



(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 201936728 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107145408

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl.：

**C08J5/04 (2006.01)****C08L69/00 (2006.01)****C08K5/5399 (2006.01)****C08K5/523 (2006.01)****C08K7/02 (2006.01)****C08J5/24 (2006.01)****B32B27/04 (2006.01)**

(30)優先權：2017/12/19

歐洲專利局

17208308.1

(71)申請人：德商科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)  
德國(72)發明人：威爾曼 羅夫 WEHRMANN, ROLF (DE)；豪爾 赫爾穆特 HEUER, HELMUT  
WERNER (DE)；包曼斯 安科 BOUMANS, ANKE (DE)；包爾 約翰 BAUER,  
JOHN (DE)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

含特殊聚碳酸酯組成物作為基質材料的多層複合材料

(57)摘要

本發明係關於複合材料，包含由纖維材料組成的一或更多纖維層和芳族聚碳酸酯系基質材料。纖維層嵌入基質材料。本發明更關於用於製造這些纖維複合材料的方法、關於包含數層纖維複合材料的多層複合材料，及關於複合材料用於製造部件或外殼部件或外殼的用途，及關於部件、外殼部件或外殼本身。

The present invention relates to a composite material comprising one or more fibre layers composed of a fibre material and an aromatic polycarbonate-based matrix material. The fibre layer(s) is/are embedded in the matrix material. The present invention further relates to a process for producing these fibre composite materials, to multilayer composite materials comprising several layers of fibre composite material, and to the use of the composite materials for production of components or housing components or housings, and to the components, housing components or housings themselves.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 多層複合材料

2、3 . . . 纖維複合材料層

4 . . . 長纖維

5 . . . 塑膠

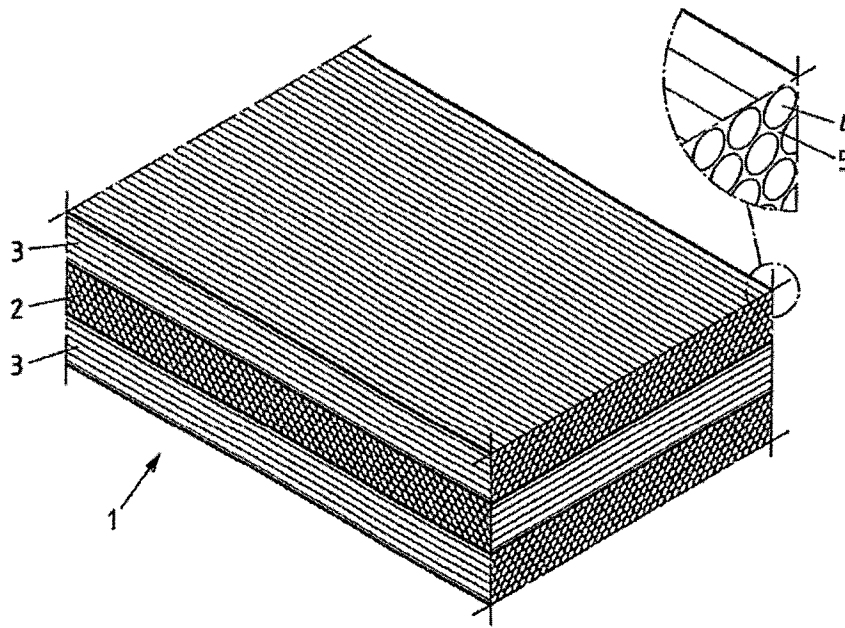


圖 1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

含特殊聚碳酸酯組成物作為基質材料的多層複合材料

MULTILAYER COMPOSITE MATERIAL COMPRISING SPECIFIC  
POLYCARBONATE COMPOSITIONS AS MATRIX MATERIAL

## 【技術領域】

本發明係關於纖維複合材料，包含由纖維材料組成的一或更多纖維層和聚碳酸酯系組成物作為基質材料，及關於由至少二層纖維複合材料組成的多層複合材料。纖維層嵌入基質材料。本發明更關於用於製造纖維複合材料或多層複合材料的方法，及由（多層）複合材料組成的外殼或外殼部件。

## 【先前技術】

具熱塑性聚合物系基質之含纖維多層複合材料在下文與先前技術稱作「有機板」(organosheet)。

比起無纖維強化的押出塑膠板，此類有機板具有較高強度與剛性，甚至可擴展成或實際勝過金屬板的強度和剛性。此類材料的重要性不斷提升，例如作為電子與IT產業、還有汽車與飛機產業的外殼部件。複合材料具有高剛性，同時結合極佳機械性質。相較於諸如鋼等傳統材料，其另有顯著重量優勢。由於用途領域，所用材料需有高阻燃性。

多層複合材料的其他用途領域為需要輕量承重結構的產業。除了已提及的汽車產業，例如尾門、車頂模組、車門模組、橫梁、前端與後端配置、儀表板等，尚用於飛機構造，這些產業為多用途車輛構造、軌道車輛產業，及日常用品，例如家用電器。

聚合物支撐之多層複合材料的另一優點在於無鋼，此可減少或完全排除腐蝕風險。

已知由纖維層（如玻璃纖維層或碳纖維層）組成的多層複合材料可結

合熱塑性材料製造。適合的熱塑性基板材料原則上有許多熱塑性塑膠，例如聚乙炔或聚丙烯、聚醯胺（如尼龍-6、尼龍-6,6、尼龍-6,12）、聚碳酸酯（特別係雙酚A系芳族聚碳酸酯）、熱塑性聚胺酯、聚甲醛、聚苯醚、苯乙炔聚合物（如聚苯乙炔），及含苯乙炔之共聚物（如丙烯腈-丁二烯-苯乙炔共聚物與苯乙炔-丙烯腈共聚物）、聚四氟乙炔、聚芳族化合物（如聚苯硫醚、聚醚砜、聚砜、聚醚醚酮、聚醚醯亞胺、聚丙烯酸酯或聚醯胺醯亞胺）、聚喹啉、聚喹啉或聚苯并咪唑、聚酯（如聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯）、聚丙烯腈或聚乙炔基化合物（如聚氯乙炔、聚偏二氯乙炔）、聚乙炔酯（如聚乙酸乙炔酯）、聚乙炔醇、聚乙炔縮醛、聚乙炔醚、聚乙炔基內醯胺、聚乙炔胺和所述聚合物混合物。

含長纖維（endless fiber）之複合材料製造例如描述於EP 2 886 305 A1。此亦提及聚碳酸酯用作基質材料。

製造纖維複合材料的有利方法描述於WO 2012/123302 A1。在此法中，熔體施用後為壓力-剪切振動，直到粗纖維複合材料層的溫度高於聚合物的玻璃轉化溫度，使聚合物熔體有效摻入粗纖維複合材料層的整體纖維體積結構。壓力-剪切振動可有效驅除仍存於粗纖維複合材料層內的氣體體積。

據察熟諳此技術者認為適合作為基質材料供纖維複合材料製造的聚碳酸酯系組成物無法同時以有利方法加工獲得纖維複合材料及產生具良好阻燃性的多層複合材料。此類聚碳酸酯組成物未具足夠浸漬性來達成纖維帶的纖維與聚碳酸酯相間緊密接合。此作用亦稱作與纖維的不當耦接至基質並導致不利性質，例如脆性提高及機械性質不佳。另外，在纖維複合材料表面觀察到上升粉塵形成，此係因纖維的（機械）磨損高於良好纖維-基質耦接情況。所述作用亦造成較差阻燃性。為改善有利方法的纖維附接，可調整聚合物基質的黏度。此很容易以可用聚碳酸酯達成。聚碳酸酯作為基質材料的又一優點為已知良好機械性質，特別係韌性。結合堅韌基質材料與剛硬纖維應可改善纖維複合材料。

故欲解決問題為提供纖維複合材料，其整體評估（48 h，23°C及7d，70°C）符合對0.7毫米（mm）的UL 94 V-0要求，此適合作為外殼材料，也可作為多層複合材料，用於電子裝置外殼。為此，材料還應很輕且能非常便

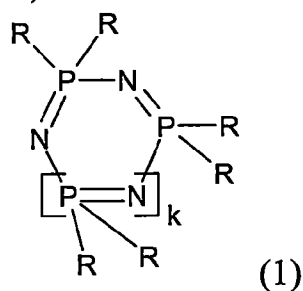
宜製造，例如透過特定方法。

### 【發明內容】

驚人地發現，此問題可由包含至少一層纖維材料嵌入芳族聚碳酸酯系組成物的纖維複合材料解決，其中組成物包含：

A) 至少65重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；

B) 7重量%至15重量%的至少一種式(1)環磷腈(cyclic phosphazene)，

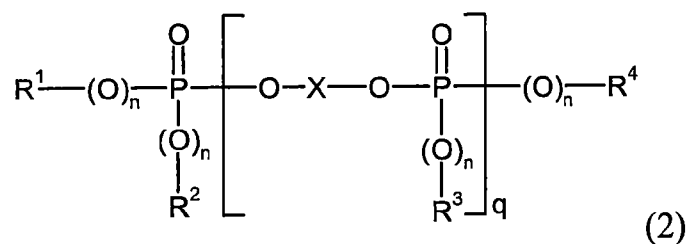


其中

R為相同或不同，且為胺基、在各種情況下視情況經鹵化的C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素及/或經基取代的C<sub>6</sub>-至C<sub>20</sub>-芳氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的C<sub>7</sub>-至C<sub>12</sub>-芳烷基、或鹵素基團或OH基團，

k係1至10的整數；

C) 0重量%至11重量%的至少一種通式(2)磷化合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自獨立地為在各種情況下視情況經鹵化且在各種情況下為支鏈或非支鏈之C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基，及/或在各種情況下視情況經支鏈或非支鏈烷基及/或鹵素取代之C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基、C<sub>6</sub>-至C<sub>20</sub>-芳基或C<sub>7</sub>-至C<sub>12</sub>-芳烷基，n獨立地為0或1，

q係0至30的整數，

X係具有6至30個碳原子的單環或多環芳族基團或具有2至30個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或經未取代、及經橋接或經未橋接；

D) 視情況的其他添加劑，且其中組成物不含防滴劑且不含滑石，且其中按總體組成物計，總計存有至少14重量%的組分B+組分C。

本文在各例中以「重量%」給定數字係按總體芳族聚碳酸酯系組成物計。

本發明更提供多層複合材料，包含至少二層、較佳至少三層纖維複合材料之疊置層，其中在三層情況下，其相對彼此定義為兩個纖維複合材料外層和至少一個纖維複合材料內層。纖維複合材料層可由上述組成物的相同或不同材料組成；較佳地，基質材料在所有層中為相同。除了根據本發明纖維複合材料層，多層複合材料還可包含其他纖維複合材料層。

在本發明內文中，「至少一種」意指組成物的各組分未必僅由一種化合物形成，而是亦可包含一般術語定義的二或更多組分混合物。

## 基質材料

### 組分A

在本發明內文中，聚碳酸酯可為均聚碳酸酯或共聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯；聚碳酸酯如已知可為直鏈或支鏈。根據本發明，亦可使用聚碳酸酯混合物。

熱塑性聚碳酸酯（包括熱塑性芳族聚酯碳酸酯）的重量平均分子量 $M_w$ （以凝膠滲透層析測定）較佳為15000至40000克/莫耳，更佳為18000至33000克/莫耳，再佳為22000至32000克/莫耳，最佳為23000至25000克/莫耳。校正係使用德國PSS Polymer Standards Service GmbH、已知莫耳質量分布的直鏈聚碳酸酯（由雙酚A與光氣形成），及按照Currenta GmbH & Co. OHG, Leverkusen的方法2301-0257502-09D（西元2009年德語版）校正。溶析液係二氯甲烷。管柱組合為交聯苯乙烯二乙烯基苯樹脂。分析管柱的直徑：7.5毫米（mm）；長度：300 mm。管柱材料的粒徑：3微米（ $\mu\text{m}$ ）至20  $\mu\text{m}$ 。溶液濃度：0.2重量%。流速：1.0毫升/分鐘，溶液溫度：30°C。藉助折射率（RI）偵測器偵測。

在根據本發明所用聚碳酸酯中，至多80莫耳%、較佳5莫耳%至50莫耳%的碳酸酯基團的部分可被芳族或脂族二羧酸酯基團取代。將羧酸的酸基團與芳族二羧酸的酸基團併入分子鏈的聚碳酸酯稱作芳族聚碳酸酯。在本發明內文中，其用傘式術語「熱塑性芳族聚碳酸酯」一詞涵蓋。

聚碳酸酯以已知方式由二羥基芳基化合物、碳酸衍生物、視情況的鏈終止劑和視情況的分枝劑製備，聚碳酸酯係依據芳族聚碳酸酯中碳酸酯結構單元待被芳族二羧酸酯結構單元取代的程度，讓部分碳酸衍生物被芳族二羧酸或二羧酸衍生物取代而製備。

