

# 發明專利說明書

200401806

(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：92109749

※申請日期：92.4.25

※IPC 分類：C08L 83/10

## 壹、發明名稱：(中文/日文)

含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物

ポリオルガノツロキサン含有グラフト共重合体組成物

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商鐘淵化學工業股份有限公司

KANEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

武田 正利

MASATOSHI TAKEDA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區中之島3丁目2番4號

2-4, NAKANOSHIMA 3-CHOME, KITA-KU, OSAKA-SHI, OSAKA

530-8288, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 三枝 一範  
KAZUNORI SAEGUSA
2. 橋本 友道  
TOMOMICHI HASHIMOTO
3. 常石 浩司  
HIROSHI TSUNEISHI
4. 宮武 信雄  
NOBUO MIYATAKE
5. 高木 彰  
AKIRA TAKAKI

住居所地址：(中文/英文)

- 1.2.3.5. 均日本國大阪府攝津市烏飼西 5 丁目 1-1  
鐘淵化學工業股份有限公司大阪工場內
- 1.2.3.5. C/O OSAKA-FACTORY, KANEKA CORPORATION,  
1-1, TORIKAINISHI 5-CHOME, SETTSU-SHI, OSAKA  
566-0072, JAPAN
4. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町 1-8  
鐘淵化學工業股份有限公司高砂工業所內
4. C/O KANEKA CORPORATION, TAKASAGO PLANT, 1-8,  
TAKASAGOCHOMIYAMAECCHO, TAKASAGO-SHI, HYOGO  
676-8688, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

- 1.2.3.4.5. 均日本      1.2.3.4.5. JAPAN

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 日本；2002年04月30日；特願2002-128969
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002年04月30日；特願2002-128969
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含聚有機矽氧烷共聚合體組合物，由該組合物構成之難燃劑及含該難燃劑之難燃性樹脂組合物。

### 【先前技術】

聚碳酸酯系樹脂由於其優異耐衝擊性，耐熱性及電氣特性而廣泛採用於電氣，電子零件，OA機器，家庭用品及建材。聚碳酸酯系樹脂，相較於聚苯乙烯系樹脂等，具有較高難燃性，但電氣、電子零件及OA機器中仍有需要更高難燃性領域，對該項需求係藉由添加各種難燃劑改善。如有機鹵素系化合物及有機磷系化合物係先前常用之添加劑。但是有機鹵素系化合物及有機磷系化合物，多半帶有毒性問題，尤其有機鹵素系化合物在燃燒時產生腐蝕性氣體，因此，近年來對於採用非鹵素、非磷系難燃劑之難燃化需求有昇高之勢。

非鹵素、非磷系難燃劑之一例為聚有機矽氧烷系化合物(亦稱聚矽氧Silicone)。例如，特開昭54-36365號公報則記載將由一有機聚矽氧烷所成聚矽氧樹脂與非聚矽氧聚合物捏和製得難燃性樹脂之方法。

特公平3-48947號公報則記載聚矽氧樹脂與第IIA族金屬鹽之混合物可對熱可塑性樹脂賦予難燃性。

特開平8-113712號公報則記載，將藉由混合聚有機矽氧烷100重量部與二氧化矽充填劑10~150重量部而製之聚矽氧樹脂分散於熱可塑性樹脂，製得難燃性樹脂組合物之方

法。

而特開平10-139964號公報則記載，將可溶於溶劑之重量平均分子量1萬以上27萬以下之聚矽氧樹脂添加於含芳環之非聚矽氧樹脂，製得難燃性樹脂組合物之方法。

但是，上述各公報記載之聚矽氧樹脂，雖具賦予難燃性效果但不充分，若為增強效果而增量則造成耐衝擊性降低，難以製得難燃性與耐衝擊性均衡之難燃性樹脂組合物。

特開2000-17029號公報則記載，對由聚有機矽氧烷橡膠及聚烷基(甲基)丙烯酸酯橡膠所成之複合橡膠添加接枝聚合乙烯系單體之複合橡膠系難燃劑於熱可塑性樹脂，製得難燃性樹脂組合物之方法。

特開2000-226420號公報則記載，對具有芳族基之聚有機矽氧烷與乙烯系聚合體之複合粒子，添加接枝乙烯系單體之聚有機矽氧烷系難燃劑於熱可塑性樹脂，製得難燃性樹脂組合物之方法。

特開2000-264935號公報則記載，將含有對0.2  $\mu\text{m}$ 以下之聚有機矽氧烷粒子接枝聚合乙烯系單體之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體添加於熱可塑性樹脂製得難燃性樹脂組合物之方法。

上述特開2000-17029號公報，特開2000-226420號公報及特開2000-264935號公報記載之任一難燃性樹脂組合物之耐衝擊性均達可接受層次，但難燃性則不充分，於是其難燃性~耐衝擊性均衡不佳。

## 【發明內容】

本發明之目的為提供一種難燃性、耐衝擊性改良效果優異而可供作非鹵素、非磷系難燃劑之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，以及使用該接枝共聚合體組合物提供難燃性、耐衝擊性均衡之難燃性樹脂組合物。

本發明人等針對上述問題悉心檢討結果發現，含特定聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物具有優異之難燃性、耐衝擊性改良效果，且將該含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物添加於熱可塑性樹脂則可製得難燃性、耐衝擊性均衡之難燃性樹脂組合物而完成本發明。

