

公告本

A4
C4

552292

申請日期	88.11.22
案 號	8812039
類 別	C08L19/00, C08K3/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具改良之機械性質之聚碳酸酯模塑組成物(二)
	英 文	Polycarbonate moulding compositions with improved mechanical properties
二、發明 人	姓 名	1. 羅麥可 Michael Zobel 2. 伊湯瑪 Thomas Eckel 3. 魏狄特 Dieter Wittmann 4. 凱柏那 Bernd Keller
	國 籍	1-4 皆為德國籍
	住、居所	1. 德國杜沙多夫城林其街 10 號 Linnicher Str.10, 40547 Düsseldorf, Germany 2. 德國豆曼城法恩街 51 號 Pfauenstr.51, 41540 Dormagen, Germany 3. 德國利佛可生城恩路可街 41 號 Ernst-Ludwig-Kirchner-Str.41, 51375 Leverkusen, Germany 4. 德國捷登城灣可路 34 號 Im Winkel 34, 47608 Geldern, 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：

西元 1998 年 12 月 8 日

案號：

19856485.6

，☒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

線

五、發明說明(1)

本發明關於聚碳酸酯模塑組成物，其係包含鋅化合物並且具有較佳的機械性質和經改善之原色調。

熱塑性模塑組成物，特別是從許多發表刊物中得知的這些含有一個或多個乙烯系不飽和單體之均-和/或共聚物、聚碳酸酯和聚酯。特別地將此應用在 ABS 聚合物的用途上。下列文章僅以實例方式當為參考：DE-A 19616、WO 97/40092、EP-A-728811、EP-A-315868(=US-A-4937285)、EP-A 0174493(US-P 4983658)、US-P 5030675、JA 59202240、EP-A 0363608(=US-PS 5204394)、EP-A 0767204、EP-A 0611798、WO 96/27600 和 EP-A 0754。

在此先前技術中所描述的熱塑性模製組成物仍需要改善其機械性質。特別地將此應用於這些模塑組成物在安全相關物件的用途上，如在汽車工業上，即對斷裂拉伸度、ESC 性質和熱扭變點有較高要求處。而且，已知模塑組成物的原色調也需要改善。

EP-A 761746 描述以聚碳酸酯和視情況其他熱塑性材料為基料而且包含超細微粒狀無機粉末和耐火劑之模塑組成物。在其他物中也提到氧化鋅。提到 0.1 至 100 毫微米作為平均粒徑。

令人驚訝地，目前已發現聚碳酸酯模塑組成物具有較佳的原色調和經改善之機械性質，若將顆粒大小之鋅化合物加

五、發明說明(2)

入其中。因此本發明提供含有熱塑性聚碳酸酯和每 100 份重(聚碳酸酯)有 0.01 至 30 份重之平均粒徑為 1 毫微米至 20 微米，較佳係 1 毫微米至 10 微米之鋅化合物。

本發明也提供熱塑性模塑組成物，其係包含

- A. 40 至 99 份重，較佳係 50 至 95 份重，特佳係 60 至 90 份重之芳族聚碳酸酯，
- B. 0 至 50 份重，較佳係 1 至 40 份重之乙烯基(共)聚合物，其係包含至少一個選自包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、核上經取代的苯乙烯、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯和 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯之單體與至少一個係選自包含丙烯腈、甲基丙烯腈、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯、 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯、順式丁烯二酸酐和 N-經取代的順式丁烯二醯亞胺之單體，
- C. 0.5 至 60 份重，較佳係 1 至 40 份重，特佳係 2 至 30 份重之接枝聚合物，其係包含至少兩種選自包含單-或多不飽和烯烴如乙烯、丙烯、氯丁二烯、丁二烯、和異戊間二烯、乙烯基醋酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、核上經取代的苯乙烯，乙烯基氰化物如丙烯腈和甲基丙烯腈、順式丁烯二酸酐和 N-經取代的順式丁烯二醯亞胺之單體，

五、發明說明 (3)

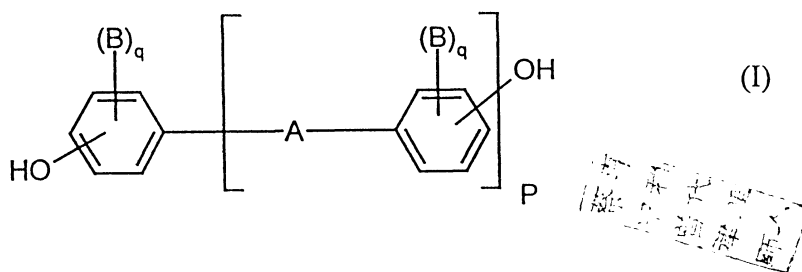
D. 0.01 至 30 份重，較佳係 0.01 至 20 份重，特佳係 0.01 至 10 份重，特佳係 0.1 至 5 份重之鋅化合物，其平均粒徑為 1 毫微米至 20 微米，較佳係 1 毫微米至 10 微米，平均粒徑為 ≤ 100 毫微米之氧化鋅是被排除在外的。

再者，根據本發明之模塑組成物包含添加劑(成份 E)：慣用耐火劑、超細微粒狀無機化合物或氟化聚烯烴和其混合物。耐火劑和超細微粒狀無機化合物的使用量一般各為 0.1 至 25，較佳係 2 至 15 份重。氟化聚烯烴的使用量一般為 0.01 至 5，較佳係 0.05 至 2 份重。

