

發明專利說明書 200533595

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93138773

※申請日期：93年12月14日

※IPC分類：B82B3/00, B29C67/24,
C08J3/20

一、發明名稱：

(中) 複合材料的製法、複合材料及其用途

(英) Process for the manufacture of a composite material, composite material and use thereof

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 首威公司

(英) SOLVAY

代表人：(中) 1. 安 凡迪古契

(英) 1. VANDE GUCHT, A.

地 址：(中) 比利時布魯塞爾B一〇五〇・普林斯亞伯特路三十三號

(英) 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 艾瑞克 范迪維佛

(英) VANDEVYVER, ERIC

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

2. 姓 名：(中) 珍馬克 科思納

(英) COISNE, JEAN-MARC

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

3. 姓 名：(中) 伊維斯榮爾斯 藍伯特

(英) LAMBERT, YVES-JULES

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2003/12/16 ; 0314766 ☒ 有主張優先權
2. 美國 ; 2004/01/02 ; 60/534,200 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於複合材料的製法、複合材料及其用途。

【先前技術】

近年來，許多研究針對複合材料(特別是奈米複合材料，即，以奈米尺寸的填料強化聚合物，即，其至少一個特徵尺寸在奈米範圍內，事實上，甚至數十奈米)之發展。發現這樣的複合材料可用於許多範圍，如：汽車運輸工業和包裝。它們因為奈米填料的尺寸和向異性而具有值得注意的性質，如：阻燃性。

大自然中可得到層狀化合物形式(如：成層的黏土)的這樣的填料(即，可經適當處理而得到)。此黏度的特徵尺寸在於它們的厚度，其尺寸是 1 至 100 奈米，但它們自附聚物(其自然形式)中隔離出來時的尺寸較大。此外，建議將聚合物鏈插入黏土小片狀物中，此外，較佳情況中，剝除黏土(即，分離其小片狀物)以使其能夠真正地以奈米規格分散於聚合物中。事實上，黏土是親水性物質，而聚合物主要是疏水性物質。因此，欲確保聚合物分子滲透進入黏土的層狀結構中並使其瓦解，通常必須修飾黏土以使其更具親有機性。

因此，已提出在黏土摻入聚合物基質中之前(例如，使聚合物溫度大於或等於其熔點或膠凝溫度的操作之前)

(2)

，以適當化合物(如：銨或鎘類型的有機界面活性劑、矽烷之類)修飾黏土的方法，或者藉至少一種適當物質(如：溶脹劑)於原處修飾黏土的方法。也提出其他方法，如：於經修飾的黏土所在之處，進行某些單體之聚合反應，或者，直接將聚合物摻至黏土小片狀物的溶液中並於之後施以離子交換。但這些方法都有著包含黏土以物劑事先處理之階段花費高和 / 或對選定聚合物具特定性的缺點。

因此，專利申請案 WO00/78540 揭示使用經界面活性劑(“鎔”鹽類型)修飾的黏土，使用於壓出機中或於溶劑之溶液中之方法製造奈米複合物。但此技巧限於易插入黏土層狀結構中之聚合物。此外，須倚賴以特定界面活性劑(此須大量)處理的獨立階段。

至於專利案 US6 057 396 和 US 6 271 297，它們提出一種方法：使用溶脹劑(包含能夠在”反應性”壓出期間內於原處於小片狀物之間聚合的單體)使黏土溶脹。因為於原處聚合的聚合物必須與奈米複合物基質相同或相容，所以此方法因此無法用於任何類型的複合材料之產製。

Aguilar-Solis C., Xu Y 和 Brittain W.J.(Polymer Preprints, 2002,43(2),1019-20)曾提出使氯乙烯均聚物(於含水乳液法中製得)與未經修飾的黏土之水性分散液摻合之方法。摻合之後為結合階段，自此形成奈米複合物。所提出的方法之缺點在於，此方法難使用且所得複合材料的形態(顆粒尺寸和形狀)不適用於藉壓出加工和製備塑

(3)

膠溶膠(plastisols)。

【發明內容】

因此，本發明的目的是要提出一種方法，其可得到複合材料且不須事先修飾黏土，特別是藉昂貴的物劑修飾，其不受限於聚合物之選擇，所得複合材料的形態適用於藉壓出加工和用以製造漿料，且其具有以前技術方法所有的優點且不具其缺點。

本發明因此係關於複合材料 M 之製法，其包含階段(E)，據此，分散液(D)包含：

- (a) 至少一種聚合物，
 - (b) 至少一種層狀化合物，和
 - (c) 至少一種分散用液體，
- 其藉霧化而乾燥。

本發明中，所謂”藉霧化而乾燥”是指分散液以欲乾燥的產物之細小液滴形式乾燥。

藉霧化而乾燥時可以使用任何氣體。其例為空氣、氮和任何其他惰性氣體。較佳情況中，藉霧化而乾燥藉空氣(藉壓縮空氣尤其佳)實施。

用於乾燥的輸入氣體溫度以高於或等於 100℃ 為佳，高於或等於 140℃ 較佳，高於或等於 170℃ 特別佳。用於乾燥的輸入氣體溫度以低於或等於 250℃ 為佳，低於或等於 210℃ 較佳，低於或等於 200℃ 特別佳。

自乾燥處離開的空氣溫度以經控制為佳。此溫度以

(4)

高於或等於 40℃ 為佳，高於或等於 55℃ 較佳，高於或等於 70℃ 特別佳。用於乾燥的輸入氣體溫度以低於或等於 100℃ 為佳，低於或等於 90℃ 較佳，低於或等於 80℃ 特別佳。

此藉霧化而乾燥特別可為三種類型，渦輪乾燥、藉通過二流體噴嘴的壓縮空氣而霧化乾燥及藉有流體之噴嘴的壓縮壓力降低而霧化乾燥。所謂”藉渦輪霧化而乾燥”是指含水分散液於高速旋轉的通道盤中分散之後迅速離開渦輪而乾燥。因此，所得之與乾燥空氣的高磨擦力使得形成的顆粒尺寸平均直徑通常介於 15 和 70 微米之間。所謂”藉通過二流體噴嘴的壓縮空氣而霧化乾燥”是指壓縮空氣自切線方向自二流體噴嘴的外殼(包含兩個同心組件)移動，此處，含水分散液於低壓夾帶於中央管線中。因此，藉管線出口處的壓縮空氣吸力製造高摩擦力，此使得形成的顆粒尺寸平均直徑通常介於 20 和 40 微米之間。所謂”藉有流體之噴嘴的壓縮壓力降低而霧化乾燥”是指先經幫浦壓縮的聚合物分散物於噴嘴出口處以流體降壓，使得產物具較大顆粒尺寸，平均直徑通常介於 80 和 150 微米之間。藉霧化而乾燥以藉渦輪霧化乾燥為佳。