換言之，本發明係關於：

一種含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物(申請專利範圍第1項)，其特徵在於由在聚有機矽氧烷粒子(a-1) 40~95重量部之存在下，將乙烯系單體(a-2) 5~60重量部((a-1)及(a-2)之合計為100重量部)聚合反應之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)及抗氧化劑(B)所構成，

如申請專利範圍第1項之含聚有機矽氧烷接枝共聚合體，其中聚有機矽氧烷粒子(a-1)係體積平均粒子徑為0.008~0.6  $\mu\text{m}$  (申請專利範圍第2項)，

如申請專利範圍第1或第2項之含聚有機矽氧烷接枝聚合體組合物，其中乙烯系單體(a-2)係僅以該單體所構成之聚合體之溶解度參數為 $9.15\sim 10.15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  (申請專利範圍第3項)，

如申請專利範圍第1至第3項任一項之含聚有機矽氧烷

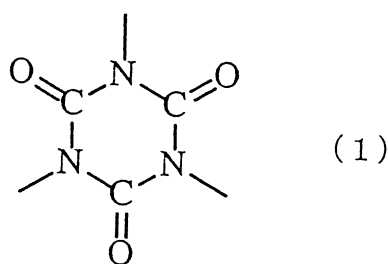
接枝共聚合體組合物，其中聚有機矽氧烷粒子(a-1)為乳膠狀(申請專利範圍第4項)，

如申請專利範圍第1至第4項之任一項之含聚有機矽氧烷共聚合體組合物，其中乙烯系單體(a-2)係選自由芳族乙烯系單體，氰化乙烯系單體，(甲基)丙烯酸酯系單體及含羧基之乙烯系單體所構成之群之至少一種單體(申請專利範圍第5項)，

如申請專利範圍第1至5項之任一項之含聚有機矽氧烷接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)係磷系抗氧化劑或2種以上之抗氧化劑(申請專利範圍第6項)，

如申請專利範圍第1至5項之任一項含聚有機矽氧烷接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)係含2種以上抗氧化劑(申請專利範圍第7項)，

如申請專利範圍第7項之含聚有機矽氧烷共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)之至少一種係在其分子內含以下列化學結構式(1)表示之化合物(申請專利範圍第8項)，



如申請專利範圍第8項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)再含酚系抗氧化劑(申請專利範圍第9項)，

如申請專利範圍第8項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合

體組合物，其中抗氧化劑(B)再含硫系抗氧化劑(申請專利範圍第10項)，

如申請專利範圍第1項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)係祇將含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)之乙烯系單體(a-2)成分(但多官能性單體除外)聚合反應而得之聚合體100重量部與上述抗氧化劑0.5重量部，於230°C熔融混合3分之樹脂組合物之於昇溫速度10°C/分時之差示熱分析分解溫度，高於祇用上述聚合體時5°C以上(申請專利範圍第11項)，

一種難燃劑，其係由申請專利範圍第1至11項任一項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物構成(申請專利範圍第12項)，

一種難燃性樹脂組合物，其係對熱可塑性樹脂100重量部添加申請專利範圍第12項之難燃劑0.1~30重量部(申請專利範圍第13項)。

以下詳述本發明如下。

發明之詳細揭示

本發明之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物係於聚有機矽氧烷粒子(a-1) 40~95重量部之存在下，將乙烯系單體(a-2) 5~60重量部((a-1)及(a-2)之合計為100重量部)聚合反應而得之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)及抗氧化劑(B)所構成。

聚有機矽氧烷粒子(a-1)之體積平均粒子徑，經由光散亂法或電子顯微鏡觀察計算時宜為0.008  $\mu\text{m}$ 以上，以0.01  $\mu\text{m}$



以上更佳，而以0.1  $\mu\text{m}$ 以上最佳。此外，其體積平均粒子徑亦宜在0.6  $\mu\text{m}$ 以下，以0.38  $\mu\text{m}$ 以下更佳，而以0.25  $\mu\text{m}$ 以下最佳。製得該體積平均粒子徑0.008  $\mu\text{m}$ 以下之粒子有困難，而其平均粒子徑0.6  $\mu\text{m}$ 以上時，其難燃性則有惡化傾向。

至於本發明之聚有機矽氧烷粒子(a-1)，並非僅指聚有機矽氧烷之粒子，亦涵蓋含他種(共)聚合體5重量%以下之變性聚有機矽氧烷。換言之，該聚有機矽氧烷粒子，得於粒子中含5重量%以下之聚丙烯酸丁酯、丙烯酸、苯乙烯共聚合體。

上述聚有機矽氧烷粒子(a-1)之例有聚二甲基矽氧烷粒子，聚甲基苯基矽氧烷粒子，二甲基矽氧烷，二苯基矽氧烷共聚合體粒子。聚有機矽氧烷粒子(a-1)，可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

上述聚有機矽氧烷粒子(a-1)，可藉由(1)有機矽氧烷，(2)二官能矽烷化合物，(3)有機矽氧烷與二官能矽烷化合物，(4)有機矽氧烷與含乙烯系聚合性基之矽烷化合物，(5)二官能矽烷化合物與含乙烯系聚合性基之矽烷化合物或(6)有機矽氧烷，二官能矽烷化合物及含乙烯系聚合性矽烷化合物之聚合反應，或對該等化合物再添加三官能以上之矽烷化合物之聚合反應製得。

