樹脂)等。

又，苯乙烯系樹脂可使用橡膠變性苯乙烯系樹脂。此橡膠變性苯乙烯系樹脂之例如：至少使苯乙烯系單量體於橡膠接枝聚合後之耐衝擊性苯乙烯系樹脂者。做為橡膠變性苯乙烯系樹脂者如：於聚丁二烯等之橡膠聚合苯乙烯之耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)，於聚丁二烯聚合丙烯腈與苯乙烯之ABS樹脂，於聚丁二烯聚合甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯之MBS樹脂等，而橡膠變性苯乙烯系樹脂可2種以上併用之，同時亦可使用與上述橡膠未變性之苯乙烯系樹脂混合物者。

橡膠變性苯乙烯系樹脂中之橡膠含量為2～50重量%者宜，較理想者為5～30重量%。當橡膠比例小於2重量%時，則耐衝擊性將不足，反之，大於50重量%則將降低熱安定性，減少熔融流動性，產生凝膠，出現染色等問題。做為上述橡膠之具體例者如：含有聚丁二烯，丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯之橡膠，苯乙烯·丁二烯·苯乙烯(SBS)橡膠，苯乙烯·丁二烯橡膠(SBR)，丁二烯·丙烯基橡膠，異戊二烯·橡膠，異戊二烯·苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

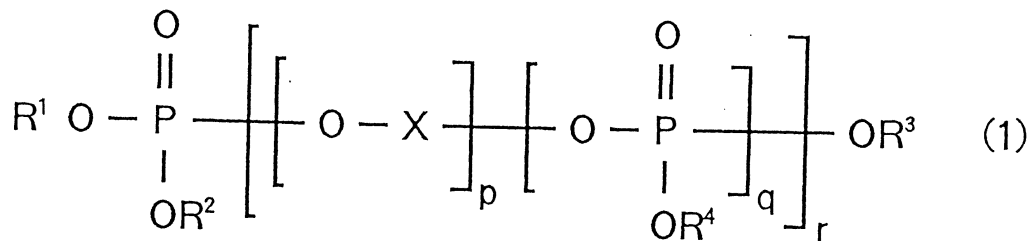
五、發明說明(9)

烯橡膠，異戊二烯·丙烯基橡膠，乙烯·丙烯橡膠等例。其中又以聚丁二烯為特別理想者。此所使用之聚丁二烯亦可使用低Cis-聚丁二烯（如：1,2-乙炔基結合含1~30莫耳%，含30~42莫耳%之1,4-Cis結合者），高Cis-聚丁二烯（如：含20莫耳%以下之1,2-乙炔基結合，含78莫耳%以上之1,4-Cis結合者）之任一者。另外，此等混合物者亦可使用之。

(C) 融點為70℃以上之磷酸酯化合物

做為本發明所使用(C)成份之融點為70℃以上之磷酸酯化合物者，並無特別限定，較佳者為非含鹵化之磷酸酯化合物者。做為磷酸酯化合物者如：具有1個以上之直接結合於磷原子之酯性氧原子之磷酸酯化合物，融點為70℃以上之結晶性磷酸酯化合物者。

做為磷酸酯化合物者如下式(1)所示



(其中，R¹，R²，R³，R⁴分別為獨立之氫原子或有機基者，X代表2價以上之有機基，p為1或0者，q為1以上之整數，r代表0以上之整數。)具有融點為70

五、發明說明 (10)

°C 以上之結晶性之磷酸酯系化合物者。

式 (1) 中， R^1 ， R^2 ， R^3 中，至少 2 個為取代苯基，通常，至少具有 1 個烷基之取代苯基者。又， r 為 0 時， R^1 ， R^2 ， R^3 為至少 2 個取代苯基，1 個以上之烷基取代苯基者。

又，式 (1) 中，做為 2 價以上之有機基 X 者如：亞烷基，(取代) 亞苯基，多核苯酚類之雙酚類所衍生者。較佳例如：雙酚 A，對苯二酚，間苯二酚，二苯基甲烷，二羥基二苯基，二羥基萘等。

做為融點 70 °C 以上之磷酸酯化合物之具體例者如：間苯二酚雙 (二 - 2，6 - 二甲基苯基磷酸酯 [融點 = 96 °C])，對苯二酚雙 (二 - 2，6 - 二甲基二苯基磷酸酯 [融點 = 168 °C])，4，4' - 雙亞苯酚 (二 - 2，6 - 二甲基二苯基磷酸酯 [融點 = 182 °C])，三 (2，6 - 二甲基苯基) 磷酸酯 [融點 = 138 °C] 等例。