“至少一種聚合物”是指分散液(D)包含一或多種聚合物。

此聚合物可為任何化學本質。此聚合物以一或多種乙烯系不飽和單體的聚合物為佳。”一或多種乙烯系不飽

(5)

和單體的聚合物”是指乙烯系不飽和單體的均聚物和這些單體與其他乙烯系不飽和單體之共聚物。

此聚合物例可為鹵化聚合物、丙烯酸或其酯之聚合物、(甲基)丙烯酸或其酯之聚合物、丙烯腈或(甲基)丙烯腈之聚合物、丙烯醯胺或(甲基)丙烯醯胺或其衍生物之聚合物、乙酸乙烯酯聚合物、乙烯(以氯化乙烯為佳)、丙烯、丁二烯、異間戊二烯、苯乙烯和其衍生物之聚合物；聚醯胺和聚酯。

較佳情況中，此分散物包含至少一種聚合物為鹵化聚合物。

所謂”鹵化聚合物”是指乙烯系不飽和鹵化單體之均聚物及後者本身和 / 或與至少一種乙烯系不飽和非鹵化單體之共聚物。換言之，鹵化聚合物中之衍生自乙烯系不飽和鹵化單體的單體單元含量以至少 50% 為佳，至少 60% 較佳，至少 70% 特別佳。

鹵化聚合物以選自氟聚合物和氯聚合物為佳。

所謂”氟聚合物”是指氟化單體之均聚物及後者與至少一種其他鹵化單體和 / 或另一乙烯系不飽和非鹵化單體(如：乙烯、乙酸乙烯酯和丙烯酸系或(甲基)丙烯酸系單體)之共聚物。所謂”氟化單體”是指乙烯系不飽和氟化單體，其為脂族且所具有的所有雜原子是一或多個氟原子和一或多個氯原子。氟化單體例可為氯三氟乙烯、三氟乙烯、全氟化單體(如：四氟乙烯和六氟丙烯)、不具氯原子且具有 1 個氟原子的氟化單體(如：烯丙基氟和乙烯

(6)

基氟)及不具氯原子並具 2 個氟原子的氟化單體(如：偏氟乙烯)。

特別佳者是偏氟乙烯聚合物。本發明中，所謂”偏氟乙烯聚合物”是指包含至少約 50 重量%單體單元衍生自偏氟乙烯的任何聚合物，因此可為偏氟乙烯均聚物及偏氟乙烯與一或多種乙烯系不飽和單體(以氟化單體為佳)之共聚物。可使用之其他氟化單體例可為氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯。

所謂”氯聚合物”是指氯化單體的均聚物及之後與至少一種其他鹵化單體或與另一乙烯系不飽和非鹵化單體(如：乙烯酯、丙烯酸或(甲基)丙烯酸系單體、苯乙烯單體和烯系單體)之共聚物。較佳情況中，此氯聚合物包含至少 50 重量%(至少 60%為佳，至少 70%較佳)單體單元衍生自氯化單體。

所謂”氯化單體”是指乙烯系不飽和氯化單體，其為脂族且具有雜原子、一或多個氯原子。氯化單體例可為具 1 個氯原子的氯化單體(如：烯丙基氯、巴豆基氯和氯乙烯)、具 2 個氯原子的氯化單體(如：1,1-二氯丙烯、1,3-二氯丙烯、2,3-二氯丙烯和偏氯乙烯)、三氯乙烯、1,1,3-三氯丙烯和四氯乙烯。

特別佳者是氯乙烯聚合物。本發明中，所謂”氯乙烯聚合物”是指包含至少約 50 重量%(至少 60 重量%較佳，至少 70 重量%更佳，至少 85 重量%特別佳)單體單元衍生自氯乙烯的任何聚合物，因此，含括氯乙烯均聚物和

(7)

氯乙烯與一或多種乙烯系不飽和單體之共聚物。可與氯乙烯共聚物之乙烯系不飽和單體例如：氟化單體(如：偏氟乙烯)、乙烯酯(如：乙酸乙烯酯)、丙烯系單體(如：丙烯酸正丁酯)、苯乙烯單體(如：苯乙烯)或烯系單體(如：乙烯、丙烯和丁二烯)。

特別佳的鹵化聚合物是氯聚合物。氯乙烯均聚物可得到極佳的結果。

根據本發明之方法的較佳替代形式，分散液包含僅單一聚合物。此聚合物以鹵化聚合物為佳，氯聚合物較佳，氯乙烯聚合物更佳，氯乙烯均聚物又更佳。

分散液(D)中的聚合物量(以相對於分散液(D)重量之聚合物重量%表示)可為任何值。聚合物量以介於8和70%之間為佳。

可藉任何聚合法得到此聚合物。此聚合物以藉自由基加成聚合法得到為佳。自由基加成聚合法的例子可為含水懸浮液、溶劑、含水微懸浮液、含水乳液和整體聚合法。分散液包含至少一種聚合物(其為鹵化聚合物，以氯乙烯聚合物為佳，氯乙烯均聚物特別佳)的特定情況中，後者以藉選自含水微懸浮液聚合法和含水乳液聚合法之聚合法得到為佳。

本發明中，所謂”含水乳液自由基聚合反應”是指水溶性自由基引發劑和乳化劑存在時，於含水介質中進行的任何聚合法。

本發明中，所謂”含水微懸浮液自由基聚合反應”(亦

稱為均質化的含水分散液自由基聚合反應)是指於油溶性引發劑和乳化劑存在時，於含水介質中進行的任何自由基聚合法，其中，單體液滴乳液係藉強而有力的機械攪拌製得。

所謂“至少一種層狀化合物”是指分散液(D)包含一或多種層狀化合物。

此層狀化合物可為無機化合物或有機 / 無機混合物。此層狀化合物以天然或人工合成層狀黏土為佳。成層黏土例有蛭石、綠土、敘永石、高嶺石、雲母、綠土、水滑石和 Laponite®合成黏土。特別佳的此層狀化合物選自綠土、水滑石和 Laponite®黏土。特別佳的此層狀化合物選自綠土和 Laponite®黏土。其例可為綠土、蒙脫石、膨潤土、皂土、鋁蒙脫石、綠脫石、水輝石、stevensite 和矽鈉鋅鋁石。蒙脫石和膨潤土是較佳的綠土，蒙脫石尤其佳。蒙脫石例有蒙脫石(如：鈉蒙脫石、鈉 / 鈣蒙脫石)或經有機方式修飾的蒙脫石(如：經四級烷基銨修飾者)。以鈉蒙脫石可得到良好結果。