所有 A+B+C+D+E 份重的總和為 100。

成份 A

依照根據本發明適合之成份 A 的熱塑性芳族聚碳酸酯是這些以式(I)二酚類為基料的化合物



其中

五、發明說明 (4)

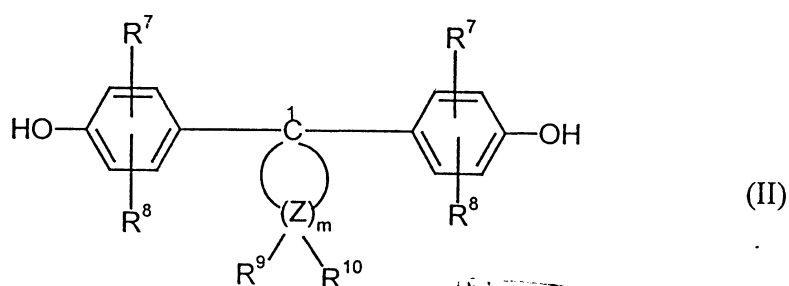
A 是一個單鍵、 C_1-C_5 -伸烷基、 C_2-C_5 -亞烷基、 C_5-C_6 -環亞烷基、-S-或-SO-，

B 是氯或溴，

q 是 0、1 或 2 和

p 是 1 或 0，

或式(II)經烷基取代的二羥基苯基環烷類為基料的化合物



其中

R^7 和 R^8 彼此獨立，各指氫、鹵素，較佳係氯或溴、 C_1-C_8 -烷基、 C_5-C_6 -環烷基、 C_6-C_{10} -芳基，較佳係苯基，和 C_7-C_{12} -芳烷基，較佳係苯基- C_1-C_4 -烷基，特別是苯甲基，

m 指一個 4、5、6 或 7，較佳係 4 或 5 的整數，

R^9 和 R^{10} 對於各個 Z 各別選擇並且彼此獨立地指氫或 C_1-C_6 -

五、發明說明 (5)

烷基，

和

Z 指碳，但條件為在至少一個 Z 原子上， R^9 和 R^{10} 同時指烷基。

適合的式(I)二酚類是如氫醌、間苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷、2,4-雙-(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)-環己烷、2,2-雙-(3-氯-4-羥基苯基)-丙烷和 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷。

較佳的式(I)二酚類是 2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷、2,2-雙-(3,5-二氯-4-羥基苯基)-丙烷和 1,1-雙-(4-羥基苯基)-環己烷。

較佳的式(II)二酚類是 1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3-二甲基-環己烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷和 1,1-雙-(4-羥基苯基)-2,4,4-三甲基環戊烷。

根據本發明適合的聚碳酸酯是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯。

成份 A 也可為上面所定義的熱塑性聚碳酸酯的混合物。

五、發明說明(6)

聚碳酸酯可以已知方式從二酚類與光氣藉相界面方法或與光氣藉在均勻相中所進行的方法，即所謂的吡啶法製得，分子量可以已知方式藉相當量之已知鏈終止劑調整。

適合的鏈終止劑是如酚、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，根據德國專利申請案 P 3506472.2，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 和 10 莫耳%之間，以所用式(I)和/或(II)之特定二酚類的總和為基準。

根據本發明適合之聚碳酸酯 A 的平均分子量(M_w ，重量平均，如藉超離心或光散射測量所測得的)為 10,000 至 200,000，特佳係 20,000 至 80,000。

根據本發明適合之聚碳酸酯 A 可以已知方式分支，特佳係以所用二酚類的總和為基準，摻入 0.05 至 2.0 莫耳%之三官能基或多於三官能基之化合物，例如這些具有三個或更多酚基之化合物而分支之。

五、發明說明 (7)

除了雙酚 A 均聚碳酸酯之外，較佳的聚碳酸酯是含有高達 15 莫耳%之 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷的雙酚 A 共聚碳酸酯以及含有高達 60 莫耳%之 1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷的雙酚 A 共聚碳酸酯，其皆以二酚類的莫耳總和為基準。

聚碳酸酯 A 可部份或完全被芳族聚碳酸酯取代。成份 A 芳族聚碳酸酯也可包含聚矽氧烷嵌段物。其製法係描述於，例如 DE-OS 3334782 和 US-PS 3821325 中。

除了雙酚 A 均聚碳酸酯之外，以二酚類的總莫耳數為基準，較佳聚碳酸酯是雙酚 A 與高達 15 莫耳%之其他曾提過較佳或特佳的二酚，特別是 2,2-雙-(3,5-二溴-4-羥基苯基)-丙烷之共聚碳酸酯類。

成份 B

依照根據本發明可使用的成份 B 之乙烯基(共)聚合物是這些至少一個單體係選自包含下列之化合物：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和/或核上經取代的苯乙烯、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯和 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯(B.1)與至少一個單體係選自包含下列之化合物：丙烯腈、甲基丙烯腈、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯、 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯、順式丁烯二酸酐和/或 N-經取代的順式丁烯二醯亞胺(B.2)。

五、發明說明(8)

C₁-C₈-烷基丙烯酸酯和 C₁-C₈-烷基甲基丙烯酸酯各別為丙烯酸和甲基丙烯酸的酯類而且單羥基醇具有 1 至 8C 原子。特佳係甲基、乙基和丙基甲基丙烯酸酯。提及甲基丙烯酸甲酯為特佳的甲基丙烯酸酯。