上述聚有機矽氧烷粒子(a-1)，宜藉由添加上述有機矽氧烷、二官能矽烷化合物，含乙烯系聚合性基之矽烷化合物以及配合需要而添加之三官能以上矽烷化合物而成之聚有

機矽氧烷形成成分加以乳化聚合製造。

上述乳化聚合，可在乳化劑存在下，將上述有機矽氧烷形成成分及水，藉機械剪斷乳化分散使呈酸性狀態進行。此時，若經機械剪斷而調製數 $\mu\text{m}$ 以上之乳化液滴，則可依使用乳化劑量將聚合後之聚有機矽氧烷粒子(a-1)之體積平均粒子徑控制於 $0.02\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 之範圍。

於依上述製程製得之聚有機矽氧烷粒子(a-1)之存在下，將乙烯系單體(a-2)接枝聚合則得含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)。若於聚有機矽氧烷粒子(a-1)之存在下進行乙烯系單體(a-2)之聚合，該接枝共聚合體之相當於枝之部分(本例為乙烯系單體(a-2)之聚合體)將不接枝於主幹成分(本例為聚有機矽氧烷粒子(a-1))，而僅以枝成分單獨聚合而副產所謂自由聚合體(free polymer)，結果以接枝共聚合體與自由聚合體之混合物形態製得，本發明將該兩種合併稱為接枝共聚合體。

本發明使用之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)，係於上述聚有機矽氧烷粒子(a-1) 40重量部(宜為60重量部，以65重量部更佳) $\sim$ 95重量部(宜為85重量部，以80重量部更佳)之存在下，將乙烯系單體(a-2) 5重量部(宜為15重量部，以20重量部更佳) $\sim$ 60重量部(宜為40重量部，以35重量部更佳)，以使合計量為100重量部，進行聚合反應製得。當聚有機矽氧烷粒子(a-1)量過少，或過多時，難燃化效果均有降低傾向，而乙烯系單體(a-2)量過少或過多時，難燃化效果均有降低傾向。

上述乙烯系單體(a-2)係為製得含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)而使用之成分，同時亦為將該接枝共聚合體添加於熱可塑性樹脂以改良難燃性及耐衝擊性時，確保接枝共聚合體與熱可塑性樹脂之相溶性而使接枝共聚合體均勻分散於熱可塑性樹脂所需成分。因此，乙烯系單體(a-2)宜使用祇由上述乙烯系單體(a-2)構成而聚合體之溶解度參數宜為 $9.15 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上，以 $9.17 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上更佳，且以 $9.20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上最佳。而其溶解度參數則宜為 $10.15 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下，以 $10.10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下更佳，且以 $10.05 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下最佳。溶解度參數超出上述範圍時，其難燃性則有降低傾向。

上述乙烯系單體(a-2)之具體例有，苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，對位甲基苯乙烯，對位丁基苯乙烯等芳族乙烯系單體，丙烯腈，甲基丙烯腈等氰化乙烯系單體，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸-2-乙基己酯，丙烯酸環氧丙酯，丙烯酸羥乙酯，丙烯酸羥丁酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸十二酯，甲基丙烯酸環氧丙酯，甲基丙烯酸羥乙酯等(甲基)丙烯酸酯系單體，衣康酸，甲基丙烯酸，延胡索酸，馬令酸等含羧基乙烯系單體，上述乙烯系單體(a-2)，依需要得含分子內有聚合性不飽和鍵二個以上之多官能性單體。上述多官能性單體之具體例有甲基丙烯酸烷酯，氰尿酸三烷酯，異氰尿酸三烷酯，酞酸二烷酯，二乙醇二甲基丙烯酸酯，1,3-二丁醇二甲基丙烯酸酯及二乙烯苯等。乙烯系單

體(a-2)可單獨使用，亦可併用二種以上。

上述接枝聚合可採用通常之播種乳化聚合法，在聚有機矽氧烷粒子(a-1)之乳膠中進行上述乙烯系單體(a-2)之自由基聚合反應則可。此外，乙烯系單體(a-2)可一段聚合，亦可分二段以上聚合。分二段以上時，各段組成得相同亦可不同，並無限制。

從與熱可塑性樹脂之相溶性而言，上述乙烯系單體(a-2)之聚合體之溶解度參數，宜選擇於上述範圍內。

上述自由基聚合反應，可採用藉由自由基聚合引發劑之熱分解進行反應之方法，亦可採用使用還原劑之氧化還原系反應，並無特別限制。

依據乳化聚合製得之接枝共聚合體，可由乳膠分取聚合體使用，亦可依乳膠狀態直接使用。分取聚合體之方法，可用通常方法，如對乳膠添加氯化鈣、氯化鎂或硫酸鎂等金屬鹽使乳膠凝固，分離，沖洗，脫水，乾燥之方法，亦可使用噴乾法。

本發明使用之抗氧化劑(B)係為抑制將含聚有機矽氧烷接枝共聚合體(A)添加於熱可塑性樹脂加工為成形體時，構成上述含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體之接枝成分之聚合體之熱劣化，藉此抑制最後成形體之難燃性降低而加之成分。