較佳情況中，此分散液包含至少一種層狀化合物選自綠土和 Laponite®黏土。

根據本發明之方法的較佳替代形式，分散劑包含僅一種層狀化合物。後者以選自綠土為佳，選自蒙脫石較佳，選自鈉蒙脫石和 Laponite®特別佳。

分散液(D)中的層狀化合物量(以無水狀態的層狀化合物相對於無水狀態的聚合物重量之重量%表示)可為任

何值。層狀化合物量以介於 0.001 和 20%之間為佳，介於 0.01 和 10%之間較佳，介於 0.5 和 6%之間尤其佳。

所謂”至少一種分散用液體”是指分散液(D)包含一種多種分散用液體。

分散用液體可具任何化學本質。分散用液體以極性化學化合物為佳。極性有機化合物例可為醯胺(如：二甲基甲醯胺)、醇(如：乙醇)、醚(如：二乙醚)和水。較佳情況中，分散液至少包含水作為分散用液體。根據本發明之方法的另一較佳替代形式，分散液僅包含單一種分散用液體。後者以水為佳。

分散液(D)中的分散用液體量(以相對於分散液(D)重量之分散用液體重量%表示)可為任何值。分散用液體量以介於 30 和 90%之間為佳，介於 40 和 80%之間較佳，介於 50 和 70%之間更佳。

分散液(D)以另包含(d)至少一種界面活性劑為佳。

所謂”至少一種界面活性劑”是指分散液(D)包含一或多種界面活性劑。

界面活性劑以分散劑或乳化劑為佳。分散劑例可為聚乙烷基醇、明膠或甲基纖維素之分散液。乳化劑例可為非離子乳化劑(如：乙氧化的烷基酚)或陰離子乳化劑。界面活性劑以陰離子乳化劑為佳。陰離子乳化劑例為烷基羧酸鹽、烷基磺酸鹽、芳基烷基磺酸鹽、烷基硫酸鹽或脂肪酸鹽。界面活性劑以芳基烷基磺酸鹽、烷基硫酸鹽或脂肪酸鹽為佳：芳基烷基磺酸鹽例有月桂基苯磺

酸鈉。烷基硫酸鹽例為月桂基硫酸鈉。極佳的界面活性劑是月桂基苯磺酸鈉、月桂基硫酸鈉或肉豆蔻酸銨。

分散液(D)中的界面活性劑量(以相對於無水狀態聚合物重量之界面活性劑重量%表示)可為任何值。界面活性劑量(以相對於無水狀態聚合物重量之界面活性劑重量%表示)以大於0.02%為佳，大於或等於0.2%較佳，大於或等於0.5%更佳。分散液(D)中的界面活性劑量(以相對於無水狀態聚合物重量之界面活性劑重量%表示)以低於或等於4%為佳，低於或等於2%較佳，低於或等於1.5%更佳。

較佳情況中，此方法於階段(E)之前包含階段(E')製備分散液(D)。分散液(D)的較佳製法是：

- 至少包含(a)的分散液(A)與(b)摻合，或
- 至少包含(a)的分散液(A)與至少包含(b)的分散液(B)摻合，或
- 於(b)和(d)(視情況適當而定)存在時，於(c)中聚合至少一種單體以得到(a)聚合物。

較佳情況中，分散液(D)製法是：

- 包含(a)、(c)和適當的(d)之分散液(D)與(b)摻合，或
- 包含(a)、一部分(c)和適當的(d)之分散液(A)與包含(b)和餘者是(c)的分散液(B)摻合。

極佳情況中，分散液(D)製自包含(a)、一部分(c)和適當的(d)之分散液(A)與包含(b)和餘者是(c)的分散液(B)

之摻合。

有利的情況中，將胜肽化劑加至根據本發明之分散液中。因此，根據本發明之方法的較佳形式，分散液另包含(e)至少一種胜肽化劑。

本發明中，所謂”胜肽化劑”是增進層狀化合物中之膠態分散液形成並藉由抑制層狀化合物小片之間的靜電作用而降低黏度之化合物。

此胜肽化劑可選自鹼金屬磷酸鹽和鹼金屬多磷酸鹽。

鹼金屬磷酸鹽可為磷酸一鈉(NaH_2PO_4)、磷酸二鈉(Na_2HPO_4)、磷酸三鈉(Na_3PO_4)和它們的鉀對等物，其為晶狀或無水形式。

鹼金屬多磷酸鹽可為鹼金屬焦磷酸鹽、鹼金屬三聚磷酸鹽和鹼金屬四聚磷酸鹽。

鹼金屬焦磷酸鹽例為晶狀焦磷酸四鈉($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、無水焦磷酸四鈉($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、焦磷酸鈉($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)和它們的鉀對等物，其為晶狀或無水形式。

鹼金屬三聚磷酸鹽例為三聚磷酸五鈉($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)和其鉀對等物，其為晶狀或無水形式。

鹼金屬四聚磷酸鹽例為四聚磷酸六鈉($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$)和其鉀對等物，其為晶狀或無水形式。

胜肽化劑以選自鹼金屬多磷酸鹽，尤其是選自鹼金屬焦磷酸鹽為佳，選自無水焦磷酸四鈉和晶狀焦磷酸四鈉特別佳。

分散劑 (D) 中的胜肽化劑量 (以相對於無水狀態的層狀化合物重量之無水胜肽化劑重量 % 表示) 以介於 0.1 和 15 之間為佳，介於 0.2 和 10 之間較佳，介於 0.3 和 9 之間特別佳。

胜肽化劑 (e) 可根據任何方法添加。根據第一個形式，其於階段 (E') 之前，以固態添加至本身為固態的層狀化合物 (b) 中。根據第二個較佳形式，其以固態加至階段 (E') 期間內製得之至少包含 (a) 的分散劑 (A) 與 (b) 之混合物中。根據第三個較佳形式，其以固態加至階段 (E') 之前製得之至少包含 (b) 的分散液 (B) 中。根據第四個較佳形式，固態的層狀化合物 (b) 加至胜肽化劑 (e) 於分散用液體 (c) 之分散液中，以構成分散液 (B)。第一、二和三個形式是較佳者。第一個形式尤其佳。

