

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： 96144365 608L 69/00 (2006.01)

※ 申請日期： 96.11.23 ※IPC 分類： 608L 51/00 (2006.01)
608K 7/08 (2006.01)
608K 51/49 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) 608L 25/04 (2006.01)

經耐衝擊性改質的、填充的聚碳酸酯組成物 608L 67/00 (2006.01)

IMPACT-RESISTANCE-MODIFIED FILLED POLYCARBONATE
COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾/PERCHENEK, NILS

2. 包彼得/BAILLY, PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾湯瑪/ECKEL, THOMAS

2. 菲艾契/FELDERMANN, ACHIM

3. 賽安卓/SEIDEL, ANDREAS

4. 布薇拉/BUCHHOLZ, VERA

5. 凱班德/KELLER, BERND

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/GERMANY

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：

德國；西元 2006 年 11 月 24 日；10 2006 055 478.7

☐ 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。

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/GERMANY

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：

德國；西元 2006 年 11 月 24 日；10 2006 055 478.7

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於熱塑性模製組成物，特別是經填充的聚碳酸酯組成物。

5 【先前技術】

於 JP-A 11-199768 中敘述：聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)摻合物藉單體的與寡聚的磷酸酯使其具阻燃性，阻燃性經由添加一種無機填料，例如：滑石，可予顯著地改善，然而無機填料通常對於機械性能，特別是對於
10 聚合物摻合物之堅韌性具有不良的影響。

JP-A 05-070653 敘述：將具有高壓縮強度的中空玻璃珠作為添加劑加至經馬來醯亞胺改質之 ABS 模製組成物，此模製組成物具有一下降的密度、高撓取模數、及良好的熱穩定性，但未報導具有良好的流動性能、減少的收縮、或增強的耐刮傷性。
15

於 EP-A 198648 中揭示熱塑性模製組成物，其包含一種顆粒尺寸小於 500 微米的球形中空填料，此填料具有一外徑對於壁厚之比率為 2.5 至 10，並導致於低重量下增加勁度及強度，但未敘述此類模製組成物之耐刮傷性或流動性。
20

EP-A 391413 敘述於經耐衝擊改質的聚碳酸酯中使用滑石作為填料，其對於耐刮傷性或由於加工造成之收縮的影響則未予敘述。

高耐刮傷性之模製組成物為習知，例如：包括一種熱塑性聚碳酸酯與實心玻璃珠之模製組成物被揭示於 DE-A 2721887 中。製自此材料之膜具有良好的光透射及耐刮傷性，其未敘述流動性、勁度、或由於加工這些模製組成物所造成之收縮，但是這些模製組成物具有下列缺點：實心玻璃珠會增加熱塑性模製組成物之密度。

本發明之目的為提供一種模製組成物，其優點為：改善的流動性、高勁度、與小的加工收縮、具有未改變的高耐刮傷性，此模製組成物亦可使具有阻燃性。

【發明內容】

發明概述

本發明係揭示一種熱塑性模製組成物，其包括：芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯、一種經橡膠改質的接枝聚合物、與多種中空玻璃珠。此組成物之優點在於其改善的流動性、高勁度、小的加工收縮、以及未改變的高耐刮傷性，此組成物適合用於製造具有所欲性能之模製物件。

發明詳述

令人驚訝地發現：組成物包含

- A) 10-90 重量份，以 50-85 重量份為較佳，之芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯，
- B) 0.5-30 重量份，以 1-25 重量份為較佳，以 2-20 重量份為特佳，之經橡膠改質的接枝聚合物，
- C) 0.1-50 重量份，以 0.5-20 重量份為較佳，以 4-8 重量份

為特佳，之中空玻璃珠，及選擇地

D) 以 0-20 重量份為較佳，以 1-18 重量份為更佳，以 2-16 重量份為特佳，之含磷阻燃劑，及選擇地

E) 以 0-40 重量份為較佳，以 1-30 重量份為更佳，之乙
5 烯基(共)聚合物(E.1)及/或聚對苯二甲酸伸烷酯
(E.2)，及選擇地

F) 以 0-10 重量份為較佳，以 0.5-5 重量份為更佳，之習
知的功能性添加劑，

於組成物中所有組份之重量份的加總為 100，具有所欲的
10 性能。

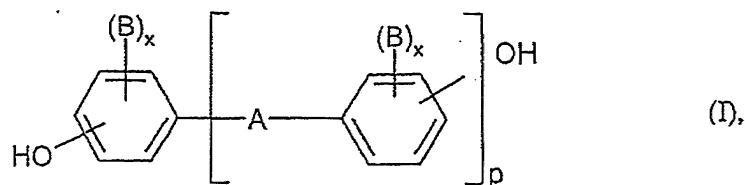
組份 A

適合用作依本發明組份 A 之芳族聚碳酸酯及/或芳族
聚酯碳酸酯可自文獻得知，或者可使用由文獻得知的方法
製得(有關芳族聚碳酸酯之製造參見如:Schnell 著，"聚碳
15 酸酯之化學與物性"，Interscience 出版社，1964 年，與
DE-AS 1495626，DE-A 2232877，DE-A 2703376，DE-A
2714544，DE-A 3000610，DE-A 3832396;有關芳族聚酯碳
酸酯之製造參見如:DE-A 3007934)。

芳族聚碳酸酯之製造係藉下法進行，例如:將芳族二
20 羥基化合物(於此稱為二酚)與碳酸鹵化物，以光氣為較
佳，及/或與芳族二羧酸二鹵化物，以苯二羧酸二鹵化物
為較佳，進行轉化，依照相界面法，選擇地使用鏈終止劑，
例如:單苯酚，與選擇地使用三官能的或多於三官能的分