含有根據成份 B 之組成物的熱塑性(共)聚合物可以副產物形式在製備成份 C 的接枝聚合過程中形成，特別是大量單體被接枝在少量橡膠時。根據本發明欲使用的(共)聚合物 B 量不包含這些接枝聚合副產物。

根據成份 B 之(共)聚合物是樹脂、熱塑性和不含橡膠的。

熱塑性(共)聚合物 B 含有 50 至 99，較佳係 60 至 95 份重 B.1 和 50 至 1，較佳係 40 至 5 份重 B.2。

特佳的(共)聚合物 B 是這些苯乙烯與丙烯腈和視情況與甲基丙烯丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯與丙烯腈和視情況與甲基丙烯丙烯酸甲酯或苯乙烯和 α -甲基苯乙烯與丙烯腈和視情況與甲基丙烯丙烯酸甲酯的(共)聚合物。

根據成份 B 之苯乙烯/丙烯腈共聚物是已知的且可由自由基聚合，特別是以乳液、懸浮液、溶液或分散液聚合而製得。根據成份 B 之共聚物的分子量 M_w(重量平均，以光散射或

五、發明說明(9)

沈降法測得)最好介於 15,000 和 200,000 之間。

根據本發明之特佳共聚物 B 也可為隨意架構的苯乙烯和順式丁烯二酸酐之共聚物，其可從對應單體藉不完全轉化之連續分散液或溶液聚合製得。

根據本發明適合之隨意架構的苯乙烯/順式丁烯二酸酐共聚物中兩成份的含量可在寬廣的範圍內變化。較佳的順式丁烯二酸酐含量是 5 至 25 重量%。

依照根據本發明適合之成份 B，其隨意構成的苯乙烯/順式丁烯二酸酐共聚物之分子量可在寬廣的範圍內變化。該範圍較佳係從 60,000 至 200,000。這些產物的特性黏度(於 25 °C 下在二甲基甲醯胺中測得；關於此參見 Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I [聚合物分析 I], Stuttgart 1977, 316 和其後數頁)以 0.3 至 0.9 為佳。

取代苯乙烯，乙烯基(共)聚合物 B 也可包含核上經取代的苯乙烯如對-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和 2,4-二甲基苯乙烯及其他經取代的苯乙烯如 α -甲基苯乙基，其可視情況被鹵化。

成份 C

接枝聚合物 C 包含如具橡膠-彈力性質的接枝共聚物，其實

五、發明說明 (10)

質上可由至少兩種選自下列之單體獲得：氯丁二烯、1,3-丁二烯、異戊間二烯、苯乙烯、丙烯腈、乙烯、丙烯、乙烯基醋酸酯和醇成份中含有 1 至 18C 原子的(甲基)丙烯酸酯類；即如"Methoden der Organischen Chemie[有機化學方法]"(Houben-Weyl)，卷 14/1，Georg Thieme-Verlag，Stuttgart 1961，393-406 頁和 C.B. Bucknall，"強韌塑膠"，應用科學出版社，倫敦 1977 中所描述的聚合物。較佳的聚合物 C 是部份交聯而且其凝膠含量為超過 20 重量%，較佳係超過 40 重量%，特別是超過 60 重量%。

較佳的接枝聚合物 C 是包括

C.1 5 至 95 份重，較佳係 30 至 80 份重之由

C.1.1 50 至 95 份重之苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、核上經鹵素或甲基取代的苯乙烯、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯，特別是甲基丙烯酸甲酯或 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯，特別是丙烯酸甲酯，或這些化合物之混合物與

C.1.2 5 至 50 份重的丙烯腈、甲基丙烯腈、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯，特別是甲基丙烯酸甲酯、 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯，特別是丙烯酸甲酯，順式丁烯二酸酐或 C_1 - C_4 -烷基-或苯基-N-經取代的順式丁烯二醯亞胺或這些化合物之混合物形成的混合物，在

五、發明說明 (11)

C.2 5 至 95，較佳係 20 至 70 份重之玻璃轉化溫度低於-10°C 的聚合物上

所形成接枝聚合物。

較佳的接枝聚合物 C 是如聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物和經苯乙烯和/或丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸烷基酯接枝的丙烯酸酯橡膠；即 DE-OS 1694173(=US-PS 3564077)中所描述種類的共聚物；和聚丁二烯或丁二烯/苯乙烯或丁二烯/丙烯腈共聚物、經丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯、乙基醋酸酯、丙烯腈、苯乙烯和/或烷基苯乙烯接枝的聚異丁烯或聚異戊間二烯，如 DE-OS 2348377(=US-PS 3919353)中所描述的。

特佳的聚合物 C 是如 ABS 聚合物，如 DE-OS 2035390(=US-PS 3644574)或 DE-OS 2248242(=GB-PS 1409275)中所描述的。

特佳的接枝聚合物 C 是可藉下列化合物之接枝反應所獲得的接枝聚合物

I. 以接枝產物為基準，10 至 70，較佳係 15 至 50，特別是 20 至 40 重量%之至少一種(甲基)丙烯酸酯或 10 至 70，較佳係 15 至 50，特別是 20 至 40 重量%之混合物，

五、發明說明 (12)

其中以該混合物為基準，其包含 10 至 50，較佳係 20 至 35 重量%之丙烯腈或(甲基)丙烯酸酯和 50 至 90，較佳係 65 至 80 重量%之苯乙烯，在

- II. 以接枝產物為基準，30 至 90，較佳係 50 至 85，特別是 60 至 80 重量%之丁二烯聚合物與以 II 為基準，至少 50 重量%之丁二烯基作為接枝基材。