本發明用之抗氧化劑(B)並無特別限制，但從難燃性而言，宜使用磷系抗氧化劑或二種以上抗氧化劑。使用磷系抗氧化劑時，得單獨使用，亦可使用二種以上。使用二種

以上抗氧化劑時，可使用其中一種以上為磷系抗氧化劑，亦可完全不用。

本發明之上述抗氧化劑，可使用酚系抗氧化劑，磷系抗氧化劑或硫系抗氧化劑。

上述酚系抗氧化劑之具體例為，2,6-二-三級丁基-p-甲酚，4,4'-亞丁基雙-(6-三級丁基-3-甲基苯酚)，2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)，2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-三級丁基苯酚)，2,6-二-三級丁基-4-乙基苯酚)，1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯酚)丁烷，n-十八烷基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基酚基)丙烯酸酯，四[亞甲基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基酚基)丙烯酸酯]甲烷，三甘醇雙[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基酚)丙烯酸酯]，三[3,5-二-三級丁基-4-羥基)異氰尿酸酯，亞丁基-1,1-雙(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基酚)等。

上述磷系抗氧化劑之具體例則有環新戊烷四醯雙(2,6-二-三級丁基-4-甲基酚)亞磷酸酯，三(2,4-二-三級丁基酚)亞磷酸酯，雙(2,6-二-三級丁基-4-甲基酚)季戊四醇亞磷酸酯，2,2-亞甲基雙(4,6-二-三級丁基酚)辛醯基亞磷酸酯。

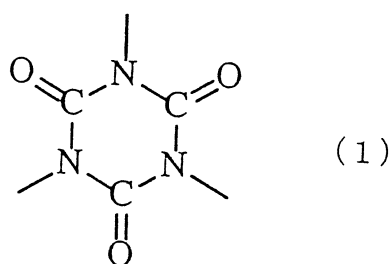
上述硫系抗氧化劑之具體例有硫二丙烯酸十二烷二酯，硫二丙烯酸硬脂二酯，硫二丙烯酸十四烷二酯，硫二丙烯酸三十烷二酯等。

亦可用兼備上述酚系抗氧化劑與上述硫系抗氧化劑雙方性質之抗氧化劑，如4,4'-硫雙-(6-三級丁基-3-甲基酚)。

使用磷系抗氧化劑時，不論單品或二種以上，均能達成

優異難燃性，但使用磷系抗氧化劑以外之抗氧化劑時，若單獨使用則有難燃性惡化之傾向，經組合二種以上便可達成良好難燃性。

尤其以分子內有下列化學結構式(1)表示之化學結構之化合物供為上述抗氧化劑之一時，其難燃性特別良好。



將該抗氧化劑與上述酚系抗氧化劑及/或上述硫系抗氧化劑組合使用時，特別顯現良好難燃性。

分子內具有該結構之化合物之例為三(3,5-二-三級丁基-4-羥苄基)異氰尿酸酯。

上述抗氧化劑宜使用將含聚有機矽氧烷接枝共聚合體(A)之乙烯系單體(a-2)成分(但多官能性單體除外)單獨聚合而得之聚合體100重量部與抗氧化劑(B) 0.5重量部(抗氧化劑有二種以上時為合計量0.5重量部。而以對抗氧化劑全量占10重量%以上(以20重量%以上更佳)之抗氧化劑為一種)，於230°C 熔融混合3分之樹脂組合物，在昇溫速度10°C/分時之差示熱分析之分解溫度，高於上述聚合體單獨時5°C以上，以高7°C以上更佳，若高9°C以上最佳。若使用高5°C以上者，則得特別良好之難燃性。該含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)之乙烯系單體(a-2)成分若經二段以上聚合時，應將每段之同一組成乙烯系單體(a-2)成分聚合部分，以與含

聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)時同一比率添加使用。

上述抗氧化劑(B)之使用量，係對含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)每100重量部使用全量0.3~30重量部。其下限宜為1重量部以上，以2重量部以上更佳。上限則宜為20重量部以下，以15重量部以下更佳。上述抗氧劑用量過多時，成形品於燃燒時容易垂流以致降低難燃性，而過少則未能發揮充分效果。

上述抗氧化劑與上述含聚有機矽氧烷之共聚合體之混合方法，可用各種方法；如對粉狀之上述含有機矽氧烷之接枝共聚合體混合粉狀或液狀之上述抗氧化劑之方法；於製造粉狀之上述含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體之製程中，對泥漿形之上述含有機矽氧烷之接枝共聚合體混合粉狀或液狀或經乳化之上述抗氧化劑之方法；對上述含有機矽氧烷之接枝共聚合體乳膠混合粉狀或液狀或經乳化之上述抗氧化劑之方法；製造聚有機矽氧烷粒子(a-1)之乳膠或上述含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體乳膠之聚合製程時混合粉狀或液狀或經乳化之上述抗氧化劑等各種方法。

如此製得之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，可添加於各種熱可塑性樹脂，作為難燃性、耐衝擊性優異之難燃性樹脂組合物用難燃劑。

上述熱可塑性樹脂，可用各種，但由於含聚碳酸酯50%以上之聚碳酸酯系樹脂可得良好難燃性，宜使用該樹脂，若含碳酸酯70%以上更佳。從經濟上及難燃性、耐衝擊性均衡而言適合該條件之聚碳酸酯系樹脂之具體例涵蓋聚碳