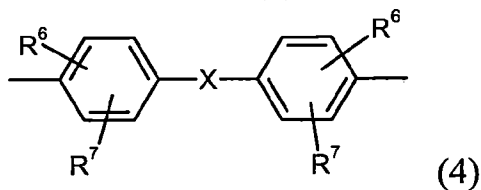
適於製備聚碳酸酯的二羥基芳基化合物為具式(3)者，



其中

Z 係芳族基團，其具有6至30個碳原子且含有一或更多芳環，可被取代及可含有脂族或環脂族基團或烷基芳基或雜原子作為橋接元素。

較佳地，式(3)中的Z為式(4) 基團，

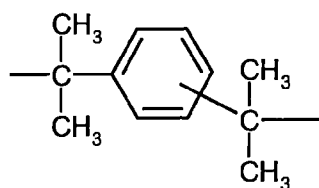


其中

$R^6$ 和 $R^7$  獨立地為H、 $C_1$ -至 $C_{18}$ -烷基、 $C_1$ -至 $C_{18}$ -烷氧基、鹵素（如Cl或Br），或在各情況中視情況經取代芳基或芳烷基，較佳為H或 $C_1$ -至 $C_{12}$ -烷基，更佳為H或 $C_1$ -至 $C_8$ -烷基，再佳為H或甲基，及

X 係單鍵、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $C_1$ -至 $C_6$ -伸烷基、 $C_2$ -至 $C_5$ -亞烷基或 $C_5$ -至 $C_6$ -亞環烷基，其可被 $C_1$ -至 $C_6$ -烷基取代，較佳為甲基或乙基，還有 $C_6$ -至 $C_{12}$ -亞芳基，其可視情況稠合其他含雜原子的芳環。

較佳地，X為單鍵、 $C_1$ -至 $C_5$ -伸烷基、 $C_2$ -至 $C_5$ -亞烷基、 $C_5$ -至 $C_6$ -亞環烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或式(5)基團

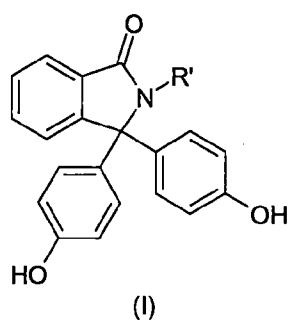


(5)。

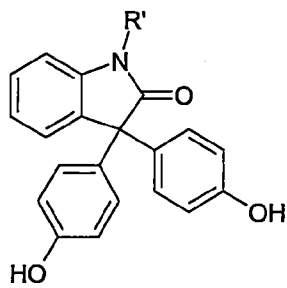
二羟基芳基化合物（二酚）的實例為二羟基苯、二羟基聯苯、雙(羟基苯基)烷烴、雙(羟基苯基)環烷、雙(羟基苯基)芳、雙(羟基苯基)醚、雙(羟基苯基)酮、雙(羟基苯基)硫醚、雙(羟基苯基)砜、雙(羟基苯基)亞砜、1,1'-雙(羟基苯基)二異丙苯和其環烷基化與環鹵化化合物。

適於製備根據本發明所用聚碳酸酯與共聚碳酸酯的二羟基芳基化合物實例包括氫醌、間苯二酚、二羟基聯苯、雙(羟基苯基)烷烴、雙(羟基苯基)環烷、雙(羟基苯基)硫化物、雙(羟基苯基)醚、雙(羟基苯基)酮、雙(羟基苯基)砜、雙(羟基苯基)亞砜、 $\alpha,\alpha'$ -雙(羟基苯基)二異丙苯和其烷基化、環烷基化和環鹵化化合物。共聚碳酸酯亦可使用含Si（矽）之遙爪物完成製備，以得所謂Si共聚碳酸酯。

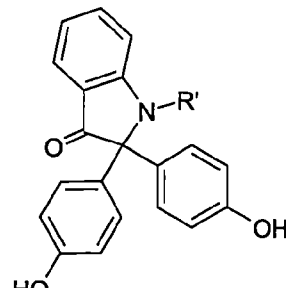
較佳二羟基芳基化合物為4,4'-二羟基聯苯、2,2-雙(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、1,1-雙(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羟基苯基)丙烷、2,4-雙(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯（雙酚M）、2,2-雙(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-丙基]苯和1,1-雙(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷（雙酚TMC），還有雙酚(I)至(III)，



(I)



(II)



(III)

其中R'在各情況中為C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基、芳烷基或芳基，較佳為甲基或苯基，最佳為甲基。

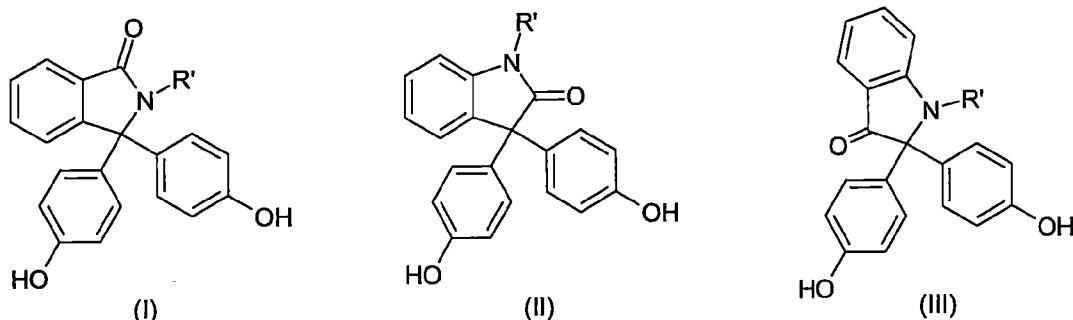
特佳二羟基芳基化合物為4,4'-二羟基聯苯、1,1-雙(4-羟基苯基)苯基乙

烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷和1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(雙酚TMC),還有式(I)、(II)及/或(III)二酚。

上述和其他適合二羥基芳基化合物例如描述於US 2 999 835 A、3 148 172 A、2 991 273 A、3 271 367 A、4 982 014 A與2 999 846 A、德國公開說明書1 570 703 A、2 063 050 A、2 036 052 A、2 211 956 A與3 832 396 A、法國專利說明書1 561 518 A1、專題論文「H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York 1964, p.28 ff.; p.102 ff.」和「D.G. Legrand, J.T. Bendler, "Handbook of Polycarbonate Science and Technology", Marcel Dekker New York 2000, p.72ff.」。

在均聚碳酸酯例子中,只使用一種二羥基芳基化合物;在共聚碳酸酯例子中,使用二或更多種二羥基芳基化合物。

特佳聚碳酸酯為雙酚A系均聚碳酸酯、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷系均聚碳酸酯、和以雙酚A與1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷兩種單體或雙酚A與4,4'-二羥基聯苯兩種單體為基料的共聚碳酸酯,及衍生自式(I)、(II)及/或(III)二羥基芳基化合物的均聚碳酸酯或共聚碳酸酯,

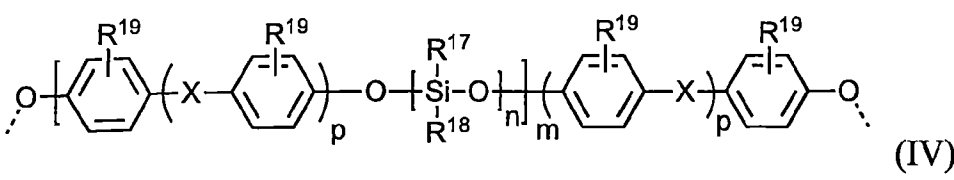


其中R'在各情況中為C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基、芳烷基或芳基,較佳為甲基或苯基,最佳為甲基,

特別係與雙酚A。

所用二羥基芳基化合物像所有其他加入合成的化學品與助劑一樣可能遭自身合成、搬運及儲存產生的污染物污染。然期使用盡量最純的原料。

亦較佳為具一或更多通式(IV)矽氧烷單體單元的共聚碳酸酯,



其中

$R^{19}$ 為氫、Cl、Br或 $C_1$ -至 $C_4$ -烷基，較佳為氫或甲基，更佳為氫，

$R^{17}$ 和 $R^{18}$ 為相同或不同，且各自獨立地為芳基、 $C_1$ -至 $C_{10}$ -烷基或 $C_1$ -至 $C_{10}$ -烷基芳基，較佳各自為甲基，且其中

X係單鍵、-CO-、-O-、 $C_1$ -至 $C_6$ -伸烷基、 $C_2$ -至 $C_5$ -亞烷基、 $C_5$ -至 $C_{12}$ -亞環烷基或 $C_6$ -至 $C_{12}$ -亞芳基，其可視情況融合其他含雜原子的芳環，其中X較佳為單鍵、 $C_1$ -至 $C_5$ -伸烷基、 $C_2$ -至 $C_5$ -亞烷基、 $C_5$ -至 $C_{12}$ -亞環烷基、-O-或-CO-，更佳為單鍵、亞異丙基、 $C_5$ -至 $C_{12}$ -亞環烷基或-O-，最佳為亞異丙基，

n係數字1至500、較佳10至400、更佳10至100、最佳20至60，

m係數字1至10、較佳1至6、最佳2至5，

p係0或1，較佳為1，

且 $n \times m$ 值較佳介於12至400間，進一步較佳介於15至200間，

其中矽氧烷較佳在存有 $pK_A$ 為3-7（25°C）的弱酸性有機或無機鹽下與聚碳酸酯反應。

具式(IV)單體單元的共聚碳酸酯和其製備特別描述於WO 2015/052106 A2。

在共聚碳酸酯中，式(I)、(II)、(III)、4,4'-二羥基聯苯及/或雙酚TMC的單體單元總比例較佳為0.1至88莫耳%、更佳1至86莫耳%、甚至更佳5至84莫耳%及特別係10至82莫耳%（按所用二羥基芳基化合物的莫耳總和計）。

共聚碳酸酯可為嵌段或隨機共聚碳酸酯形式。特佳為隨機共聚碳酸酯。

共聚碳酸酯的二苯氧化物單體單元頻率比在此由所用二羥基芳基化合物莫耳比計算。

依據ISO 1628-4:1999測定，共聚碳酸酯的相對溶液黏度較佳為1.15-1.35。

控制分子量所需單官能基鏈終止劑（如酚或烷基酚，特別係苯酚、對叔丁基酚、異辛基酚、異丙苯基酚、其氯碳酸酯或單羧酸酐氯或鏈終止劑

混合物)乃供應以與雙酚鹽反應或於任何預定時候加入合成,前提係光氣或氯碳酸端基仍存於反應混合物,或在醯氯與氯碳酸酯作為鏈終止劑的情況下,只要形成聚合物有足夠酚端基即可。然鏈終止劑較佳係在光氯化後於不再存有光氣、但催化劑尚未計量供給所在或時刻加入,或在催化劑上游計量供給,或與催化劑一起或並行加入。

所用任何分枝劑或分枝劑混合物以相同方式加入合成,但通常係在鏈終止劑前。一般使用三-或四羧酸之參酚、肆酚或醯氯、或多酚或醯氯混合物。

具三或超過三個酚羥基並可作為分枝劑的一些化合物例如為間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-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)苯酚、四(4-羥基苯基)甲烷。

一些其他三官能基化合物為2,4-二羥基苯甲酸、對稱苯三甲酸、氰尿醯氯和3,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧-2,3-二氫吡啶。

較佳分枝劑為3,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧-2,3-二氫吡啶和1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷。

任一分枝劑用量按各自情況中所用二羥基芳基化合物莫耳計為0.05莫耳%至2莫耳%。

分枝劑可先和二羥基芳基化合物與鏈終止劑一起加進鹼性水相或在光氯化前加入溶於有機溶劑。

所有聚碳酸酯製備手段為熟諳此技術者所知悉。

適於製備聚酯碳酸酯的芳族二羧酸例如為鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、叔丁基間苯二甲酸、3,3'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、3,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,2-雙(4-羧基苯基)丙烷、三甲基-3-苯基茛烷-4,5'-二羧酸。

在芳族二羧酸中,特佳使用對苯二甲酸及/或間苯二甲酸。

二羧酸衍生物為二羧基鹵化物和二羧酸二烷酯,特別係二羧基氯化物和二碳酸二甲酯。

碳酸酯基團本質上係按化學計量及定量以芳族二羧酸酯基團取代，故共反應物的莫耳比亦反映在最終聚酯碳酸酯。芳族二羧酸酯基團可隨機或嵌段攙入。

根據本發明所用聚碳酸酯（包括聚酯碳酸酯）的較佳製備模式為已知界面法和已知熔體交酯化法（參見如WO 2004/063249 A1、WO 2001/05866 A1、US 5,340,905 A、US 5,097,002 A、US-A 5,717,057 A）。

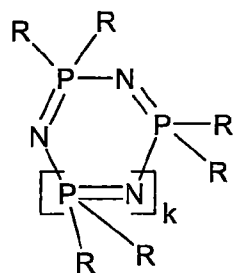
在前者情況下，所用酸衍生物較佳為光氣和視情況的二羰基氯化物；在後者情況下，較佳為二苯基碳酸酯和視情況的二羧酸酯。在兩種情況下，用於聚碳酸酯製備或聚酯碳酸酯製備的催化劑、溶劑、後續處理、反應條件等已充分描述及知悉。