接枝基材 II 的凝膠含量最好是至少 20 重量%，特佳係至少 40 重量%(在甲苯中測得)，接枝度 G 是 0.15 至 0.55 和接枝聚合物的平均粒徑 d_{50} 為 0.05 至 2 微米，較佳係 0.1 至 0.6 微米。

(甲基)丙烯酸酯 I 是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯類和含有 1 至 8C 原子之單羥基醇。特佳係甲基、乙基和丙基甲基丙烯酸酯。

除了丁二烯基之外，以 II 為基料，接枝基材 II 可包含高達 50 重量%之其他乙烯系不飽和單體如苯乙烯、丙烯腈、醇成份中有 1 至 4C 原子之丙烯酸或甲基丙烯酸酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯)、乙烯基酯類和/或乙烯基醚類等基團。較佳的接枝基材 II 包含醇聚丁二烯。

五、發明說明 (13)

接枝度 G 指所接上的接枝單體相對於接枝基材的重量比而且其為無因次的。

平均粒徑 d_{50} 是高於或低於各例中 50 重量%粒子所處的直徑。此值可以超離心方式測得 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250(1972), 782-1796)。

特佳的聚合物 C 是如

- (a) 以 C 為基準，20 至 90 重量%之玻璃轉化溫度低於 -20 °C 之丙烯酸酯橡膠作為接枝基材和
- (b) 以 C 為基準，10 至 80 重量%之至少一種可聚合乙烯系不飽和單體(參考 C.1)作為接枝單體

之接枝聚合物。

聚合物 C 之丙烯酸酯橡膠(a)最好是丙烯酸烷基酯之聚合物，以(a)為基準，視情況含有高達 40 重量%之其他可聚合乙烯系不飽和單體。較佳的可聚合丙烯酸酯包括 C_1 - C_8 -烷基酯，例如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2-乙基己基酯；鹵烷基酯類，較佳係鹵基- C_1 - C_8 -烷基酯，如氯乙基丙烯酸酯和這些單體的混合物。

五、發明說明 (14)

為了交聯，也可共聚合具有超過一個可聚合雙鍵之單體。較佳的交聯單體實例是具 3 至 8C 原子之不飽和單羧酸與具 3 至 12C 原子之不飽和單羥醇類，或者具 2 至 4OH 基和 2 至 20C 原子之飽和多元醇所形成的酯類如，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯和烯丙基甲基丙烯酸酯；多不飽和雜環化合物如，例如三乙烯基和三烯丙基三聚氰酸酯；多官能基乙烯基化合物，如二-和三乙烯基苯；以及三烯丙基磷酸酯和二烯丙基苯二甲酸酯。

較佳的交聯單體是烯丙基甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基苯二甲酸酯和包含至少 3 個乙烯系不飽和基之雜環化合物。

特佳的交聯單體是環狀單體三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基異三聚氰酸酯、三乙烯基三聚氰酸酯、三丙烯醯基六氫-s-三吡和三烯丙基苯。

交聯單體的量最好是 0.02 至 5，特別是 0.05 至 2 重量%，以接枝基材(a)為基準。

較佳係限制具有至少 3 個乙烯系不飽和基之環狀交聯單體的量至低於 1 重量%之接枝基材(a)。

除了丙烯酸酯之外，可視情況用於製造接枝基材(a)之較佳

五、發明說明 (15)

的"其他"可聚合乙烯系不飽和單體是，如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、乙烯基 C_1-C_6 -烷基酯、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。作為接枝基材(a)之較佳丙烯酸酯橡膠是凝膠含量至少為 60 重量%之乳液聚合物。

其他適合的接枝基材是具有接枝活性位置之矽氧橡膠，如 Offenlegubgsschriften DE-OS 3704657、DE-OS 3704655、DE-OS 3631540 和 DE-OS 3631539 中所描述的。

接枝基材(a)的凝膠含量是在 25°C 下於二甲基甲醯胺中測得 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I & II [聚合物分析 I 和 II], Georg Thieme-Verlag 1977)。

因如所知接枝單體在接枝反應過程中不需要完全接枝在接枝基材上，也可了解根據本發明接枝聚合物 C 為這些接枝單體在接枝基材的存在下進行聚合所獲得的產物。

成份 D

可使用含有週期表主族 3 至 5 和副族 1 至 8 之金屬，較佳係主族 3 至 5 和副族 4 至 8 之金屬及至少一種選自氧、碳、氮、氫、硫和矽之元素的鋅化合物作為成份 D。

根據本發明可使用之較佳鋅化合物是氧化鋅、硫化鋅、磷

五、發明說明（16）

酸鋅、硼酸鋅和/或硫酸鋅。特佳係硫化鋅和硼酸鋅。最佳係硫化鋅。

根據本發明，平均粒徑是1毫微米至20微米，較佳係1毫微米至10微米。

若使用硫化鋅，例如150至1,800毫微米，特佳係200至500毫微米，特佳係280至4000毫微米之平均粒徑是非常有利的。

若使用硼酸鋅，其平均粒徑係從0.5微米至15微米，特佳係1微米-12微米，特佳係2至10微米。

粒子大小和粒徑總是指平均粒徑 d_{50} ，其係藉W. Scholtan等人，Kolloid. Z. und Z. Polymere 250(1972)，782-796頁的方法以超離心方式測得。