根據本發明之方法的較佳形式，藉摻合分散液 (A) (包含 (a)、一部分 (c) 和適當 (d)) 和分散液 (B) (包含 (b))，事先以固體形式與本身亦為固態的胜肽化劑 (e) 混合，餘者是 (c)) 而得到分散液 (D) 可獲致良好結果。

較佳情況中，階段 (E) 之後包含至少一個階段 (E')，據此，複合材料經處理，以調整其形態。以材料顆粒的重均直徑 D50 和 / 或縱橫比定義複合材料形態。"重均直徑 D50" 和 "縱橫比" 定義於實例的描述部分。

可藉研磨、分類或研磨之後分類 (不在此限) 調整複合材料形態。

之後，本發明的另一標的物是複合材料，相較於以

前技術的複合材料，前者具有數個優點且無後者之缺點。

此處，本發明之標的物亦係關於複合材料(M')包含：

(a') 至少一種聚合物，

(b') 至少一種層狀化合物，和

(d') 相對於(a')於無水狀態之重量為至少 0.02 重量 % 至少一種界面活性劑；組成顆粒的重均直徑 D50 低於或等於 200 微米。

根據本發明之複合材料以粉末形式為佳。

因此，根據本發明之複合材料之組成顆粒的重均直徑 D50 低於或等於 200 微米，低於或等於 150 微米較佳，低於或等於 100 微米更佳，低於或等於 50 微米特別佳。

較佳情況中，根據本發明之複合材料的重均直徑 D50 高於或等於 2 微米，高於或等於 5 微米較佳，高於或等於 10 微米更佳，高於或等於 20 微米特別佳。

聚合物(a')的較佳上下限特徵與聚合物(a)相同。

層狀化合物(b')的較佳上下限特徵與層狀化合物(b)相同。

界面活性劑(d')的較佳上下限特徵與界面活性劑(d)相同。

較佳情況中，根據本發明之複合材料另包含(e')至少一種脞化劑。脞化劑(e')的較佳上下限特徵與脞化

劑(e)相同。

根據本發明之複合材料中的界面活性劑量(以相對於無水狀態的聚合物重量之界面活性劑重量%表示)大於或等於 0.02%，以大於或等於 0.2%為佳，大於或等於 0.5%尤其佳。複合材料中的界面活性劑量(以相對於無水狀態的聚合物重量之界面活性劑重量%表示)以低於或等於 4%為佳，以低於或等於 2%較佳，低於或等於 1.5%尤其佳。

無論是較佳上下限特徵，根據本發明之複合材料中的其他成份比例相同並相關於根據本發明之方法中所用分散液(D)成份之相同特徵。

根據本發明之複合材料可具任何類型結構。該材料的結構以插置結構或鱗片狀結構為佳，鱗片狀結構尤其佳。所謂”插置結構”是指一或多種聚合物依序以層間增加或重覆幾奈米的距離介於層狀化合物的層間，此處，”鱗片狀結構”是指一或多層層狀化合物不規則地遍佈於聚合物或聚合物摻合物，其特徵在於沒有一或多種層狀化合物的 X 射線繞射峰特徵。

根據本發明之複合材料的構成顆粒之縱橫比以低於或等於 4 為佳，低於或等於 3 較佳，低於或等於 1.5 尤其佳。

根據本發明之複合材料以藉根據本發明之方法得到為佳。

本發明之另一標的物是處理根據本發明之複合材料之方法，其包含階段(E'')製的塑膠溶膠。所謂”塑膠溶

膠”是指至少一種聚合物於至少一種塑化劑中之膠態懸浮液，是一種長時間相當穩定的懸浮液，流變行為為其主要特徵。

最後，本發明之標的物是一種處理複合物之方法，包含階段(E''''')，據此，聚合物達大於或等於其熔點或膠凝溫度之溫度。

根據包含階段(E''''')之處理法之複合材料以與至少一種添加劑摻合為佳。

此添加劑可具有任何化學本質。添加劑例可為穩定劑、潤滑劑、加工助劑、填料、韌性修飾劑、顏料和塑化劑。

本發明提出一種方法，其容易得到具鱗片狀結構但不具黏度以昂貴物劑和 / 或用於特定聚合物之物劑事先處理階段之缺點。根據本發明之分散液中添加脞化劑有利地改善分散液乾燥狀況(後者之黏度低)且不會損及所形成之塑膠溶膠的黏度。大規模使用時，本發明的另一形式可於較長時間乾燥操作之後才清洗設備。

本發明所得複合材料亦具有利特性，如：較佳形態(顆粒尺寸、縱橫比)且流動性較佳。

本發明亦可由該材料製備具較佳韌性的顆粒，顆粒韌性隨聚合物分子量降低而提高。最後，本發明可由該材料製備具有利黏度性質(如：於低切剪速率具較高黏度)的塑膠溶膠。

下列實例用以說明本發明，但不對其範圍造成任何

限制。

下文中解釋下列實例中所用分析和測定。

【實施方式】

重均直徑 D50 之測定

重均分子量係根據 Standard ISO 1624 測定留滯於篩網上的物質結果之線性插入計算而得，此相當於會有 50 重量%檢測的粉末留置的篩網尺寸。所用篩網尺寸是 20、32、45、63、90、100、125 和 250 微米。留滯的物質直接於篩網上乾燥。

平均縱橫比之測定

以下列式定義平均縱橫比：

$$\overline{F} = \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{n}$$

其中 F_i 是顆粒 i 的縱橫比，即，顆粒 i 的最大尺寸與最小尺寸的比值， n 是顆粒 i 數目。各顆粒 i 的最大尺寸和最小尺寸係使用 Leo®DSM982 掃描式顯微鏡於 600 倍放大，藉電子顯微鏡得到的影像上測定。

藉光學顯微術分析

使用 Leitz®切片機製得切片（厚 15 微米）。藉光學

顯微鏡於 120 倍至 240 倍放大範圍使用極化 / 分析光 (使用 Reichert 的 Polyvar®顯微鏡) 分析。

藉電子顯微術分析

使用 Reichert 的 Supernova®設備製備切片 (厚 15 微米)。

使用 Siemens 的 Elmiskop®102 於 10,000 倍至 100,000 倍放大範圍以電子顯微鏡檢視。

K 值之測定

根據 Standard ISO 1628/2 測定 K 值。

韌度之測定

使用 Gabo®DNTS 設備 Eolexor®500N 模型，根據抗張應力模式，於頻率 20Hz，介於 20 和 150°C 之間，溫度變化是 2°C / 分鐘，測定 DMTS 韌度，即，儲存模量 (MPa) 與溫度 (°C) 的關係。