枝劑，例如：三苯酚或四苯酚。相似地，例如：可經由一種熔體聚合反應法製造，藉將二酚與碳酸二苯酯進行轉化。

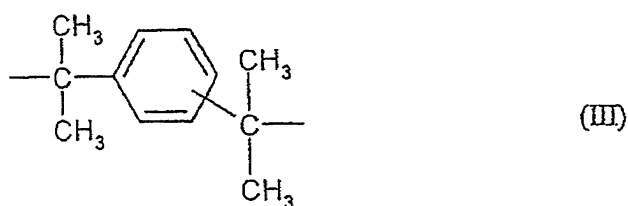
用於製造芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯之二酚，較佳者為那些具式(I)者



其中

A 為：一單鍵、 C_1 至 C_5 伸烷基、 C_2 至 C_5 -亞烷基、 C_5 至 C_6 -環亞烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 C_6 至 C_{12} -芳烯基，選擇地包括其他的芳族環，及選擇地包含雜原子，

或具式(II)或(III)之基團



B 於各案例中為: C_1 至 C_{12} 烷基,較佳者為:甲基、或鹵素,以氯及/或溴為較佳,

x 於各案例中各自獨立地為:0、1、或 2,

p 為 1 或 0, 及

5 R^5 與 R^6 可就每個 X^1 個別地選擇,各自獨立地為:氫、或 C_1 至 C_6 烷基,以氫、甲基、或乙基為較佳,

X^1 為碳, 及

m 代表一 4 至 7 之整數,以 4 或 5 為較佳,其條件為:至少有一個 X^1 原子,其上之 R^5 與 R^6 同時為烷基。

10

較佳的二酚為:氫醌、間苯二酚、二羥基二苯酚、二(羥基苯基)- C_1 - C_3 -鏈烷、二(羥基苯基)- C_5 - C_6 -環鏈烷、二(羥基苯基)醚、二(羥基苯基)亞砜、二(羥基苯基)酮、二(羥基苯基)砜、與 α, α -二(羥基苯基)二異丙苯,以及其環上溴化及/或環上氯化之衍生物。

15

特佳的二酚為:4,4'-二羥基二苯基、雙酚-A、2,4-二(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(4-羥基苯基)環己烷、1,1-二(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4'-二羥基二苯基硫化物、4,4'-二羥基二苯基砜、及其二溴化與四溴化或氯化之衍生物,例如:2,2-二(3-氯-4-羥基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二氯-4-羥基苯基)丙烷、或 2,2-二(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷,以 2,2-二(4-羥基苯基)丙烷(雙酚-A)為特佳。二酚可個別地或於任意混合物之形態使用。二酚可自文獻中得知,或可藉習知方法獲得。

20

適合用於製造熱塑性芳族聚碳酸酯之鏈終止劑包括如：苯酚、對-氯苯酚、對-三級丁基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚、及長鏈烷基苯酚，如：依照 DE-A 2842005 之 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)苯酚、4-(1,3-四甲基丁基)苯酚、或單烷基苯酚或二烷基苯酚，其烷基取代基中具有總計 8 至 20 個碳原子者，例如：3,5-二-三級丁基苯酚、對-異辛基苯酚、對-三級辛基苯酚、對-十二烷基苯酚，與 2-(3,5-二甲基庚基)苯酚、與 4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。鏈終止劑之用量，相對於每個案例中所使用二酚之莫耳總數，一般為介於 0.5 莫耳%與 10 莫耳%之間。

熱塑性芳族聚碳酸酯具有重量平均分子量(M_w ，例如：藉凝膠滲透色譜法(GPC)、超離心法、或光散色測量予以測定)為 10,000 至 200,000 公克/莫耳，以 15,000 至 80,000 公克/莫耳為較佳，以 24,000 至 32,000 公克/莫耳為特佳。

熱塑性芳族聚碳酸酯可使用習知方法予以分枝，較佳者為：相對於所使用二酚之總量，添加 0.05 莫耳%至 2.0 莫耳%之具有三官能或更多官能的化合物，例如：具有三個與更多苯酚基團者。

均聚碳酸酯與共聚碳酸酯皆為適合，為了達成製造依本發明組份 A 之共聚碳酸酯之目的，相對於所使用二酚之總量，亦可使用 1 重量%至 25 重量%，以 2.5 重量%至 25 重量%為較佳，之具有羥基芳氧基端基基團之聚二有機矽氧烷。這些為習知(US 3,419,634)，並可使用自文獻得知之方法製得。亦適合者為包含聚二有機矽氧烷之共聚碳

酸酯，包含聚二有機矽氧烷之共聚碳酸酯之製造，例如：被敘述於 DE-A 3334782 中。

5 除雙酚 A 均聚碳酸酯外，較佳的聚碳酸酯為雙酚 A 之共聚碳酸酯，相對於二酚之總莫耳數，具有至多 15 莫耳%為除了那些已被敘述為較佳或特佳者外之二酚，特別是 2,2-二(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷。

用於製造芳族聚酯碳酸酯之較佳芳族二羧酸二鹵化物為下者之二酸二鹵化物：間苯二酸、對苯二酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸、與萘-2,6-二羧酸。

10 特佳者為間苯二酸與對苯二酸之二酸二鹵化物，其比率介於 1:20 與 20:1 之間，之混合物。

於製造聚酯碳酸酯之過程中，一種碳酸鹵化物，以光氣為較佳，可額外地伴隨用作雙功能的酸衍生物。

15 用於製造芳族聚酯碳酸酯之鏈終止劑，除了前述的單苯酚外，亦適合者為：該單苯酚之氯碳酸酯、及芳族單羧酸之酸鹵化物，選擇地被 C_1 至 C_{22} 烷基基團或被鹵素原子所取代、及脂肪族之 C_2 至 C_{22} 單羧酸鹵化物。

20 於每個案例中，鏈終止劑之用量為 0.1 莫耳%至 10 莫耳%，對於苯酚類鏈終止劑之案例，係相對於二酚之莫耳數，對於單羧酸鹵化物鏈終止劑之案例，則相對於二羧酸二鹵化物之莫耳數。

