



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I448507 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：098117593

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08L67/04 (2006.01)

C08K5/5357 (2006.01)

C09K21/14 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/27 日本

2008-138114

(71)申請人：帝人化成股份有限公司 (日本) TEIJIN CHEMICALS LTD. (JP)

日本

帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：山中克浩 YAMANAKA, KATSUHIRO (JP)；近藤史崇 KONDO, FUMITAKA (JP)；豐原清綱 TOYOHARA, KIYOTSUNA (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

EP 1669409A1

JP 2004-131580A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

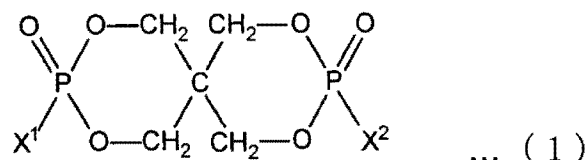
難燃性樹脂組成物及其成形品

FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREFROM

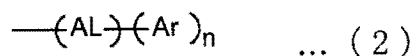
(57)摘要

本發明之目的係提供一種具有高度的難燃性及良好的物性之使用以植物衍生原料所製造的樹脂之難燃性樹脂組成物及其成形品。

本發明係一種難燃性樹脂組成物，其係包含 100 重量份之(A)含有至少 50 重量%之以植物衍生原料所製造的樹脂(A-1 成份)之樹脂成份(A 成份)、及 1 至 100 重量份之(B)以下式(1)所代表之有機磷化合物(B 成份)：



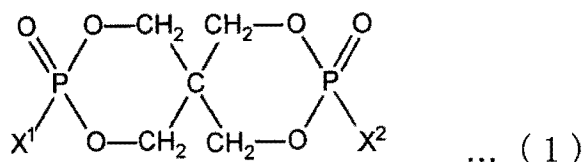
[在式(1)中，X¹、X² 係相同或不同，且為以下式(2)所代表之經芳香族取代之烷基：



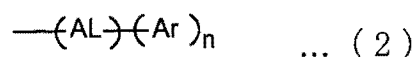
(在式(2)中，AL 係碳數為 1 至 5 之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar 係可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基；n 係代表 1 至 3 之整數，Ar 係可鍵結於 AL 中之任意碳原子)]]。

The object of the present invention is to provide a flame retardant resin composition having high flame retardancy and excellent physical properties which is produced by using a resin derived from plant, and molded articles formed therefrom.

The present invention relates to a flame retardant resin composition consisting essentially of: (A) 100 parts by weight of the total of resin components (component A) which include at least 50 wt% of a resin component (component A-1) produced by using a resin derived from plant, and (B) 1 to 100 parts by weight of an organic phosphorus compound (component B) represented by the following formula (1):



[where in the formula (1), X^1 and X^2 are the same or different, and each an aromatic-substituted alkyl group represented by the formula (2):



(where in the formula (2), AL is a branched or linear aliphatic hydrocarbon group having 1 to 5 carbon atom, and Ar is an optionally substituted phenyl group, an optionally substituted naphthyl group, or an optionally substituted anthryl group; and n is an integer of 1 to 3, and Ar may be bonded to any carbon atom of AL)].

發明專利說明書

PD1095378(5)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98117593 C07C 67/4 (2006.01)

※申請日：98-5-27 ※IPC 分類：C07K 5/3357 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07K 21/4 (2006.01)

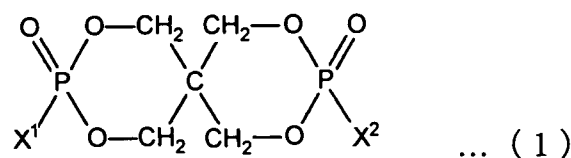
難燃性樹脂組成物及其成形品

FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED
ARTICLE THEREFROM

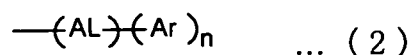
二、中文發明摘要：

本發明之目的係提供一種具有高度的難燃性及良好的物性之使用以植物衍生原料所製造的樹脂之難燃性樹脂組成物及其成形品。

本發明係一種難燃性樹脂組成物，其係包含 100 重量份之 (A) 含有至少 50 重量 % 之以植物衍生原料所製造的樹脂 (A-1 成份) 之樹脂成份 (A 成份)、及 1 至 100 重量份之 (B) 以下式 (1) 所代表之有機磷化合物 (B 成份)：



[在式 (1) 中， X^1 、 X^2 係相同或不同，且為以下式 (2) 所代表之經芳香族取代之烷基：

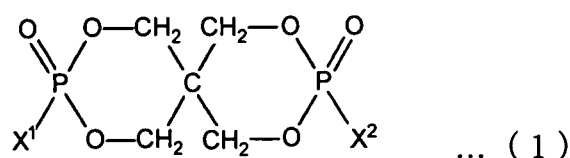


(在式 (2) 中 , AL 係碳數為 1 至 5 之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基 , Ar 係可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基 ; n 係代表 1 至 3 之整數 , Ar 係可鍵結於 AL 中之任意碳原子)] 。

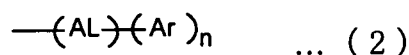
三、英文發明摘要：

The object of the present invention is to provide a flame retardant resin composition having high flame retardancy and excellent physical properties which is produced by using a resin derived from plant, and molded articles formed therefrom.

The present invention relates to a flame retardant resin composition consisting essentially of: (A) 100 parts by weight of the total of resin components (component A) which include at least 50 wt% of a resin component (component A-1) produced by using a resin derived from plant, and (B) 1 to 100 parts by weight of an organic phosphorus compound (component B) represented by the following formula (1):



[where in the formula (1), X^1 and X^2 are the same or different, and each an aromatic-substituted alkyl group represented by the formula (2):



(where in the formula (2), AL is a branched or linear aliphatic hydrocarbon group having 1 to 5 carbon atom, and Ar is an optionally substituted phenyl group, an optionally substituted naphthyl group, or an optionally substituted anthryl group; and n is an integer of 1 to 3, and Ar may be bonded to any carbon atom of AL)].

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用以植物衍生原料所製造的樹脂，且具有高度的難燃性及良好的物性之難燃性樹脂組成物及其成形品。更詳而言，係關於含有特定的有機磷化合物且實質性地不含鹵素之難燃性樹脂組成物及其成形品。

【先前技術】

為獲得以樹脂製造之成形品所需要之原料，一向是使用聚丙烯（PP）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、聚醯胺（PA6、PA66）、聚酯（PET、PBT）、聚碳酸酯（PC）等之樹脂。此等之樹脂係一直使用由石油資源獲得之原料來製造。

近年來，正在擔心石油資源之枯竭或地球環境等之問題，並已演變成要求製造一種使用經由植物等之生物起源物質所獲得之原料的樹脂。特別是考慮到地球環境之問題時，以植物衍生原料所製造的樹脂係即使在使用後加以焚燒，但是若考慮及植物在生長時所吸收的二氧化碳量時，則就在碳收支平衡上其係屬於中立的碳中性的觀點而言，則仍可視為一種對於地球環境負荷為低之樹脂。

但是，在將以植物衍生原料所製造的樹脂利用於工業材料，特別是在電器/電子相關用零組件、OA（辦公室自動化）相關用零組件或汽車零組件之情況時，則因安全上之問題而必須賦予難燃性。

直至目前為止，對於以植物衍生原料所製造的樹脂，

特別是關於聚乳酸樹脂之難燃化方面，則已採取各種不同的嘗試，且已達成某一程度之難燃化。然而，此等難燃化之配方係屬於使用大量的難燃劑，使得樹脂本來之物性會受到損害者（專利文獻 1 至 6）。

（專利文獻 1）特開 2001-164014 號公報

（專利文獻 2）特開 2004-277552 號公報

（專利文獻 3）特開 2005-023260 號公報

（專利文獻 4）特開 2005-139441 號公報

（專利文獻 5）特開 2007-246730 號公報

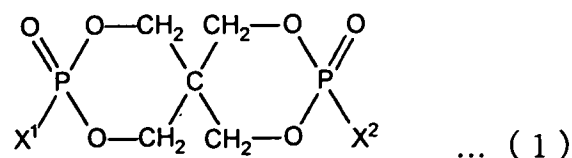
（專利文獻 6）特開 2008-019294 號公報

【發明內容】

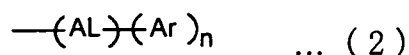
本發明之第一目的係提供一種含有以植物衍生原料所製造的樹脂，且具有高度的難燃性及良好的物性之難燃性樹脂組成物及其成形品。

本發明之第二目的係提供一種含有特定的有機磷化合物且實質性地不含鹵素之難燃性樹脂組成物及其成形品。

根據本發明之發明人等之研究，本發明之目的係可藉由使用一種包含 100 重量份之（A）含有至少 50 重量%之以植物衍生原料所製造的樹脂（A-1 成份）之樹脂成份（A 成份）、及 1 至 100 重量份之（B）以下式（1）所代表之有機磷化合物（B 成份）之難燃性樹脂組成物及其成形品來達成：



〔在式(1)中， X^1 、 X^2 係相同或不同，且為以下式(2)所代表之經芳香族取代之烷基：



(在式(2)中，AL係碳數為1至5之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基，Ar係可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基；n係代表1至3之整數，Ar係可鍵結於AL中之任意碳原子)〕。

若根據本發明，則可在不至於損及樹脂本來之特性下，獲得可達成高難燃性的使用植物衍生原料之難燃性樹脂組成物。

【實施方式】

以下，則就本發明之難燃性樹脂組成物更詳細地加以說明。

(A-1成份：以植物衍生原料所製造的樹脂)

在本發明中，樹脂成份(A成份)係以植物衍生原料所製造的樹脂佔其之主要成份即可。樹脂成份(A成份)係以植物衍生原料所製造的樹脂(A-1成份)之含量至少為50重量%，較佳為至少60重量%，更佳為至少70重量%。樹脂成份(A成份)中之其他樹脂(A-2成份)之含量係50重量%以下，較佳為40重量%以下，更佳為30重量%以