(D) 成分

本發明 (D) 成份係選自聚甘油，聚亞烷基二醇，或此等之酯化合物或多價醇與多價碳酸之聚酯化合物之化合物者。亦即，(D) 成份為甘油，甘油之酯化物者則無法達成本發明效果，務必為某種程度以上之分子量者。其中，做為聚甘油之例者為重覆單位為 2 以上者，較佳者為 3 以上者。又，聚亞烷基二醇之例者如：聚乙二醇，聚丙二醇，聚乙稀 - 丙二醇等其分子量為 500 ~ 20000 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

範圍者。

更且，此等之聚甘油，聚亞烷基二醇與碳數約為 5 ~ 34，較佳者為碳數 14 ~ 26 之脂肪酸，具體例如，己酸，癸酸，月桂酸，肉豆蔻酸，硬脂酸，山嵛酸與之酯化物者。做為此等之酯化物者如：單酯，雙酯，全酯，此等之混合物者均可。具體例如：聚甘油（重覆單位為 2 ~ 10），此聚甘油之酯化物，分子量為 1000 ~ 10000 之聚乙二醇等例。

又，做為多價醇與多價碳酸之聚酯化物者，為分子量 500 ~ 20000 之聚酯者。其中，多價醇之例如：乙二醇，丙二醇，丁二醇，甘油，三甲基丙醇，己三醇等例，多價碳酸之例如：草酸，丙二酸，琥珀酸，己二酸，癸二酸等之一般脂肪族二羧酸等例。

本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物基本上係含有當 100 重量% 時之 (A) 聚碳酸酯樹脂 20 ~ 100 重量% 者，較佳者為 50 ~ 95 重量%，(B) 苯乙烯系樹脂為 80 ~ 0 重量%，較佳者為 50 ~ 5 重量% 所組成之樹脂，選自 (C) 融點為 70 °C 以上之磷酸酯化合物為 1 ~ 30 重量份，較佳者為 2 ~ 25 重量份及 (D) 聚甘油，聚亞烷基二醇或此等之酯化物或多價醇與多價羧酸之聚酯化合物之至少 1 種為 0.1 ~ 10 重量份，較佳者為 0.2 ~ 5 重量份者。

其中，(A) 成份之聚碳酸酯樹脂小於 20 重量% 時，則耐熱性，強度均不足，(B) 成份之苯乙烯系樹脂係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()
12

配合於需要熔融流動性時者，若小於 5 重量 % 時，則成形性改善效果不佳。因此，做為 (B) 成份之苯乙烯系樹脂者，以橡膠變性苯乙烯系樹脂使用之，由 (A) 聚碳酸酯樹脂為 50 ~ 95 重量 % 及 50 ~ 5 重量 % 之橡膠變性苯乙烯系樹脂所組成之樹脂配合物者宜。

當 (C) 成份之融點 70 °C 以上之磷酸酯化合物小於 1 重量份時，則難燃性之改善效果變小，反之，大於 30 重量份則耐熱性，強度，耐衝擊性不足。因此，此磷酸酯化合物之配合量可依成形品所需求之難燃性能，成形性，其他成份之組成進行適當之決定。

又，(D) 成份之特定化合物為小於 0.1 重量份時，則耐外泄性，成形性，難燃性，衝擊強度，外觀等之改善效果均不足，大於 10 重量份則降低難燃性，成形品外觀不良性不理想。另外，做為此 (D) 成份之例者為類似本發明之化合物者，如：甘油單硬脂酸酯，季戊四醇四硬脂酸酯可使用，其理由尚未明瞭，惟，卻無本發明之優異效果。

本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物中，通常以防止燃燒時之滴漏為目的使用者，更可添加 (E) 氟烯烴樹脂者。其中，做為 (E) 氟烯烴樹脂之例者一般為含氟乙烯結構之聚合物，共聚物者，如：二氟化乙烯聚合物，四氟乙烯聚合物，四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物，四氟乙烯與未含氟之乙烯系單體之共聚物者。較理想者為聚四氟乙烯 (P T F E)，其平均分子量為 500,000 以上者宜，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

特別以 5 0 0 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 者佳。做為本發明可使用之聚四氟乙烯者可使用目前公知者任一種類者均可。