鋅化合物可為粉末、糊狀物、溶膠、分散液或懸浮液形式。藉從分散液、溶膠或懸浮液中沈澱可獲得粉末。

成份 E

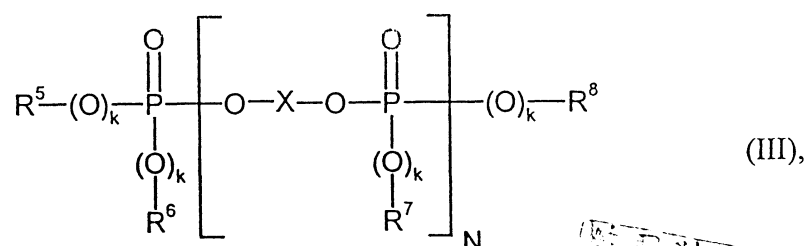
根據本發明之模塑組成物一般可包含0.01至25份重之耐火劑。以實例方式提及之耐火劑是有機鹵素化合物如十溴雙

五、發明說明 (17)

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，無機氫氧化物化合物如 Mg 氫氧化物和 Al 氫氧化物以及無機化合物如氧化鋁、二氧化鈦、氧化銻、偏硼酸鉍、氫氧化銻、氧化鋇、氫氧化鋇、氧化鉬、鉬酸鉍、硼酸鉍、硼酸鉍、偏硼酸鉍、和氧化鉍以及矽氧烷化合物。

再者可使用如 EP-A 363608、EP-A 345522 或 EP-A 640655 中所描述的磷化合物作為耐火化合物。

此類磷化合物是，例如式(III)之磷化合物



其中

R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此獨立，各指視情況經鹵化的 C_1 - C_8 -烷基，或 C_5 - C_6 -環烷基、 C_6 - C_{30} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，在各例中視情況經烷基取代，較佳係經 C_1 - C_4 -烷基和/或鹵素，較佳係氯和/或溴取代，

較佳係 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 ，彼此獨立地代表 C_1 - C_4 -烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 -烷基。芳族基 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可經

五、發明說明 (18)

鹵素和/或烷基取代，較佳係經氯、溴和/或 C₁-C₄ 烷基取代。特佳的芳基是甲苯酚基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基以及其對應經溴化或氯化的衍生物。

X 在式(III)中指具有 6 至 30C 原子的單-或多核芳族基團。此基團最好是衍生自式(I)之二酚類。特佳係二苯基酚、雙酚 A、間苯二酚或氫醌或者其經氯化或溴化的衍生物。

k 在式(III)中可彼此獨立地指 0 或 1，最好是 1。

N 代表從 0 至 30 之值，較佳係 0 或從 0.3 至 20，特佳係 0.5 至 10，特別是 0.5 至 6 之平均值。

式(III)磷化合物之混合物最好包含 10 至 90 重量%，較佳係 12 至 40 重量%之至少一種單磷化合物和至少一種的寡聚物磷化合物，或一種含 10 至 90 重量%，較佳係 60 至 88 重量%之寡聚物磷化合物量的混合物，以磷化合物的總量為基準。

特別地，式(III)之單磷化合物是三丁基磷酸酯、參-(2-氯乙基)磷酸酯、參-(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯酚基磷酸酯、二苯基甲苯酚基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲苯酚基磷酸酯、三-(異丙基苯基)磷

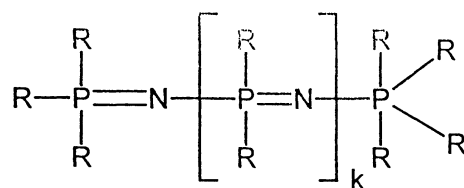
五、發明說明 (19)

酸酯、經鹵基取代芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙基酯、三苯基膦氧化物或甲苯酚基膦氧化物。

式(III)單體和寡聚物磷化合物之混合物的平均 N 值為 0.3 至 20，較佳係 0.5 至 10，特別是 0.5 至 6。

根據式(III)之磷化合物是已知的(參見，如 EP-A 363608、EP-A 640655 和 EP-A 542522)或他們可以類似方式以已知方法製得(如，Ullmanns Encyklopädie technischen Chemie[Ullmanns 的工業化學百科全書]，卷 18，301 和其後數頁，1979 年；Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie[有機化學方法]，卷 12/1，第 43 頁，Beilstein，卷 6，第 177 頁)。

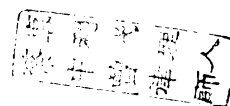
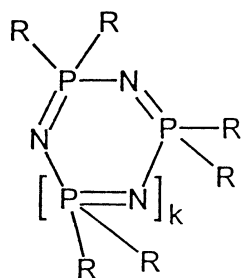
可用作耐火劑之其他含磷化合物是根據式(IIIa)之線性磷氮烯類和根據式(IIIb)之環狀磷氮烯類



(IIIa),



五、發明說明 (20)



(IIIb),

其中

R 在各例中可為相同或不相同並且代表胺基、C₁-至 C₈-烷基或 C₁-至 C₈-烷氧基，在各例中視情況經鹵化，較佳係經氟鹵化，或 C₅-至 C₆-環烷基、C₆-至 C₂₀-芳基，較佳係苯基或萘基，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-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，較佳係氟和/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。

下列化合物可以實例方式被提及：

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。

五、發明說明 (21)

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(IIIa)和式(IIIb)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。