下。

以植物衍生原料所製造的樹脂（A-1 成份）係經根據 ASTM D6866 05 之準則所測定之生物起源物質含率較佳為 25% 以上，更佳為 50% 以上，進一步更佳為 70% 以上。在本發明之性質上，生物起源物質含率係較佳為較高者，若低於 25% 時，則不能稱此為「生物群材料」。

以植物衍生原料所製造的樹脂（A-1 成份）係以植物衍生原料作為主要成份之樹脂，關於其之結合物種係並無特殊的限制，較佳為乳酸系樹脂，特佳為聚乳酸樹脂。

以植物衍生原料所製造的樹脂（A-1 成份）之較佳的實例之乳酸系樹脂係包括：屬於乳酸類之聚合物的聚乳酸、及以乳酸類為主原料之乳酸共聚物。乳酸共聚物係包括：乳酸-羥基羧酸共聚物、或乳酸-脂肪族多元醇-脂肪族多元酸共聚物等。

乳酸類係可使用 L-乳酸、D-乳酸、或此等之混合物、或屬於乳酸之環狀二聚物的丙交酯中任一者。在本發明中之乳酸系樹脂係可為此等原料乳酸類之單獨聚合物、或兩種以上之共聚物。

乳酸類之具體實例係包括：L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸或此等之混合物、或屬於乳酸之環狀二聚物的丙交酯。乳酸系樹脂係可使用聚（L-乳酸）、聚（D-乳酸）、聚丙交酯及此等之混合物或共聚物。

「脂肪族多元醇」之具體實例係包括：乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇

、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、十亞甲基二醇、1,4-環己烷二甲醇等之「脂肪族二醇」，且可以單獨或其兩種以上之混合物來使用。

「脂肪族多元酸」之具體實例係包括：琥珀酸（丁二酸）、草酸（乙二酸）、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、泌脂酸（癸二酸）、十一烷二酸、十二烷二酸等之「脂肪族二元酸」，且可以單獨或其兩種以上之混合物來使用。

「脂肪族羥基羧酸」之具體實例係包括：乙醇酸、3-羥基丁酸、4-羥基丁酸、3-羥基戊酸、4-羥基青草酸、6-羥基己酸等，且可以單獨或其兩種以上之混合物來使用。

並且，使用於本發明之乳酸系樹脂係也可混合兩種以上之不同的乳酸系樹脂來使用。特別是在混合使用主要由L-乳酸組成之聚（L-乳酸）樹脂、與主要由D-乳酸組成之聚（D-乳酸）樹脂的兩種乳酸系樹脂之情況時，則可形成高結晶性之立體錯合物聚乳酸，且由於其之高熔點而獲得具有優越的耐熱性之成形品，因此為較佳。聚（L-乳酸）樹脂與聚（D-乳酸）樹脂之混合重量比係較佳為10/90至90/10，但是若欲形成具有更多的立體錯合物時，則混合重量比係較佳為25/75至75/25，更佳為40/60至60/40。若一方的高分子之重量比為小於10或超過90時，則均質結晶化將優先進行，結果導致其不容易形成立體錯合物，因此為不佳。

使用於本發明的乳酸系樹脂之製造方法係並無特殊的限制，通常係以習知的熔融聚合法、或以進一步的併用固相聚合法來製造。具體實例係包括：在美國專利第 5,310,865 號中所揭述之將乳酸或乳酸與羥基羧酸之混合物作為原料而加以直接脫水聚縮合之方法；此外，在美國專利第 2,758,987 號中所揭述之將乳酸之環狀二聚物（丙交酯）加以熔融聚合之開環聚合法；此外，在美國專利第 4,057,537 號中所揭述之將乳酸與脂肪族羥基羧酸之環狀二聚物，例如丙交酯或乙醇酸交酯與 ϵ -己內酯在觸媒之存在下加以熔融聚合之開環聚合法；此外，在美國專利第 5,428,126 號中所揭述之將乳酸、脂肪族二元醇與脂肪族二元酸之混合物加以直接脫水縮合之方法；此外，在歐洲專利公報第 0712880A2 號中所揭述之將聚乳酸、脂肪族二元醇、及脂肪族二元酸之高分子在有機溶劑之存在下加以縮合之方法。

並且，以一般之製造聚酯聚合物之方法，將乳酸在觸媒存在下進行脫水聚縮合反應，而在部分步驟進行固相聚合之方法也可獲得目的物。

（A-2 成份：其他樹脂）

本發明之構成樹脂（A 成份）係除了以植物衍生原料所製造的樹脂（A-1 成份）以外，也可含有其他之樹脂（A-2 成份）。如前所述，其他之樹脂（A-2 成份）之含量係在 A 成份中為 50 重量%以下，較佳為 40 重量%以下，更佳為 30 重量%以下。

其他之樹脂（A-2 成份）係包括：選自由聚酯樹脂（PEst）、聚苯醚樹脂（PPE）、聚碳酸酯樹脂（PC）、聚醯胺樹脂（PA）、聚烯烴樹脂（PO）、苯乙烯系樹脂、聚苯硫醚樹脂（PPS）及聚醯醯亞胺樹脂（PEI）所組成的族群中之至少一種。在此等 A-2 成份之中，較佳為聚酯樹脂（PEst）、聚苯醚樹脂（PPE）、聚碳酸酯樹脂（PC）、聚醯胺樹脂（PA）、聚烯烴樹脂（PO）及苯乙烯系樹脂。

其次，就作為該 A-2 成份的熱塑性樹脂具體地加以說明。

聚酯樹脂（PEst）係包括：選自芳香族聚酯樹脂或脂肪族聚酯樹脂中之一種或兩種以上之混合物。較佳為芳香族聚酯樹脂，且為以芳香族二羧酸為主要的二羧酸成份，以碳數為 2 至 10 之脂肪族二醇為主要的二醇成份之聚酯。較佳為二羧酸成份之 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上係由芳香族二羧酸成份所構成。至於二醇成份係較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上係由碳數為 2 至 10 之脂肪族二醇成份所構成。

「芳香族二羧酸成份」之較佳的實例係包括：例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、甲基對苯二甲酸、甲基間苯二甲酸及 2,6-萘二甲酸等。此等係可使用一種或兩種以上。除了芳香族二羧酸以外之次要的二羧酸係包括：例如，己二酸、泌脂酸（癸二酸）、癸烷二甲酸、壬二酸、十二烷二甲酸、環己烷二甲酸等之「脂肪族二羧酸」或「脂環族二羧酸」等。

「碳數為 2 至 10 之脂肪族二醇」係包括：例如，乙二醇、三亞甲基二醇、四亞甲基二醇、六亞甲基二醇、新戊二醇等之「脂肪族二醇」及 1,4-環己烷二甲醇等之「脂環族二醇」。除了碳數為 2 至 10 之脂肪族二醇以外之二醇係包括：例如，對,對'-二羥基乙氧基雙酚 A、聚氧化乙烯二醇等。

「芳香族聚酯樹脂」之較佳的實例係具有由主要的二羧酸成份為選自對苯二甲酸及 2,6-萘二甲酸中之至少一種之二羧酸，與主要的二醇成份為選自乙二醇、三亞甲基二醇、及四亞甲基二醇中之至少一種之二醇所構成的酯單元之聚酯。

具體的「芳香族聚酯樹脂」係較佳為選自由聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂、聚萘二甲酸乙二醇酯樹脂、聚萘二甲酸丁二醇酯樹脂、聚對苯二甲酸環己烷二甲酯樹脂、聚對苯二甲酸三亞甲酯樹脂、及聚萘二甲酸三亞甲酯樹脂所組成的族群中之至少一種。

特佳為選自由聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂及聚萘二甲酸乙二醇酯樹脂所組成的族群中之至少一種。尤其是特佳為聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂。

此外，本發明之芳香族聚酯樹脂係也可使用將如上所述重複單元作為硬質鏈段之主要的重複單元之聚酯彈性體。

將對苯二甲酸四亞甲酯或 2,6-萘二甲酸四亞甲酯作為

硬質鏈段之主要重複單元的聚酯彈性體之軟質鏈段係可使用：例如二羧酸係由選自對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸及己二酸中之至少一種二羧酸所構成，二醇成份係由選自由碳數為 5 至 10 之長鏈二醇及 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_i\text{OH}$ ($i = 2$ 至 5) 所組成的族群中之至少一種二醇所構成，並且由熔點為 100°C 以下或非晶性的聚酯或聚己內酯所構成者。

另外，所謂「主要的成份」係全部二羧酸成份或全部二醇成份之 80 莫耳%以上，較佳為 90 莫耳%以上之成份；所謂「主要的重複單元」係全部重複單元之 80 莫耳%以上，較佳為 90 莫耳%以上之重複單元。

在本發明中之芳香族聚酯樹脂之分子量係只要具有可用作為一般成形品之固有黏度即可，且在 35°C 、鄰-氯苯酚中所測定之固有黏度係較佳為 0.5 至 1.6 dl/g，進一步更佳為 0.6 至 1.5 dl/g。

此外，芳香族聚酯樹脂係以末端羧基 ($-\text{COOH}$) 量為 1 至 60 當量/T (1 公噸之高分子) 者為有利。該末端羧基量係藉由例如將間-甲酚溶液以鹼溶液且用電位差滴定法所測得。

作為 A-2 成份之聚苯醚樹脂係可使用一般作為 PPE 樹脂而為眾所皆知者。此等「PPE」之具體實例係包括：(2,6-二甲基-1,4-伸苯基) 醚、(2,6-二乙基-1,4-伸苯基) 醚、(2,6-二丙基-1,4-伸苯基) 醚、(2-甲基-6-乙基-1,4-伸苯基) 醚、(2-甲基-6-丙基-1,4-伸苯基) 醚、(2,3,6-三甲基-1,4-伸苯基) 醚等之單獨聚合物及/或共聚合物。特佳為

聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚。此外，也可爲在此等 PPE 以苯乙烯化合物加以接枝聚合所獲得之共聚合物。此等 PPE 之製造法係並無特殊的限制者，例如，可根據在美國專利第 3,306,874 號中所揭述之方法，將亞銅鹽與胺類之錯合物用作爲觸媒而將 2,6-二甲苯酚加以氧化聚合即可容易地製得。

PPE 樹脂之分子量的尺度之對比黏度(reduced viscosity) η_{sp}/C (0.5 g/dl、甲苯溶液、30°C 測定) 係 0.2 至 0.7 dl/g，較佳爲 0.3 至 0.6 dl/g。對比黏度爲在此範圍之 PPE 樹脂係成形加工性、機械物性之平衡爲良好，且藉由調整 PPE 製造時的觸媒量等，則可容易地調整對比黏度。

作爲 A-2 成份之聚碳酸酯系樹脂(PC) 係包括：使用二氯甲烷等之溶劑而經由各種二羥基芳基化合物與光氣之界面聚合反應所獲得者；或經由二羥基芳基化合物與碳酸二苯酯之酯交換反應所獲得者。代表性者係以 2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷與光氣之反應所獲得之聚碳酸酯。

作爲聚碳酸酯之原料的二羥基芳基化合物係包括：雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1'-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2'-雙(4-羥基苯基)辛烷、2,2'-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基-3-三級-丁基苯基)丙烷、2,2'-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基-3-環己基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙烷、1,1'-

雙（4-羥基苯基）環戊烷、1,1'-雙（4-羥基苯基）環己烷、1,1'-雙（4-羥基苯基）環十二烷、4,4'-二羥基苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基醚、4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基硫醚、4,4'-二羥基二苯基亞砷、4,4'-二羥基二苯基砷、雙（4-羥基苯基）酮等。此等之二羥基芳基化合物係可以單獨或組合兩種以上來使用。

較佳之二羥基芳基化合物係可形成高耐熱性之芳香族聚碳酸酯之雙酚類、2,2'-雙（4-羥基苯基）丙烷等之「雙（羥基苯基）烷」、雙（4-羥基苯基）環己烷等之「雙（羥基苯基）環烷」、二羥基二苯基硫醚、二羥基二苯基砷、二羥基二苯基酮等。特佳之二羥基芳基化合物係可形成雙酚 A 型芳香族聚碳酸酯之 2,2'-雙（4-羥基苯基）丙烷。

另外，只要是在不至於損及耐熱性、機械強度等之範圍內時，則在製造雙酚 A 型芳香族聚碳酸酯時，也可以其他之二羥基芳基化合物來取代雙酚 A 之一部分。

聚碳酸酯樹脂之分子量係並無特殊的限制，但是若為太低時，則強度會不足夠，若太高時，則熔融黏度增高而使得成形變得困難，因此，以黏度平均分子量計，則通常為 10,000 至 50,000，較佳為 15,000 至 30,000。在此，所謂「黏度平均分子量（M）」係將藉由在 20℃ 下將 0.7 克之聚碳酸酯樹脂溶解於 100 毫升之二氯甲烷的溶液所測定之比黏度（ η_{sp} ）代入於下式所計算得者：

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但是 $[\eta]$ 係極限黏度，C 係聚合物濃度且為 0.7)。

茲將製造聚碳酸酯樹脂之基本方法簡單說明如下。在使用光氣作為碳酸酯前驅物質之界面聚合法（溶液聚合法）係通常在酸結合劑及有機溶劑的存在下進行反應。酸結合劑係使用例如氫氧化鈉或氫氧化鉀等之鹼金屬之氫氧化物、或吡啶等之胺化合物。有機溶劑係使用例如二氯甲烷、氯苯等之鹵化烴。此外，可為促進反應而使用例如第三級胺或第四級銨鹽等之觸媒，分子量調節劑係較佳為使用例如苯酚或對-三級-丁基苯酚的經烷基取代之苯酚等之末端終止劑。反應溫度係通常為 0 至 40℃、反應時間係數分鐘至 5 小時、反應中的 pH 係較佳為保持在 10 以上。此外，結果所獲得之分子鏈末端係不需要全部具有源於末端終止劑之結構。

在使用碳酸二酯作為碳酸酯前驅物質之酯交換反應（熔融聚合法）係藉由在惰性氣體的存在下將特定比率之二元酚與碳酸二酯一面加熱一面攪拌以餾出所形成的醇或酚類之方法來實施。反應溫度係視所形成的醇或酚類之沸點等而不同，但是通常為在 120 至 350℃ 之範圍。反應係自其初期即在減壓下一面使所形成的醇或酚類餾出、一面使反應終止。在此等反應之初期階段與二元酚等同時或在反應途中階段添加末端終止劑。並且，可為促進反應而使用目前習知的使用於酯交換反應之觸媒。該使用於酯交換反應之碳酸二酯係包括：例如碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳

酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯等。在此等之中，特佳為碳酸二苯酯。

作為 A-2 成份之聚醯胺樹脂 (PA) 係包括：例如，環狀內醯胺之開環聚合物、胺基羧酸之聚合物、二元酸與二胺之聚縮合物等。具體言之，其係包括：尼龍 6、尼龍 66、尼龍 46、尼龍 610、尼龍 612、尼龍 11、尼龍 12 等之脂肪族聚醯胺，以及聚(間-二甲苯己二醯胺)、聚(六亞甲基對苯二甲醯胺)、聚(九亞甲基對苯二甲醯胺)、聚(六亞甲基間苯二甲醯胺)、聚(四亞甲基間苯二甲醯胺)等之脂肪族-芳香族聚醯胺、及此等之共聚合物或混合物。可使用於本發明之聚醯胺係並無特殊的限制者。

此等聚醯胺樹脂之分子量係並無特殊的限制，但是可使用以在 98% 硫酸中、濃度為 1%、在 25℃ 下所測定的相對黏度為 1.7 至 4.5，較佳為 2.0 至 4.0，特佳為 2.0 至 3.5 者。

作為 A-2 成份之聚烯烴樹脂係乙烯、丙烯、丁烯等之烯烴類之均聚合物或共聚合物，或與可與此等之烯烴類共聚合的單體成份之共聚合物。具體言之，其係包括：聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚合物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚合物、乙烯-丙烯酸共聚合物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚合物、乙烯- α -烯烴共聚合物、乙烯-丙烯共聚合物、乙烯-丁烯共聚合物等。關於此等聚烯烴樹脂之分子量，雖然並無特殊的限制，但是愈屬於高分子量者，則難燃性愈趨於良好。

作為 A-2 成份之苯乙烯系樹脂係苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯等之芳香族乙烯基單體之單獨聚合物或共聚合物，此等單體與丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等之乙烯基單體之共聚合物，經在聚丁二烯等之二烯系橡膠、乙烯·丙烯系橡膠、丙烯酸系橡膠等將苯乙烯及/或苯乙烯衍生物、或苯乙烯及/或苯乙烯衍生物與其他之乙烯基單體加以接枝聚合者。苯乙烯系樹脂之具體實例係包括：例如聚苯乙烯、耐衝擊性聚苯乙烯（HIPS）、丙烯腈·苯乙烯共聚合物（AS 樹脂）、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚合物（ABS 樹脂）、甲基丙烯酸甲酯·丁二烯·苯乙烯共聚合物（MBS 樹脂）、甲基丙烯酸甲酯·丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚合物（MABS 樹脂）、丙烯腈·丙烯酸系橡膠·苯乙烯共聚合物（AAS 樹脂）、丙烯腈·乙烯丙烯系橡膠·苯乙烯共聚合物（AES 樹脂）等之樹脂、或此等之混合物。從耐衝擊性的觀點來考慮，則較佳為經橡膠改質之苯乙烯系樹脂，經橡膠改質之苯乙烯系樹脂係意謂在由乙烯基芳香族系聚合物所構成之基質中，橡膠狀聚合物係分散成粒子狀的聚合物，其係藉由在橡膠狀聚合物的存在下，將芳香族乙烯基單體、視需要添加入乙烯基單體的單體混合物加以習知的塊狀聚合、塊狀懸浮聚合、溶液聚合或乳化聚合即可製得。

如前所述橡膠狀聚合物的實例係包括：聚丁二烯、聚（苯乙烯-丁二烯）、聚（丙烯腈-丁二烯）等之二烯系橡膠及將如上所述二烯橡膠加以氫化所獲得之飽和橡膠，異

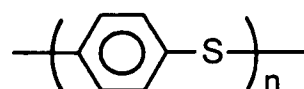
戊二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、聚丙烯酸丁酯等之丙烯酸系橡膠、及乙烯-丙烯-二烯單體三元共聚合物（EPDM）等，且特佳為二烯系橡膠。

在如上所述橡膠狀聚合物的存在下進行聚合之可接枝共聚合的單體混合物中之必要成份芳香族乙烯基單體係例如為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯等，其中最佳為苯乙烯。

視需要可添加的乙烯基單體係包括：丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等。

在經橡膠改質之苯乙烯樹脂中之橡膠狀聚合物係 1 至 50 重量%，較佳為 2 至 40 重量%。可接枝聚合的單體混合物係 99 至 50 重量%，較佳為 98 至 60 重量%。

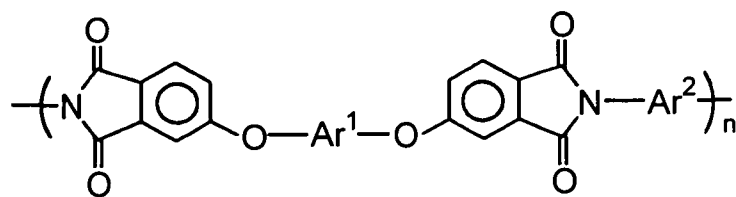
作為 A-2 成份之聚苯硫醚樹脂（PPS）係具有以下式所代表之重複單元。



式中， n 係 1 以上之整數，較佳為 50 至 500 之整數，更佳為 100 至 400 之整數，且可為直鏈狀、交聯狀中任一者。

聚苯硫醚樹脂之製造方法的實例係包括：將二氯苯與二硫化鈉進行反應之方法。交聯狀者係可以經聚合低聚合度之高分子後，在空氣的存在下加熱，進行部分交聯以加以高分子量化之方法來製造，直鏈狀者則可以在聚合時即加以高分子量化之方法來製造。