又，聚四氟乙烯中，使用具有原纖維形成能者後，更可附與高度熔融滴下防止性。具有原纖維形成能之聚四氟乙烯 (P T F E) 中並無特限制，一般如：A S T M 規格中大致可分 3 種類型。其具體例如：特氟隆 6 - 丁 (三井 · Dupon fuloro Chemical 股份公司製) ， polyflone D-1, polyflone F-103, polyflone 201L (大金工業股份公司製) ， C D 0 7 6 (旭 I C - I floro polymers 股份公司製) 等例。

另外，除上述 3 類型之外，又如：Algoflone F 5 (monteflose 股份公司製) ， polyflone MPA, polyflone FA-100 (大金工業股份公司製) 等例。此等聚四氟乙烯 (P T F E) 可單獨使用，亦可 2 種以上合併使用之。具有如上述之原纖維形成能之聚四氟乙烯 (P T F E) 係將四氟乙烯於水性溶媒中，於鈉，鉀，銨過氧化二硫化物之存在下，1 - 1 0 0 p s i 之壓力，溫度 0 ~ 2 0 0 ° C ，較佳者為 2 0 ~ 1 0 0 ° C 下聚合後取得。

其中，氟烯烴樹脂含量係 1 0 0 重量 % 之上述 (A) 及 (B) 所組成樹脂時為 0 . 0 5 ~ 5 重量份者，較佳者為 0 . 1 ~ 2 重量 % 者。若小於 0 . 0 5 重量份時，則目的之難燃性中防止熔融滴下性不足，反之大於 5 重量份則無法配合提昇效果，影響耐衝擊性不足，成形品外觀不良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(14)

等問題。因此，分別成形品所要求之難燃性可依 U L - 9 4 之 V - 0，V - 1，V - 2 等考量其他含有成份使用量後進行適當決定。

本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物中，更為提昇難燃性聚碳酸酯樹脂組成物之耐衝擊性可含有做為 (F) 成份之橡膠狀彈性體者。其含量為 1 0 0 重量份之該 (A) 及 (B) 組成之樹脂時為 1 ~ 3 0 重量份者，更佳者為 2 ~ 2 0 重量份者。此橡膠狀彈性體之含量為綜合考量目的成形品所要求之耐衝擊性，耐熱性，剛硬性等後進行決定之。做為橡膠狀彈性體之例者如：聚丁二烯，聚異戊二烯，苯乙烯·丁二烯·苯乙烯橡膠 (S B S)，苯乙烯·丁二烯橡膠 (S B R)，丁二烯·丙烯酸橡膠，異戊二烯·苯乙烯橡膠，異戊二烯·丙烯酸橡膠，乙炔·丙烯酸橡膠，乙炔·丙烯酸·二烯橡膠，矽氧烷橡膠等。

本發明中做為橡膠狀彈性體者係以具有由蕊心與殼所組成之雙層結構者，蕊心部份為軟質之橡膠狀者，其表面之殼部份為硬質之樹脂狀態者，彈性體本身為粉末狀 (粒子狀) 者，蕊心殼型態接枝橡膠狀彈性體者為宜。此蕊心殼型態接枝橡膠狀彈性體與聚碳酸酯樹脂熔融混合後其粒子狀態仍可維持原有狀態。藉由維持被配合之橡膠狀彈性體之大部份完整原形態，而取得表層不剝落之效果。

蕊心殼接枝橡膠狀彈性體係於以烷基丙烯酸酯，烷基丙烯酸甲酯，二甲基矽氧烷為主體之單量體所取得之橡膠體聚合物之存在下，使聚合 1 種或 2 種以上之乙炔基系單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

量體後所取得者。其中，做為烷基丙烯酸酯，丙烯酸甲基丙烯酸酯者以具有 C 2 ~ C 1 0 之烷基者宜。具體例如：丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，2 - 乙基己基丙烯酸酯，正 - 甲基丙烯酸辛酯等例。以此等烷基丙烯酸酯類為主體之單量體所取得之橡膠狀彈性體者為烷基丙烯酸酯類 7 0 重量 % 以上與與此可共聚之其他乙烯系單量體，例如：甲基丙烯酸甲酯，丙烯腈，醋酸乙烯酯，苯乙烯等 3 0 重量 % 以下與之反應後所取得之聚合物者之例。另外，此時，亦可適量添加以二乙烯苯· 乙烯二甲基丙烯酸酯，氰尿酸三烯丙酯，異氰尿酸三烯丙酯等多官能性單量體做為交聯劑者後再使反應者亦可。