酸酯(特別是芳族聚碳酸酯)，聚碳酸酯/聚乙二醇對苯二甲酸酯混合樹脂及聚碳酸酯/聚丁烯對苯二甲酸酯混合樹脂等聚碳酸酯/聚酯混合樹脂，聚碳酸酯/丙烯腈-苯乙烯共聚合體混合樹脂，聚碳酸酯/丁二烯-苯乙烯共聚合體(HIPS樹脂)混合樹脂，聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯橡膠-苯乙烯共聚合體(ABS樹脂)混合樹脂，聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯橡膠- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚合體混合樹脂，聚碳酸酯/苯乙烯-丁二烯橡膠-丙烯腈-N-苯基馬來醯亞胺共聚合體混合樹脂，聚碳酸酯/丙烯腈-丙烯橡膠-苯乙烯共聚合體(AAS樹脂)混合樹脂等。此外各混合樹脂得再相互混合使用。

上述含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物所構成之難燃劑對熱可塑性樹脂之添加量，由於其難燃性-耐衝擊性-經濟性良好，可對熱可塑性樹脂100重量部添加上述難燃劑0.1~30重量部。下限宜為0.5重量部以上，以1重量部以上更佳。上限則宜為15重量部以下，以10重量部以下更佳，以5重量部以下最佳。

上述含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物構成之難燃劑粉與熱可塑性樹脂之混合，可先用亨氏混合機或帶式混合機混合後再用滾筒、押出機或捏和機熔融混合。

該製程中得添加常用之添加劑，如抗氧化劑，垂流防止劑，高分子加工助劑，難燃劑，難燃助劑，耐衝擊性改良劑，可塑劑，滑劑，紫外線吸收劑，顏料，玻璃纖維，填充劑及高分子滑劑。

抗氧化劑可用與上述抗氧化劑(B)同一成分，此時添加之



抗氧化劑係以防止熱可塑性樹脂之熱劣化為主要目的。

垂流防止劑，由於垂流防止效果大，宜用聚一氟化乙烯，聚二氟化乙烯，聚三氟化乙烯，聚四氟化乙烯，四氟化乙烯/六氟化乙烯共聚合體等氟化聚烯烴樹脂，聚氟亞乙烯樹脂等。

高分子加工助劑之具體例有甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚合體等甲基丙烯酸系(共)聚合體。

耐衝擊性改良劑之具體例則有丁二烯橡膠系耐衝擊性改良劑(MBS樹脂)，丙烯酸丁酯橡膠系耐衝擊改良劑，丙烯酸丁酯/聚矽氧複合橡膠系耐衝擊性改良劑，丙烯酸辛酯橡膠系耐衝擊性改良劑，丙烯酸丁酯/聚矽氧共肥大橡膠系耐衝擊性改良劑，丙烯酸辛酯/聚矽氧共肥大橡膠系耐衝擊性改良劑等。

此外，亦可併用他種難燃劑。併用之難燃劑以非鹵素，非磷系為宜，如含芳族基之聚有機矽氧烷等聚矽氧系化合物，氰尿酸，氰尿酸美拉明等三嗪系化合物，氧化硼，硼酸鋅等硼系化合物。亦可與磷酸三苯酯，縮合磷酸酯，安定化紅磷等磷系化合物併用。此時若以苯發明之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物為磷系難燃劑組合物成分，則可減少磷系難燃劑用量。

難燃助劑以有機磺酸金屬鹽或硫酸酯金屬鹽較適宜，如甲磺酸，乙磺酸，丙磺酸，丁磺酸，甲基丁磺酸，己磺酸，戊磺酸，辛磺酸，過氟化甲磺酸，過氟化乙磺酸，過氟化丙磺酸，過氟化丁磺酸，過氟化甲基丁磺酸，過氟化己磺

酸，(烷基)芳族磺酸，烷基硫酸酯等之鈉鹽，鉀鹽，鈣鹽等。代表性難燃助劑之例為乙磺酸鈉，過氟化丁磺酸鉀，十二烷苯磺酸鈉及十二烷苯磺酸鉀。

上述各種添加劑之使用量，從效果~成本均衡之考量，對熱可塑性樹脂100重量部宜使用0.1~20重量部，以0.2~10重量部較佳，以0.3~5重量部最佳。

製得之難燃性樹脂組合物之成形法，可適用通常熱可塑性樹脂組合物之成形法，如射出成形法，押出成形法，吹製成形法及輪壓成形法。

由本發明之難燃性樹脂組合物製得之成形品之用途並無特別限制，凡需要難燃性之零組件均可使用，例如桌上型電腦，筆記型電腦，塔型電腦，印表機，傳真機，行動電話，PHS，電視，錄放影機台等各種OA/資訊/家電機器之套殼及底盤零件，各種建材構材及各種汽車構材。