於製造芳族聚酯碳酸酯之過程中，可另外使用一種或多種芳族羥基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可為於習知之直鏈及分枝形態(參見

DE-A 2940024 及 DE-A 3007934)。

可使用之分枝劑如：三官能或多官能的羧酸氯化物，例如：苯均三酸三氯化物、氰脲酸三氯化物、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物、或
 5 苯均四酸四氯化物，於用量自 0.01 莫耳%至 1.0 莫耳%(相對於所使用之二羧酸二氯化物)、或三官能或多官能的苯酚類，例如：間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)-2-庚烯、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)
 10 苯基甲烷、2,2-二[4,4'-二(4-羥基苯基)環己基]丙烷、2,4-二(4-羥基苯基異丙基)苯酚、四(4-羥基苯基)甲烷、2,6-二(2-羥基-5-甲基苯基)-4-甲基苯酚、2-(4-羥基苯基)-2-(2,4-二羥基三苯基)丙烷、四(4-[4-羥基苯基異丙基]苯氧基)甲烷、1,4-二[4,4'-二羥基三苯基甲基]-苯，相對於所使用之二酚，於用量自 0.01 莫耳%至 1.0 莫耳%。苯酚類分枝劑可與二酚一同添加，而酸氯化物分枝劑可與酸二氯化物一同加入。

碳酸酯結構單元於熱塑性芳族聚酯碳酸酯中之比率可予任意改變，碳酸酯基團之比率，相對於酯基團與碳酸
 20 酯基團之總數，以至多，但不包括，100 莫耳%為較佳，特別是至多 80 莫耳%，以至多 50 莫耳%為特佳。芳族聚酯碳酸酯之酯部份與碳酸酯部份皆能以嵌段或無規分佈之形態存在於聚縮物中。

芳族聚碳酸酯與聚酯碳酸酯之相對溶液黏度($\eta_{\text{相對}}$)

為於 1.18 至 1.4 之範圍內，以 1.20 至 1.32 為較佳(其係在 25°C 下，以 0.5 公克聚碳酸酯或聚酯碳酸酯於 100 毫升二氯甲烷之溶液測定)。

熱塑性芳族聚碳酸酯與聚酯碳酸酯可就其本身或於任意混合物使用。

組份 B

組份 B 包括下者中之一種或多種接枝聚合物：

B.1 5 重量%至 95 重量%，以 30 重量%至 90 重量%為較佳，之至少一種乙烯基單體於下者之上

B.2 95 重量%至 5 重量%，以 70 重量%至 10 重量%為較佳，之一種或多種接枝基底，其具有玻璃態轉移溫度 $<10^{\circ}\text{C}$ ，以 $<0^{\circ}\text{C}$ 為較佳，以 $<-20^{\circ}\text{C}$ 為特佳。

接枝基底 B.2 通常具有一中值顆粒尺寸(d_{50} 值)自 0.05 微米至 10 微米，以 0.1 微米至 5 微米為較佳，以 0.2 微米至 1 微米為特佳。

較佳的單體 B.1 為由下者組成之混合物：

B.1.1 50 重量份至 99 重量份之乙烯基芳族化合物、及/或環上取代之乙烯基芳族化合物(例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯)、及/或(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)烷基酯，如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、與

B.1.2 1 重量份至 50 重量份之乙烯基氰化物(不飽和腈類，例如：丙烯腈與甲基丙烯腈)、及/或(甲基)丙烯酸-(C_1 - C_8)烷基酯，例如：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸

正丁酯、丙烯酸三級丁酯、及/或不飽和羧酸(例如:馬來酐與 N-苯基馬來醯亞胺)之衍生物(如:酐與醯亞胺)。

5 較佳的 B.1.1 單體為至少一員，選自群組包括:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及甲基丙烯酸甲酯，較佳的 B.1.2 單體為至少一員，選自群組包括:丙烯腈、馬來酐、及甲基丙烯酸甲酯，特佳的單體為 B.1.1 之苯乙烯及 B.1.2 之丙烯腈。

10 適合的接枝基底 B.2 為例如:二烯橡膠、EP(D)M 橡膠，亦即那些以下者為基質者:乙烯/丙烯與選擇地二烯、丙烯酸酯橡膠、聚胺基甲酸酯橡膠、矽酮橡膠、氯丁二烯、及乙烯/乙酸乙烯酯橡膠。

15 較佳的接枝基底 B.2 為二烯橡膠，例如那些以下者為基質者:丁二烯與異戊二烯、或二烯橡膠之混合物、或二烯橡膠之共聚物、或其與其他可共聚單體(例如:依照 B.1.1 與 B.1.2)之混合物，其條件為:組份 B.2 之玻璃態轉移溫度為 $<10^{\circ}\text{C}$ ，以 $<0^{\circ}\text{C}$ 為較佳，以 $<-10^{\circ}\text{C}$ 為特佳，特佳者為純的聚丁二烯橡膠。

20 特佳的聚合物 B 為如:ABS 聚合物(乳液 ABS、本體 ABS、與懸浮液 ABS)，敘述於如:DE-OS 2035390(=US-PS 3,644,574)、或於 DE-OS 2248242(=GB-PS 1409275)、或於 Ullmanns 工業化學百科全書，第 19 冊(1980 年)，第 280 頁起。接枝基底 B.2 之凝膠分率為至少 30 重量%，以至少 40 重量%為較佳(於甲苯中測量)。

接枝共聚物 B 係藉自由基聚合反應製得，例如：藉乳液聚合反應、懸浮液聚合反應、溶液聚合反應、或本體聚合反應，以藉乳液聚合反應或本體聚合反應為較佳。

特佳的接枝橡膠亦為 ABS 聚合物，其係依照 US-P 4,937,285，使用一種包括有機的氫過氧化物與抗壞血酸之引發劑系統予以氧化還原引發，進行乳液聚合反應所製得。