做為於橡膠狀聚合物之存在下反應之乙烯系單量體之例者如：苯乙烯， α - 甲基苯乙烯等之芳香族乙烯基化合物，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯等之丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯等之甲基丙烯酸酯例。此等之單量體可以 1 種或 2 種以上合併使用之，又，亦可與其他之乙烯系聚合物如：丙烯腈，甲基丙烯腈等之氰化乙烯基化合物，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯等之乙烯酯化合物等共聚者。此聚合反應可藉由塊狀聚合，懸浮聚合，乳化聚合等各種方法進行之。特別以乳化聚合法為較適當。

此取得蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體以含有上述橡膠狀聚合物為 2 0 重量 % 以上者為宜。做為此蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體之例者具體而言如：8 0 ~ 6 0 重量 % 之正 - 丁基丙烯酸酯與苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯之接枝共聚物等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

之 M A S 樹脂彈性體之例。其中，聚矽氧烷橡膠成份為 5 ~ 9 5 重量 % 與聚丙烯基 (甲基) 丙烯酸酯橡膠成份 9 5 ~ 5 重量 % 為具有不可分離之相互交叉之結構者，平均粒子徑為 0 . 0 1 ~ 1 μ m 之複合橡膠至少 1 種乙烯基單量體被接枝聚合所組成之複合橡膠系接枝共聚物為特別理想者。此共聚物比分別橡膠單獨之接枝共聚物具更高耐衝擊改良效果者。此複合橡膠系接枝共聚物可由市販之三菱人造絲股份公司製 methabulene S - 2 0 0 1 等取得。此蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體之例可例舉無數者。市販者如：hybulene B 6 2 1 (日本 zeon 股份公司製) ， K M - 3 3 0 (Lom&Has 股份公司製) ， methabulene W 529, methabulene S2001, methabulene C223, methabulene B 621(三菱人造絲股份公司製)等例。

又，本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物更可為提昇成形品之剛硬性而添加 (G) 無機填充劑更為提昇難燃性而含有之。其中做為無機填充劑者以滑石，雲母，陶土，矽藻土，碳酸鈣，硫酸鈣，硫酸鋇，玻璃纖維，碳纖維，鈦酸鉀纖維等例。其中又以板狀之滑石，雲母等，纖維狀之填充劑為較理想者。滑石為鎂之含水矽酸鹽者，一般可使用市販者。滑石中除主成份之矽酸與氧化鎂之外尚含微量之氧化鋁，氧化鈣，氧化鐵，而製造本發明樹脂組成物時，含此等亦無妨。另外，滑石等之無機填充劑平均粒徑為 0 . 1 ~ 5 0 μ m ，較佳者為 0 . 2 ~ 2 0 μ m 者。此等無機填充劑藉由含滑石可更提昇剛硬性，可減少難燃劑之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(17)

非含有鹵化之磷酸酯配合量。

(G) 無機填充劑之含量以當 1 0 0 重量份之該 (A) 及 (B) 所組成之樹脂時為 1 ~ 1 0 0 重量份者，較佳者為 2 ~ 5 0 重量份者。若小於 1 重量份時，則無法達到目的之剛硬性，難燃性改良效果，反之，大於 1 0 0 重量份時，則將降低耐衝擊性，熔融流動性，其成形品之厚度，樹脂流動等可考量成形品之需求性與成形性之後進行適當決定之。

本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物為改善成形性，外觀，耐氣候性，剛硬性等之目的下，於上述 (A) ， (C) ， (D) 所組成之必須成份中可添加選自 (B) ， (E) ~ (G) 任意 1 種以上之成份同時必要時可添加熱塑性樹脂中常用之添加劑成份者。如：苯酚系，磷系，硫黃系氧化防止劑，靜電防止劑，聚醯胺聚醚嵌段共聚物（附與永久靜電防止性能），苯並三唑系，二苯甲酮系之紫外線吸收劑，受阻胺系之光安定劑（耐氣候劑），抗菌劑，互溶劑，著色劑（染料，顏料）等例。任意成份之配合量只要可維持本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物之特性者，別無特別限定。