作為 A-2 成份之聚醚醯亞胺樹脂 (PEI) 係具有以下式所代表之重複單元。



式中之 Ar^1 係代表芳香族二羥基化合物殘基， Ar^2 係代表芳香族二胺殘基。芳香族二羥基化合物係包括：已在如前所述聚碳酸酯樹脂之說明中所示的芳香族二羥基化合物，且特佳為雙酚 A。「芳香族二胺」係包括：間-伸苯基二胺、對-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基、3,4'-二胺基二苯基、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、二胺基二苯甲烷、二胺基二苯砜及二胺基二苯基硫醚等。

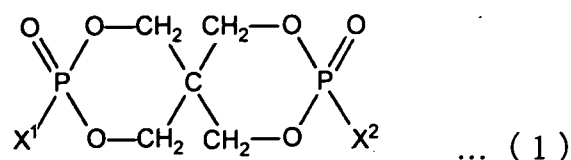
在如前所述式中之 n 係代表 5 至 1,000 之整數，且較佳為 10 至 500 之整數。

此外，聚醚醯亞胺樹脂之製造方法的實例係已揭述於美國專利第 3,847,867 號、美國專利第 3,847,869 號、美國專利第 3,850,885 號、美國專利第 3,852,242 號及美國專利第 3,855,178 號等。

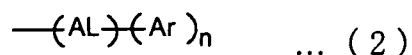
在如前所述之各種 A-2 成份中，較佳為聚酯樹脂 (PEst)、聚苯醚樹脂 (PPE)、聚碳酸酯樹脂 (PC)、聚醯胺樹脂 (PA) 或苯乙烯系樹脂。

(B 成份：有機磷化合物)

在本發明中有機磷化合物 (B 成份) 係以下式 (1) 所代表。



在式 (1) 中， X^1 、 X^2 係相同或不同，且為以下式 (2) 所代表之經芳香族取代之烷基。

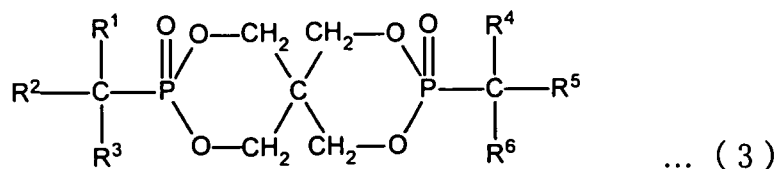


在式 (2) 中，AL 係碳數為 1 至 5 之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基；脂肪族烴基係包括：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸異丁基等之碳數為 1 至 5 之伸烷基。

Ar 係可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。此等之取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數為 1 至 4 之烷基。

n 係代表 1 至 3 之整數，Ar 係可鍵結於 AL 中之任意碳原子。

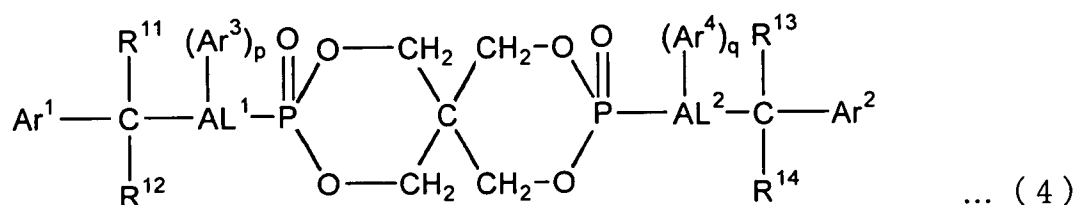
有機磷化合物 (B 成份) 係較佳為選自由以下式 (3) 及 (4) 所代表之有機磷化合物所組成的族群中之至少一種。



在式 (3) 中， R^2 、 R^5 係相同或不同，且為可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽

基。此等之取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數為 1 至 4 之烷基。

R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 係相同或不同，且為氫原子、碳數為 1 至 4 之分歧狀或直鏈狀之烷基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。該碳數為 1 至 4 之分歧狀或直鏈狀之烷基係包括：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等；該等苯基、萘基及蒽基之取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數為 1 至 4 之烷基。



在式 (4) 中， Ar^1 及 Ar^2 係相同或不同，且為可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。此等之取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數為 1 至 4 之烷基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 係相同或不同，且為氫原子、碳數為 1 至 3 之脂肪族烴基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。該碳數為 1 至 3 之脂肪族烴基係包括：甲基、乙基、丙基等之碳數為 1 至 3 之烷基；該等苯基、萘基及蒽基之取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數為 1 至 4 之烷基。

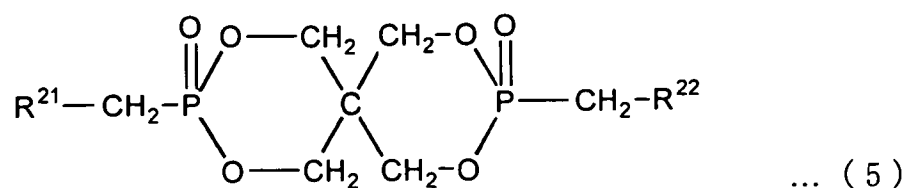
AL^1 及 AL^2 係相同或不同，且為碳數為 1 至 4 之分歧

狀或直鏈狀之脂肪族烴基。該脂肪族烴基係包括：碳數為 1 至 4 之伸烷基；該伸烷基係包括：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基等。

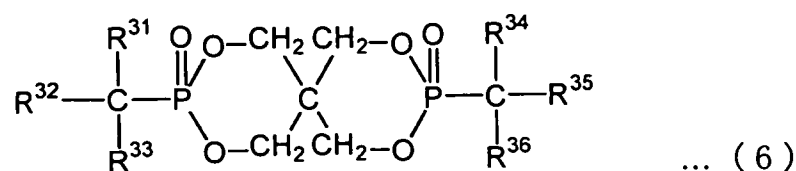
Ar^3 及 Ar^4 係相同或不同，且為可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。此等之取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數為 1 至 4 之烷基。

p 及 q 係代表 0 至 3 之整數， Ar^3 及 Ar^4 係可分別鍵結於 AL^1 及 AL^2 之任意碳原子。

並且，較佳為以下式 (5)、(6)、(7)、(8) 所代表之磷系化合物。



在式 (5) 中， R^{21} 、 R^{22} 係相同或不同，且為可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。其中，較佳為苯基。苯基、萘基、蒽基係也可取代其之芳香環的氫原子，取代基係包括：甲基、乙基、丙基、丁基或其之芳香環的鍵結基係隔著氧原子、硫原子或碳數為 1 至 4 之脂肪族烴基的碳數為 6 至 14 之芳基。



取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。該碳數為 1 至 3 之脂肪族烴基係包括：甲基、乙基、丙基等之碳數為 1 至 3 之烷基。苯基、萘基及蒽基之取代基係包括：甲基、乙基、丙基等之碳數為 1 至 3 之烷基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 係較佳為苯基，且在芳香族環上之隔著碳原子而鍵結於磷的部分以外之任何部分也可具有取代基。該取代基係包括：甲基、乙基、丙基（包括異構物）、丁基（包括異構物）、或隔著氧、硫或碳數為 1 至 4 之脂肪族烴基而取代的碳數為 6 至 14 之芳基。

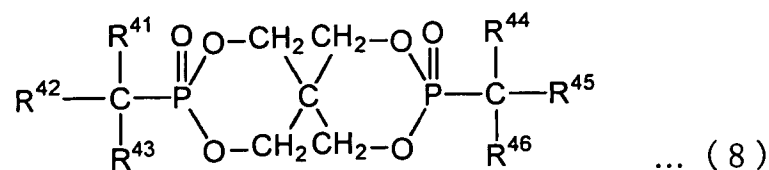
在式（7）中， Ar^1 及 Ar^2 係包括：苯基、甲苯酚基、萘基、三甲基苯基、4-苯氧基苯基、異丙苯基、萘基、4-苯甲基苯基等，特佳為苯基。

在式（7）中， AL^1 及 AL^2 係相同或不同，且為碳數為 1 至 4 之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基。較佳為碳數為 1 至 3 之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基，特佳為碳數為 1 至 2 之分枝狀或直鏈狀之脂肪族烴基。在該式（7）中， AL^1 及 AL^2 之較佳的具體實例係包括：亞甲基、伸乙基、亞乙基、三亞甲基、亞丙基、亞異丙基等，特佳為亞甲基、伸乙基、及亞乙基。

在式（7）中， Ar^3 及 Ar^4 係相同或不同，且為可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。 Ar^3 及 Ar^4 係較佳為苯基，且在芳香族環上之隔著碳原子而鍵結於磷的部分以外之任何部分也可具有取代基。該取代基係包括：甲基、乙基、丙基（包括異構物）、丁

基（包括異構物）、或隔著氧、硫或碳數為 1 至 4 之脂肪族烴基而取代的碳數為 6 至 14 之芳基。

在式（7）中，p 及 q 係代表 0 至 3 之整數，Ar³ 及 Ar⁴ 係可分別鍵結於 AL¹ 及 AL² 之任意碳原子；p 及 q 係較佳為 0 或 1，特佳為 0。



在式（8）中，R⁴¹ 及 R⁴⁴ 係相同或不同，且為氫原子、碳數為 1 至 4 之脂肪族烴基、可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基。R⁴¹ 及 R⁴⁴ 係較佳為氫原子、甲基、乙基、丙基等之碳數為 1 至 3 之脂肪族烴基、或可具有取代基之苯基。