「聚碳酸酯組成物」或另外「聚碳酸酯系組成物」（其為根據本發明用於基質材料的組成物）係基料（即主要存有組分）為聚碳酸酯的組成物。

「主要」在此意指有至少65重量%、較佳至少75重量%、更佳至少80重量%、再佳至多85重量%的芳族聚碳酸酯，最佳為75-87重量%的芳族聚碳酸酯。

## 組分B

根據本發明所用組分B之磷腈為式(1)環磷腈，



(1)

其中

R在各例中為相同或不同，且為

- 胺基，
- 在各種情況下視情況經鹵化較佳氟化、更佳單鹵化之C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基，較佳為甲基、乙基、丙基或丁基，
- C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷氧基，較佳為甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基，
- 在各種情況下視情況經烷基取代（較佳經C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基取代）及/或經鹵素取代，較佳經氯及/或溴取代，之C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基，
- 在各種情況下視情況經烷基取代，較佳經C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基取代，及/或經鹵素

取代，較佳經氯、溴及/或羥基取代，之 $C_6$ -至 $C_{20}$ -芳氧基，較佳為苯氧基、萘氧基，

- 在各種情況下視情況經烷基取代，較佳經 $C_1$ -至 $C_4$ -烷基取代，及/或經鹵素取代，較佳經氯及/或溴取代，之 $C_7$ -至 $C_{12}$ -芳烷基，較佳為苯基- $C_1$ -至 $C_4$ -烷基，或

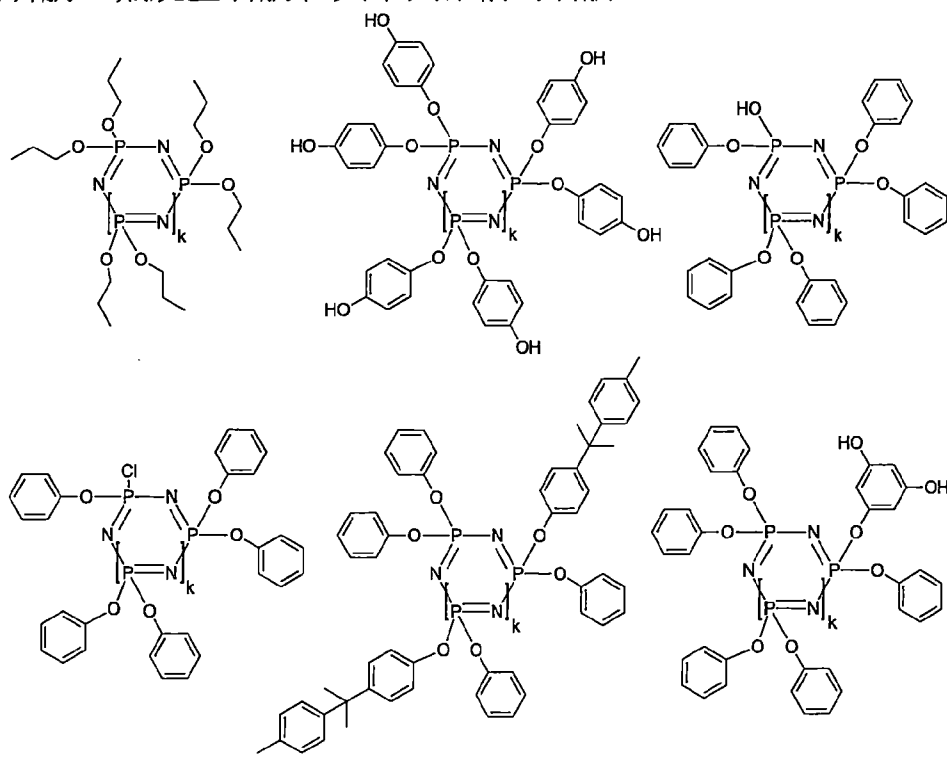
- 鹵素基團，較佳為氯或氟，或

- OH基團，

k係1至10的整數，較佳為為數字1至8、更佳1至5、最佳1。

根據本發明，較佳使用市售磷腈；其一般為不同環大小的環化物混合物。

較佳為個別或混合使用：丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、胺基磷腈、氟烷基磷腈和具下列結構的磷腈：



(6a-f)。

在以上所示化合物6a-f中， $k=1$ 、2或3。

較佳地，在磷上鹵素取代的磷腈比例（如由不完全反應的起始材料組成）為小於1000 ppm（百萬分之一），更佳為小於500 ppm。

磷腈可單獨或混合使用。R基團可總是一樣，或式中的二或更多基團可為不同的。磷腈的R基團較佳為相同的。

在另一較佳具體實例中，只使用具相同R的磷腈。

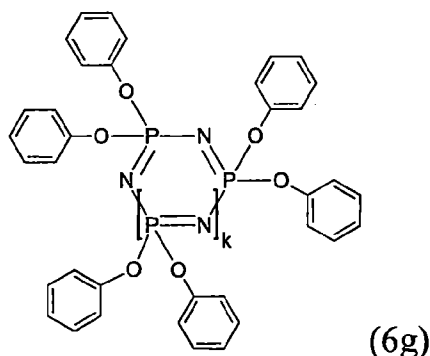
在一較佳具體實例中，按組分B計，四聚物比例（ $k=2$ ）為2至50莫耳%，更佳為5至40莫耳%，再佳為10至30莫耳%，特佳為10至20莫耳%。

在一較佳具體實例中，按組分B計，高級寡聚磷腈比例（ $k=3$ 、4、5、6及7）為0至30莫耳%，更佳為2.5至25莫耳%，再佳為5至20莫耳%，特佳為6至15莫耳%。

在一較佳具體實例中，按組分B計， $k \geq 8$ 之寡聚物比例為0至2.0莫耳%，較佳為0.10至1.00莫耳%。

在另一較佳具體實例中，組分B的磷腈滿足上述所有三個寡聚物比例相關條件。

特佳為苯氧基磷腈（所有R=苯氧基，式6g），其本身或與其他式(1)磷腈作為組分B，具有 $k=1$ 之寡聚物比例（六苯氧基磷腈）按組分B計為50至98莫耳%，更佳為70至72重量%。若使用苯氧基磷腈，則最佳地， $k=2$ 之寡聚物比例為15重量%至20重量%， $k \geq 3$ 之寡聚物比例為11重量%至13重量%。



或者，更佳地，組分B係苯氧基磷腈，且按組分B計，具有三聚物含量（ $k=1$ ）為70至85莫耳%，四聚物含量（ $k=2$ ）為10至20莫耳%，高級寡聚磷腈比例（ $k=3$ 、4、5、6及7）為3至8莫耳%，及具 $k \geq 8$ 之磷腈寡聚物為0.1至1莫耳%。

在一替代具體實例中， $n$ （定義為 $k$ 的算術平均）係1.10至1.75，較佳為1.15至1.50，更佳為1.20至1.45，再佳為1.20至1.40（包括範圍限值）。

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{max} k_i x_i}{\sum_{i=1}^{max} x_i} \quad (7)$$

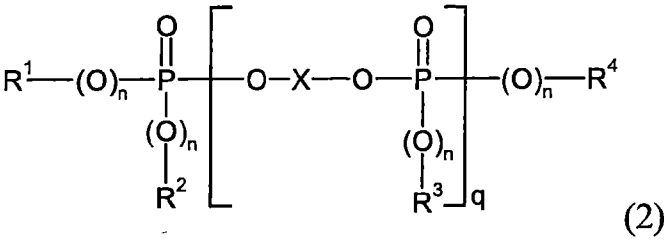
磷腈及其製備例如描述於EP 728 811 A2、DE 1961668 A和WO 97/40092 A1。

即便混練後，各混摻樣品的寡聚物組成亦可利用<sup>31</sup>P NMR（化學位移；δ三聚物：6.5至10.0 ppm；δ四聚物：-10至-13.5 ppm；δ高級寡聚物：-16.5至-25.0 ppm）偵測及定量。

根據本發明所用聚碳酸酯系組成物含有7重量%至15重量%的環磷腈，較佳為7重量%至12重量%，更佳為8重量%至10重量%，最佳為8.00重量%至10.00重量%，特別係至多9重量%。

組分C

組分C係通式(2)磷化合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自獨立地為在各種情況下視情況經鹵化且在各種情況下為支鏈或非支鏈之C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基，及/或在各種情況下視情況經支鏈或非支鏈烷基及/或鹵素取代之C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基、C<sub>6</sub>-至C<sub>20</sub>-芳基或C<sub>7</sub>-至C<sub>12</sub>-芳烷基，

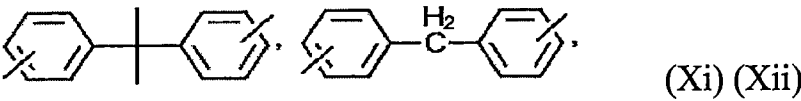
n獨立地為0或1，

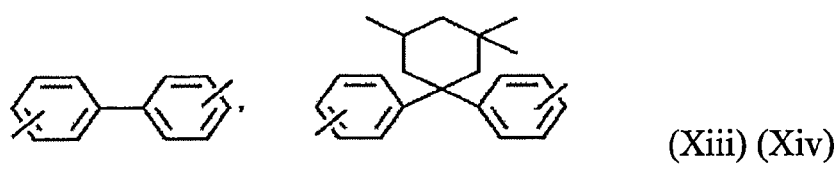
q係0至30的整數，及

X係具有6至30個碳原子的單環或多環芳族基團或具有2至30個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或未取代、及經橋接或未經橋接。

較佳地，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>個別為支鏈或非支鏈C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基、苯基、萘基或經C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基取代之苯基。在芳族R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>基團的例子中，其可依序被鹵素及/或烷基取代，較佳為氯、溴及/或支鏈或非支鏈C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基。特佳芳基為甲苯酚基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基，及其對應溴化與氯化衍生物。

式(2)的X較佳衍生自二羟基芳基化合物。式(2)的X更佳為



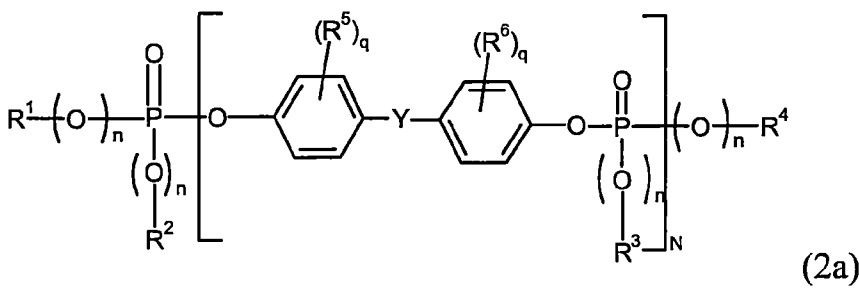


或其氯化及/或溴化衍生物。較佳地，X（與鄰接氧原子一起）衍生自氫醌、雙酚A或二苯基苯酚。亦較佳地，X衍生自間苯二酚。更佳地，X衍生自雙酚A。

式(2)的n較佳為1。

q較佳為0至20，更佳為0至10，在混合物例子中，平均值為0.8至5.0，較佳為1.0至3.0，更佳為1.05至2.00，特佳為1.08至1.60。

通式(2)磷化合物較佳為通式(2a)化合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自獨立地為直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基及/或視情況經直鏈或支鏈烷基取代之C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基、C<sub>6</sub>-至C<sub>10</sub>-芳基或C<sub>7</sub>-至C<sub>12</sub>-芳烷基，

n獨立地為0或1，

q獨立地為0、1、2、3或4，

N係1至30的數字，

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>獨立地為直鏈或支鏈C<sub>1</sub>-至C<sub>4</sub>-烷基，較佳為甲基，及

Y為直鏈或支鏈的C<sub>1</sub>-至C<sub>7</sub>-亞烷基、直鏈或支鏈的C<sub>1</sub>-至C<sub>7</sub>-伸烷基、C<sub>5</sub>-至C<sub>12</sub>-伸環烷基、C<sub>5</sub>-至C<sub>12</sub>-亞環烷基、-O-、-S-、-SO-、SO<sub>2</sub>或-CO-。

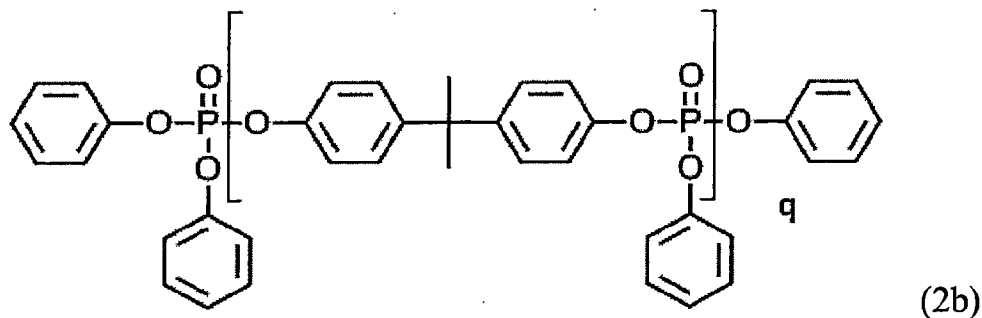
式(2)磷化合物特別係磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲酚酯(diphenyl cresyl phosphate)、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲苯酚基磷酸酯、三(異丙基苯基)磷酸酯、間苯二酚橋接的寡聚磷酸酯和雙酚A橋接的寡聚磷酸酯。特佳使用衍生自雙酚A的式(2)寡聚磷酸酯。