衝擊強度之測定

根據 Standard ISO 8256 於常溫測定抗張強度 (單位是焦耳)。

蒙脫石於水中之分散液之黏度測定

此黏度係於 23°C 使用 Haake®RS1 流變計 (配備 Z20

(18)

DIN Ti 形狀轉子，間隙 4.2 mm) 測定。

分散液(蒙脫石分散液和聚合物分散液)黏度之測定

此黏度係使用 Brookfield®RVD-E 黏度計以 Spindle 1 轉軸於 23℃ 測定。黏度係於 1rpm 轉速測定。

塑膠溶膠黏度之測定

此黏度係使用得自 Mettler Toledo 的黏度計，以 MS108 測量主體測定。

實例 1(根據本發明)

1.1. 蒙脫石分散液

6.30 公斤去礦質水先引至配備攪拌器的容器中，溫和攪拌之後，逐漸引入 0.70 公斤 IKOMONO NA-F WHITE 鈉蒙脫石(得自 Ika)。之後使用蓋子封住容器，混合物再強力攪拌 5 分鐘。得到蒙脫石於水中之分散液，其為不透光、灰色且黏稠。

1.2. 聚合物分散液

使用藉微懸浮液聚合反應得到並具下列性質的氯乙烯含水分散液。相對於含水分散液重量，固體含量是 47 重量%。K 值是 72。乳化劑量是 12 克月桂基苯磺酸鈉 / 公斤無水聚合物。

1.3. 摻合和乾燥

溫和攪拌時，7 公斤蒙脫石分散液加至 29.79 公斤聚合物分散液中。之後藉使用 Minor P-6.3 乾燥機(得自 Niro)，配備直徑 120mm 的 Full 渦輪，於下列條件下霧化乾燥此摻合物。渦輪轉速是 10,500rpm。輸入空氣溫度是 178℃。輸出空氣溫度是 78℃。此處，得到的複合材料包含蒙脫石和氯乙烯聚合物。以前述方法測定得知複合材料的重均直徑 D50 是 38 微米。以前述方式測定得知平均縱橫比是 1.25。

1.4. 處理

1.3.中得到的 100 克複合材料加至 3 克 Ca/Zn 型熱穩定劑和 6 克丙烯酸系衝擊強化劑中。此組成物於 165℃ 於滾輪研磨機(配備直徑 150mm 的滾輪)處理。藉由於 175℃ 壓於 30T 水力壓力機(得自 Lafarge)上壓成試樣形式。

實例 2(根據本發明)

2.1. 蒙脫石分散液

以與實例 1 相同的方式製得蒙脫石分散液。

2.2. 聚合物分散液

使用藉微懸浮液聚合反應得到並具下列性質的氯乙烯含水分散液。相對於含水分散液重量，固體含量是 44 重量%。K 值是 60。乳化劑量是 12 克月桂基苯磺酸鈉 /

(20)

公斤無水聚合物。

2.3. 摻合和乾燥

溫和攪拌時，7 公斤蒙脫石分散液加至 31.82 公斤聚合物分散液中。之後以與實例 1 中所述方式乾燥此摻合物。以此方式，所得到複合材料包含蒙脫石和氯乙烯均聚物。

2.4. 處理

以 2.3.中得到的複合材料為基礎，以實例 1 中所述方式製得複合材料。

實例 3(比較例)

以與實例 1 相同方式製備，但未添加蒙脫石分散液。

實例 4(比較例)

以與實例 3 相同方式製備，但混合時，7 克蒙脫石分散液加至經乾燥的聚合物中。

實例 5(實例 1 至 4 中得到的試樣之評估)

5.1. 藉光學顯微鏡、電子顯微鏡和 X-射線繞射分析

於實例 1 和 4 的試樣上進行前述光學顯微術分析(附圖 1 和 2)。這些分析顯示實例 1 的試樣在 1 平方毫米範

圍內包含厚度大於或等於 2 微米的 21 個附聚物，比較例 4 的試樣則於相同面積包含 159 個附聚物。

於實例 1 的試樣上進行前述穿透式電子顯微術分析(附圖 3)。分析顯示許多隔絕的蒙脫石小片狀物和少數薄附聚物存在，此顯示層狀填料大多插置。

於實例 1 和 4 的試樣上進行 X-射線繞射分析。起始蒙脫石的繞射峰特徵未見於實例 1 的試樣中。比較例 4 樣品測得之繞射峰的表面間距是 1 奈米(與蒙脫石相同)。

這些各式各樣分析顯示實例 1 中有蒙脫石插置，比較例 4 中無蒙脫石插置。

5.2. 韌度之測定

以前文所述方式評估實例 1、2、3 和 4 之試樣的韌度和衝擊強度。其結果示於附表 1。此韌度亦示於附圖 4 中，縱座標是儲存模量(MPa)，橫座標是溫度(°C)。曲線 1、2、3 和 4 對應實例 1、2、3 和 4。這些曲線之檢視顯示實例 1 和 2 的韌度高於比較例 3 和 4。已發現到，儘管聚合物分子量較低，實例 2 試樣的儲存模量和衝擊强度高於實例 1 試樣。

附表 1			
	溫度 (°C)	儲存模量 (MPa)	衝擊強度 (焦耳)
實例 1	25	3050	152
	60	2370	未測定
	85	1250	未測定
實例 2	25	3290	275
	60	2550	未測定
	85	927	未測定
實例 3	25	2730	未測定
	60	2100	未測定
	85	1090	未測定
實例 4	25	2920	未測定
	60	2260	未測定
	85	1140	未測定

實例 6(根據本發明)

6.1. 蒙脫石分散液

以與實例 1 相同的方式製得蒙脫石分散液。得到之蒙脫石於水中之分散液為不透光、灰色且黏稠。以前述方式，於梯度 2 秒^{-1} 測得其黏度是 $42.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

6.2. 聚合物分散液

(23)

使用藉微懸浮液聚合反應得到並具下列性質的氯乙烯均聚物含水分散液。相對於含水分散液重量，固體含量是 41.3 重量%。K 值是 70。乳化劑量是 6.3 克月桂基苯磺酸鈉和 7.5 克肉豆蔻酸銨 / 公斤無水聚合物。