製得之成形品均為耐衝擊性及難燃性優異之產品。

#### 【實施方式】

以下根據實施例具體說明本發明，但本發明並不限於各該例。說明中如非特別明記，「部」係表示「重量部」。

至於下列實施例及比較例所用測定及試驗均係依照下列實施。

#### [聚合轉化率]

將乳膠於120℃熱風乾燥器乾燥1小時，計算固形成分量，以式 $100 \times \text{固形成分量} / \text{裝入單體量}(\%)$ 計算。

#### [體積平均粒子徑]

聚有機矽氧烷粒子及接枝共聚合體之體積平均粒子徑係於乳膠狀態時測定。測定裝置係使用 LEED&NORTHROP INSTRUMENTS 公司製之 MICROTRAC UPA，依光散亂法測定體積平均粒子徑 ( $\mu\text{m}$ )。

[耐衝擊性]

依據 ASTM D-256 方法，以附開口之 1/8 英寸棒，在  $-10^{\circ}\text{C}$  實施埃佐 (Izod) 試驗，加以評估。

[難燃性]

依 UL 94 V 之方法試驗，評估。

[差示熱分析法 (DTA)]

將與用於含有有機矽氧烷之接枝共聚合體之接枝聚合同一組成之乙烯系單體 (但多官能性單體除外) 聚合反應製得之聚合體，或該聚合體 100 部與各種抗氧化劑 (抗氧化劑有二種以上時係以其總量) 0.5 部之混合物，以鼓風碾磨機於  $230^{\circ}\text{C}$  熔融混合 3 分。以如此製得之混合樹脂 10 mg 為檢品，用理學公司製 TG 8110 實施差示熱分析。測定條件為  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，氮氣流量 30 ml/分，於室溫  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  範圍測定。

(參考例 1) 聚有機矽氧烷粒子 (S-1) 之製備

將由下列成分構成之水溶液，用均質機，於 10000 rpm 攪拌 5 分，調製乳劑。

成分	分量(部)
純水	251
十二烷基苯磺酸鈉 (SDBS)	1.0
八甲基環四矽氧烷 (D4)	95
硫基丙酸二甲氧基甲矽烷 (MPDS)	5

將該乳劑全部裝入備有攪拌機，回流器，吹氮進口，單體裝入口及溫度計之5頸燒瓶，於攪拌下添加10%十二烷基苯磺酸(DBSA)水溶液1部(以固形物計算)，於約40分內昇溫至80°C，並在80°C反應6小時，反應後將內容物冷卻至25°C，放置20小時後，以氫氧化鈉調整內容物pH於6.5結束聚合，製得含聚有機矽氧烷粒子(S-1)之乳膠。測定其聚合轉化率及聚有機矽氧烷粒子乳膠之平均粒子徑結果如表1。

(參考例2) 聚有機矽氧烷粒子(S-2)之製備

對備有攪拌機，回流器，吹氮進口，單體裝入口及溫度計之5頸燒瓶，裝入

成分	分量(部)
純水	189
SDBS	0.4

然後在吹進氮氣下昇溫至70°C，添加以純水1部與過硫酸鉀(KPS) 0.02部製成之水溶液後，一次裝入下列混合液，

成分	分量(部)
苯乙烯(St)	0.7
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	1.3

攪拌1小時完成聚合反應，得St-BMA共聚合體乳膠。其聚合轉化率為99%，乳膠之固形物含量為1.0%，平均粒子徑為0.04 μm。

另將下列成分之混合物用均質機於10000 rpm攪拌5分，調製形成聚有機矽氧烷之成分之乳劑。

成分	分量(部)
純水	70
SDBS	0.5
D4	95
$\gamma$ -甲基丙烯氧丙基二甲氧基甲基矽烷	3

然後，將含 St-BMA 共聚合體之乳膠保持於 80°C，添加 10% DBSA 水溶液 1 部(以固形物計算)後，一次添加上述聚有機矽氧烷形成成分之乳劑，繼續攪拌 6 小時後，冷卻於 25°C，放置 20 小時。以氫氧化鈉調整反應系之 pH 為 6.4，結束聚合反應，得含聚有機矽氧烷粒子(S-2)之乳膠。測試其聚合轉化率，聚有機矽氧烷粒子乳膠之平均粒子徑結果如表 1。該含聚有機矽氧烷粒子之乳膠中之聚有機矽氧烷粒子，由裝料量及轉化率獲知，係由聚有機矽氧烷成分 98% 及 St-BMA 共聚合體成分 2% 構成。

表 1

	參考例 1	參考例 2
聚有機矽氧烷粒子	S-1	S-2
聚有機矽氧烷成分聚合轉化率(%)	87	87
平均粒子徑( $\mu\text{m}$ )	0.14	0.17

(參考例 3、4) 含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(SG-1，SG-2)之製備

對備有攪拌機，回流器，氮氣吹進口，單體裝入口及溫度計之 5 頸燒瓶，裝入純水 300 部(含由聚有機矽氧烷粒子(S-1，S-2)之乳膠帶進部分)，甲醛化次硫酸鈉(SFS) 0.2 部，

乙二胺四乙酸二鈉(EDTA) 0.01部，硫酸亞鐵0.0025部及上述聚有機矽氧烷粒子(S-1, S-2)之乳膠75部(以固形物計算)，一邊攪拌一邊在氮氣氣流下升溫至60°C。在到達60°C後，一併以表2所示之量補加表2所示單體(a-2-1)與自由基聚合起始劑之混合物後，於60°C持續攪拌1小時。然後以3小時時間將表2之單體(a-2-2)滴加於反應系，滴完後再繼續攪拌1小時，得接枝共聚合體之乳膠。