若 R⁴¹ 及 R⁴⁴ 為苯基之情況時，則在芳香族環上之隔著碳原子而鍵結於磷的部分以外之任何部分也可具有取代基。該取代基係包括：甲基、乙基、丙基（包括異構物）、丁基（包括異構物）、或隔著氧、硫或碳數為 1 至 4 之脂肪族烴基而取代的碳數為 6 至 14 之芳基。

在式（8）中，R⁴¹ 及 R⁴⁴ 之較佳的具體實例係包括：氫原子、甲基、乙基、丙基（包括異構物）、苯基、甲苯基、酚基、萘基、三甲基苯基、4-苯氧基苯基、異丙苯基、萘基、4-苯甲基苯基等，特佳為氫原子、甲基、或苯基。

R⁴²、R⁴³、R⁴⁵ 及 R⁴⁶ 係相同或不同，且為可具有取代基之苯基、可具有取代基之萘基、或可具有取代基之蒽基

。較佳為代表苯基，且在芳香族環上之隔著碳原子而鍵結於磷的部分以外之任何部分也可具有取代基。該取代基係包括：甲基、乙基、丙基（包括異構物）、丁基（包括異構物）、或隔著氧、硫或碳數為 1 至 4 之脂肪族烴基而取代的碳數為 6 至 14 之芳基。

在式（8）中， R^{42} 、 R^{43} 、 R^{45} 及 R^{46} 係包括：苯基、甲苯酚基、苌基、三甲基苯基、4-苯氧基苯基、異丙苯基、萘基、4-苯甲基苯基等，特佳為苯基。

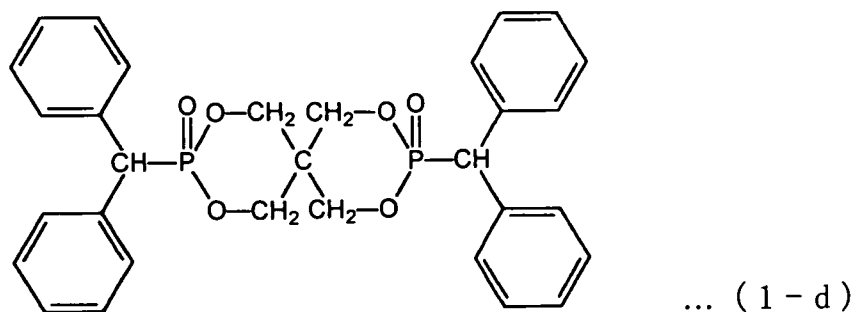
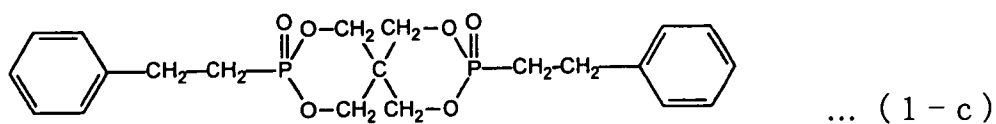
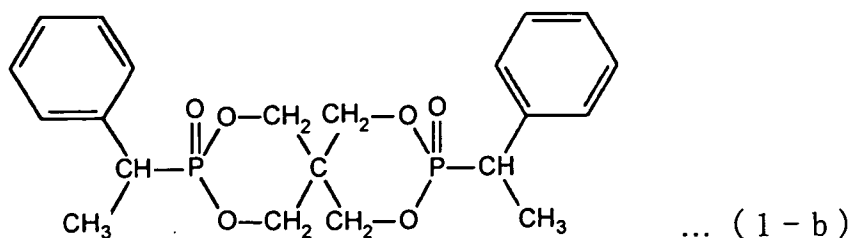
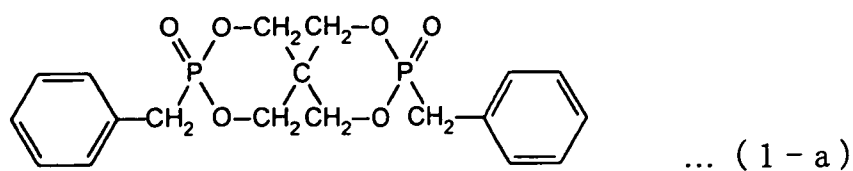
以式（1）所代表之有機磷化合物（B 成份）係對於該樹脂會顯現極其優越的難燃功效。在本發明之發明人等所習知的範圍內，先前在該樹脂的使用不含鹵素之難燃化上，在少量難燃劑下之難燃化係極其困難，且在實務應用上存在著許多問題。

但是根據本發明，令人驚奇的是如前所述之有機磷化合物（B 成份）卻因其本身單獨的少量使用即可容易地達成該樹脂之難燃化，且不至於損及樹脂本來之特性。

然而，在本發明中，除了 B 成份以外，當可混合 B 成份以外之磷化合物、含氟樹脂或其他之添加劑，以降低 B 成份之使用比率、改善成形品之難燃性、改良成形品之物理性質、提高成形品之化學性質或達成其他之目的。關於此等其他之混合成份，則容後具體地加以說明。

在本發明之難燃性樹脂組成物中，作為難燃劑之有機磷化合物（B 成份）係以式（1）所代表，但是最佳的代表性化合物則為以下式（1-a）、（1-b）、（1-c）、（1-d

) 所代表之化合物。



其次，就在本發明之有機磷化合物（B 成份）之合成法加以說明。B 成份係也可為以下所說明的方法以外之方法所製造者。

B 成份係例如經將三氯化磷與新戊四醇進行反應，接著加以氧化所獲得之反應物，以甲醇鈉等之鹼金屬化合物

加以處理，然後與芳烷基鹵化物進行反應即可製得。

此外，也可藉由將二氯化芳烷基膦酸與新戊四醇進行反應之方法；或將芳烷基醇與經將三氯化磷與新戊四醇進行反應所獲得之化合物進行反應，接著，在高溫下進行阿爾布蜀夫轉移（Arbuzov transfer）之方法所獲得。後者之反應係已揭述於例如美國專利第 3,141,032 號說明書、特開昭 54-157156 號公報、特開昭 53-39698 號公報。

在下文中，則將說明 B 成份之具體合成法，但是此合成法係僅用於說明用途，而在本發明中所使用之 B 成份係不僅是此等合成法，而且也可為其之變形及由其他之合成法所合成得者。更具體的合成法係在如後所述之調製例中加以說明。

(I) B 成份中之如前所述 (1-a) 之有機磷化合物；

將三氯化磷與新戊四醇進行反應，接著以三級-丁醇加以氧化所獲得之反應物，以甲醇鈉加以處理，並與溴化苯甲基進行反應即可獲得。

(II) B 成份中之如前所述 (1-b) 之有機磷化合物；

將三氯化磷與新戊四醇進行反應，接著以三級-丁醇加以氧化所獲得之反應物，以甲醇鈉加以處理，並與溴化 1-苯基乙基進行反應即可獲得。

(III) B 成份中之如前所述 (1-c) 之有機磷化合物；

將三氯化磷與新戊四醇進行反應，接著以三級-丁醇加以氧化所獲得之反應物，以甲醇鈉加以處理，並與溴化 2-苯基乙基進行反應即可獲得。

(IV) B 成份之如前所述 (1-d) 之有機磷化合物；

將二氯化二苯基甲基磷酸與新戊四醇進行反應即可獲得。

此外，其他方法係將三氯化磷與新戊四醇進行反應，並將所獲得之產物與二苯基甲基醇之反應產物在觸媒共存下加熱處理即可獲得。

B 成份之酸價係較佳為 0.7 mgKOH/g 以下，更佳為 0.5 mgKOH/g 以下。藉由使用酸價為該範圍之 B 成份，則可獲得具有優越的難燃性及色相之成形品，且可獲得熱穩定性良好的成形品。B 成份係其之酸價最佳為 0.4 mgKOH/g 以下。所謂的「酸價」係意謂為中和 1 克之試料 (B 成份) 中之酸成份所需要的 KOH 量 (毫克)。

並且，B 成份係使用其之 HPLC 純度較佳為至少 90%，更佳為至少 95% 者。此等之高純度者係具有優越的成形品之難燃性、色相、及熱穩定性而為較佳。在此 B 成份之 HPLC 純度的測定係使用如下所述之方法即可有效率地進行測定。

管柱係使用野村化學股份有限公司 (Nomura Chemical Co., Ltd.) 製造之 Develosil ODS-7 300 毫米 $\times$ 4 毫米 ϕ ，管柱溫度係設定為 40°C 。溶劑係使用乙腈與水之 6:4 (容量比) 之混合溶液，且注入 $5 \mu\text{l}$ 。偵測器係使用 UV-260 奈米。

移除 B 成份中的雜質之方法係並無特殊的限制，但是以水、甲醇等之溶劑進行再壓濾洗淨 (以溶劑重複進行數

次的洗淨、過濾)之方法係為最有效且在成本上也是有利

有機磷化合物(B成份)之含量係相對於100重量份之樹脂成份(A成份)為在1至100重量份,較佳為在2至70重量份,更佳為在3至50重量份,進一步更佳為在4至40重量份之範圍。

B成份之含量係根據吾所欲的難燃性等級、樹脂成份(A成份)之種類等來決定其最適範圍。除了為此等之用於構成組成物的A成份及B成份以外,視需要也可在不至於損及本發明之目的範圍內使用其他之成份,且也可由於使用其他之難燃劑、難燃助劑、含氟樹脂而改變B成份之混合量,在大部分情況下由於使用此等而可減少B成份之混合比率。

本發明之難燃性樹脂組成物之調製,較佳為採用將樹脂成份(A成份)、有機磷化合物(B成份)及視需要的其他成份,使用V型摻合機、超級混合機、超級漂浮機、赫歇耳混合機(Henschel mixer)等之混合機加以預混合,將該預混合物供應至捏合機,加以熔融捏合之方法。捏合機係可使用各種熔融混合機,例如捏合機、單螺桿或雙螺桿擠壓機等,其中較佳為使用雙螺桿擠壓機在220至280℃,較佳為230至270℃之溫度下熔融樹脂組成物,並以側式進料機注入液體成份,並擠壓出,然後以切粒機加以切粒化之方法。