由於已習知：於接枝反應的過程中，接枝單體並不需要完全地接枝至接枝基底上，依本發明，‘接枝聚合物 B’一詞被明瞭亦指那些產物，其除接枝聚合物外，尚包括加工過程中相伴產生的 B.1 之未接枝(共)聚合物。

適合的依照聚合物 B 中 B.2 之丙烯酸酯橡膠，較佳者為聚合物，其包括丙烯酸烷基酯，選擇地具有至多 40 重量%，相對 B.2，之其他可聚合的烯性不飽和單體。較佳的可聚合丙烯酸酯包括： C_1 至 C_8 -烷基酯，例如：甲基、乙基、丁基、正辛基、與 2-乙基己酯、鹵化之烷基酯，較佳者為鹵化之 C_1 - C_8 -烷基酯，例如：丙烯酸氯乙酯，與這些單體之混合物。

用於交聯之目的，含有多於一個可聚合雙鍵之單體可被共聚合。交聯單體之較佳實例為：具有 3 至 8 個碳原子之不飽和單羧酸酯類、與具有 3 至 12 個碳原子之不飽和一元醇類、或具有 2 至 4 個 OH 基團與 2 至 20 個碳原子之飽和多元醇類，例如：二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯；多不飽和的雜環化合物，如：三乙烯基氰脲酸

5 酯、與三烯丙基氰脲酸酯;多官能的乙烯基化合物,如:二
 乙烯苯與三乙烯苯;以及磷酸三烯丙酯與酞酸二烯丙酯。
 較佳的交聯單體為:甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙
 10 二醇酯、磷酸二烯丙酯,與具有至少三個烯性不飽和基團
 之雜環化合物。特佳的交聯單體為:環狀單體之三烯丙基
 氰脲酸酯、三烯丙基異氰脲酸酯、三丙烯鹽六氫-s-三吡
 嗪,及三烯丙苯。交聯單體之用量,相對於接枝基底 B.2,
 以 0.02 重量%至 5 重量%為較佳,特別是 0.05 重量%至 2
 重量%。於具有至少三個烯性不飽和基團之環狀交聯單體
 15 的案例中,限制其數量至低於接枝基底 B.2 之 1 重量%較
 為有利。

除丙烯酸酯外,較佳之"其他"可聚合的烯性不飽和單
 體,可選擇地用於製造接枝基底 B.2 者如:丙烯腈、苯乙
 烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯鹽胺、乙烯基-C₁-C₆-烷基醚、
 15 甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。用作接枝基底 B.2 之較佳丙烯
 酸酯橡膠為具有至少 60 重量%凝膠含量之乳液聚合物。

依照 B.2 之其他適合的接枝基底為具有接枝活化點
 的矽酮橡膠,敘述於如:DE-OS 3704657、DE-OS 3704655、
 DE-OS 3651540、及 DE-OS 3631539。

20 接枝基底 B.2 之凝膠含量係在 25°C 下,於一種適合
 的溶劑中測定(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 聚合
 物分析 I 與 II, Georg Thieme 出版社, Stuttgart, 1977
 年)。

中值顆粒尺寸 d_{50} 為於每個案例中, 50 重量%之顆粒

直徑於此值之上與之下，其可藉超離心測量予以測定(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. f. Polymere, 第 250 期(1972 年)，第 782 至 796 頁)。

組份 C

5 依本發明之中空玻璃珠較佳地為硼矽酸鹽玻璃，其較佳地為低鹼含量。特佳的中空玻璃珠之特徵在於：其鹼金屬氧化物(以氧化鈉為較佳)的含量為 1 至 10 重量%，以 3 至 8 重量%為較佳，鹼土金屬氧化物(以氧化鈣為較佳)的含量為 5 至 20 重量%，以 8 至 15 重量%為較佳，及氧化硼的含量為 1 至 10 重量%，以 2 至 6 重量%為較佳，百分率係相對於玻璃的重量。

10 中空玻璃珠較佳地具有密度為 0.2 至 0.8 公克/立方公分，以 0.4 至 0.7 公克/立方公分為較佳，以 0.55 至 0.65 公克/立方公分為特佳，及中值粒徑 d_{50} 為 1 至 200 微米，以 5 至 100 微米為較佳，以 15 至 50 微米為特佳。

較佳的中空玻璃珠，其優點為具有一高壓縮強度為 10 至 200MPa，以 40 至 150MPa 為較佳，壓縮強度為：於該等壓下，至少有 80%的珠子保持未損壞。

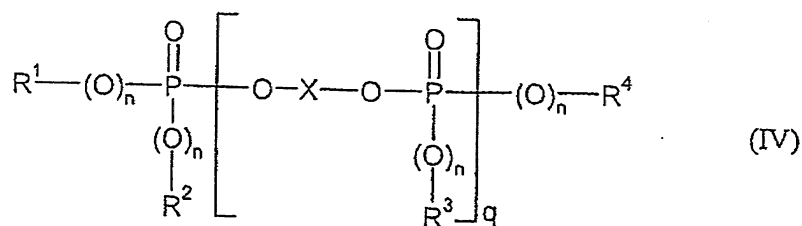
20 依本發明之中空玻璃珠可經表面處理-例如：經矽烷化-藉以增加其與聚合物之相容性。

組份 D

依本發明之含磷阻燃劑(D)，較佳者為至少一員選自群組包括：單體與寡聚的磷酸酯與磷酸酯、磷酸胺、與磷

睛。其他不含鹵素之磷化合物，其未於此特別敘述者，亦可就其本身使用，或與其他不含鹵素之磷化合物於任意組合使用。

較佳的單體與寡聚之磷酸酯或磷酸酯為具有通式(IV)之磷化合物



其中

R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 於每個案例中各自獨立地代表: C_1 至 C_8 -烷基或 C_5 至 C_6 -環烷基、 C_6 至 C_{20} -芳基或 C_7 至 C_{12} -芳烷基，於每個案例中選擇地被下者所取代: 烷基，以 C_1 至 C_4 -烷基為較佳、及/或鹵素，以氯、溴為較佳， n 各自獨立地代表 0 或 1，

q 代表 0 至 30，及

X 代表一具有 6 至 30 個碳原子之單環或多環芳族基團、或具有 2 至 30 個碳原子之直鏈或分支的脂肪族基團，其可為 OH-取代者、及可包括至多 8 個醚鍵。