以下，針對本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物之製造方法進行說明。

本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物係將上述各成份 (A) ， (C) ， (D) 以上述比例，更於必要時配合 (B) ， (E) ~ (G) 之各種任意成份，其他適當成份之比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

例，藉由混煉後取得。此時配合及濕煉係使用一般常用機器，如：螺帶式摻混機，旋轉滾筒等進行預備混合後，以henshell(mixer,banbally mixer,單軸螺旋擠壓器，雙軸螺旋擠壓器，多軸螺旋擠壓器，捏合器等方法進行之。混煉時之加熱溫度一般以240~300℃之範圍者。又，聚碳酸酯樹脂與苯乙烯系樹脂以外之含有成份可預先與聚碳酸酯樹脂，苯乙烯系樹脂或除此以外其他之熱塑性樹脂熔融混煉，亦即做為主膠料添加者。

本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物以上述熔融混煉成形器，或所取得之顆粒做為原料藉由壓注模製法，壓注壓縮成形法，擠壓成形法，吹煉成形法，加壓成形法，真空成形法，發泡成形法等可製造各種成形法。而，藉由上述熔融混煉法後，製造顆粒狀之成形原料後，再以此顆粒藉由壓注模製，壓注壓縮成形後特別適用於壓注模製品之製造。又，做為壓注模製法者，為防止外觀不良，或為使輕量化亦可採用注入成形法。

做為由本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物所取得之壓注模製品（含壓注壓縮）者可用於影印機，傳真機，電視，收音機，錄音機，情報機，個人電腦，印刷機，電話機，情報終端機，冰箱，微波爐等之公司自控機器，情報機器，電氣，電子機器，家電機器之機架。各種零件，更如汽車零件等其他領域亦可使用。

〔實施例〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(19)

藉由實施例及比較例針對本發明進行具體之說明，惟，並非僅限於此者。

實施例 1 ~ 6 及比較例 1 ~ 5

將各成份以如表 1 所示之比例進行配合〔(A)，(B) 成份為重量%，其他成份為 100 重量份之(A)，(B) 組成之樹脂時之重量份示之。又，(F) 之橡膠狀彈性體為實施例 2，4 之蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體者，實施例 6 為 S B S 者。〕，之後，供與擠壓器（機種名：V S 4 0，田邊塑料機械股份公司製），260℃ 下熔融混煉後，成顆粒化者。又，針對所有實施例及比較例中，分別配合 0.2 重量份之氧化防止劑之 Irgonox 1076（千葉，specialty chemicals 股份公司製）及 0.1 重量份之 Adecastab C（旭電化工業股份公司製）。將取得顆粒於 80℃ 下進行乾燥 12 小時後，於成形溫度 260℃，模具溫度 60℃ 下進行壓注模製後取得試驗片。另外，做為成形品模具者以試驗片取代後，於 80mm × 100mm × 40mm（深度）下，厚度：3mm，拔模斜度：0，以脫模性之評定試驗模具於同樣之成形條件下進行成形。成形時之脫模性，成形試驗片之外觀評定，以取得試驗片藉由各種性能試驗後進行評定，其結果示於表 1。

又，所使用之成形材料及性能評定方法如下。

(A) 聚碳酸酯樹脂

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (20)

P C : Taflone A 1900(出光石油化學股份公司製)：雙
 酚 A 聚碳酸酯樹脂，M I = 20 g / 10 分鐘 (300 °C
 ， 1 . 2 k g 荷重) ，粘度平均分子量：19000。

(B) 苯乙烯系樹脂

H I P S : 耐衝擊聚苯乙烯系樹脂：IDEMITSUPSIT
 44(出光石油化學股份有限公司製)：聚丁二烯中接枝聚合聚
 苯乙烯者，橡膠含量 = 10 重量 % ，M I : 8 g / 10 分
 鐘 (200 °C ， 5 k g 荷重) 。

(C) 磷酸酯化合物

C - 1 : 間苯二酚雙 (二 - 2 ， 6 - 二甲基二苯基磷
 酸酯) [熔點 = 96 °C] ， P X - 200 (大八化學股份
 公司製)

C - 2 : (2 ， 6 - 二甲基苯基) 磷酸酯 [融點 =
 138 °C] : P X - 130 (大八化學股份公司製)

C - 3 : 三苯基磷酸酯 [融點 = 48 °C] : T P P (大八化學股份公司製)