〈成形品〉

本發明之難燃性樹脂組成物係實質性地不含鹵素、具有非常高的難燃性能。本發明之難燃性樹脂組成物係在UL-94規格之難燃等級為可達成至少V-2。

本發明係包括由本發明之難燃性樹脂組成物所形成之成形品。本發明之難燃性樹脂組成物係可用作為用於成形家電製品零組件、電器・電子零組件、汽車零組件、機械・裝置零組件、化粧品容器等各種成形品之材料。具體言之，係適合使用於斷路器零組件、開關零組件、馬達零組件、點火線圈外殼、電源插頭、電源插座、線圈管、連結器、繼電器外殼、保險絲外殼、馳回變壓器零組件、調焦塊零組件、點火分配器罩、電線束連結器等方面。並且，在薄壁化進步的機箱、外殼或機殼，例如，電子・電器製品（例如電話機、個人電腦、印表機、傳真機、影印機、電視、錄影機、音響設備等之家電・OA（辦公室自動化）機器或此等之零組件等）之機箱、外殼或機殼方面是有用。特別是要要求優越的耐熱性、難燃性之印表機之機箱、固定單元零組件、傳真機等家電・OA（辦公室自動化）製品之機械・裝置零組件等方面也是有用。

成形方法係包括射出成形、吹氣成形、加壓成形等，雖然並無特殊的限制，但是較佳為藉由將切粒狀之樹脂組成物使用射出成形機加以射出成形之方法來製造。

《實施例》

在下文中，則以實施例說明本發明，但是本發明並不受限於此等實施例者。另外，評估係以下列方法進行。

(1) 難 燃 性 (UL-94 評 估)

難 燃 性 係 使 用 厚 度 為 1/16 英 寸 (1.6 毫 米) 之 試 驗 片 , 且 難 燃 性 之 評 估 尺 度 係 根 據 美 國 UL 規 格 之 UL-94 所 規 定 之 垂 直 燃 燒 試 驗 準 則 進 行 評 估 。 任 何 試 驗 片 也 以 移 除 火 焰 後 之 燃 燒 會 在 30 秒 鐘 以 內 即 熄 滅 者 則 視 為 「 V-2 」 , 而 屬 該 評 估 基 準 以 下 者 則 視 為 「 非 V 」 。

(2) 酸 價

係 根 據 JIS-K-3504 之 準 則 實 施 測 定 。

(3) MFR (熔 融 流 動 率)

係 根 據 JIS-K-7210 (ISO 1133) 之 準 則 實 施 測 定 。

[調 製 例 1]

2,4,8,10-四 氧 雜 -3,9-二 磷 雜 螺 [5.5] 十 一 烷 , 3,9-二 苯 甲 基 -3,9-二 氧 化 物 (FR-1) 之 調 製

在 配 備 溫 度 計 、 冷 凝 器 、 滴 液 漏 斗 之 反 應 容 器 中 飼 入 816.9 克 (6.0 莫 耳) 之 新 戊 四 醇 、 19.0 克 (0.24 莫 耳) 之 吡 啶 、 2,250.4 克 (24.4 莫 耳) 之 甲 苯 , 且 加 以 攪 拌 。 使 用 該 滴 液 漏 斗 將 1,651.8 克 (12.0 莫 耳) 之 三 氯 化 磷 添 加 至 該 反 應 容 器 中 , 添 加 結 束 後 , 在 60℃ 下 進 行 加 熱 攪 拌 。 反 應 後 、 加 以 冷 卻 至 室 溫 , 然 後 將 26.50 份 之 二 氯 甲 烷 添 加 至 所 獲 得 之 反 應 物 中 , 一 面 加 以 冰 冷 、 一 面 逐 滴 加 入 889.4 克 (12.0 莫 耳) 之 三 級 -丁 醇 及 150.2 克 (1.77 莫 耳) 之 二 氯 甲 烷 。 將 所 獲 得 之 結 晶 以 甲 苯 及 二 氯 甲 烷 洗 淨 且 加 以 過 濾 。 將 所 獲 得 之 濾 取 物 在 80℃ 、 1.33×10^2 Pa 下 乾 燥 12

小時，以獲得 1,341.1 克（5.88 莫耳）之白色固體。將所獲得之固體以 ^{31}P 、 ^1H -NMR 光譜加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-二氫-3,9-二氧化物。

在配備溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器中飼入 1,341.0 克（5.88 莫耳）之所獲得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-二氫-3,9-二氧化物、6,534.2 克（89.39 莫耳）之 DMF，且加以攪拌。在冰冷下將 648.7 克（12.01 莫耳）之甲醇鈉添加至該反應容器中。在冰冷下攪拌 2 小時後，在室溫攪拌 5 小時。並且，在餾出 DMF 後，添加 2,613.7 克（35.76 莫耳）之 DMF，在冰冷下將 2,037.79 克（11.91 莫耳）之溴化苯甲基逐滴加入該反應混合物中。在冰冷下攪拌 3 小時後，餾出 DMF，然後加入 8 公升之水，濾取所析出之固體，並以 2 公升之水洗淨兩次。將所獲得之粗精製物與 4 公升之甲醇飼入配備冷凝器、攪拌機之反應容器中，並加以回流約 2 小時。冷卻至室溫後，以過濾分離結晶，並以 2 公升之甲醇洗淨後，將所獲得之濾取物在 120°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下乾燥 19 小時，以獲得 1,863.5 克（4.56 莫耳）之白色鱗片狀結晶。將所獲得之結晶以 ^{31}P 、 ^1H -NMR 光譜及元素分析加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-二苯甲基-3,9-二氧化物。收率為 76%、 ^{31}P -NMR 純度為 99%。此外，藉由使用本文所揭述之方法所測定之 HPLC 純度為 99%；酸價為 0.06 mg KOH/g。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10H) 、 4.1-4.5 (m, 8H) 、 3.5 (d, 4H) ; $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6 , 120 MHz) : δ 23.1 (s) ; 熔點 : 255-256°C ; 元素分析 計算值 : C, 55.89 、 H, 5.43 , 測定值 : C, 56.24 、 H, 5.35 。

[調製例 2]

2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺 [5.5] 十一烷, 3,9-二苯甲基-3,9-二氧化物 (FR-2) 之調製

在配備攪拌機、溫度計、冷凝器之反應容器中填充 22.55 克 (0.055 莫耳) 之 3,9-二苯甲氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺 [5.5] 十一烷、19.01 克 (0.11 莫耳) 之溴化苯甲基及 33.54 克 (0.32 莫耳) 之二甲苯, 一面在室溫下攪拌、一面通入乾燥氮氣。接著以油浴開始加熱, 在回流溫度 (約 130°C) 加熱並攪拌 4 小時。加熱結束後, 自然冷卻至室溫, 添加入 20 毫升之二甲苯, 並且攪拌 30 分鐘。以過濾分離所析出的結晶, 然後以 20 毫升之二甲苯洗淨兩次。將所獲得之粗精製物與 40 毫升之甲醇飼入配備冷凝器、攪拌機之反應容器中, 並加以回流約 2 小時。冷卻至室溫後, 以過濾分離結晶, 並以 20 毫升之甲醇洗淨後, 將所獲得之濾取物在 120°C、 1.33×10^2 Pa 下乾燥 19 小時, 以獲得白色鱗片狀結晶。將產物以質量光譜分析、 ^1H 、 ^{31}P 核磁共振光譜分析及元素分析加以確認其係二磷酸雙苯甲基新戊四醇酯。收量為 20.60 克、收率為 91%、 $^{31}\text{P-NMR}$ 純度為 99%。此外, 藉由使用本文所揭述之方法所測定之 HPLC 純度為 99%; 酸價為 0.05 mgKOH/g。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10H) 、 4.1-4.5 (m, 8H) 、 3.5 (d, 4H) ; $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6 , 120 MHz) : δ 23.1 (s) ; 熔點 : 257°C 。

[調製例 3]

2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二
 α -甲基苯甲基-3,9-二氧化物 (FR-3) 之調製

在配備溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器中飼入 816.9 克 (6.0 莫耳) 之新戊四醇、19.0 克 (0.24 莫耳) 之吡啶、2,250.4 克 (24.4 莫耳) 之甲苯, 且加以攪拌。使用該滴液漏斗將 1,651.8 克 (12.0 莫耳) 之三氯化磷添加至該反應容器中, 添加結束後, 在 60°C 下進行加熱攪拌。反應後, 加以冷卻至室溫, 然後將 5,180.7 克 (61.0 莫耳) 之二氯甲烷添加至所獲得之反應物中, 一面加以冰冷、一面逐滴加入 889.4 克 (12.0 莫耳) 之三級-丁醇及 150.2 克 (1.77 莫耳) 之二氯甲烷。將所獲得之結晶以甲苯及二氯甲烷洗淨且加以過濾。將所獲得之濾取物在 80°C、 1.33×10^2 Pa 下乾燥 12 小時, 以獲得 1,341.1 克 (5.88 莫耳) 之白色固體。將所獲得之固體以 ^{31}P 、 $^1\text{H-NMR}$ 光譜加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二氫-3,9-二氧化物。

在配備溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器中飼入 1,341.0 克 (5.88 莫耳) 之所獲得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二氫-3,9-二氧化物、6,534.2 克 (89.39 莫耳) 之 DMF, 且加以攪拌。然後在冰冷下將