以純水稀釋該乳膠使固形物濃度為15%後，添加10%氯化鈣水溶液2部(以固形物計算)，得凝固漿液。將該凝固漿液加熱至80°C後，冷卻至50°C，經脫水，乾燥製得聚有機矽氧烷系之接枝共聚合體(SG-1, SG-2)粉。聚合轉化率如表2。

至於表2中之A1MA係代表甲基丙烯酸芳酯，MMA代表甲基丙烯酸甲酯(以上為單體)，CHP代表枯烯氫化過氧化物(自由基聚合引發劑)，聚合體SP係代表乙烯系單體(a-2-2)之聚合體之溶解度參數。

表2

		參考例3	參考例4
聚有機矽氧烷 粒子(部)	S-1	75	-
	S-2	-	80
乙烯系單體 (a-2-1)(部)	A1MA	3	-
	CHP	0.01	-
乙烯系單體 (a-2-2)(部)	MMA	22	20
	CHP	0.04	0.04
聚合體SP ((cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> )		9.25	9.25
聚合轉化率		99%	99%
接枝體No.		SG-1	SG-2

## (參考例5, 6) 共聚合體(SG-1', SG-2')之製備

不用聚有機矽氧烷粒子(S-1, S-2), 但以十二苯基磺酸鈉0.5部取代, 且不實施單體(a-2-1)之聚合反應, 其餘均依參考例3, 4操作, 得熱重量分析(DTA)測定用聚合體。以該聚合體為檢品, 於抗氧化劑之存在或不存在下, 實施差示熱分析(DTA)結果如表3及表4。

## (實施例1~4及比較例1~4) 聚碳酸酯樹脂之難燃化

依表3之配方混合於參考例3及4製得之聚有機矽氧烷系接枝共聚合體(SG-1, SG-2)與抗氧化劑, 製得由本發明之聚有機矽氧烷系接枝共聚合體組合物所構成之難燃劑。表中PEP36係磷系抗氧化劑(旭電化公司製 ADEKASTAB PEP36; 環狀新戊烷四基雙(2,6-二-三級丁基-4-甲苯基)亞磷酸酯), AO-20係含上述化學結構式(1)結構之酚系抗氧化劑(旭電化公司製 ADEKASTAB AO-20, 三(3,5-二-三級丁基-4-羥苄基)異氰尿酸酯), AO-30係酚系抗氧化劑(旭電化公司製 ADEKASTAB AO-30, 1,1,3-三(2-甲基-4-羥-5-三級丁苯基)丁烷), DLTP係硫系抗氧化劑(吉富Fine Chemical公司製 DLTP (yoshitomi), 二-月桂基硫二丙酸酯), PTFE係聚四氟化乙烯(DAIKIN工業公司製 Polyfuron FA-500)。

將如上製得之難燃劑, 依表3之配方, 與聚碳酸酯樹脂(PC-1; 出光石油化學公司製 TAFRON FN2200A, PC-2; 出光石油化學公司製 TAFRON FN1900A)及垂滴防止劑調配。

將該調配品用雙軸押出機(日本製鋼公司製 TEX44SS)於270°C 熔融混合, 製成小片。該小片則以缸套溫度280°C之

射出成形機(FANUC公司製，FAS100B)製成1/8英寸埃左試驗片及1/16英寸難燃性評估用試驗片，以該試驗片依上述評估方法評估。

結果如表3。



表 3

	實施例				比較例						
	1	2	3	4	1	2	3	4			
熱可塑性樹脂 (重量部)	PC-1	100	100	—	—	100	—	100	—		
	PC-2	—	—	100	100	—	100	—	100		
對熱可塑性樹脂 100 重量部 之難燃劑 重量部	3	3	3	3	3	3	—	—	—		
	接枝共聚合體				SG-1	SG-1	SG-2	SG-2	SG-1	SG-2	
難燃劑	PEP36	10	5	—	—	—	—	—	—		
	AO-20	—	—	3	2	—	—	—	—		
	AO-30	—	—	3	—	—	—	—	—		
	DLTP	—	—	—	3	—	—	—	—		
DTA 分解溫度(°C)		341	341	345	342	335	331	—	—		
DTA 分解溫度 差(°C)		6	6	14	11	—	—	—	—		
垂直防止劑對(熱可塑性 樹脂 100 重量部之 重量部)		PTFE	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
難燃性	總燃燒時間(秒)		33	47	29	38	101	91	142	175	
	有無垂下		無	無	無	無	無	無	有	有	
耐衝擊性		-10°C(kJ/m <sup>2</sup> )		47	50	57	51	49	55	16	12

由表3可知，本發明之接枝共聚合體組合物可大幅改良聚碳酸酯樹脂之難燃性~耐衝擊性均衡。

(實施例5~8及比較例5~7) 聚碳酸酯/聚對苯二甲酸乙  
烯混合樹脂之難燃化

依表4之配方，混合於參考例3及4製得之聚有機矽氧烷系接枝共聚合體(SG-1, SG-2)與抗氧化劑，製得由本發明之聚有機矽氧烷系接枝共聚合體組合物所構成之難燃劑。