(D) 添加劑成份

D - 1 : 聚甘油 (n = 4) 之硬脂酸全酯化物

D - 2 : 聚乙二醇 (分子量 = 8000)

D - 3 : 季戊四醇四硬脂酸酯

D - 4 : 甘油單硬脂酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(21)

(E) 氟烯烴樹脂

P T F E : 聚四氟乙烯 : F 2 0 1 L (大金化學工業股份有限公司製) ; 分子量 4 0 0 萬 ~ 5 0 0 萬

(F) 橡膠狀彈性體

蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體 (實施例 2, 4) :
methablene S2001(三菱人造絲股份有限公司製); 複合橡膠系接枝共聚物 (聚二甲基矽氧烷含量 : 5 0 重量% 以上)
S B S 嵌段聚合物 (實施例 6) : DEXCO Polymers 公司製, VECTOR 8550-D; 丁二烯含量 7 0 重量%。

(G) 無機填充劑

滑石 : F F R (淺田製粉股份有限公司製), 平均粒徑 :
0 . 7 μ m 。

〔性能評定方法〕

(1) 熔融流動性

S F L (螺旋流動之長度) : 出光法 (成形溫度 2 4 0 $^{\circ}$ C, 模具溫度 6 0 $^{\circ}$ C, 厚度 3 m m, 寬 1 0 m m, 壓注壓力 1 1 0 M P a), 單位 : c m

(2) 脫模性 : 測定突起針之壓力。最大壓力 3 0 k g / c m², 此值愈小脫模性較佳。

(3) 成形品外觀 : 目測觀察粒狀之有無 (4)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(22)

bluening: 1 0 0 shot 成形後，目測觀察模具之附著。

(5) I Z O D (衝擊強度) : A S T M D 2 5 6 為
基準，23 °C (厚度 1 / 8 inch) 單位 : K J / m²

(6) 難燃性 : U L 9 4 燃燒試驗為基準 (試驗片厚
度 = 1 . 5 m m) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

表 1

組	成	實施例 1						實施例 2						實施例 3						實施例 4						實施例 5						實施例 6					
		比較例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6									
(A)	PC	80	80	80	80	80	80	84	70	84	100	70	84	70	84	100	70	84	70	84	100	70	84	70	84	100	70	84	70								
		20	20	20	20	20	20	16	30	16	30	16	30	16	30	16	30	16	30	16	30	16	30	16	30	16	30	16									
		ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS									
(C)	C-1	10	10	10	10	10	10	12	12	8	10	12	12	8	10	12	12	8	10	12	12	8	10	12	12	8	10	12									
		C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2								
		C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3								
(D)	D-1	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2									
		D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2								
		D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3								
		D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4	D-4								
(E)	PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2										
(F)	橡膠狀彈性體	—	—	—	—	—	5	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
(G)	滑石	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
評	價	(1) 溶解流動性 (SFL)	40	35	40	36	40	40	40	40	40	40	40	38	38	38	38	38	38	30	30	40	40	30	30	30	30	40									
		(2) 脫模性 (壓力: kg/cm ²)	18	未脫模	18	未脫模	19	18	20	18	18	24	18	18	18	24	18	18	24	18	24	18	18	24	18	18	24	18									
		(3) 成形品外觀	良好	有粒狀	有粒狀	良好	良好	有粒狀	良好	良好	有粒狀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好									
		(4) 白化(blooming)	無	無	無	有	有	有	無	無	有	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無									
		(5) IZOD衝擊強度 (kJ/m ²)	34	18	16	38	35	30	65	60	60	30	70	60	60	60	30	70	60	60	30	70	60	60	30	70	60	60									
		(6) UL-94 (1.5mm厚度)	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0								

五、發明說明 (23)

A7
B7

五、發明說明(24)

由表 1 之結果可證明本發明難燃性聚碳酸酯樹脂組成物中，藉由特定之 (D) 成份添加後，相同磷酸酯化合物，同配合量下，針對所顯示之優異 V - 0 之難燃性不添加此，或類似之其他添加劑 V - 1 與其難燃性水平有差異。另外，不僅成形時之脫模性，外觀，衝擊強度亦極高。

[發明效果]