648.7 克 (12.01 莫耳) 之甲醇鈉添加至該反應容器中。在冰冷下攪拌 2 小時後，在室溫攪拌 5 小時。並且，在餾出 DMF 後，添加 2,613.7 克 (35.76 莫耳) 之 DMF，在冰冷下將 2,204.06 克 (11.91 莫耳) 之溴化 1-苯基乙基逐滴加入該反應混合物中。在冰冷下攪拌 3 小時後，餾出 DMF，然後加入 8 公升之水，濾取所析出之固體，並以 2 公升之水洗淨兩次。將所獲得之粗精製物與 4 公升之甲醇飼入配備冷凝器、攪拌機之反應容器中，並加以回流約 2 小時。冷卻至室溫後，以過濾分離結晶，並以 2 公升之甲醇洗淨後，將所獲得之濾取物在 120°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下乾燥 19 小時，以獲得 1,845.9 克 (4.23 莫耳) 之白色鱗片狀結晶。將所獲得之固體以 ^{31}P -NMR、 ^1H -NMR 光譜及元素分析加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷，3,9-二 α -甲基苯甲基-3,9-二氧化物。 ^{31}P -NMR 純度為 99%。此外，藉由使用本文所揭述之方法所測定之 HPLC 純度為 99%；酸價為 0.03 mgKOH/g 。

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10H) 、 4.0-4.2 (m, 4H) 、 3.4-3.8 (m, 4H) 、 3.3 (qd, 4H) 、 1.6 (ddd, 6H) ; ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 120 MHz) : δ 28.7 (S) ; 熔點 : $190\text{-}210^{\circ}\text{C}$; 元素分析 計算值 : C, 57.80、H, 6.01 , 測定值 : C, 57.83、H, 5.96。

[調製例 4]

2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷，3,9-二 (2-苯基乙基) -3,9-二氧化物 (FR-4) 之調製

在配備溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器中飼入 816.9 克 (6.0 莫耳) 之新戊四醇、19.0 克 (0.24 莫耳) 之吡啶、2,250.4 克 (24.4 莫耳) 之甲苯，且加以攪拌。使用該滴液漏斗將 1,651.8 克 (12.0 莫耳) 之三氯化磷添加至該反應容器中，添加結束後，在 60℃ 下進行加熱攪拌。反應後，加以冷卻至室溫，然後將 5,180.7 克 (61.0 莫耳) 之二氯甲烷添加至所獲得之反應物中，一面加以冰冷、一面逐滴加入 889.4 克 (12.0 莫耳) 之三級-丁醇及 150.2 克 (1.77 莫耳) 之二氯甲烷。將所獲得之結晶以甲苯及二氯甲烷洗淨且加以過濾。將所獲得之濾取物在 80℃、 1.33×10^2 Pa 下乾燥 12 小時，以獲得 1,341.1 克 (5.88 莫耳) 之白色固體。將所獲得之固體以 ^{31}P 、 ^1H -NMR 光譜加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷，3,9-二氫-3,9-二氧化物。

在配備溫度計、冷凝器、滴液漏斗之反應容器中飼入 1,342.0 克 (5.88 莫耳) 之所獲得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷，3,9-二氫-3,9-二氧化物、6,534.2 克 (89.39 莫耳) 之 DMF，且加以攪拌。在冰冷下將 648.7 克 (12.01 莫耳) 之甲醇鈉添加至該反應容器中。在冰冷下攪拌 2 小時後，在室溫攪拌 5 小時。並且，在餾出 DMF 後，添加 2,613.7 克 (35.76 莫耳) 之 DMF，在冰冷下將 2,183.8 克 (11.8 莫耳) 之 (2-溴乙基) 苯逐滴加入該反應混合物中。在冰冷下攪拌 3 小時後，餾出 DMF，然後加入 8 公升之水，濾取所析出之固體，並以 2 公升之水洗淨兩次。將

所獲得之粗精製物與 4 公升之甲醇飼入配備冷凝器、攪拌機之反應容器中，並加以回流約 2 小時。冷卻至室溫後，以過濾分離結晶，並以 2 公升之甲醇洗淨後，將所獲得之濾取物在 120°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下乾燥 19 小時，以獲得 1,924.4 克 (4.41 莫耳) 之白色粉末。將所獲得之固體以 ^{31}P -NMR、 ^1H -NMR 光譜及元素分析加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺 [5.5] 十一烷，3,9-二 (2-苯基乙基) -3,9-二氧化物。 ^{31}P -NMR 純度為 99%。此外，藉由使用本文所揭述之方法所測定之 HPLC 純度為 99%；酸價為 0.03 mg KOH/g 。

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 7.1-7.4 (m, 10H) 、 3.85-4.65 (m, 8H) 、 2.90-3.05 (m, 4H) 、 2.1-2.3 (m, 4H) ; ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 120 MHz) : δ 31.5 (s) ; 熔點 : $245-246^{\circ}\text{C}$; 元素分析 計算值 : C, 57.80、H, 6.01, 測定值 : C, 58.00、H, 6.07。

[調製例 5]

2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺 [5.5] 十一烷，3,9-二 (2-苯基乙基) -3,9-二氧化物 (FR-5) 之調製

在配備攪拌機、溫度計、冷凝器之反應容器中填充 436.4 克 (1.0 莫耳) 之 3,9-二 (2-苯基乙氧基) -2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺 [5.5] 十一烷及 370.1 克 (2.0 莫耳) 之溴化 2-苯基乙基，一面在室溫下攪拌、一面通入乾燥氮氣。接著以油浴開始加熱，並在油浴溫度 180°C 下保持 10 小時。其後移除油浴並冷卻至室溫。將 2,000 毫升之甲

醇添加至所獲得之白色固體狀之反應物中且加以攪拌洗淨後，使用玻璃濾網濾取白色粉末。接著，將經濾取的白色粉末與 4,000 毫升之甲醇飼入配備冷凝器、攪拌機之反應容器中，並加以回流約 2 小時。冷卻至室溫後，以過濾分離結晶，並以 2,000 毫升之甲醇加以洗淨。將所獲得之白色粉末在 100 Pa、120℃ 下乾燥 8 小時，以獲得 362.3 克之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物。將產物以質量光譜分析、 ^1H 、 ^{31}P 核磁共振光譜分析及元素分析加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物。收率為 83%、HPLC 純度為 99.3%、酸價為 0.41 mgKOH/g。

^1H -NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ 7.1-7.4 (m, 10H) 、 3.85-4.65 (m, 8H) 、 2.90-3.05 (m, 4H) 、 2.1-2.3 (m, 4H) ; ^{31}P -NMR (CDCl₃, 120 MHz) : δ 31.5 (s) ; 熔點 : 245-246℃。

[調製例 6]

2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-二氧化物 (FR-6) 之調製

在配備攪拌裝置、攪拌翼、回流冷卻管、溫度計之 10 公升之三頸燒瓶中飼入 2,058.5 克 (7.22 莫耳) 之二氯化二苯基甲基膦酸與 468.3 克 (3.44 莫耳) 之新戊四醇、1,169.4 克 (14.8 莫耳) 之吡啶、8,200 克之氯仿，在氮氣氣流下，加熱至 60℃，並攪拌 6 小時。反應結束後，以二

氯甲烷取代氯仿，將 6 公升之蒸餾水添加至該反應混合物中且加以攪拌，以使白色粉末析出。將其以吸引過濾濾取，並將所獲得之白色物使用甲醇加以洗淨後，在 100°C 、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下乾燥 10 小時，以獲得 1,156.2 克之白色固體。將所獲得之固體以 ^{31}P -NMR、 ^1H -NMR 光譜及元素分析加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-雙（二苯基甲基）-3,9-二氧化物。 ^{31}P -NMR 純度為 99%。此外，藉由使用本文所揭述之方法所測定之 HPLC 純度為 99%；酸價為 0.3 mgKOH/g 。

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) : δ 7.20-7.60 (m, 20H)、5.25 (d, 2H)、4.15-4.55 (m, 8H) ; ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 120 MHz) : δ 20.9 ; 熔點 : 265°C ; 元素分析 計算值 : C, 66.43、H, 5.39, 測定值 : C, 66.14、H, 5.41。

[調製例 7]

2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-雙（二苯基甲基）-3,9-二氧化物（FR-7）之調製

在配備攪拌機、溫度計、及冷凝器之三頸燒瓶中，在氮氣氣流下，對此燒瓶飼入 40.4 克（0.072 莫耳）之 3,9-雙（二苯基甲氧基）-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，35.5 克（0.14 莫耳）之溴化二苯基甲基、48.0 克（0.45 莫耳）之二甲苯，並在回流溫度（約 130°C ）加熱、攪拌 3 小時。加熱結束後，自然冷卻至室溫，添加入 30 毫升之二甲苯，並且攪拌 30 分鐘。以過濾分離所析出的結晶，然後以 30 毫升之二甲苯洗淨兩次。將所獲得之粗

精製物與 100 毫升之甲醇飼入茄子型燒瓶，並配置冷凝器，加以回流約 1 小時。冷卻至室溫後，以過濾分離結晶，並以 50 毫升之甲醇洗淨兩次後，在 120℃ 下加以減壓乾燥。將所獲得之固體以 ^{31}P -NMR、 ^1H -NMR 光譜及元素分析加以確認其係 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷，3,9-雙（二苯基甲基）-3,9-二氧化物。所獲得之固體係白色之粉末，收量為 36.8 克，收率為 91%。 ^{31}P -NMR 純度為 99%。此外，藉由使用本文所揭述之方法所測定之 HPLC 純度為 99%；酸價為 0.07 mgKOH/g。

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) : δ 7.2-7.6 (m, 20H)、6.23 (d, $J = 9$ Hz、2H)、3.89-4.36 (m, 6H)、3.38-3.46 (m, 2H) ; ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 120 MHz) : δ 20.9 (s) ; 熔點 : 265℃ ; 元素分析 計算值 : C, 66.43、H, 5.39, 測定值 : C, 66.14、H, 5.41。