較佳使用具相同結構暨不同鏈長的混合物，其中記述的q值為平均q值。平均q值測定係利用高壓液相層析（HPLC），在40℃下、在乙腈與水混

合物（50：50）中測定磷化合物混合物組成（分子量分布），及用此來計算q的平均值。

特佳為式(2b)寡聚磷酸酯，其中q係0至5，最佳為1.0至1.2。

最佳係式(2b)雙酚A系寡聚磷酸酯作為組分D，其中q=1.1。



根據組分C之磷化合物為已知（參見如EP 363 608 A1、EP 640 655 A2），或可利用已知方法以類似方式製備（如「Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], vol. 18, p.301 ff. 1979」、「Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p.43; Beilstein vol. 6, p.177」）。

根據本發明所用組成物按總體組成物計含有0至11重量%、較佳4重量%至10重量%、更佳5重量%至7重量%、再佳5.00重量%至7.00重量%的根據組分C之磷化合物，最佳為式(2b)雙酚A系寡聚磷酸酯，特別係其中q=1.0至1.2。

按總體組成物計，組分B與C的添加量總計為至少14重量%，較佳為至少15重量%。

### 組分D

除聚碳酸酯外，組成物還可包含標準添加劑，例如阻燃劑、熱穩定劑、UV穩定劑、IR吸收劑、抗氧化劑、脫模劑、助流劑、抗靜電劑、抗衝擊改質劑、著色劑及/或填料作為其他添加劑。適用聚碳酸酯組成物的習知添加劑例如描述於「"Additives for Plastic Handbook", John Murphy, Elsevier, Oxford 1999」或「"Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001」。

「其他添加劑」不包括任一式(1)環磷腈或任一通式(2)磷化合物，因其已表述為組分B與C。

根據本發明所用組成物可包含選自由脂族和芳族磺酸、磺醯胺及/或磺

鹽亞胺衍生物之鹼金屬及/或鹼土金屬鹽所組成之群組的至少一種有機阻燃鹽作為其他阻燃劑，其量更佳為至多1重量%，最佳為至多0.2重量%。較佳使用全氟丁烷磺酸鈉或鉀、全氟辛烷磺酸鈉或鉀、二苯基砒磺酸鈉或鉀。更佳為九氟丁烷-1-磺酸鉀和二苯基砒磺酸鈉或鉀。九氟-1-丁烷磺酸鉀可為市售，特別係Bayowet® C4（德國Leverkusen的Lanxess，CAS編號：29420-49-3）、RM64（義大利的Miteni）或3M™全氟丁烷磺酸鹽FC-51（美國的3M）。所述鹽混合物亦適用。特佳使用九氟-1-丁烷磺酸鉀。

較佳地，根據本發明組成物不包含上述以外的任何其他阻燃劑。根據本發明組成物不含防滴劑，例如含氟防滴劑，例如PTFE（聚四氟乙烯）或塗覆PTFE/SAN（苯乙烯-丙烯腈）。

基質材料組成物不含滑石。更佳地，組成物絲毫不含任何無機填料。

按總體組成物計，其他添加劑量為0重量%至10重量%，較佳為至多5重量%，更佳為0.01重量%至3重量%。

包含組分A至C和視情況的D之聚碳酸酯組成物以標準摻入方法，藉由結合、混合及均質化個別成分製造，尤其均質化較佳係施加剪力、在熔體中進行。熔體均質化前之結合及混合較佳係利用粉末預混物施行。

亦可使用丸粒或丸粒和粉末與聚碳酸酯預混物。

也可使用由備於適當溶劑的混合組分溶液製得預混物，在此情況下可視情況在溶液中均質化，隨後移除溶劑。

特別地，用於根據本發明組成物的添加劑可用已知方法或以母料形式引入聚碳酸酯。

在本文中，根據本發明組成物可結合、混合、均質化，然後以標準設備押出，例如螺桿押出機（如雙螺桿押出機（TSE））、捏合機、或Brabender或Banbury研磨機。押出後，使押出物冷卻及粉碎。亦可事先混合個別組分，再個別及/或混合加入其餘起始材料。

### 纖維材料

纖維材料的纖維可有各種不同化學結構。纖維材料具有比在各情況中存有熱塑性材料更高的軟化點或熔點。

所用纖維材料較佳塗覆適合漿料。

纖維材料較佳為編織或針織形式或長纖維形式，更佳為長纖維形式。根據本發明，纖維材料較佳為磨製纖維(ground fiber)或短切玻璃纖維(chopped glass fiber)。在本文中，「形式」意指其亦可為與其他纖維材料的混合物。然各纖維材料較佳為唯一纖維材料。

「長纖維」一詞在本發明內文中應視為熟諳此技術者已知的短或長纖維劃界。長纖維通常延伸橫越纖維複合材料層的整個長度。「長纖維」一詞衍生為纖維以捲繞形式存於軋輥上並在製造個別纖維複合材料層期間捲回及浸漬塑膠，如此除偶爾斷裂或換軋輥外，其長度一般本質上對應製得纖維複合材料層的長度。

纖維材料實例為無機材料，例如各式各樣不同種矽酸鹽玻璃與非矽酸鹽玻璃、碳、玄武岩、硼、碳化矽、金屬、金屬合金、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物與矽酸鹽，及有機材料，例如天然聚合物與合成聚合物，例如聚丙烯腈、聚酯、超高拉伸聚醯胺、聚醯亞胺、聚芳醯胺、液晶聚合物、聚苯硫醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醯亞胺。較佳為高熔點材料，例如玻璃、碳、聚芳醯胺、玄武岩、液晶聚合物、聚苯硫醚、聚醚酮、聚醚醚酮和聚醚醯亞胺。特佳纖維材料為玻璃纖維或碳纖維，長纖維形式及編織與針織形式，特佳為長玻璃纖維或長碳纖維。長纖維特別是本質上延伸橫越纖維複合材料層的整個長度。

「單向」在本發明內文中為長纖維本質上單向排列，即就長度而言指向某一方向，故具相同行進方向。「本質上單向」在此意指纖維行進方向偏差至多5%。然較佳地，纖維行進方向偏差遠小於3%，更佳遠小於1%。

纖維材料層（亦稱作纖維層）應理解成意指由本質上平面排列纖維形成的平坦層。纖維可藉助其位置相互接合，例如透過編織狀纖維排列。此外，纖維層亦可包括一定比例的樹脂或另一黏著劑，使纖維相互黏結。或者，纖維亦可不接合。此應理解成意指纖維不需耗費任何顯著力即可彼此分離。纖維層還可具有接合與未接合纖維組合物。纖維層的至少一側嵌入根據本發明所用聚碳酸酯系組成物作為基質材料。此應理解成意指纖維層被聚碳酸酯系組成物包圍至少一側，較佳兩側。纖維複合材料或多層複合材料的外緣較佳由聚碳酸酯系組成物組成的基質形成。

## 較佳複合材料性質

在長纖維作為纖維材料的例子中，纖維複合材料內層可具本質相同取向，其相對纖維複合材料外層的取向可旋轉 $30^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ ，其中纖維複合材料層之取向由其內存有的單向排列纖維取向決定。

在一較佳具體實例中，各層交替排列。在此情況下，外層呈 $0^{\circ}$ 取向。據察纖維複合材料內層有相同取向且其取向為相對纖維複合材料外層旋轉 $90^{\circ}$ 尤具實用價值。或者，內層可相對外層旋轉 $30^{\circ}$ 、 $40^{\circ}$ 、 $50^{\circ}$ 、 $60^{\circ}$ 、 $70^{\circ}$ 或 $80^{\circ}$ 。取向在各情況中可偏離所述導值 $\pm 5^{\circ}$ ，較佳為 $\pm 3^{\circ}$ ，更佳為 $\pm 1^{\circ}$ 。「交替」意指內層各自依 $90^{\circ}$ 或 $30^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ 的角度交替排列。外層在各情況中呈 $0^{\circ}$ 取向。每層角度各自可自 $30^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ 變化。

在另一較佳具體實例中，至少一些層具有相同取向，至少一些其他層旋轉 $30^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ 。在此情況下，外層呈 $0^{\circ}$ 取向。

在又一較佳具體實例中，內層具有相同取向且其取向為相對纖維複合材料外層旋轉 $30^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ ，外層相對其呈 $0^{\circ}$ 取向。

較佳具體實例特別適合長纖維。

在編織例子中，纖維複合材料層在經向（ $0^{\circ}$ ）與緯向（ $90^{\circ}$ ）上或以上述特定角度交替堆疊。

在特定具體實例中，多層複合材料包含六、較佳五、更佳四、再佳三個纖維複合材料內層。然根據本發明之多層複合材料亦可包含二或超過六，例如七、八、九、十或超過十個纖維複合材料內層。

纖維複合材料層的纖維層數量原則上並無限制。因此，對二或更多纖維層亦可能將一個配置於另一個頂上。一個配置於另一個頂上的兩個纖維層各自可個別地嵌入基質材料，使其任一側各自被基質材料包圍。此外，二或更多纖維層亦可直接將一個置於另一個頂上，使其整個被基質材料包圍。在此情況下，二或更多纖維層亦可視為一個厚纖維層。在纖維複合材料具體實例中，纖維層採用以下形式：單向纖維層、梭織物或無緯稀鬆布(laid scrim)層，拉圈針織物(loop-drawn knit)，成圈針織物(loop-formed knit)或編帶、或呈無規纖維墊或非織造帶形式的長纖維、或其組合。

根據本發明多層複合材料的較佳具體實例包含八層，即二外層與六內

層。內層包含單向取向長纖維作為纖維材料，較佳為碳纖維。內層的兩個外層具有 $0^{\circ}$ 取向。內層的最內四層皆具相同取向及旋轉 $90^{\circ}$ 。在各情況中用作外層的是複合材料層，其包含纖維編織物，而非單向取向長纖維。複合材料內層的基質材料為上述組成物，特別係強調較佳者。更佳地，所有具長纖維之纖維複合材料層的基質材料為相同。六個複合材料內層的纖維體積含量較佳為40體積%至50體積%，較佳在各層為相同。

根據本發明多層複合材料具有金屬外觀、金屬聲和金屬觸感及類金屬機械性質。本發明多層複合材料亦具有可便宜製造的優點，且因使用塑膠而極輕巧。根據本發明多層複合材料的優點還有多層複合材料具熱成型性，故如外殼零件構造可以特別簡易又靈活的方式實現。

在本發明特定具體實例中，多層複合材料的所有纖維複合材料層面對面接合，其中纖維材料在各層內單向排列並嵌入基質材料。在此具體實例中，其他材料層可視情況存於纖維複合材料層之間，例如加工層，例如漆層，通常以胺甲酸乙酯系與丙烯酸酯系塗料系統為基料，呈單層或多層形式，其可利用熱或UV輻射硬化（表面於加工前可視情況相應預處理、活化，例如利用電漿或火焰處理、或清洗）。薄膜亦可施用於由數層複合材料組成的多層構造之一或二側，其各具單向取向纖維作為纖維材料，以提供特別均質表面供後續塗漆。膜可能或可能不呈現阻燃。

在另一較佳具體實例中，在多層構造之一或二側上施用薄板作為外層。

原則上，根據本發明之多層複合材料和纖維複合材料層亦可包含一或更多其他層。實例包括其他塑膠層，其可和用於纖維複合材料層的塑膠基質一樣或不同。塑膠層特別也可包含填料，其不同於根據本發明提供的纖維材料。根據本發明之多層複合材料亦可另含黏著層、編織層、非編織層或表面加強層，例如漆層。其他層可存於纖維複合材料的內層與外層之間、複數個纖維複合材料內層之間及/或纖維複合材料之一或兩個外層頂上。然較佳為纖維複合材料外層和至少一個纖維複合材料內層相互接合，以致其間無其他層。

多層複合材料亦可只由根據本發明纖維複合材料層組成，其中纖維在各層內單向排列並嵌入聚碳酸酯系塑膠基質，其中一或更多表面加強層（如

漆層)可視情況地存於纖維複合材料之一或兩個外層頂上。

各纖維複合材料層可具有實質相同或不同的構造及/或取向。

纖維複合材料層的「實質相同構造」在本發明內文中應理解成意指包含化學組成、纖維體積含量和層厚度等類的至少一特徵為相同。

「化學組成」應理解成意指纖維複合材料的聚合物基質化學組成及/或纖維材料的化學組成，例如長纖維。

在本發明的較佳具體實例中，纖維複合材料外層在組成、纖維體積含量和層厚度方面具有實質相同構造。

在本發明的較佳具體實例中，多層複合材料具有0.5至2 mm、較佳0.7至1.8 mm、特別是0.9至1.2 mm的總厚度。實際測試顯示，即便厚度小，根據本發明之多層複合材料也可達成極佳機械性質。