R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 較佳地各自獨立地代表: C_1 至 C_4 -烷基、苯基、萘基、或苯基- C_1 - C_4 -烷基。芳族基團 R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 可被鹵素基團及/或烷基基團所取代，以氯、溴、及/或 C_1 至 C_4 -烷基為較佳，特佳的芳基基團為: 甲酚基、

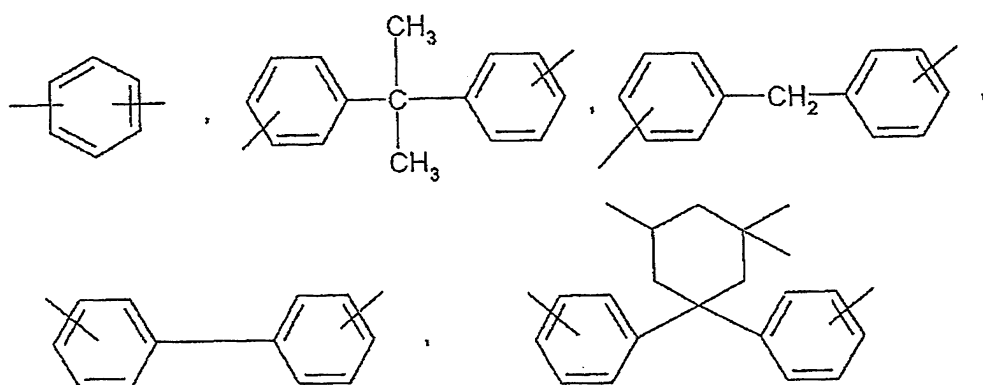
苯基、二甲苯基、丙基苯基、或丁基苯基、以及其對應的溴化與氯化衍生物。

X 於式(IV)中，較佳地代表一具有 6 至 30 個碳原子之單環或多環芳族基團，該基團較佳地衍生自具式(I)之二酚。

n 於式(IV)中可各自獨立地為 0 或 1，n 以等於 1 為較佳。

q 代表自 0 至 30 之數值，以 0.3 至 20 為較佳，以 0.5 至 10 為特佳，特別是 0.5 至 6，以 1.1 至 1.6 為非常特佳。

X 特佳的形式為代表



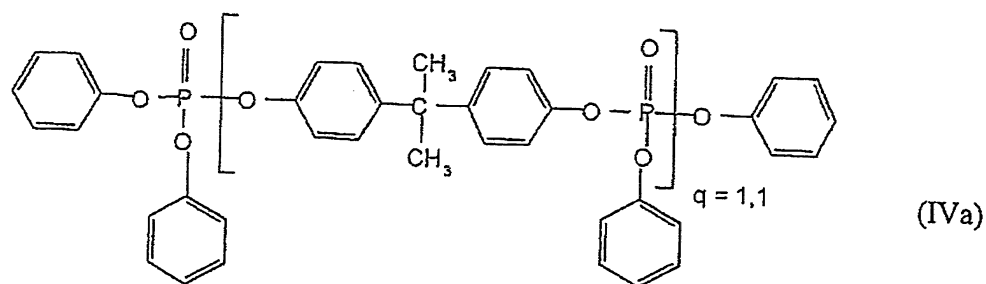
或其氯化或溴化之衍生物，特別是 X 為衍生自：間苯二酚、氫醌、雙酚 A、或二苯基苯酚，以 X 衍生自雙酚 A 為特佳。

亦可使用各種磷酸鹽之混合物。

具式(IV)之磷化合物特別為：三丁基磷酸鹽、三苯基磷酸鹽、三甲酚基磷酸鹽、二苯基甲酚基磷酸鹽、二苯基辛基磷酸鹽、二苯基-2-乙基甲酚基磷酸鹽、三(異丙基苯基)

磷酸鹽、間苯二酚-架橋之寡磷酸鹽、及雙酚-A-架橋之寡磷酸鹽，特佳者為：使用衍生自雙酚-A 之具式(IV)之寡磷酸酯。

作為組份 D 之最佳者為依式(IVa)以雙酚-A 為基底之寡磷酸鹽。



磷化合物為習知(參見如:EP-A 0363608, EP-A 0640655),或可使用習知方法類似地製造(例如:Ullmanns 工業化學百科全書,第 18 冊,第 301 頁起,1979 年;Houben-Weyl,有機化學之方法,第 12/1 冊,第 43 頁;Beilstein,第 6 冊,第 177 頁)。

於使用各種磷化合物之混合物的案例中,及於使用寡聚磷化合物的案例中,q 值代表”平均 q 值”,平均 q 值可藉磷化合物之組成(分子量分佈),此可經由適合的方法(氣體色譜法(GC),高壓液體色譜法(HPLC),凝膠滲透色譜法(GPC))測得,予以測定,再由其計算 q 之平均值。

此外,膦酸胺與膦腈,例如敘述於 WO 00/00541 及 WO 01/18105 中者,可用作阻燃劑,阻燃劑可被單獨地,或於任意的相互混合物,或為與其他阻燃劑之混合物使用。

組份 E

組份 E 包括一種或多種熱塑性乙烯基(共)聚合物 E.1 及/或聚對苯二甲酸伸烷酯 E.2。

適合作為乙烯基(共)聚合物 E.1 者為聚合物，其具有至少一種選自下者之單體：乙烯基芳族化合物、乙烯基氰化物(不飽和腈)、(甲基)丙烯酸(C₁至 C₈)烷基酯、不飽和羧酸，及不飽和羧酸之衍生物(如：酐與鹽亞胺)。特別適合者為生成自下者之(共)聚合物：