〔調製例 8〕

聚乳酸 (PLA-2) 之調製

在聚合槽中飼入 100 重量份之 L-丙交酯，將系統內加以氮氣取代後，添加入 0.1 重量份之硬脂基醇、0.05 重量份之辛酸錫作為觸媒，並在 190℃ 下進行聚合 2 小時。其後，加以減壓以移除殘留丙交酯，然後加以切粒化以獲得聚 (L-乳酸) 樹脂。所獲得聚 (L-乳酸) 樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 14.3×10^4 、結晶化點 (T_c) 為 122℃、熔點 (T_m) 為 165℃。

在聚合槽中飼入 100 重量份之 D-丙交酯，將系統內加

以氮氣取代後，添加入 0.1 重量份之硬脂基醇、0.05 重量份之辛酸錫作為觸媒，並在 190℃ 下進行聚合 2 小時。其後，加以減壓以移除殘留丙交酯，然後加以切粒化以獲得聚（D-乳酸）樹脂。所獲得聚（D-乳酸）樹脂之重量平均分子量（ M_w ）為 16.0×10^4 、結晶化點（ T_c ）為 126℃、熔點（ T_m ）為 169℃。

將 50 重量份之所獲得之聚（L-乳酸）樹脂、50 重量份之聚（D-乳酸）樹脂、0.1 重量份之磷酸-2,2'-亞甲基雙（4,6-二-三級-丁基苯基）鈉（ADK STAB NA-11：旭電化學股份有限公司（ADEKA）製造）、及 1.0 重量份之滑石（P-3：日本滑石股份有限公司（Nippon Talc Co., Ltd.）製造）供應至直徑為 30 毫米 ϕ 之通氣式雙螺桿擠壓機〔日本製鋼所股份有限公司（Japan Steel Works, Ltd.）製造之 TEX30XSST〕，並在機筒溫度為 270℃、螺桿轉數為 250 rpm、吐出量為 9 公斤/小時、及通氣減壓度為 3 kPa 下加以熔融擠出並加以切粒化，以獲得聚乳酸（PLA-2）。

在實施例、比較例中所使用之各成份係使用如下所述者。

（I） 聚乳酸樹脂（A 成份）

（i） 使用聚乳酸（三井化學股份有限公司（Mitsui Chemicals, Inc.）製造之 LACEA H100）（在下文中，則稱為「PLA-1」）。在 190℃、2.16 公斤荷重下所測定之 MFR 值為 13.5 克/10 分鐘。

（ii） 在調製例 8 所製得之立體錯合物聚乳酸樹脂（在

下文中，則稱為「PLA-2」）。

(II) 有機磷化合物 (B 成份)

- (i) 在調製例 1 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二苯甲基-3,9-二氧化物{在式(1-a)中之磷系化合物(在下文中, 則稱為「FR-1」)}。
- (ii) 在調製例 2 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二苯甲基-3,9-二氧化物{在式(1-a)中之磷系化合物(在下文中, 則稱為「FR-2」)}。
- (iii) 在調製例 3 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二 α -甲基苯甲基-3,9-二氧化物{在式(1-b)中之磷系化合物(在下文中, 則稱為「FR-3」)}。
- (iv) 在調製例 4 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物{在式(1-c)中之磷系化合物(在下文中, 則稱為「FR-4」)}。
- (v) 在調製例 5 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-二(2-苯基乙基)-3,9-二氧化物{在式(1-c)中之磷系化合物(在下文中, 則稱為「FR-5」)}。
- (vi) 在調製例 6 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺〔5.5〕十一烷, 3,9-雙(二苯基甲基)-3,9-

二氧化物 { 在式 (1-d) 中之磷系化合物 (在下文中，則稱爲「FR-6」) }。

(vii) 在調製例 7 所合成得之 2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺 [5.5] 十一烷, 3,9-雙 (二苯基甲基) -3,9-二氧化物 { 在式 (1-d) 中之磷系化合物 (在下文中，則稱爲「FR-7」) }。

(III) 其他之有機磷化合物

(i) 使用磷酸三苯酯 (大八化學工業股份有限公司 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.) 製造之 TPP) (在下文中，則稱爲「TPP」)。

(ii) 使用 1,3-伸苯基雙 [二 (2,6-二甲基苯基) 磷酸酯] (大八化學工業股份有限公司製造之 PX-200) (在下文中，則稱爲「PX-200」)。

[實施例 1 至 16 及比較例 1 至 8]

將表 1 及 2 所列出之各成份以表 1 及 2 所示之量 (重量份) 使用滾筒加以混合，然後以 15 毫米 ϕ 雙螺桿擠壓機 (Technovel 公司 (Technovel Corporation) 製造之 KZW15) 加以切粒化。將所獲得之切粒在 130℃ 之熱風乾燥機中進行乾燥 4 小時。然後將經乾燥的切粒以射出成形機 (日本製鋼所股份有限公司製造之 J75EIII) 加以成形。使用所獲得之成形板加以評估結果係如表 1、2 所示。

表 1

成份		單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
組成	A 成份	種類	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1
		重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B 成份	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-2	FR-3	FR-4	FR-5	FR-6	FR-7
		重量份	5	10	30	5	5	5	5	5	5
難燃性	UL-94	試驗片厚	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米
	試驗	UL 評估	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2

表 1 (續)

成份		單位	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
組成	A 成份	種類	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2
		重量份	100	100	100	100	100	100	100
	B 成份	種類	FR-1	FR-2	FR-3	FR-4	FR-5	FR-6	FR-7
		重量份	5	5	5	5	5	5	5
難燃性	UL-94	試驗片厚	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米
	試驗	UL 評估	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2

表 2

成份		單位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成	A 成份	種類	PLA-1	PLA-2	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-2	PLA-2
		重量份	100	100	100	100	100	100	100	100
	磷成份	種類	-	-	TPP	TPP	PX-200	PX-200	TPP	PX-200
		重量份	-	-	5	30	5	30	5	5
難燃性	UL-94 試驗	試驗片厚	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米	1.6 毫米
		UL 評估	非 V	非 V	非 V	V-2	非 V	V-2	非 V	非 V

〔發明之功效〕

本發明之難燃性樹脂組成物及由其形成得之成形品，與先前之以植物衍生原料所製造的樹脂組成物相比較，係可獲得如下所述之優點：

- (i) 在實質地不使用含鹵素難燃劑下可獲得具有高度難燃性之以植物衍生原料所製造的樹脂組成物。
- (ii) 作為難燃劑之有機磷化合物，由於其係對於以植物衍生原料所製造的樹脂具有優越的難燃功效，即使以較少的使用量也可達成 V-2 等級，較佳為 V-0 等級。
- (iii) 由於作為難燃劑所使用的有機磷化合物之結構以及特性，以植物衍生原料所製造的樹脂在成形時或成形品的使用時，則幾乎不至於發生以植物衍生原料所製造的樹脂之熱劣化，可獲得具有優越的熱穩定性之樹脂組成物。因此，可獲得難燃性、機械強度及熱穩定性皆保持良好平衡之優越的組成物。
- (iv) 作為難燃劑之有機磷化合物，由於其係無色且對於以植物衍生原料所製造的樹脂為相溶性，可獲得具有優越的透明性之成形品。

【圖式簡單說明】

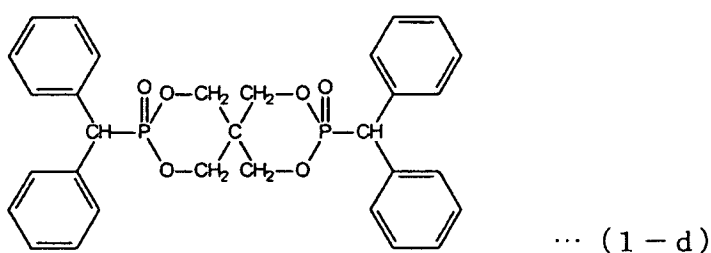
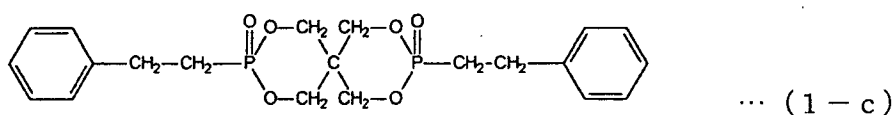
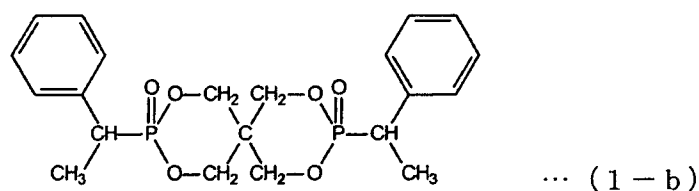
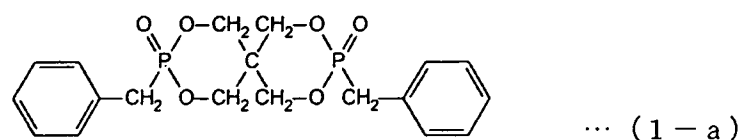
無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種難燃性樹脂組成物，其包含 100 重量份之 (A) 含有至少 50 重量 % 之聚乳酸樹脂 (A-1 成份) 之樹脂成份 (A 成份)、及 3 至 50 重量份之 (B) 選自由以下式 (1-a)、(1-b)、(1-c) 及 (1-d) 所代表之化合物所組成的族群中之至少一種有機磷化合物 (B 成份)：



2. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性樹脂組成物，其中聚乳酸樹脂 (A-1 成份) 係根據 ASTM D6866 05 之準則所測定之生物起源物質含率為 25% 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性樹脂組成物，其中有機磷化合物 (B 成份) 之酸價為 0.7 mgKOH/g 以下。

- 4.如申請專利範圍第 1 項之難燃性樹脂組成物，其係在 UL-94 規格之難燃等級可至少達成 V-2。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之難燃性樹脂組成物，其中 B 成份之含量係相對於 100 重量份之 A 成份為 4 至 40 重量份。
- 6.一種成形品，其係以如申請專利範圍第 1 項之難燃性樹脂組成物所形成。