據察所有纖維複合材料內層總計具有200  $\mu\text{m}$ 至1200  $\mu\text{m}$ 、較佳400  $\mu\text{m}$ 至1000  $\mu\text{m}$ 、更佳500  $\mu\text{m}$ 至750  $\mu\text{m}$ 的總厚度時特別有利。

在本發明內文中，二纖維複合材料外層各自厚度為100  $\mu\text{m}$ 至250  $\mu\text{m}$ 、較佳120  $\mu\text{m}$ 至230  $\mu\text{m}$ 、更佳130  $\mu\text{m}$ 至180  $\mu\text{m}$ 時更為有利。

根據本發明，纖維複合材料層的纖維體積含量較佳為 $\geq 30$ 體積%且 $\leq 60$ 體積%，較佳為 $\geq 35$ 體積%且 $\leq 55$ 體積%，再佳為 $\geq 37$ 體積%且 $\leq 52$ 體積%。若纖維體積含量小於30體積%，則所得纖維複合材料的機械性質受點負載作用下往往不盡理想，即纖維複合材料不能適當承受點負載，在某些情況下甚至被刺穿。纖維體積含量超過60體積%亦會導致纖維複合材料的機械性質劣化。不期侷限於任何科學理論，原因似乎是纖維在如此高纖維體積含量下浸漬時無法充分潤濕，以致夾雜空氣增加及造成纖維複合材料的表面缺陷增加。

在多層複合材料具體實例中，纖維材料的體積含量佔多層複合材料總體積的30體積%至60體積%，較佳為40體積%至55體積%。

在本發明具體實例中，纖維複合材料外層的纖維體積含量不超過50體積%，較佳為不超過45體積%，特別係不超過42體積%。

在本發明的特定具體實例中，纖維複合材料外層的纖維體積含量為至少30體積%，較佳為至少35體積%，特別係至少37體積%。

纖維體積含量的上限和下限與前述特別有利的機械性質有關。其可結合所述纖維複合材料或多層複合材料的其他性質。

在本發明的另一特定具體實例中，按纖維複合材料層總體積計，纖維複合材料外層的纖維體積含量小於至少一個纖維複合材料內層。

按纖維複合材料層總體積計，纖維複合材料內層的纖維體積含量為40體積%至60體積%，較佳為45體積%至55體積%，更佳為48體積%至52體積%。

「體積%」在此應理解成意指按纖維複合材料層總體積計的體積比例(% v/v)。

在根據本發明之多層複合材料中，較佳至少三層纖維複合材料較佳本質上無空隙，特別係本質上無夾雜空氣。

「本質上無空隙」在具體實例中意指在根據本發明之多層複合材料中，至少三層纖維複合材料的空隙含量為小於2體積%，特別係小於1體積%，更佳為小於0.5體積%。

纖維複合材料層或多層複合材料的空隙含量可以一般公認的不同方式測定。例如，試樣的空隙含量可由樹脂灰化試驗測定，其中使試樣暴露於例如溫度600°C的烘箱中3小時，以焚燒包圍試樣的纖維之樹脂。接著測定暴露的纖維質量，以便在進一步計算步驟後到達試樣的空隙含量。樹脂灰化試驗可按照ASTM D 2584-08進行，以測定纖維和聚合物基質個別重量。試樣的空隙含量由此可在另一步驟中利用下列等式1決定：

$$V_f = 100 * (p_t - p_c) / p_t \quad (\text{等式1}),$$

其中

$V_f$  係樣品的空隙含量[%]；

$p_c$  係試樣的密度，例如以液體或氣體比重測定；

$p_t$  係試樣的理論密度，按照下列等式2決定：

$$p_t = 1 / [W_f / p_f + W_m / p_m] \quad (\text{等式2}),$$

$p_m$  係聚合物基質的密度（如適當結晶度）；

$p_f$  係所用纖維的密度；

$W_f$  係所用纖維的重量比例；及

$W_m$  係聚合物基質的重量分率。

或者，空隙含量可按照ASTM D 3171-09，從試樣化學溶出聚合物基質而測定。樹脂灰化試驗和化學溶解法較適合玻璃纖維，其通常不與熔融或化學處理作用。用於更敏感纖維的其他方法係按照ASTM D 2734-09（方法A），由聚合物、纖維和試樣的密度來間接計算空隙含量，其中密度可按照ASTM D792-08（方法A）測定。另外，亦可採用影像處理程式、網格模板或缺陷計數來評估以傳統顯微鏡測定影像記錄的空隙含量。

另一測定空隙含量的方式為厚度微差法，其包含就已知聚合物和纖維的基重與密度測定理論部件厚度與實際部件厚度間的層厚度差。理論部件厚度計算係假設空隙不存於構造且纖維完全用聚合物潤濕。使厚度差與實際部件厚度相關聯，可得空隙含量百分比。厚度例如可用測微計測量。對於此法，誤差最小化結果較佳可藉由測定由複數個個別層（較佳超過4層、更佳超過6層、極佳超過8層）組成部件的空隙含量而測定。

測試對應標準時，上述所有方法同樣可產生可比結果。

最佳地，根據本發明之多層複合材料的纖維複合材料層不具空隙，特別係無夾雜空氣。

### **纖維複合材料和多層複合材料製造**

本發明更提供用於製造根據本發明之纖維複合材料或多層複合材料的方法。

根據本發明多層複合材料的纖維複合材料層可以熟諳此技術者習用纖維複合材料製造方法製造。

為製造根據本發明之纖維複合材料或多層複合材料，可使用各種製造方法。首先，根本區別纖維複合材料或多層複合材料是否由如單向纖維層、編織層、無規纖維層或其組合組成，可能將單向纖維以半成品形式（如無緯稀鬆布）或直接作為純纖維束引入複合材料層。在後者方式中，纖維束通常至少在一層中先用熱塑性樹脂浸漬（纖維複合材料），接著壓合形成多層系統（疊合物），即多層複合材料，為此有各種浸漬法。若複合板由半成品纖維產品（織物、稀鬆布、無規纖維等）製造，先前技術亦指示各種組合纖維與基質的方法。標準方法例如為藉助粉末預浸漬的方法或所謂膜堆

疊法。膜堆疊法較佳用於製造上述纖維複合材料。此涉及膜與編織層交替層疊，其中如織物基重和膜厚可相互匹配，以得預定纖維體積含量。

在本發明的較佳具體實例中，多層複合材料的纖維複合材料層可在壓力-剪切振動下施用熔融聚碳酸酯系塑膠至預熱至高於塑膠的玻璃轉化溫度的長纖維帶而製造。此製造方法描述於DE 10 2011 005 462 B3。

根據本發明，「長纖維帶(endless fiber tape)」應理解成意指聚集在一起的複數個粗紗，粗紗係由許多長纖維組成的無撚束。

製造多層複合材料的纖維複合材料層的較佳方法特別包含下列步驟：

- 提供長纖維帶及沿加工線輸送長纖維帶，
- 預熱長纖維帶至高於聚碳酸酯系塑膠的玻璃轉化溫度的加工溫度，
- 將熔融聚碳酸酯系塑膠在遍及整個長纖維帶寬度上施用於長纖維帶的一個表面上，
- 施用聚碳酸酯系塑膠後，垂直帶平面施加壓力至長纖維帶，其中施加壓力係使用至少一種壓頭，同時在帶平面中具振動運動分量並橫向於帶行進方向地對壓頭施加剪切振動，
- 至少在終止施加壓力-剪切振動前，使長纖維帶保持在高於聚碳酸酯系塑膠的玻璃轉化溫度的加工溫度範圍內。

只要粗纖維帶的溫度高於聚碳酸酯系塑膠的玻璃轉化溫度，施用熔體加上隨後施加壓力-剪切振動便可將塑膠熔體有效攪入粗纖維帶的整個纖維體積結構。

長纖維帶溫度較佳不超過380°C。長纖維帶溫度通常為180°C至280°C，較佳為200°C至260°C，更佳為240°C，特佳為210°C至230°C，特別係220°C。提及加熱至高於塑膠的玻璃轉化溫度或保持在高於塑膠的玻璃轉化溫度時，意指加熱至塑膠處於完全熔融狀態的溫度。塑膠的玻璃轉化溫度係按照DIN EN ISO 11357-2:2014-07，以20°C/分鐘的加熱速率測定。塑膠熔體接觸長纖維帶時，纖維溫度與熔體溫度相差60°C至120°C，較佳為70°C至110°C，更佳為80°C至100°C。

施加壓力-剪切振動可將仍存於粗纖維帶的氣體體積有效排出。此法可以連續方式進行。使長纖維帶保持在高於塑膠的玻璃轉化溫度的溫度可確

保聚碳酸酯系塑膠在長纖維帶內與頂上完全滲透及分派前不會不當固化。壓力-剪切振動結束後，在靜止間隔期間，溫度較佳仍保持高於聚合物熔融溫度。隨後，以規定方式冷卻纖維複合材料層。一旦完成所述方法步驟，便可以規定方式冷卻製得浸漬長纖維帶。

長纖維帶可包含多個長纖維。施加壓力-剪切振動可使塑膠良好滲透到纖維帶內，即良好浸漬，且對纖維的損害很小（若有）。

方法可連續或批式進行。

製造多層複合材料的纖維複合材料層的方法特佳為執行以施用聚碳酸酯系塑膠至長纖維帶，同時在周遭大氣壓下輸送長纖維帶。施用塑膠可避免複雜不便的外部密封施壓室。

製造多層複合材料的纖維複合材料層的方法更佳為執行以在施用塑膠後，沿加工線連續反覆施加壓力-剪切振動至一部份長纖維帶。方法亦可執行以在施用塑膠後，從帶平面兩側施加壓力-剪切振動至一部份長纖維帶。反覆施加壓力-剪切振動可提高製造方法的效率。用於施加壓力-剪切振動的各種裝置的橫向運動分量可以同步反向方式控制，即推拉方式。在連續施加壓力-剪切振動間，在各情況中可以針對性方式提供粗纖維帶在預定時間間隔內無施加壓力及/或剪切振動的靜止間隔。從兩側施加壓力-剪切振動可利用連續設於加工線的施壓裝置達成。或者，可從兩側同時施加壓力-剪切振動。從兩側施加壓力-剪切振動亦可以同步反向方式發生的橫向運動分量達成，即控制推拉方式。

施加壓力-剪切振動的頻率較佳為1赫茲(Hz)至40千赫(kHz)。施加剪切振動的振幅一般為0.1 mm至5 mm。施加壓力-剪切振動的壓力較佳為0.01 MPa至2 MPa。

根據本發明，「層疊纖維複合材料層的接合」應理解成意指任何致使層疊纖維複合材料層物理接合的方法。較佳係利用壓力及/或溫度實現(例如層壓)層疊纖維複合材料層之接合以得到多層複合材料。用於接合層疊纖維複合材料層以得到多層複合材料的壓力可為5至15巴、較佳為7至13巴、更佳為8至12巴。用於接合纖維複合材料層的溫度可為80°C至300°C。若採用具加熱與冷卻區的接合法，則用於接合纖維複合材料層的加熱區溫度可為220

℃至300℃，較佳為230℃至290℃，更佳為240℃至280℃。冷卻區溫度可為80℃至140℃，較佳為90℃至130℃，更佳為100℃至120℃。

然除了層壓，也可黏著接合或熔接接合層疊纖維複合材料層。

在一較佳具體實例中，層疊纖維複合材料層的接合將產生面對面接合的纖維複合材料層。「面對面」在本文中意指二相鄰纖維複合材料層表面的至少50%、較佳至少75%、90%、95%、99%或100%（「均勻」接合）面向彼此直接相互接合。接合程度可由顯微鏡測定截面或以纖維複合材料中無空腔（如夾雜空氣）來決定。

製造由至少三層本發明纖維複合材料的本發明多層複合材料的較佳方法包含下列步驟：

- 提供至少一個纖維複合材料內層和兩個纖維複合材料外層，其中各纖維複合材料層係藉由將包含上述組成的熔融芳族聚碳酸酯系組成物施用於由纖維材料組成的粗纖維帶而製造，該粗纖維帶已預熱至高於聚碳酸酯的玻璃轉化溫度，