6.3. 摻合和乾燥

溫和攪拌時，7 公斤蒙脫石分散液加至 33.90 公斤聚合物分散液中。所得分散液藉前述方式測得之黏度是 7.26 Pa·s。此分散液藉使用 Minor P-6.3 乾燥機(得自 Niro)，配備直徑 120mm 的 FU11 渦輪，於下列條件下霧化乾燥此摻合物。渦輪轉速是 10,500rpm。輸入空氣溫度是 190℃。輸出空氣溫度是 73℃。以此方式，所得複合材料包含蒙脫石和氯乙烯均聚物。

6.4. 處理

6.3.中得到的 100 克複合材料與 150 克二異壬基酞酸酯塑化劑以 Dispermat®混合機(得自 VMA-Getmann GmbH Verfahrenstechnik)於下列條件下摻合。轉速是 2000rpm。溫度是 23℃。摻合時間是 5 分鐘。於真空中脫除摻合物中的氧之後，塑膠溶膠靜置 2 小時。

實例 7(比較例)

以與實例 6 相同方式製備，但未添加蒙脫石分散液。

實例 8(實例 6 和 7 中製得的塑膠溶膠之評估)

以前述方式評估實例 6 和 7 之塑膠溶膠的黏度。於剪力由 5 至 700 秒⁻¹ 及之後由 700 至 5 秒⁻¹ 進行測定循環。此評估示於附圖 5，縱座標是黏度(Pa · s)，橫座標是切剪速率(秒⁻¹)。曲線 6 和 7 對應實例 6 和 7 的塑膠溶膠。這些曲線之檢視顯示實例 6 的塑膠溶膠黏度高於實例 7 之黏度。此外，實例 6 的塑膠溶膠具擬塑膠行為，其特徵在於低切剪速率的黏度提高，提高或降低切剪速率，黏度皆提高。

實例 9 至 11(比較例)

以與實例 1 所述者製備蒙脫石分散液和聚合物分散液。

摻合和聚結

溫和攪拌之後，70 克蒙脫石分散液添加至 298 克聚合物分散液中。之後藉添加硫酸鎂水溶液(0.1N)而使摻合物聚結。此操作使得摻合物於攪拌器周圍沉積固體(實例 9)。第二個聚結試驗(實例 10)於相同條件下進行，但強力攪拌。其導致相同結果。使用氯化鈣水溶液進行第三個試驗(實例 11)。其導致相同結果。由這些聚結得到的產物因其形態使得操作和乾燥困難，所以未進行進一步評估。

實例 12(根據本發明)

12.1. 黏土 Laponite®RDS 分散液

6.30 公斤去礦質水先引至配備攪拌器的容器中，溫和攪拌之後，逐漸引入 0.70 公斤合成黏土 Laponite®RDS(得自 Rockwood)。此黏土包含焦磷酸四鈉(相對於無水的黏土重量計，8.24 重量%無水焦磷酸四鈉)。之後使用蓋子封住容器，混合物再強力攪拌 5 分鐘。得到蒙脫石於水中之分散液，其為不透光、灰色且黏稠。

12.2. 聚合物分散液

以與實例 6 中所述方式製備含水的聚合物分散液。

12.3. 摻合和乾燥

溫和攪拌時，7 公斤 Laponite®黏土添加至 33.90 公斤聚合物分散液中。之後藉使用 Minor P-6.3 乾燥機(得自 Niro)，配備直徑 120mm 的 FU11 渦輪，於下列條件下霧化乾燥此摻合物。渦輪轉速是 10,500rpm。輸入空氣溫度是 190℃。輸出空氣溫度是 73℃。此處，得到的複合材料包含 Laponite®黏土和氯乙烯均聚物。

12.4. 處理

於下列條件下，使用 Dispermat®混合機(得自 VMA-

Getzmann GmbH Verfahrenstechnik), 12.3.中得到的 100 克複合材料和 150 克二異壬基酞酸酯塑化劑摻合, 製得塑膠溶膠。溫度是 23°C 。摻合時間是 5 分鐘。真空脫除存在於摻合物中的氧之後, 塑膠溶膠靜置 2 小時。

實例 13(根據本發明)

13.1. 添加了焦磷酸四鈉的蒙脫石分散液

4 克無水焦磷酸四鈉粉末 / 公斤 IKOMONT NA-F WHITE 鈉蒙脫石粉末先全數於燒杯中以玻棒混合。6.3 公斤去礦質水先全數引至配備攪拌器的容器中, 溫和攪拌之時, 逐漸引入 70.3 克蒙脫石 / 焦磷酸鹽混合物。之後使用蓋子封住容器, 混合物再強力攪拌 5 分鐘。

得到蒙脫石於水中之分散液, 其為不透光、灰色且並非極黏稠。根據前述方式於梯度 2 s^{-1} 測得的黏度是 $9.2\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 即, 顯著低於實例 6 的情況。

13.2. 聚合物分散液

以與實例 6 中所述方式製備含水的聚合物分散液。

13.3. 摻合和乾燥

溫和攪拌時, 7 公斤 Laponite®黏土添加至 33.90 公斤聚合物分散液中。根據前述方式測得此分散液黏度是 $0.41\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 即, 顯著低於實例 6 的情況。之後藉使用 Minor P-6.3 乾燥機(得自 Niro), 配備直徑 120mm 的

FU11 渦輪，於下列條件下霧化乾燥此摻合物。渦輪轉速是 10,500rpm。輸入空氣溫度是 190℃。輸出空氣溫度是 73℃。此處，得到的複合材料包含蒙脫石和氯乙烯均聚物。

13.4.處理

於下列條件下，使用 Dispermat®混合機(得自 VMA-Getzmann GmbH Verfahrenstechnik)，13.3.中得到的 100 克複合材料和 150 克二異壬基酞酸酯塑化劑摻合，製得塑膠溶膠。轉速是 2000rpm。溫度是 23℃。摻合時間是 5 分鐘。真空脫除存在於摻合物中的氧之後，塑膠溶膠靜置 2 小時。

實例 14(實例 12 和 13 中製得的塑膠溶膠之評估)

以前述方式評估實例 12 和 13 之塑膠溶膠的黏度。於剪力由 5 至 700 秒⁻¹及之後由 700 至 5 秒⁻¹進行測定循環。此評估示於附圖 6，縱座標是黏度(Pa·s)，橫座標是切剪速率(秒⁻¹)。曲線 12 和 13 對應實例 12 和 13 的塑膠溶膠。這些曲線之檢視顯示實例 12 和 13 的塑膠溶膠黏度高於實例 6 之黏度的塑膠溶膠。亦可觀察到，雖然實例 13 乾燥之前的分散液黏度實質上低於實例 6 中之黏度，所得塑膠溶膠的黏度相仿。此外，實例 12 和 13 的塑膠溶膠類似於實例 6 者，具有擬塑膠行為，其特徵在於低切剪速率的黏度提高，提高或降低切剪速率，黏度