根據本發明之模塑組成物可視情況含量為高達 20 份重之異於式(III)、(IIIa)和(IIIb)化合物之耐火劑。較佳係具有協和作用的耐火劑。曾以實例方式提及之其他耐火劑為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-甲醛樹脂或矽氧烷化合物。根據本發明之模塑組成物可視情況包含不同於無機化合物 D 之無機物質如，例如無機氫氧化合物如 Mg 氫氧化物和 Al 氫氧化物和無機化合物如氧化鋁、氧化銻、偏硼酸鉍、氫氧化銻、氧化鋇、氫氧化鋇、氧化鉍、鉍酸鉍、硼酸鉍、硼酸鉍、偏硼酸鉍和氧化錫。

較佳的耐火劑係選自式(III)、(IIIa)和(IIIb)之磷化合物或其混合物。特佳係式(III)之磷化合物。

再者，根據本發明之熱塑性模塑組成物可包含超細微粒狀無機粉末，其對根據本發明模塑組成物之耐火性質有較佳的作用。這些無機化合物包含一種或多種週期表之主族 1 至 5 或副族 1 至 8，較佳係主族 2 至 5 或副族 4 至 8，特佳

五、發明說明 (22)

係主族 3 至 5 或副族 4 至 8 之金屬與氧、硫、硼、磷、碳、氮、氫和/或矽之元素，其中根據成份 D)之鋅化合物被排除於其中。

較佳化合物是，例如氧化物、氫氧化物、含水氧化物、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硫化物、碳酸鹽、碳化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氮化物、硼酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽、氫化物、亞磷酸鹽或磷酸鹽。

較佳的超細微粒狀無機化合物是，例如 TiN、TiO₂、SnO₂、WC、Al₂O₃、AlO(OH)、ZrO₂、Sb₂O₃、SiO₂、鐵氧化物、NaSO₄、BaSO₄、鈦氧化物和矽酸鹽如矽酸鋁、矽酸鎂及 1-、2-或 3-維矽酸鹽。也可使用混合物及摻雜質的化合物。再者，這些毫微大小的粒子也可以有機分子進行表面改質以達到較佳的聚合物互容性。以此方法可製造出疏水性或親水性表面。

平均粒徑是低於 200 毫微米，較佳係低於 150 毫微米，特別是從 1 至 100 毫微米。

粒子大小和粒徑通常是指藉 W. Scholtan 等人，Kolloid-Z. und Z. Polymere 250(1972)，782 至 796 頁以超離心測量所測得的平均粒徑 d₅₀。

五、發明說明 (23)

無機化合物可為粉末、糊狀物、溶膠、分散液或懸浮液形式。藉從分散液、溶膠或懸浮液中沈澱可獲得粉末。

利用慣用方法，例如藉直接捏合或擠壓模塑組成物之組成物和超細粒狀無機粉末，可將粉末摻入熱塑性物中。較佳的方法係如在耐火添加劑、其他添加劑、單體、溶劑或在成份 A 中製造一種母體混合液，或成份 B 或 C 之分散液與超細微粒狀無機材料之分散液、懸浮液、糊狀物或溶膠之共沈澱。

可另外加入氟化聚烯烴。該氟化聚烯烴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，其氟含量最好是 65 至 76，特別是 70 至 76 重量%以及平均粒徑 d_{50} 是 0.05 至 1,000，較佳係 0.08 至 20 微米。一般而言，氟化聚烯烴的密度為 1.2 至 2.3 克/立方厘米。

較佳的氟化聚烯烴是聚四氟乙烯、聚亞乙基氟化物和四氟乙烯/六氟丙烯以及乙烯/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 所著"氟聚合物"，Wiley Interscience，John Wiley&Sons 公司，紐約，卷 13，1970，623-654 頁；"現代塑膠百科全書"，1970 至 1971，卷 47，10A 期，1970 年十月，McGraw-Hill

五、發明說明 (24)

公司，紐約，134 和 774 頁；"現代塑膠百科全書"，1975 至 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)。

所以他們可藉已知方法製成，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 0.05 和 1,000 毫微米之間。

根據本發明較佳的氟化聚烯烴是四氟乙烯聚合物，其平均粒徑為 0.05 至 20 微米，較佳係 0.08 至 10 微米和其密度為 1.2 至 1.9 克/立方厘米。他們最好使用四氟乙烯聚合物乳液與接枝聚合物 C 乳液之凝結混合物形式。

可使用粉末形式之適合的氟化聚烯烴是平均粒徑為 100 至 1,000 微米和密度為 2.0 克/立方厘米至 2.3 克/立方厘米的四氟乙烯聚合物。

平均膠乳粒徑為 0.05 至 2 微米，特別是 0.1 至 0.6 微米之接枝聚合物 C 的水性乳液(膠乳)先與平均粒徑為 0.05 至 20 微

五、發明說明 (25)

米，特別是 0.08 至 10 微米之氟化聚烯烴於水中所形成之細微粒狀乳液相混合以製備 C 和氟化聚烯烴之凝結混合物；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%之固體含量。

接枝聚合物 C 的水性乳液具有 25 至 60 重量%，較佳係 30 至 45 重量%，特別是 30 至 35 重量%之固體含量。

在成份 C 的描述中所陳述的量不包含接枝聚合物和氟化聚烯烴所形成之凝結混合物中接枝聚合物的含量。

在乳液混合物中，接枝聚合物 C 相對於氟化聚烯烴的重量比為 95：5 至 60：40。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，可在 50 至 200°C，較佳係 70 至 100°C 下進行乾燥。