E.1.1 50 重量份至 99 重量份，以 60 重量份至 80 重量份為較佳，之乙烯基芳族化合物、及/或環上取代之乙烯基芳族化合物，如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-氯苯乙烯、及/或(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)烷基酯，如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯，及

E.1.2 1 重量份至 50 重量份，以 20 重量份至 40 重量份為較佳，之乙烯基氰化物(不飽和腈類)，如：丙烯腈、與甲基丙烯腈、及/或(甲基)丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯，如：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸三級丁基酯、及/或不飽和羧酸，如：馬來酸、及/或不飽和羧酸(例如：馬來酐與 N-苯基馬來鹽亞胺)之衍生物(如：酐與鹽胺)。

這些乙烯基(共)聚合物 E.1 為樹脂狀、熱塑性、及不含橡膠，特佳者為：共聚物生成自 E.1.1 之苯乙烯與 E.1.2 之丙烯腈。

依照 E.1 之(共)聚合物為習知，並可藉自由基聚合反應製得，特別是經由乳液聚合反應、懸浮液聚合反應、溶液聚合反應、或本體聚合反應。較佳的(共)聚合物具有分子量 M_w (重量平均，藉光散射法或沉降法測定)介於 15,000 與 200,000 之間。

組份 E.2 之聚對苯二甲酸乙烯酯為生成自芳族二羧酸或其反應性衍生物，如：二甲酯或酐，與脂肪族、環脂肪族、或芳脂族二醇之反應產物，以及這些反應產物之混合物。

較佳的聚對苯二甲酸伸烷酯包括，相對於二羧酸組份，至少 80 重量%，以至少 90 重量%為較佳，之對苯二甲酸基團，及相對於二醇組份，至少 80 重量%，以至少 90 莫耳%為較佳，之乙二醇基團及/或 1,4-丁二醇基團。

除了對苯二甲酸基團外，較佳的聚對苯二甲酸伸烷酯可包括至多 20 莫耳%，以至多 10 莫耳%為較佳，之其他具有 8 至 14 個碳原子之芳族或環脂肪族二羧酸，或具有 4 至 12 個碳原子之脂肪族二羧酸之基團，例如：鄰苯二酸、間苯二酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、環己烷二乙酸。

除了乙二醇基團或 1,4-丁二醇基團外，較佳的聚對苯二甲酸伸烷酯可包括至多 20 莫耳%，以至多 10 莫耳%為較佳，之其他具有 3 至 12 個碳原子之脂肪族二醇，或具有 6 至 21 個碳原子之環脂肪族二醇，例如下列基團：1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-

己二醇、1,4-環己烷二甲醇、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羥基乙氧基)苯、2,2-二(4-羥基環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-二(4- β -羥基乙氧基苯基)丙烷、及 2,2-二(4-羥基丙氧基苯基)丙烷(DE-A 2715932)。

例如依照 DE-A 1900270 與美國專利 3,692,744 之所述，聚對苯二甲酸伸烷酯可藉添加相對少量的三元或四元醇、或三鹼基或四鹼基羧酸予以分支。較佳的分支劑實例為：苯均三酸、偏苯三酸、三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、及季戊四醇。

特佳的聚對苯二甲酸伸烷酯為那些純粹製自對苯二甲酸與其反應衍生物(如：其二烷基酯)與乙二醇及/或 1,4-丁二醇者，與這些聚對苯二甲酸伸烷酯之混合物。

聚對苯二甲酸伸烷酯之混合物包含 1 重量%至 50 重量%，以 1 重量%至 30 重量%為較佳，之聚對苯二甲酸伸烷酯，與 50 重量%至 99 重量%，以 70 重量%至 99 重量%為較佳，之聚對苯二甲酸丁烯酯。

所使用之較佳聚對苯二甲酸伸烷酯通常具有本性黏度自 0.4 分升/公克(dl/g)至 1.5 分升/公克，以 0.5 分升/公克至 1.2 分升/公克為較佳，其係在 25°C 下使用 Ubbelohde 黏度計，於苯酚/鄰-二氯苯(1:1 重量份)中測定。

聚對苯二甲酸伸烷酯可使用習知方法予以製造(參見如：合成材料手冊，第 VIII 冊，第 695 頁起，Carl-Hanser

出版社，慕尼黑，1973 年)。

其他添加物質 F

5 此組成物可包含其他習知的功能性聚合物添加劑(組份 F)，例如：阻燃增效劑、防滴劑(例如：包括氟化聚烯烴、矽酮之物質種類之化合物、及芳基醯胺纖維)、潤滑劑與脫模劑(例如：季戊四醇四硬脂酸酯)、核化劑、穩定劑、抗靜電劑(例如：具導電性之碳黑、碳纖維、金屬纖維、碳奈米管、及有機的抗靜電劑，例如：聚伸烷基醚、磺酸烷基酯、或包含聚醯胺之聚合物)、及染料與顏料。

模製組成物及模製物件之製造

10 依本發明熱塑性模製組成物之製造係使用習知方法將各成份混合，並予以熔融混料，再將其在溫度 200°C 至 300°C 下，於習知單元，如：內部捏合機、擠塑機，與雙桿螺旋擠塑機中進行熔融擠塑。

15 個別成份之混合可使用習知方法，接續地與同時地進行，更明確地，二者皆於約 20°C (室溫) 及於較高的溫度下進行。

本發明亦提供用於製造模製組成物之方法，及使用模製組成物藉以製造模製物件。

20 可使用依本發明模製組成物藉以製造任何類型的模製物件，這些可經由注射模塑、擠塑、與吹塑模製等方法製得，另外一種加工形態為將預先製成的板片或膜進行熱成型，以製造模製物件。