皆提高。

【圖式簡單說明】

圖 1 所示者是以前述者對實例 1 試驗進行光學顯微術的分析結果。

圖 2 所示者是以前述者對實例 4 試驗進行光學顯微術的分析結果。

圖 3 所示者是以前述者對實例 1 試驗進行穿透電子顯微術的分析結果。

圖 4 所示者是實例 1、2、3 和 4 的試樣之韌度。

圖 5 所示者是實例 6 和 7 之塑膠溶膠的黏度。

圖 6 所示者是實例 12 和 13 之塑膠溶膠的黏度。

五、中文發明摘要

發明之名稱：複合材料的製法、複合材料及其用途
一種用以製造複合材料(M)之方法，其包含階段(E)
，據此，分散液(D)包含：

- (a) 至少一種聚合物，
- (b) 至少一種層狀化合物，和
- (c) 至少一種分散用液體，
其藉霧化而乾燥。

複合材料(M')包含：

- (a') 至少一種聚合物，
- (b') 至少一種層狀化合物，和
- (d') 相對於(a')於無水狀態之重量為至少 0.02 重量 %
之至少一種界面活性劑；組成顆粒的重均直徑 D50 低於
或等於 200 微米。

處理此複合材料之方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Process for the manufacture of a composite material,
composite material and use thereof

Process for the manufacture of a composite material (M) comprising a stage (E)
according to which a dispersion (D) comprising :

- (a) at least one polymer,
- (b) at least one lamellar compound, and
- (c) at least one dispersing liquid,
is dried by atomization.

Composite material (M') comprising :

- (a') at least one polymer,
- (b') at least one lamellar compound, and
- (d') at least 0.02 % by weight of at least one surface-active agent with respect to
the weight of (a') in the dry state; composed of particles having a weight-
average diameter D50 of less than or equal to 200 μm .

Method for processing this composite material.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種製備複合材料(M)之方法，其包含階段(E)，據此，分散液(D)包含：

- (a) 至少一種聚合物，
 - (b) 至少一種層狀化合物，和
 - (c) 至少一種分散用液體，
- 藉霧化而乾燥。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合物是鹵化聚合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中鹵化聚合物藉選自水性微懸浮液聚合法和水性乳液聚合法之聚合法而得到。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中層狀化合物選自綠土和 Laponite®黏土。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中分散液(D)另包含(d)至少一種界面活性劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在階段(E)之前，製備分散液(D)之階段(E')，據此，藉由使包含(a)一部分(c)和視情況適當而使用的(d)之分散液(A)與包含(b)和餘者(c)之分散液(B)摻合而製得分散液(D)。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中分散液(D)另包含(e)至少一種脞化劑。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中包含至少一個階段(E'')於階段(E)之後，據此，複合材料經處理以

(2)

調整其形態。

9. 一種複合材料(M')，包含：

(a') 至少一種聚合物，

(b') 至少一種層狀化合物，和

(d') 相對於(a')於無水狀態之重量為至少 0.02 重量 % 之至少一種界面活性劑；組成顆粒的重均直徑 D50 低於或等於 200 微米。

10. 如申請專利範圍第 9 項或藉如申請專利範圍第 1 項之方法製得之複合材料，其構成顆粒的重均直徑 D50 低於或等於 100 微米。

11. 如申請專利範圍第 9 項或藉如申請專利範圍第 1 項之方法製得之複合材料，其構成顆粒的重均直徑 D50 高於或等於 10 微米。

12. 如申請專利範圍第 9 項或藉如申請專利範圍第 1 項之方法製得之複合材料，其構成顆粒的平均縱橫比低於或等於 4。

13. 一種用以處理如申請專利範圍第 9 項或藉如申請專利範圍第 1 項之方法製得之複合材料之方法，其包含階段(E''')，據此製得塑膠溶膠。

14. 一種用以處理如申請專利範圍第 9 項或藉如申請專利範圍第 1 項之方法製得之複合材料之方法，其包含階段(E''''')，據此，材料的聚合物被置於溫度高於或等於其熔點或膠凝溫度中。