適合的四氟乙烯聚合物乳液是商業可獲得的產品，並且已供販賣，例如杜邦公司所販賣的 Teflon®30N。

所提各成份也可以混合物形式使用。

五、發明說明 (26)

適合的填料和強化材料是，例如玻璃纖維，視情況被切割或磨碎、玻璃珠、玻璃球、板狀強化材料如高嶺土、滑石、glimmerite、矽酸鹽、石英、滑石、二氧化鈦、矽灰石、雲母、碳纖維或其混合物。最好使用切碎或磨碎的玻璃纖維作為強化材料。也具有強化作用之較佳填料為玻璃珠、雲母、矽酸鹽、石英、滑石、二氧化鈦和矽灰石。

具有填料或強化材料含量之模塑組成物可包含高達 60，較佳係 10 至 40 重量%之填料和/或強化物質，以具有填料或強化材料含量之模塑組成物為基準。

再者，根據本發明之模塑組成物可包含慣用添加劑，如抗滴劑、潤滑劑和脫模劑、增核劑、抗靜電劑、安定劑、填料和強化物質以及染料和色素。

根據本發明包含成份 A 至 E 和視情況選用的其他添加劑之模塑組成物可藉依已知方式混合特定組成物，並在 200°C 至 300°C 的溫度下和在如內部捏合器、擠壓器和雙螺旋擠壓器之慣用單元中熔化摻混該混合物或熔化擠壓之而製得，其中最好使用已提及之凝結混合物形式的氟化聚烯烴。

特別是在約 20°C (室溫)和較高溫度下，以已知方式連續和同步地混合各個組成物。

五、發明說明 (27)

根據本發明之模製組成物可用於製造任何類型之成形物件。特別地，成形物件可以射出模製方式製得。可製得的成形物件實例為：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子性質。

該模製組成物是特別適合用於製造薄壁模製物(如數據技術外殼物件)，即對所用塑膠之缺口衝擊強度和應力破裂抵抗力的要求特別高之處。

其他加工形式是藉吹模製或熱形成方法從先前所製成的板或薄膜製造成形物件。

實例

成份 A

以雙酚 A 為基料之聚碳酸酯，其在二氯甲烷中於 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

五、發明說明 (28)

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/丙烯腈共聚物。

成份 C

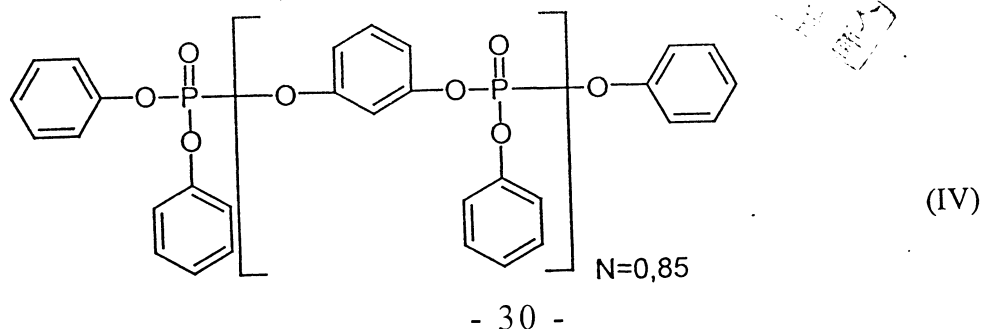
以乳液聚合所製得之 40 份重比例為 73:27 之苯乙烯和丙烯腈在 60 份重之顆粒狀交聯聚丁二烯橡膠上(平均粒徑 $d_{50}=0.3$ 微米)的接枝聚合物。

成份 D

使用一種硫化鋅 Sachtholit HD, Sachtlebechemie, Duisburg, 德國(D1)和一種硼酸鋅 Firebrake ZB, Nordmann, Rassmann GmbH&Co., Hamburg, 德國(D.2)作為超細微粒狀無機化合物。這些物質的平均粒徑分別近 350 毫微米和近 7 微米。

成份 E

所用耐火劑是式(IV)之成份 E.1:



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (29)

使用四氟乙烯聚合物成份 E.2)作為一種根據成份 C 之 SAN 接枝聚合物水性乳液和一種四氟乙烯聚合物水性乳液的凝結混合物。混合物中，接枝聚合物 C 相對於四氟乙烯聚合物 E 的重量比為 90 重量%至 10 重量%。四氟乙烯聚合物乳液的固體含量為 60 重量%，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%而且其平均膠乳粒徑為 0.4 微米。

E-2 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 C 之乳液混合，以聚合物固體為基準，並且以 1.8 重量%之酚抗氧化劑安定該混合物。該混合物在 85 至 95 °C 和 pH 4 至 5 下與 $MgSO_4$ (瀉鹽)水溶液和醋酸一起過濾，過濾之並清洗之直到實際上不含任何電解質，然後藉離心去除大部分的水，然後在 100°C 下乾燥之以獲得粉末。然後此粉末可在已描述過的單元中與根據式(IV)之耐火劑和其他成份一起摻混。

製備和測試根據本發明模塑組成物

在一個 3 公升內部捏和器中混合成份 A 至 E。成形物件是在 260°C 下於 Arburg 270E 型射出模製器中製得。

五、發明說明 (30)