此類模製物件之實例為：膜、造型物、任意類型之外

罩組件，例如用於家用電器，如：萃汁機、泡咖啡機、攪拌器；用於辦公室機器，如：監視器、平面螢幕、筆記型電腦、印表機、複印機；壁板、管件、電氣-安裝導管、窗、門、及其他用於建造工業之造型物(內部裝置與外部應用)、及電器與電子組件，如：開關、插頭、與插座、以及實用車輛，特別是汽車領域，之車身組件或內部組件。

依本發明模製組成物亦可特別用於製造下列模製物件或製模：含軌車輛、船、飛機、公車與其他機動車輛之內部裝置、包含小型變壓器的電氣用具之外罩、資料處理與傳送設備之外罩、醫療儀器之外殼與外罩、按摩裝置與此種設備之外罩、兒童之玩具車輛、平面的壁板元件、安全裝置之外罩、絕熱的運輸容器、用於廁所裝備與浴室裝備之模製物、通風口之覆蓋格柵、及庭院用具之外罩。

藉下列實例進一步解說本發明。

【實施方式】

實例

組份 A1

以雙酚 A 為基質之線性聚碳酸酯，其具有一重量平均分子量 M_w 為 27,500 公克/莫耳(藉凝膠滲透色譜法測得)。

組份 A2

以雙酚 A 為基質之線性聚碳酸酯，其具有一重量平均分子量 M_w 為 25,000 公克/莫耳(藉凝膠滲透色譜法測得)。

組份 B1

5 ABS 聚合物，其係將 43 重量%(相對於 ABS 聚合物)之一種包括 27 重量%丙烯腈與 73 重量%苯乙烯的混合物，於 57 重量%(相對於 ABS 聚合物)之一種交聯成細粒形態(中值粒徑 $d_{50}=0.35$ 微米)聚丁二烯橡膠的存在下，藉乳液聚合反應製得。

組份 C1

10 中空玻璃珠係製自低-鹼硼矽酸鹽玻璃，亦即：包括 5.5 重量%氧化鈉、11.5 重量%氧化鈣、與 4 重量%氧化硼。中空玻璃珠具有一密度為 0.6 公克/立方公分及平均直徑為 30 微米，中空玻璃珠具有一等壓壓縮強度為 124MPa。

組份 C2

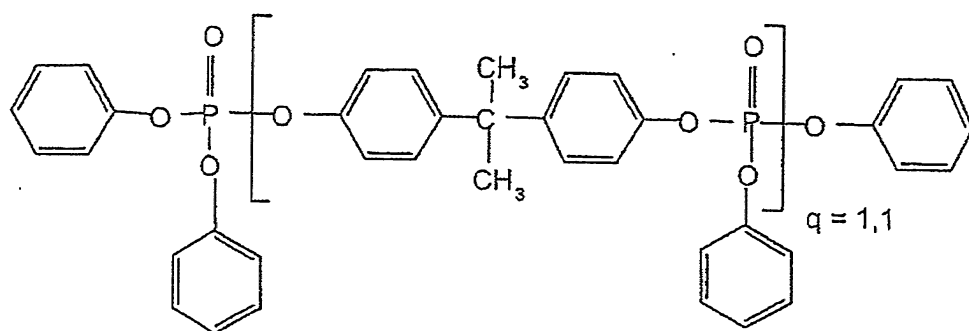
15 實心玻璃珠 (Vitrolite 20，製造商 VitroCo Enterprises, Irvine, 加州, 美國)，組成自非結晶形的下者之矽酸鹽與鋁矽酸鹽：鈉、鉀、鈣、鎂、及鐵，並具有平均直徑為 12 微米及密度為 2.4 公克/立方公分。

組份 C3

20 滑石，Luzenac Naintsch Mineralwerke 公司製造之 Luzenac[®] A3C，具有氧化鎂含量為 32 重量%，二氧化矽含量為 61 重量%，及氧化鋁含量為 0.3 重量%。

組份 D

以雙酚 A 為基質之寡磷酸鹽(Reofoss BAPP)



5

組份 E1

生成自 77 重量%苯乙烯與 23 重量%丙烯腈之共聚物，具有一重量平均分子量 M_w 為 130 公斤/莫耳(藉凝膠滲透色譜法測得)，依照本體法製得。

10

組份 E2

生成自 72 重量%苯乙烯與 28 重量%丙烯腈之共聚物，具有一重量平均分子量 M_w 為 140 公斤/莫耳(藉凝膠滲透色譜法測得)，依照本體法製得。

15

組份 F

F1: 聚四氟乙烯粉末，CFP 6000 N，杜邦公司

F2: 季戊四醇四硬脂酯，作為潤滑劑/脫模劑

F3: 亞磷酸鹽穩定劑，Irganox[®] B900，汽巴特用化學品公司

20

製造與測試模製組成物

將列示於表 1 中之諸餵料於一雙桿螺旋擠塑機中 (ZSK-25)(Werner und Pfleiderer 公司)予以混料及造粒，轉速為 225 轉/分鐘，於機械溫度 260°C 下之產量為 20 公斤/小時。將此完工的細粒於注射模塑機中予以加工，得到對

應的測試樣品(熔體溫度 240°C，實例 3-5，及 260°C，實例 1-2，工具溫度 80°C，流前速度 240 毫米/秒)。

為了鑑定這些測試樣品的性能，使用下列方法：

5 加工造成之收縮，其測定係依照 ISO 標準 294-4 之模式，收縮板片之尺寸為 150 毫米 x 105 毫米 x 3 毫米。

流動性之測定，對於熔體容積流速(MVR)係依照 DIN EN ISO 1133，及對於熔體黏度係以 ISO 11443 為基準。撕裂強度依照 DIN EN ISO 527 測量，勁度依照 DIN EN ISO 527，以彈性拉伸模數予以測定