- 基於纖維材料取向，將纖維複合材料層彼此相對層疊成所欲取向，
- 接合層疊纖維複合材料層，以形成多層複合材料。

此外，多層複合材料亦可利用靜態沖壓機製造。此涉及交替層疊由根據本發明所用聚碳酸酯系組成物組成的膜和編織層，其中外層各自由膜層閉合。

可使用本發明纖維複合材料層來製造寬纖維複合材料層，以因應纖維複合部件需自由抽拉橫越整個區域的要求，特別係機動車輛的車身部件。

「寬纖維複合材料層」在此意指纖維複合材料層可達數公尺寬。通常，寬纖維複合材料層的寬度為280 mm至1800 mm。

有利於製造極寬纖維複合材料層的方法描述於WO 2013/098224 A1。此法能製造性質方面有最大均勻度的纖維帶遍及整個寬度。為此，預定寬度並具浸漬聚合物之絲狀結構的二或更多個別纖維帶在熱壓單元中結合，其中個別纖維帶於入口區並排輸送到熱壓單元，使固結個別纖維帶的相鄰側鏈於接合區相毗連，並排輸送的個別纖維帶接著用熱壓單元加熱達高於聚合物熔點的溫度，其中加熱係在個別纖維帶橫切（y）輸送方向（x）的整

個寬度進行；接著用熱壓單元施壓至並排輸送的加熱個別纖維帶；隨後，使固結個別纖維帶保持在高於聚合物熔點的加工溫度範圍內，直到固結個別纖維帶的接合區相互熔接，然後使由彼此熔接個別纖維帶組成的寬纖維帶冷卻。

較佳地，加熱期間，利用熱壓單元施加剪切振動至固結個別纖維帶，剪切力朝剪切力施加單元的縱向方向（y）施予個別纖維帶，其與輸送方向（x）呈直角及與帶法線（z）呈直角。此可使聚合物熔體有效均勻分布於寬纖維帶的整個纖維體積結構。故可有效驅除仍在個別纖維帶內的氣體體積，特別係相鄰個別纖維帶的接合區。施加剪切振動可使個別纖維帶擴展，從而改善用熔融聚合物基質潤濕絲狀結構。

相較於個別纖維帶的帶厚，擴展可與所製得的寬纖維複合材料層的帶厚度減小有關。

熱壓單元的壓力單元較佳為壓頭或軋輥對，或為間歇熱壓機、等壓雙傳動帶或膜壓機、壓延機或這些替代物的組合。

所述製造寬纖維複合材料層的方法可連續或批式施行。

根據本發明之多層複合材料的另一優點在於其可成形成任何預定形狀。成形可以熟諳此技術者已知任一成形法達成。成形法可在壓力及/或熱作用下進行。

較佳地，成形以熱發展進行，特別係利用熱成形。

為使纖維層（特別係長纖維）與熱塑性基質材料有更佳相容性，纖維層（特別係長纖維或編織物/針織物）可用矽烷化合物進行表面預處理。較佳矽烷化合物為胺基丙基三甲氧基矽烷、胺基丁基三甲氧基矽烷、胺基丙基三乙氧基矽烷、胺基丁基三乙氧基矽烷。

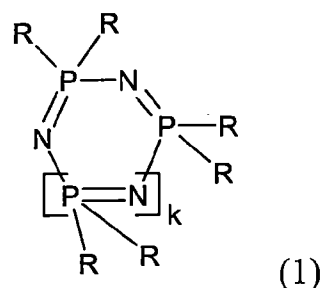
通常，纖維可利用漿料來化學及/或物理改質，以於隨後由纖維層和基質材料製造纖維複合材料時在纖維與基質材料間產生預定黏結程度。為此，可使用熟諳此技術者已知任何漿料，特別不只是上述矽烷化合物，較佳還有環氧樹脂及其衍生物、環氧酯、環氧醚、環氧胺甲酸乙酯、聚胺酯酯化物、聚胺酯醚、異氰酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺和二或更多上述化合物的任何預定混合物。特定漿料選擇取決於纖維材料和預定黏結強度。漿料

在此可使用如水性或非水性溶液或乳液形式，可以已知替短纖維上漿的方法，讓漿料附接至根據本發明纖維，例如浸泡法。

基本態樣乃結構強化纖維材料和熱塑性材料彼此構成凝集黏結。凝集黏結透過製程參數建立，特別係熔體溫度與模具溫度和壓力，亦取決於上述漿料。

根據本發明，較佳為包含至少一層纖維材料嵌入芳族聚碳酸酯系組成物的纖維複合材料，包含：

- A) 至少65重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；
- B) 7重量%至12重量%的至少一種式(1)環磷腈，

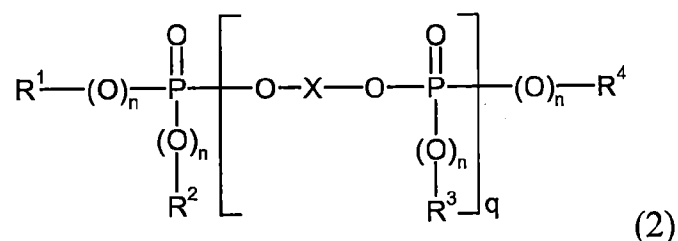


其中

R為相同或不同且為胺基、在各種情況下視情況經鹵化的C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素及/或羥基取代的C<sub>6</sub>-至C<sub>20</sub>-芳氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的C<sub>7</sub>-至C<sub>12</sub>-芳烷基、或鹵素基團或OH基團，

k係1至10的整數；

- C) 4重量%至10重量%的至少一種通式(2)磷化合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自獨立地為在各種情況下視情況經鹵化且在各種情況下為支鏈或非支鏈之C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基，及/或在各種情況下視情況經支鏈或非支

鏈烷基及/或鹵素取代之 $C_5$ -至 $C_6$ -環烷基、 $C_6$ -至 $C_{20}$ -芳基或 $C_7$ -至 $C_{12}$ -芳烷基， $n$ 獨立地為0或1，

$q$ 係0至30的整數，

$X$ 係具有6至30個碳原子的單環或多環芳族基團或具有2至30個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或未經取代、及經橋接或未經橋接；

D) 視情況的其他添加劑，

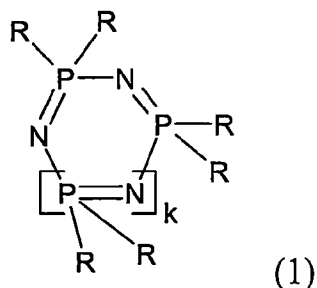
其中組成物不含防滴劑且無滑石，其中按總體組成物計，總計存有至少14重量%的組分B+組分C，

其中所用纖維材料至少為、較佳僅為單向取向長纖維形式的碳纖維或玻璃纖維。

根據本發明，再佳為包含至少一層纖維材料嵌入芳族聚碳酸酯系組成物的纖維複合材料，其中組成物包含：

A) 至少65重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；

B) 7重量%至12重量%的至少一種式(1)環磷腈，

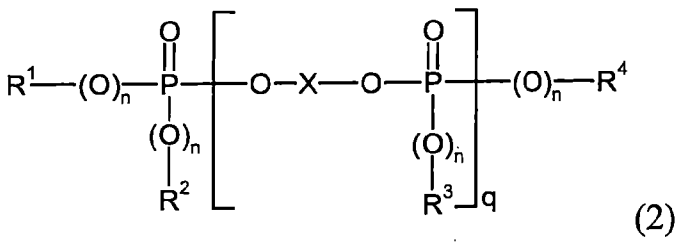


其中

$R$ 為相同或不同，且為胺基、在各種情況下視情況經鹵化的 $C_1$ -至 $C_8$ -烷基、 $C_1$ -至 $C_8$ -烷氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的 $C_5$ -至 $C_6$ -環烷基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素及/或羥基取代的 $C_6$ -至 $C_{20}$ -芳氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的 $C_7$ -至 $C_{12}$ -芳烷基、或鹵素基團或OH基團，

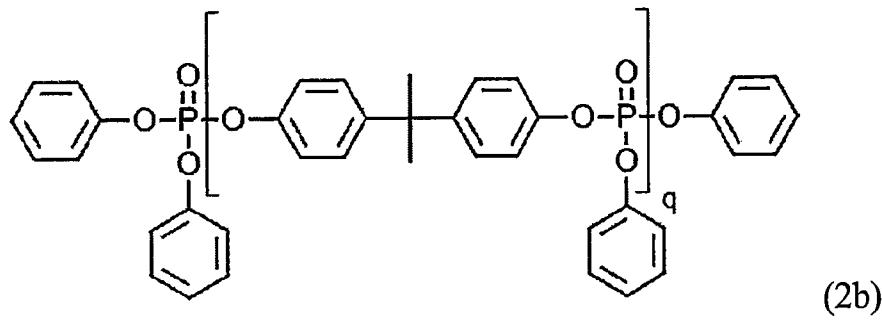
$k$ 係1至10的整數；

C) 4重量%至10重量%的至少一種通式(2)磷化合物，



其中  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自獨立地為在各種情況下視情況經鹵化且在各種情況下為支鏈或非支鏈之C<sub>1</sub>-至C<sub>8</sub>-烷基，及/或在各種情況下視情況經支鏈或非支鏈烷基及/或鹵素取代之C<sub>5</sub>-至C<sub>6</sub>-環烷基、C<sub>6</sub>-至C<sub>20</sub>-芳基或C<sub>7</sub>-至C<sub>12</sub>-芳烷基，  
n獨立地為0或1，  
q係0至30的整數，  
X係具有6至30個碳原子的單環或多環芳族基團或具有2至30個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或未經取代、及經橋接或未經橋接；  
D) 視情況的其他添加劑，  
其中按總體組成物計，總計存有至少14重量%的組分B+組分C，  
其中組成物不含防滴劑且無無機填料，  
其中所用纖維材料至少為、較佳僅為單向取向長纖維形式的碳纖維或玻璃纖維。

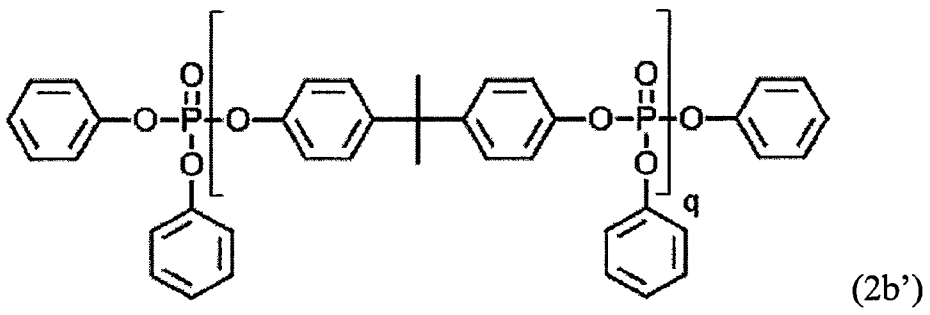
根據本發明，特佳為包含至少一層纖維材料嵌入芳族聚碳酸酯系組成物的纖維複合材料，其中組成物由以下組成：  
A) 至少75重量%至87重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；  
B) 8重量%至10重量%的至少一種式(1)環磷腈，  
其中組分B存有的該環磷腈至少為苯氧基磷腈；  
C) 5重量%至7重量%的至少一種通式(2)磷化合物，  
其中唯一存有的式(2)磷化合物係式(2b)磷化合物，



具有平均q值 $q=1.0$ 至 $1.2$ ；

D) 0重量%至10重量%、不同於組分B與C的一或更多其他添加劑，其選自由UV穩定劑、IR吸收劑、抗氧化劑、脫模劑、助流劑、抗靜電劑、抗衝擊改質劑、著色劑、熱穩定劑、其他阻燃劑所組成的群組，其中按總體組成物計，總計存有至少14重量%的組分B+組分C，及其中所用纖維材料至少為、較佳僅為單向取向長纖維形式的碳纖維或玻璃纖維，特別係碳纖維。

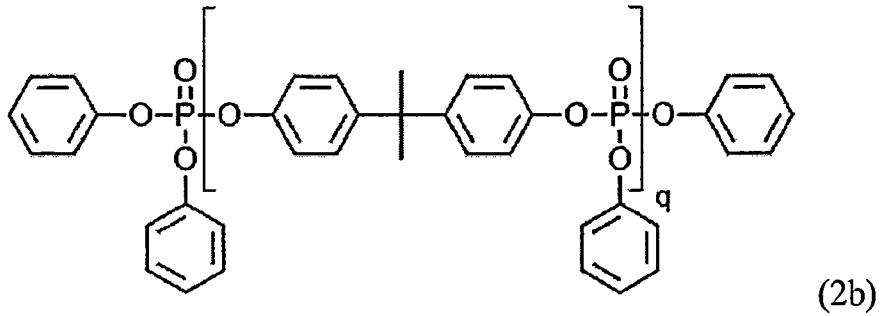
更佳地，磷腈的所有R基團=苯氧基；極佳使用六苯氧基磷腈。組分D的特佳磷化合物為



其中 $q$ 為 $1.0$ 至 $1.2$ 。

極佳故為包含至少一層纖維材料嵌入芳族聚碳酸酯系組成物的纖維複合材料，其由以下組成：

- A) 75重量%至87重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；
- B) 8重量%至10重量%的至少一種式(1)環磷腈，其中唯一存有的組分B環磷腈僅為苯氧基磷腈，按式(1)環磷腈總量計， $K=1$ 之環磷腈比例為50至98莫耳%；
- C) 5重量%至7重量%的至少一種通式(2)磷化合物，其中唯一存有的式(2)磷化合物係式(2b)磷化合物，