製得之難燃劑則依表4之配方，與PC-1，聚對苯二甲酸乙  
烯樹脂(PET;鐘紡合纖公司製VERVET EFG-70)及垂滴防止  
劑調配。

將該調配物用雙軸押出機(日本製鋼所公司製TEX44SS)於270°C熔融混合，製成小片。該小片則以缸套溫度260°C之射出成形機(FANUC公司製FAS100B)製成1/8英寸之埃左試驗片及1/12英寸難燃性評估用試驗片。以該試驗片依上述評估方法評估。

結果如表4。

表 4

	實施例				比較例		
	5	6	7	8	5	6	7
熱可塑性樹脂 (重量部)	PC-1 90 10	90 10	90 10	90 10	90 10	90 10	90 10
對熱可塑性樹脂 100 重量部 之難燃劑 重量部	3	3	3	3	4	4	—
	接枝共聚體						
	PEP36 10	5	—	—	—	—	—
抗氧化劑 (接枝共聚體 為 100 重量部 時之重量部)	—	—	3	2	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	DLTP	—	—	3	—	—	—
DTA 分解溫度(°C)		341	341	345	342	335	331
DTA 分解溫度 差(°C)		6	6	14	11	—	—
垂直防止劑對(熱可塑性 樹脂 100 重量部之重量部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	總燃燒時間(秒)	50	61	44	47	170	190
難燃性	有無垂下	無	無	無	無	有	有
	耐衝擊性	-10°C(kJ/m <sup>2</sup> ) 45	52	53	52	50	48

由表4可知，本發明之接枝共聚合體，可大幅改良聚碳酸酯/聚對苯二甲酸乙烯樹脂之難燃性-耐衝擊性均衡。

#### 產業上之利用領域

根據本發明，對熱可塑性樹脂添加則可得具備難燃性-耐衝擊性均衡優異之熱可塑性樹脂組合物之難燃劑，此外將上述難燃劑添加於熱可塑性樹脂則可製得難燃性-耐衝擊性均衡優異之難燃性樹脂組合物。

### 伍、中文發明摘要：

本發明提供一種含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其係由於聚有機矽氧烷粒子(a-1) 40~95 重量部之存在下聚合乙烯系單體(a-2) 5~60 重量部((a-1)及(a-2)之合計為100 重量部)得到含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)及抗氧化劑(B)所製成有用者，可添加於熱可塑性樹脂作為難燃劑。

### 陸、日文發明摘要：

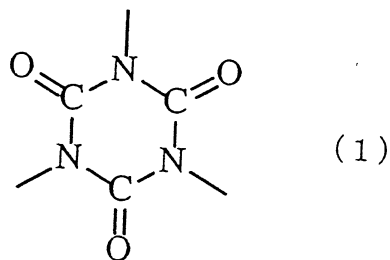
熱可塑性樹脂に配合する難燃剤として有用な、ポリオルガノシロキサン粒子(a-1) 40~95 重量部の存在下にビニル系単量体(a-2) 5~60 重量部((a-1)および(a-2)合わせて100 重量部)を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(A)、並びに、酸化防止剤(B)からなるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を提供する。

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其特徵在於由含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)及抗氧化劑(B)所構成，其中含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)係於聚有機矽氧烷粒子(a-1) 40~95重量部之存在下將乙烯系單體(a-2) 5~60重量部((a-1)及(a-2)之合計為100重量部)聚合製得。
2. 如申請專利範圍第1項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中聚有機矽氧烷粒子(a-1)之體積平均粒子徑係0.008~0.6  $\mu\text{m}$ 。
3. 如申請專利範圍第1或2項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中乙烯系單體(a-2)係僅由該單體構成之聚合體之溶解度參數在9.15~10.15 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>者。
4. 如申請專利範圍第1至3項任一項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中聚有機矽氧烷粒子(a-1)係乳膠狀。
5. 如申請專利範圍第1至4項任一項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中乙烯系單體(a-2)係選自由芳族乙烯系單體，氰化乙烯系單體，(甲基)丙烯酸酯系單體及含羧基之乙烯系單體所構成之群之至少一種單體。
6. 如申請專利範圍第1至5項任一項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)係磷系抗氧化劑或二種以上之抗氧化劑。
7. 如申請專利範圍第1至5項任一項之含聚有機矽氧烷之接

枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)係含二種以上抗氧化劑。

8. 如申請專利範圍第7項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)之至少一種係含以下列化學結構式(1)表示之化學結構於分子內之化合物。



9. 如申請專利範圍第8項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中尚含酚系抗氧化劑作為抗氧化劑(B)。
10. 如申請專利範圍第8項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中尚含硫系抗氧化劑作為抗氧化劑(B)。
11. 如申請專利範圍第1項之含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物，其中抗氧化劑(B)係將含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體(A)之乙烯系單體(a-2)成分(但多官能性單體除外)單獨聚合而得之聚合體100重量部與上述抗氧化劑0.5重量部於230°C熔融混合3分而得之樹脂組合物之於昇溫速度10°C/分時之差示熱分析之分解溫度，較上述聚合體單獨時高5°C以上。
12. 一種難燃劑，其係由申請專利範圍第1至11項之任一項含聚有機矽氧烷之接枝共聚合體組合物所構成。
13. 一種難燃性樹脂組合物，其係對熱可塑性樹脂100重量部添加申請專利範圍第12項之難燃劑0.1~30重量部。

**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 (     ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**