本發明聚碳酸酯樹脂 (P C) ，於必要時與苯乙烯系樹脂 (P C) 相混合樹脂中，藉由併用特定之高融點磷酸酯化合物添加劑後，可取得無磷酸酯之 blooming 之慮，且，分散性良好，外觀，衝擊強度均優異之成形品。又，成形時脫模性亦有預期之效果。另外，可使用非含鹵化之磷酸酯因此，亦可解決環境污染問題。更藉由聚碳酸酯樹脂與苯乙烯系樹脂之併用後提昇熔融流動性，因此更擴大適用於做為輕薄，難燃成形品之公司自控機器，電子，電氣機器，機械零件，汽車零件等射出成形品之領域中。

(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： 難燃性聚碳酸酯樹脂組成物及射出成形品)

提供一種聚碳酸酯樹脂磷酸酯化合物之難燃化中，可提高耐白化性，脫模性等之成形性特別可改善併用苯乙烯系樹脂時之熔融流動性，衝擊強度與提昇難燃度之組成物者。其解決方法係以當(A)70~100重量%之聚碳酸酯樹脂，(B)苯乙烯系樹脂為30~0重量%所組成之100重量%樹脂時，選自(C)其融點為70℃以上之8~12重量%磷酸酯化合物以及(D)聚甘油，聚亞烷基二醇，或此等酯化合物或多價醇與多價碳酸之聚酯化合物中至少1種含1~2重量%之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物及由此組成物所組成之射出成形品者。

英文發明摘要(發明之名稱： Flame-retardant polycarbonate resin composition and its injection moldings)

Provided are a flame-retardant polycarbonate resin composition containing a phosphate compound as the flame retardant, and also injection moldings of the composition. The composition has good moldability, and its moldings have good phosphate mold-deposits resistance and good mold releasability. In particular, when containing a styrenic resin, the composition has much better melt fluidity, and its moldings have improved impact resistance and flame retardancy. The composition comprises 100 parts by weight of a resin or resin mixture of (A) from 70 to 100 % by weight of a polycarbonate resin and (B) from 0 to 30 % by weight of a styrenic resin, from 8 to 12 parts by weight of (C) a phosphate compound having a melting point of not lower than 70°C, and from 1 to 2 parts by weight of (D) at least one member selected from the group consisting of polyglycerins, polyalkylene glycols, esters of polyglycerins, esters of polyalkylene glycols and polyesters of polycarboxylic acids with polyalcohols.

六、申請專利範圍

第 88112407 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 7 月 19 日修正

1. 一種難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其特徵為
100 重量份由 (A) 70 ~ 100 重量% 之聚碳酸酯樹脂，
(B) 30 ~ 0 重量% 之苯乙烯系樹脂所成之樹脂中含有，
(C) 8 ~ 12 重量份融點為 70 °C 以上之磷酸酯化合物
及 (D) 1 ~ 2 重量份至少一種選自聚甘油，聚亞烷基二醇，
或此等之酯化物或多價醇與多價羧酸之聚酯化物者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中苯乙烯系樹脂為為橡膠改性苯乙烯系樹脂，由 (A) 70 ~ 95 重量% 之聚碳酸酯樹脂，(B) 30 ~ 5 重量% 之苯乙烯系樹脂所成者。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中對 100 重量份之 (A) 及 (B) 所成樹脂，含 0.2 ~ 2 重量份之 (E) 氟烯烴樹脂者。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中對 100 重量份之 (A) 及 (B) 所成樹脂含 (F) 橡膠狀彈性體 5 ~ 15 重量份者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中 (F) 橡膠狀彈性體為蕊心殼型接枝橡膠狀彈性體者。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中對 100 重量份之 (A) 及 (B) 所成樹脂，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

含 2 ~ 5 0 重量份之 (G) 無機填充劑者。

7 . 一種射出成形品，其特徵係如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物經射出成形所成。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之射出成形品，其中該射出成形品為辦公室自控機器，資訊機器，電氣，電子機器，或家電機器之機架或其零件者。

9 . 如申請專利範圍第 3 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中對 1 0 0 重量份之 (A) 及 (B) 所成樹脂含 (F) 橡膠狀彈性體 5 ~ 1 5 重量份者。

1 0 . 如申請專利範圍第 3 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中對 1 0 0 重量份之 (A) 及 (B) 所成樹脂，含 2 ~ 5 0 重量份之 (G) 無機填充劑者。

1 1 . 如申請專利範圍第 5 項之難燃性聚碳酸酯樹脂組成物，其中對 1 0 0 重量份之 (A) 及 (B) 所構成樹脂，含 2 ~ 5 0 重量份之 (G) 無機填充劑者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線