具有平均q值 $q=1.0$ 至 $1.2$ ；

D) 0重量%至10重量%、不同於組分B與C的一或更多其他添加劑，其選自由UV穩定劑、IR吸收劑、抗氧化劑、脫模劑、助流劑、抗靜電劑、抗衝擊改質劑、著色劑、熱穩定劑、其他阻燃劑所組成的群組，其中所用纖維材料至少為、較佳僅為單向取向長纖維形式的碳纖維或玻璃纖維。

根據本發明，更佳為多層複合材料，其包含至少三層相互疊置的上述纖維複合材料。纖維複合材料層的纖維體積含量在此更佳為 $\geq 35$ 體積%且 $\leq 55$ 體積%。

本發明另提供適合用作或用於電子裝置外殼的外殼或外殼部件，其中外殼部件包含根據本發明之多層複合材料。

可由根據本發明之複合材料（纖維複合材料或多層複合材料）獲得的外殼或外殼部件特別可用於IT產業，特別係電腦、超輕薄筆電、螢幕、平板電腦、電話或行動電話。例如，外殼零件可為行動電話背面、膝上型電腦底面、膝上型電腦螢幕背面、平板電腦背面等，或可只是行動電話背面、膝上型電腦底面、膝上型電腦螢幕背面、平板電腦背面等的組成要素。較佳地，外殼部件係膝上型電腦的螢幕背面（a型蓋）或底面（d型蓋）。相應外殼或外殼部件特別可藉由形成及/或一起組裝其他部件而得。

本發明更提供用於機動車輛內部（壁面、蓋飾板、門、窗等）、置物架、駕駛中控台、桌檯、隔音與其他隔絕材料、車殼外層鉛垂面、底部外面、燈罩、光漫射器等部件和結構或裝飾元件，其中零件或結構或裝飾元件包含根據本發明之多層複合材料。

本發明的纖維複合材料特別可用於製造薄壁部件（如資料處理外殼部件、TV外殼、膝上型電腦、筆記型電腦、超輕薄筆電），其中對所用材料的凹口抗衝擊性、阻燃性和表面品質有極高要求。薄壁模製品係壁厚小於約3 mm、較佳小於3 mm、更佳小於2.5 mm、再佳小於2.0 mm、最佳小於1.5 mm者。在本文中，「約」應理解成意指實際值實質不偏離所述值，「非實質」偏差視作不大於25%、較佳不大於10%之一。在本文中，壁厚為垂直模製品表面有最大廣度的壁面厚度，其中該厚度存在遍及至少60%、較佳遍及至少75%、更佳遍及至少90%、特佳遍及整個區域。

根據本發明之纖維複合材料亦可用於製造外殼部件，例如用於家用電器、諸如螢幕或印表機的辦公用品、建築產業用蓋板、機動車輛產業用部件或電子產業用部件。

### 【圖式簡單說明】

本發明的其他細節和優點從以下圖示較佳具體實例的附圖說明將變得更清楚易懂。圖式顯示：

圖1係多層複合材料的示意透視圖並具放大細節，其由三層疊置纖維複合材料組成，其中內層相對纖維複合材料外層旋轉 $90^\circ$ ；

圖2係多層複合材料的示意透視圖，其由五層疊置纖維複合材料組成，其中內層具有相同取向且其取向為相對纖維複合材料外層旋轉 $90^\circ$ ；

圖3係多層複合材料的示意透視圖，其由六層疊置纖維複合材料組成，其中內層具有相同取向且其取向為相對纖維複合材料外層旋轉 $90^\circ$ 。

圖1顯示多層複合材料1的細節，其由三層疊置纖維複合材料2、3組成，其中纖維複合材料內層2相對纖維複合材料外層3旋轉 $90^\circ$ 。圖1的放大細節顯示多層複合材料的各層2、3包含長纖維4，其在各層內單向排列及嵌入聚碳酸酯系塑膠5。纖維複合材料各層2、3的取向由內含單向排列長纖維4的取向決定。長纖維4延伸遍及多層複合材料的整個長度/寬度。層2、3彼此均勻接合。

按照圖2之多層複合材料1由五層疊置纖維複合材料2、3組成，其中複合材料內層2具有相同取向且其取向為相對纖維複合材料外層3旋轉 $90^\circ$ 。

按照圖3之多層複合材料1由六層疊置纖維複合材料2、3組成，其中複合材料內層2具有相同取向且其取向為相對纖維複合材料外層3旋轉 $90^\circ$ 。

### 【實施方式】

#### 工作實施例

以下參照工作實施例詳述本發明，本文所述測定方法在無任何對立陳述下用於本發明所有對應參數。

起始材料：

**A-1：**聚碳酸酯，取自Covestro Deutschland AG。雙酚A系直鏈聚碳酸酯，熔體體積流率MVR為6立方公分（ $\text{cm}^3$ ）/10分鐘（按照ISO 1133:2012-03，在測試溫度300℃與1.2公斤負載下）。

**A-2：**Makrolon<sup>®</sup> 3108粉末，取自Covestro Deutschland AG。雙酚A系直鏈聚碳酸酯，熔體體積流率MVR為6  $\text{cm}^3$ /10分鐘（按照ISO 1133:2012-03，在測試溫度300℃與1.2公斤負載下）。

**A-3：**聚碳酸酯，取自Covestro Deutschland AG。雙酚A系直鏈聚碳酸酯，熔體體積流率MVR為19  $\text{cm}^3$ /10分鐘（按照ISO 1133:2012-03，在測試溫度300℃與1.2公斤負載下）。

**A-4：**Makrolon<sup>®</sup> 2408粉末，取自Covestro Deutschland AG。雙酚A系直鏈聚碳酸酯，熔體體積流率MVR為19  $\text{cm}^3$ /10分鐘（按照ISO 1133:2012-03，在測試溫度300℃與1.2公斤負載下）。

**A-5：**雙酚A系直鏈聚碳酸酯與24重量%的4,4-二羥基聯苯，熔體體積流率MVR為8  $\text{cm}^3$ /10分鐘（按照ISO 1133:2012-03，在測試溫度300℃與1.2公斤負載下）。

**A-6：**聚碳酸酯，取自Covestro Deutschland AG。雙酚A系直鏈聚碳酸酯，熔體體積流率MVR為16  $\text{cm}^3$ /10分鐘（按照ISO 1133:2012-03，在測試溫度250℃與2.16公斤負載下）。

**B：**Rabitle FP-110苯氧基磷腈，取自日本Fushimi Pharmaceutical。

**C：**雙酚A雙(二苯基磷酸酯)，取自德國Remy GmbH & Co. KG。

**D：**全氟丁烷磺酸鉀，取自Lanxess AG, Leverkusen。

**纖維：**Pyrofil TRH50 60M碳纖維，取自Mitsubishi Rayon Co., Ltd.，纖維直徑為7  $\mu\text{m}$ ，密度為1.81  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，拉伸模量為250 GPa。60000個單根纖維供應於粗紗作為長線軸。

### 組成物製備

以下實施例所述聚碳酸酯組成物係藉由在Clextral（法國）的Evolum EV32HT押出機中以32 mm螺桿直徑混練製造。所用螺桿組為L7-8.2，產量為40-70 kg/h。速度為200-300 rpm（每分鐘轉數），熔融溫度為240-320℃（根據組成物）。

詳述測試配方的丸粒在Labotek DDM180乾空氣乾燥器中以80℃乾燥4小時。

### 纖維複合材料層/多層複合材料製造：

#### 纖維複合材料層製造

纖維複合材料層係在DE 10 2011 005 462 B3所述實驗裝配中製造。

上述纖維粗紗由出自紗架的恆定捲軸張力捲出及利用擴展裝置展開，以無扭方式得到單根纖維寬度60 mm的粗纖維帶。

粗纖維帶加熱至高於相應丸粒的玻璃轉化溫度的溫度。

使各實驗配方的丸粒在Maschinenbau Heilsbronn GmbH的Ecoline 30x25d押出機中熔融，並引導通過熔體通道而至設在纖維帶上、下方且橫切纖維帶行進方向的縫模。押出機的熔融區溫度為約280℃至300℃。從縫模排出後，相應熔體將遭遇加熱粗纖維帶，使粗纖維帶於兩側接觸熔體。將接觸熔體及經永久加熱板進一步加熱的粗纖維帶運輸到再次加熱的振動極靴(vibration shoe)。利用DE 10 2011 005 462 B3所述振動極靴的壓力-剪切振動，將相應熔體引入粗纖維帶。如此可得寬度60 mm的纖維複合材料層，通過冷卻軋輥後，將其捲起。

#### 纖維複合材料層組裝-第1部分

利用DE 10 2011 090 143 A1所述實驗裝配，熔接寬度60 mm的複合材料層邊緣，以得寬度480 mm的寬帶，所有單根纖維仍朝相同方向排列。再次將固結複合材料層捲起。

利用截斷機，把第1部分的一些組裝帶分成垂直纖維取向的方形片段。

#### 纖維複合材料層組裝-第2部分

用密封條固結方形片段的原始外緣而得連續複合材料層，此法將產生纖維強化複合材料層，其中所有纖維取向為相同且相對複合材料層的捲離方向旋轉90°。將以此方式固結的複合材料層捲起。

#### 有機板製造

以下所有檢驗有機板由4個纖維複合材料層組成，其中2個纖維複合材料外層具有相同纖維取向，2個纖維複合材料內層具有相同纖維取向，纖維複合材料內層的纖維取向相對纖維複合材料外層的纖維取向旋轉90°。

為此，將具對應取向的纖維複合材料層捲出及依上述順序鋪設彼此頂上。隨後，將堆疊供應到BTS Verfahrenstechnik GmbH的PLA 500間歇熱壓機，在高於浸漬配方的玻璃轉化溫度的溫度下壓合，以得有機板。

施加遍及表面的壓力在此為10巴。加熱區溫度為280°C，冷卻區溫度為100°C。此外，每循環前進速率為30 mm，循環時間為10 sec。

此將產生總厚度0.7 mm的樣品。用於製造有機板的纖維複合材料層故具有175  $\mu\text{m}$ 的厚度。複合材料層的纖維體積含量為每纖維複合材料層約50體積%。

依此製得有機板偕同Mutronic Diadisc 5200桌面圓鋸用於製備樣品。此涉及平行外層的纖維取向（以下稱作0°取向）及橫切外層的纖維取向（以下稱作90°取向）製備樣品。

方法：

**熔體體積流率**（MVR）係依據ISO 1133:2012-03（測試溫度為270°C或300°C，質量為1.2公斤），利用Zwick Roell的Zwick 4106儀器測定。縮寫MRV在此意指初始熔體體積流率（預熱7分鐘後）；縮寫IMVR20`意指20分鐘後的熔體體積流率。

**熔體黏度**係依據ISO 11443:2005，利用Göttfert Visco-Robo 45.00儀器測定。

**結合後產生的多層複合材料厚度**係利用市售測微計測定。記述結果為不同位置的5個個別測量值的算術平均。

**防火特性**係依據UL94 V，對尺寸127 mm×12.7 mm×有機板厚度[mm]的條狀物測量。為此，分析由四層纖維複合材料組成的多層複合材料。纖維材料為上述單向取向碳纖維。

組成物和結果：

表1：實施例

| 調配物                        | E1                      | E2    | E3    | E4    | E5    | E6    | E7    | E8    | E9    | CE1   | CE2   | CE3   | CE4   |
|----------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A-1                        | 重量%                     | 63.00 | 63.00 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| A-2                        | 重量%                     | 20.00 | 20.00 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| A-3                        | 重量%                     |       |       | 63.00 | 65.00 | 65.00 |       |       |       | 74.87 | 76.87 |       |       |
| A-4                        | 重量%                     |       |       | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| A-5                        | 重量%                     |       |       |       |       |       |       | 63.00 | 65.00 |       |       | 69.80 | 67.00 |
| A-6                        | 重量%                     |       |       |       |       |       | 65.00 |       |       |       |       |       |       |
| B                          | 重量%                     | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 8.00  | 10.00 | 8.00  | 10.00 | 8.00  |       | 3.00  | 5.00  | 6.00  |
| C                          | 重量%                     | 7.00  | 7.00  | 7.00  | 7.00  | 5.00  | 7.00  | 7.00  | 7.00  | 5.00  |       | 5.00  | 7.00  |
| D                          | 重量%                     |       |       |       |       |       |       |       |       | 0.13  | 0.13  | 0.20  |       |
| 測試                         |                         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| MVR (300℃，1.2 kg)          | cm <sup>3</sup> /10 min | 26.5  | 31.9  | 66.6  | n.m.  | 63.6  | 63.3  | n.m.  | 43.9  | 37.7  | 22.1  | 23.0  | 32.6  |
| IMVR20' (300℃，1.2 kg)      |                         | 26.5  | 33.0  | 74.5  | n.m.  | 63.5  | 61.8  | n.m.  | 43.8  | 36.8  | 22.2  | 22.7  | 31.9  |
| ΔMVR/IMVR20' (300℃，1.2 kg) |                         | 0.0   | 1.1   | 7.9   | n.m.  | -0.1  | -1.5  | n.m.  | -0.1  | -0.9  | 0.1   | -0.3  | -0.7  |
| MVR (270℃，1.2 kg)          | cm <sup>3</sup> /10 min | 10.7  | 14.1  | 32.7  | 80.1  | 28.5  | 28.8  | 63.4  | 19.8  | 16.5  | 8.1   | 9.0   | 13.9  |
| IMVR20' (270℃，1.2 kg)      |                         | 11.1  | 16.5  | 35.5  | 81.3  | 28.4  | 28.7  | 62.4  | 19.9  | 16.6  | 8.3   | 9.0   | 14.1  |