以尺寸為 80 x 10 x 4 釐米之塊狀物在 260°C 的操作溫度下評估應力破裂性質。利用一種 60 體積%甲苯和 40 體積%異丙醇之混合物作為測試媒介。藉圓盤樣板裝置將該測試樣品預先壓迫(初-拉長 1.2 至 2.4%)並在室溫下浸於測試媒介中。應力破裂性質是從破裂隨的初-拉長作用而變或破碎隨在測試媒介中的浸漬時間而變化來評估。

以 ISO 53453 之方法測定流線強度(焊線) a_n 。

根據 ASTM D1925 測定原色調(黃色指數 YI)。

根據 ISO 1133 測定 MVR(熔化體積流速)。

根據 ISO 527 之方法測定抗張 E 模數。

根據 ISO527 方法在 F3 啞鈴形塊狀物上測量抗張 E 模數之文章中可測得斷裂拉伸度。

所測試的材料組成物和所獲得的數據皆概述於下列表 1 中。

五、發明說明 (31)

表 1

成份(份重)	對照 1	2	對照 3	4
A	42.62	42.30	42.62	42.20
B	32.71	32.46	32.71	32.38
C	23.79	23.61	23.79	23.55
D1	-	0.74	-	-
D2	-	-	-	0.98
添加劑	0.89	0.89	0.89	0.89
性質				
原色調 YI	36.15	21.95	36.15	32.16
亮度	88.09	93.01	88.09	89.11
MVR[260°C /5 公斤]	9.98	11.20	9.98	12.34
ak Izod 260°C [-40°C , 堅 韌]	60.2	72.5	59.2	69.4
斷裂拉伸度 BR[%]	31.7	49.1	31.7	54.8

(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： 具改良之機械性質之聚碳酸酯模塑)

組成物(二)

本發明關於一種熱塑性模塑組成物，其包含熱塑性聚碳酸酯和每 100 份重(聚碳酸酯)有 0.01 至 30 份重之平均粒徑為 1 毫微米至 20 微米，較佳係 1 毫微米至 10 微米的鋅化合物。

英文發明摘要(發明之名稱： Polycarbonate moulding compositions with improved mechanical properties)

The present invention relates to a thermoplastic moulding composition comprising thermoplastic polycarbonate and 0.01 to 30 parts by wt. per 100 parts by wt. (polycarbonate) of zinc compounds having an average particle diameter of 1nm to 20 μm , preferably 1nm to 10 μm .

92 7 15

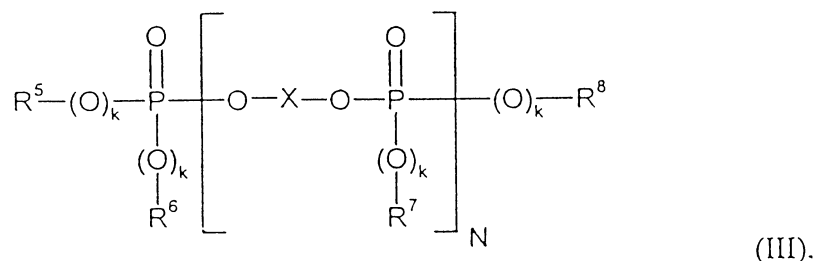
六、申請專利範圍

專利申請案第 88120339 號
ROC Patent Appln. No.88120339
修正後無劃線之申請專利範圍中文修正本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 92 年 7 月 15 日送呈)
(Submitted on July 15, 2003)

1. 一種熱塑性模塑組成物，其含有
 - A. 40 至 98 份重之芳族聚碳酸酯，
 - B. 0 至 50 份重之乙烯基共聚物，
 - C. 0.5 至 60 份重之接枝聚合物，
 - D. 0.1 至 30 份重之鋅化合物，係選自具有平均粒徑為 1 毫微米至 20 微米之硫化鋅、磷酸鋅、硼酸鋅及硫酸鋅中至少一者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其特徵在於平均粒徑為 1 毫微米至 10 微米。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其特徵在於他們包含硫化鋅作為成分 D。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含 50 至 95 份重之芳族聚碳酸酯 A。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其包含由
 - 5 至 95 份重之由
 - 50 至 99 份重之苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、核上經鹵素或烷基取代的苯乙烯、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯、 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯或這些化合物的混合物與
 - 5 至 50 份重的丙烯腈、甲基丙烯腈、 C_1 - C_8 -烷基甲基丙烯酸酯、 C_1 - C_8 -烷基丙烯酸酯、順式丁烯二酸酐、 C_1 - C_4 -烷基或苯基-N-經取代的順式丁烯二醯亞胺或這些化合物之混合物形成的混合物在

六、申請專利範圍

- 5 至 95 份重之具玻璃轉化溫度低於 -10°C 的橡膠上共聚合所製得的接枝聚合物 C。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其特徵在於他們包含磷化合物作為耐火劑。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之模塑組成物，其特徵在於他們包含式(III)之磷化合物



其中

R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 在各例中彼此獨立地指視情況經鹵化的 C_1 - C_8 -烷基，或 C_5 - C_6 -環烷基、 C_6 - C_{30} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，在各例中視情況經烷基取代和/或鹵素(例如溴)取代，

k 彼此獨立地指 0 或 1

N 指 0 至 30，

X 指具有 6 至 30C 原子的單-或多核芳族基團。

8. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之模塑組成物，其特徵在於他們包含佔整個模塑組成物 0.01 至 20 重量%之至少一種其他的耐火劑。
9. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之模塑組成物，其包含至少一種選自包含安定劑、色素、脫模劑、輔流劑和/或抗靜電劑之添加劑。

六、申請專利範圍

10.根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其用在製造物件上。

裝

訂

線