10 耐刮傷性乃依照 ASTM D-3363，以鉛筆硬度予以測定，關於此，係將硬度為 3H，2H，H，F，HB，B，2B，及 3B(此為漸減的硬度)之鉛筆於表面上運行，鉛筆硬度之指定為：於使用最硬的鉛筆時，無刮傷被識別。

15 表 1: 模製組成物之組成及性能

組成 [重量%]	1	2 (參考)
A1	56.3	56.3
B1	16.2	16.2
C1	4.8	-
C2	-	4.8
E1	5.7	5.7
E2	16.2	16.2
F2	0.7	0.7
F3	0.1	0.1

加工造成之收縮 長度[%]	0.740	0.764
熔體容積流速 (260°C/5 公 斤)[立方公分/10 分鐘]	16.7	12.6
彈性拉伸模數 [牛頓/毫 米]	2387	2261
耐刮傷性 依照 ASTM D-3363	F	F

由表 1 明顯可見:相較於參考實例 2 之組成物, 依照本發明實例 1 之組成物具有:較小的加工造成之收縮、改善的流動性、及較高的勁度。

5

表 2: 阻燃模製組成物之組成及性能

組成 [重量%]	3	4 (參考)	5 (參考)
A2	61.2	61.2	61.2
B1	8.6	8.6	8.6
C1	4.8	-	-
C2	-	4.8	-
C3	-	-	4.8
D	14.4	14.4	14.4
E1	10.0	10.0	10.0
F1	0.5	0.5	0.5
F2	0.4	0.4	0.4
F3	0.1	0.1	0.1

加工造成之收縮 長度[%]	0.525	0.553	n.m.
熔體黏度 [Pas]			
1000 秒 ⁻¹ /240℃	201	217	209
1000 秒 ⁻¹ /260℃	133	151	144
1000 秒 ⁻¹ /280℃	78	97	92
熔體容積流速(240℃/5 公 斤)[立方公分/10 分鐘]	23.9	20.0	21.3
彈性拉伸模數 [牛頓/毫 米]	2950	2920	3300
撕裂強度[牛頓/毫米]	49	44	45
耐刮傷性 依照 ASTM D-3363	H	H	F

n.m. = 未測量

於表 2 阻燃組成物之案例中，僅有依照本發明實例 3 之組成物達到依本發明之目標，亦即達成：具有可相比擬的耐刮傷性(相較於參考實例 4)、較小的加工造成之收縮、改善的流動性、及較高的勁度。使用滑石作為填料之參考實例 5 無法達到高耐刮傷性之標準。

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

5



10

15



20

五、中文發明摘要：

本發明係揭示一種熱塑性模製組成物，其包括：芳族聚碳酸酯及/或芳族聚酯碳酸酯、一種經橡膠改質的接枝聚合物、與多種中空玻璃珠。

- 5 此組成物之優點在於其改善的流動性、高勁度、與小的加工收縮、以及未改變的高耐刮傷性，此組成物適合用於製造具有所欲性能之模製物件。

10

六、英文發明摘要：

A thermoplastic molding composition comprising aromatic polycarbonate and/or aromatic polyester carbonate, a rubber-modified graft polymer and a plurality of hollow glass
15 beads is disclosed.

The composition is distinguished by its improved flowability, high stiffness and small processing shrinkage, as well as unchanged high scratch resistance. The composition is suitable for producing molded articles having desirable properties.

20

十、申請專利範圍：

1. 一種熱塑性模製組成物，其包括：

A) 10-90 重量份之至少一員，選自群組包括：芳族聚碳酸酯、及芳族聚酯碳酸酯，

5 B) 0.5-30 重量份之經橡膠-改質的接枝聚合物，及

C) 0.1-50 重量份之多種中空玻璃珠。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含一種含磷阻燃劑。

10 3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含至少一員，選自群組包括：乙烯基(共)聚合物、及聚對苯二甲酸伸烷酯。

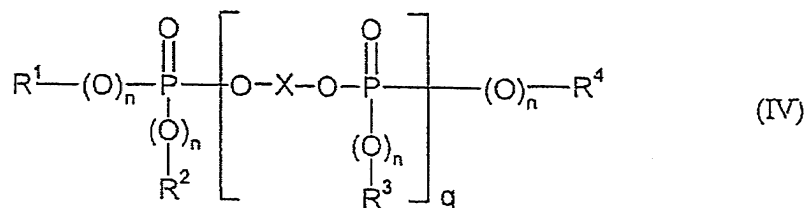
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中中空玻璃珠包含硼矽酸鹽玻璃。

15 5. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中中空玻璃珠具有一密度為 0.2 至 0.8 公克/立方公分。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中中空玻璃珠具有中值顆粒尺寸(d_{50})為 1 微米至 200 微米。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中中空玻璃珠具有壓縮強度為 10 至 200MPa。

20 8. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其中含磷阻燃劑符合式(IV)



其中

R^1 , R^2 , R^3 與 R^4 於每個案例中各自獨立地代表: C_1 至 C_8 -烷基、 C_5 至 C_6 -環烷基、 C_6 至 C_{20} -芳基、或 C_7 至 C_{12} -芳烷基，於每個案例中選擇地被烷基、及/或鹵素所取代，

n 各自獨立地代表 0 或 1，

q 代表 0 至 30，及

X 代表一具有 6 至 30 個碳原子之單環或多環芳族基團、或一具有 2 至 30 個碳原子之直鏈或分支的脂肪族基團，選擇地為 OH-取代者，及選擇地包括至多 8 個醚鍵。

9. 根據申請專利範圍第 6 項之組成物，其中 X 代表雙酚 A 基團。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包含至少一員，選自群組包括: 阻燃增效劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、核化劑、穩定劑、抗靜電劑、染料、及顏料。

11. 一種包含根據申請專利範圍第 1 項之組成物之模製物件。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

5

10

15 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

20