| $\Delta$ MVR/IMVR20'<br>(270°C , 1.2 kg) |      | 0.4 | 2.4 | 2.8 | 1.2 | -0.1 | -0.1 | -1.0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.0 | 0.2 |
|------------------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 260°C 下的熔體黏度                             |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| eta 50                                   | Pa.s | 365 | 406 | 185 | 94  | 407  | 323  | 211  | 519 | 505 | 575 | 655 | 813 | 519 |
| eta 100                                  | Pa.s | 363 | 393 | 183 | 91  | 327  | 274  | 161  | 428 | 439 | 547 | 646 | 803 | 470 |
| eta 200                                  | Pa.s | 361 | 368 | 179 | 88  | 284  | 253  | 133  | 358 | 393 | 523 | 628 | 732 | 439 |
| eta 500                                  | Pa.s | 319 | 314 | 170 | 82  | 233  | 223  | 115  | 295 | 320 | 452 | 542 | 571 | 371 |
| eta 1000                                 | Pa.s | 258 | 251 | 150 | 76  | 194  | 189  | 102  | 235 | 258 | 361 | 421 | 411 | 291 |
| eta 1500                                 | Pa.s | 218 | 211 | 134 | 70  | 169  | 164  | 94   | 198 | 217 | 299 | 344 | 321 | 244 |
| eta 5000                                 | Pa.s | 105 | 103 | 77  | 48  | 91   | 88   |      | 98  | 105 | 139 | 158 | 151 | 114 |
| UL94V (有機板 ,<br>0.7 mm , 0°)             |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| (48 h , 23°C)                            |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| (7 d , 70°C)                             |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| 整體評估                                     |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| UL94V (有機板 ,<br>0.7 mm , 90°)            |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| (48 h , 23°C)                            |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| (7 d , 70°C)                             |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
| 整體評估                                     |      |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |     |     |     |

\* : 不可作為基質材料加工  
n.m. : 測不到。  
失效 : 非 UL94 等級。

結果顯示，只有使用根據本發明所用組成物才能獲得V0分級，兼具良好可加工性和組成物作為基質材料的可用性；根據比較實施例之組成物未能產生達V0分級的有機板，或因缺乏可加工性而非適於製造有機板的基質材料。

**【符號說明】**

- 1        多層複合材料
- 2、3    纖維複合材料層
- 4        長纖維
- 5        塑膠

**【生物材料寄存】**

無

**【序列表】**(請換頁單獨記載)

無

## 發明摘要

### 【發明名稱】(中文/英文)

含特殊聚碳酸酯組成物作為基質材料的多層複合材料

MULTILAYER COMPOSITE MATERIAL COMPRISING SPECIFIC  
POLYCARBONATE COMPOSITIONS AS MATRIX MATERIAL

### 【中文】

本發明係關於複合材料，包含由纖維材料組成的一或更多纖維層和芳族聚碳酸酯系基質材料。纖維層嵌入基質材料。本發明更關於用於製造這些纖維複合材料的方法、關於包含數層纖維複合材料的多層複合材料，及關於複合材料用於製造部件或外殼部件或外殼的用途，及關於部件、外殼部件或外殼本身。

### 【英文】

The present invention relates to a composite material comprising one or more fibre layers composed of a fibre material and an aromatic polycarbonate-based matrix material. The fibre layer(s) is/are embedded in the matrix material. The present invention further relates to a process for producing these fibre composite materials, to multilayer composite materials comprising several layers of fibre composite material, and to the use of the composite materials for production of components or housing components or housings, and to the components, housing components or housings themselves.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

- 1 多層複合材料
- 2、3 纖維複合材料層
- 4 長纖維
- 5 塑膠

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

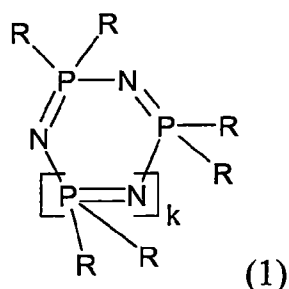
無

# 申請專利範圍

1. 一種纖維複合材料，其包含至少一層纖維材料嵌入組成物中，其中該組成物包含：

A) 至少 65 重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；

B) 7 重量%至 15 重量%的至少一種式(1)環磷腈(cyclic phosphazene)，

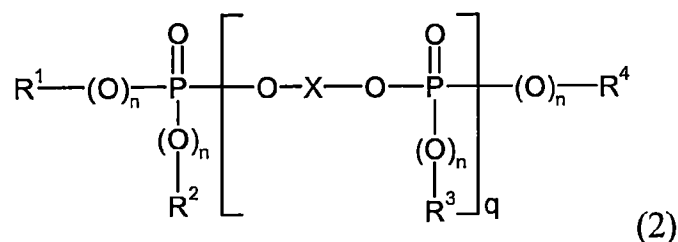


其中

R 為相同或不同，且為胺基、在各種情況下視情況經鹵化的 C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的 C<sub>5</sub>-至 C<sub>6</sub>-環烷基、在種情況下視情況經烷基及/或鹵素及/或經基取代的 C<sub>6</sub>-至 C<sub>20</sub>-芳氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的 C<sub>7</sub>-至 C<sub>12</sub>-芳烷基、或鹵素基團或 OH 基團，

k 係 1 至 10 的整數；

C) 0 重量%至 11 重量%的至少一種通式(2)磷化合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自獨立地為在各種情況下視情況經鹵化且在各種情況下為支鏈或非支鏈之 C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷基，及/或在各種情況下視情況經支鏈或非支鏈烷基及/或鹵素取代之 C<sub>5</sub>-至 C<sub>6</sub>-環烷基、C<sub>6</sub>-至 C<sub>20</sub>-芳基或 C<sub>7</sub>-至 C<sub>12</sub>-芳烷基，

n 獨立地為 0 或 1，

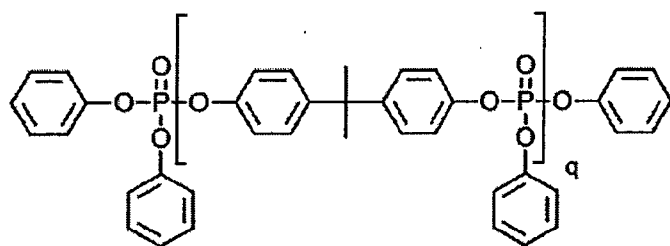
q 係 0 至 30 的整數，

X 係具有 6 至 30 個碳原子的單環或多環芳族基團或具有 2 至 30 個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或未經取代、及經橋接或未經橋接，

其中該組成物不含防滴劑且無滑石；及

其中按該總體組成物計，總計存有至少 14 重量%的該組分 B+該組分 C。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之纖維複合材料，其中該纖維材料係選自由碳纖維、玻璃纖維、玄武岩纖維和其混合物所組成的群組。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之纖維複合材料，其中該纖維材料係長纖維材料、編織纖維材料或針織纖維材料。
4. 根據前述申請專利範圍中任一項之纖維複合材料，其中該纖維材料係長纖維，且該長纖維為單向排列。
5. 根據前述申請專利範圍中任一項之纖維複合材料，其中該組成物包含：
  - A) 至少 75 重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；
  - B) 7 重量%至 12 重量%的至少一種式(1)環磷腈；
  - C) 4 重量%至 10 重量%的至少一種通式(2)磷化合物。
6. 根據前述申請專利範圍中任一項之纖維複合材料，其中該組成物不含任何無機填料。
7. 根據前述申請專利範圍中任一項之纖維複合材料，其中該組成物由以下組成：
  - A) 至少 75 重量%至 87 重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；
  - B) 8 重量%至 10 重量%的至少一種式(1)環磷腈，  
其中存有的該組分 B 環磷腈至少為苯氧基磷腈；
  - C) 5 重量%至 7 重量%的至少一種通式(2)磷化合物，  
其中唯一存有的該式(2)磷化合物係式(2b)磷化合物，



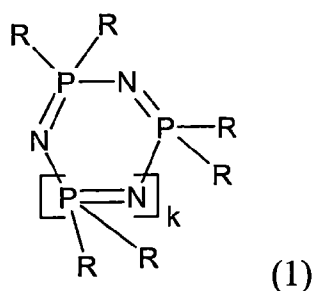
(2b)

具有平均  $q$  值  $q=1.0$  至  $1.2$ ；

D) 0 重量%至 10 重量%、除該等組分 B 與 C 外的一或更多其他添加劑，其選自由 UV 穩定劑、IR 吸收劑、抗氧化劑、脫模劑、助流劑、抗靜電劑、抗衝擊改質劑、著色劑、熱穩定劑、其他阻燃劑所組成的群組；

且該纖維材料包含單向取向長碳纖維。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之纖維複合材料，其中唯一存有的式(1)環磷腈為苯氧基磷腈，按式(1)環磷腈總量計， $k=1$  之環磷腈比例為 50 至 98 莫耳%。
9. 一種多層複合材料，其包含至少二層相互疊置的如前述申請專利範圍中任一項之纖維複合材料。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之多層複合材料，其包含至少三層相互疊置的如前述申請專利範圍中任一項之纖維複合材料，其相對於彼此定義為兩個纖維複合材料外層和至少一個纖維複合材料內層，其中該纖維複合材料內層具有基本上相同的取向，且其相對於該纖維複合材料外層的取向旋轉  $30^\circ$  至  $90^\circ$ ，其中一層纖維複合材料的取向由其內所存有的單向排列纖維的取向決定。
11. 一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之纖維複合材料之方法，其中在壓力-剪切振動下將熔融組成物施用於由纖維材料組成的粗纖維帶，該粗纖維帶已預熱至高於聚碳酸酯的玻璃轉化溫度，該熔融組成物包含：
  - A) 至少 65 重量%的至少一種芳族聚碳酸酯；
  - B) 7 重量%至 15 重量%的至少一種式(1)環磷腈，

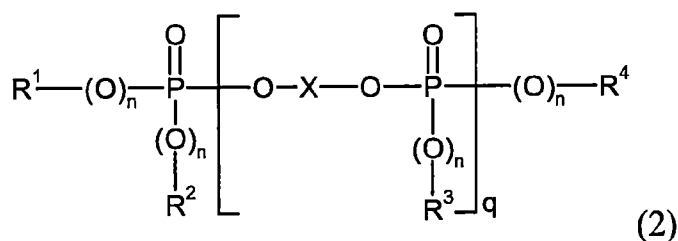


其中

R 為相同或不同，且為胺基、在各種情況下視情況經鹵化的 C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的 C<sub>5</sub>-至 C<sub>6</sub>-環烷基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素及/或經基取代的 C<sub>6</sub>-至 C<sub>20</sub>-芳氧基、在各種情況下視情況經烷基及/或鹵素取代的 C<sub>7</sub>-至 C<sub>12</sub>-芳烷基、或鹵素基團或 OH 基團，

k 係 1 至 10 的整數；

C) 0 重量%至 11 重量%的至少一種通式(2)磷化合物，



其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自獨立地為在各種情況下視情況經鹵化且在各種情況下為支鏈或非支鏈之 C<sub>1</sub>-至 C<sub>8</sub>-烷基，及/或在各種情況下視情況經支鏈或非支鏈烷基及/或鹵素取代之 C<sub>5</sub>-至 C<sub>6</sub>-環烷基、C<sub>6</sub>-至 C<sub>20</sub>-芳基或 C<sub>7</sub>-至 C<sub>12</sub>-芳烷基，

n 獨立地為 0 或 1，

q 係 0 至 30 的整數，

X 係具有 6 至 30 個碳原子的單環或多環芳族基團或具有 2 至 30 個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或未經取代、及經橋接或未經橋接。

12. 一種用於製造如申請專利範圍第 9 或 10 項之多層複合材料之方法，其包含下列步驟：

$n$  獨立地為 0 或 1，

q 係 0 至 30 的整數，

X 係具有 6 至 30 個碳原子的單環或多環芳族基團或具有 2 至 30 個碳原子的直鏈或支鏈脂族基團，其各自可為經取代或未經取代、及經橋接或經未橋接，

- 基於該纖維材料的取向，將該纖維複合材料層相對於彼此層疊為所欲取向，

- 接合經層疊的纖維複合材料層，以形成該多層複合材料。

13. 一種外殼部件或其他部件，其包含如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之纖維複合材料或由如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之纖維複合材料組成，或包含如申請專利範圍第 9 或 10 項之多層複合材料或由如申請專利範圍第 9 或 10 項之多層複合材料組成。