846123

圖 1

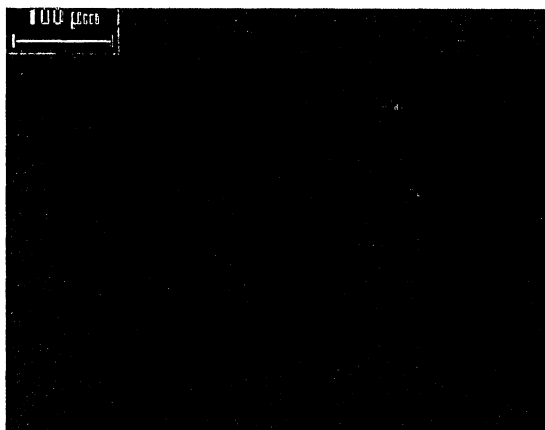


圖 2

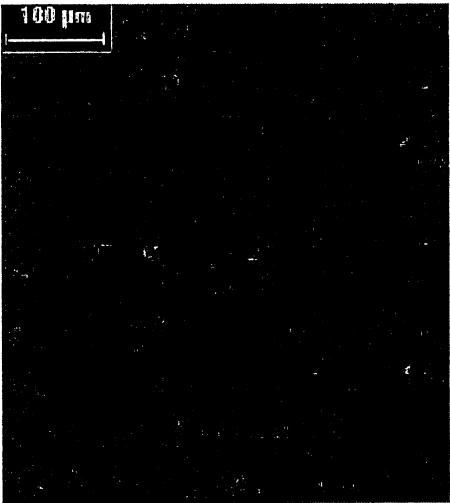


圖 3

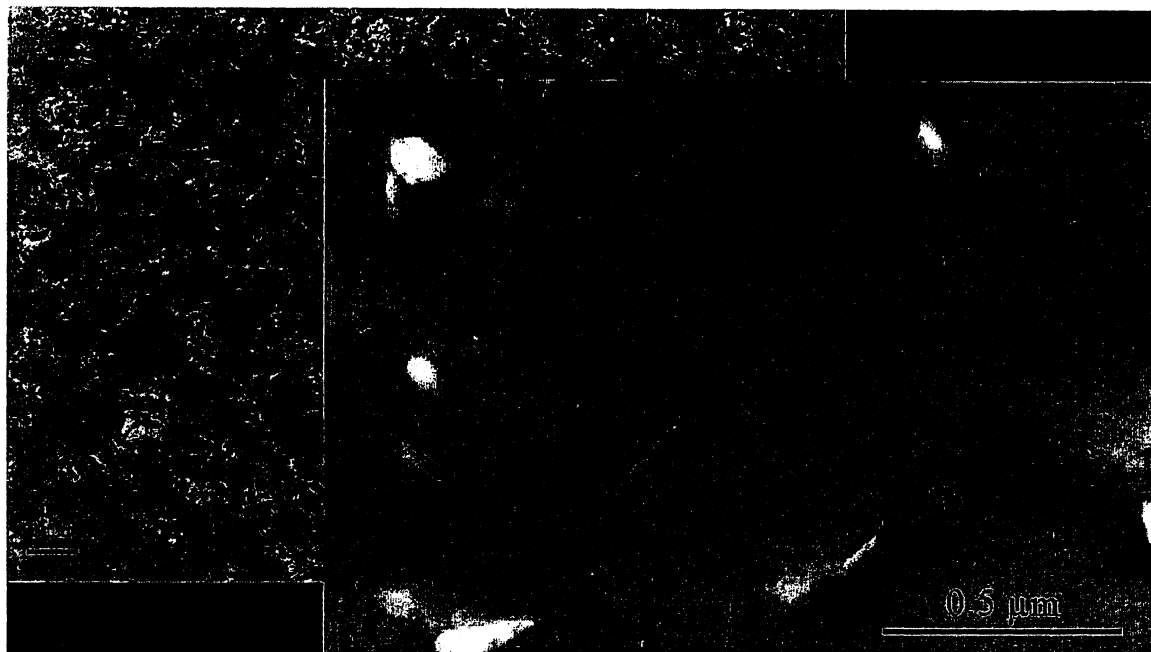


圖 4

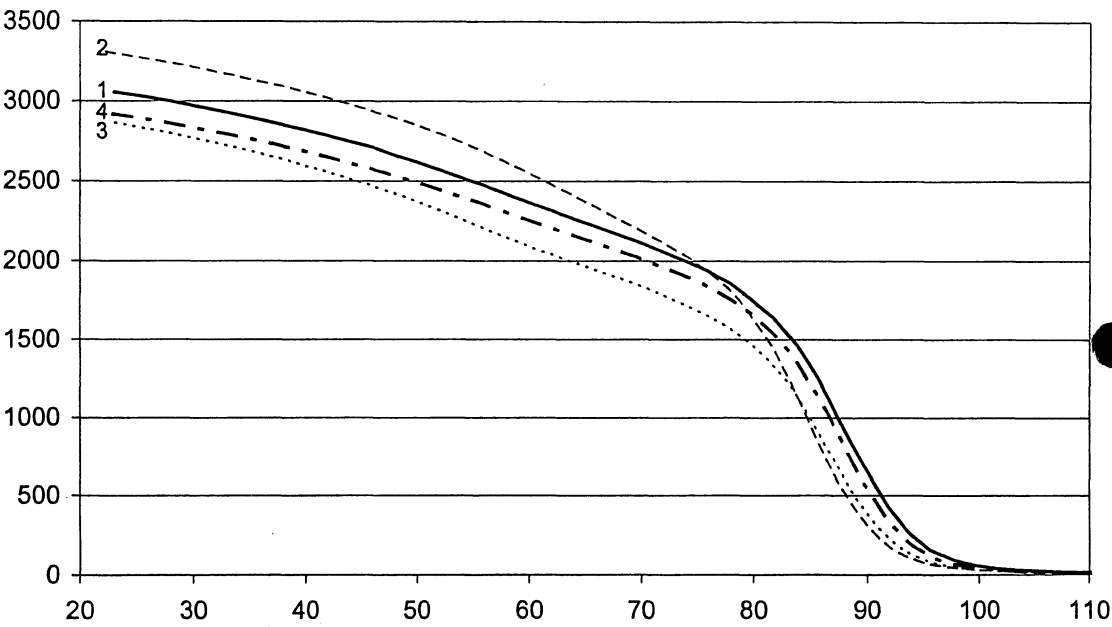


圖5

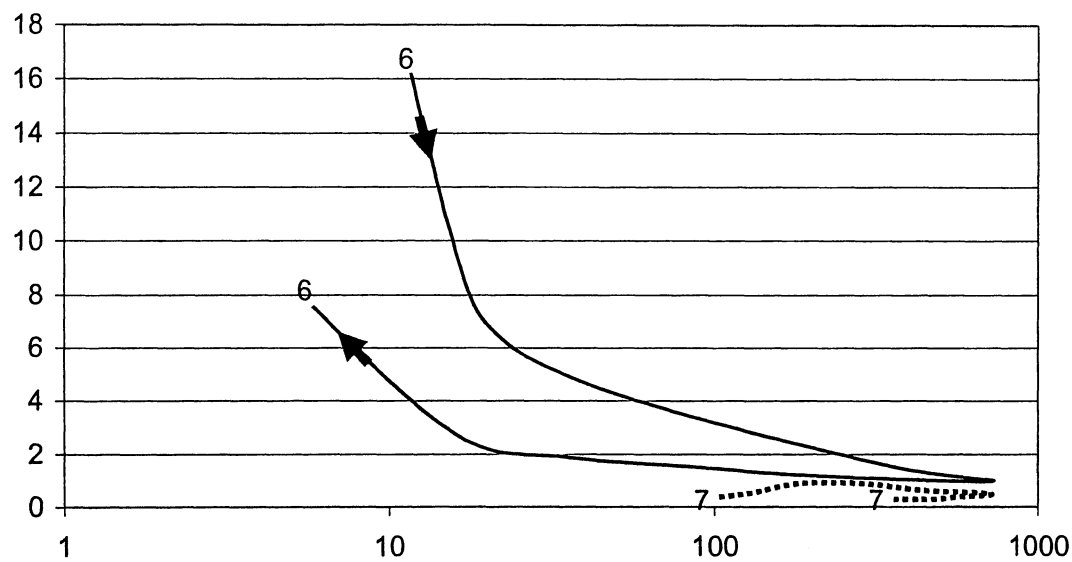
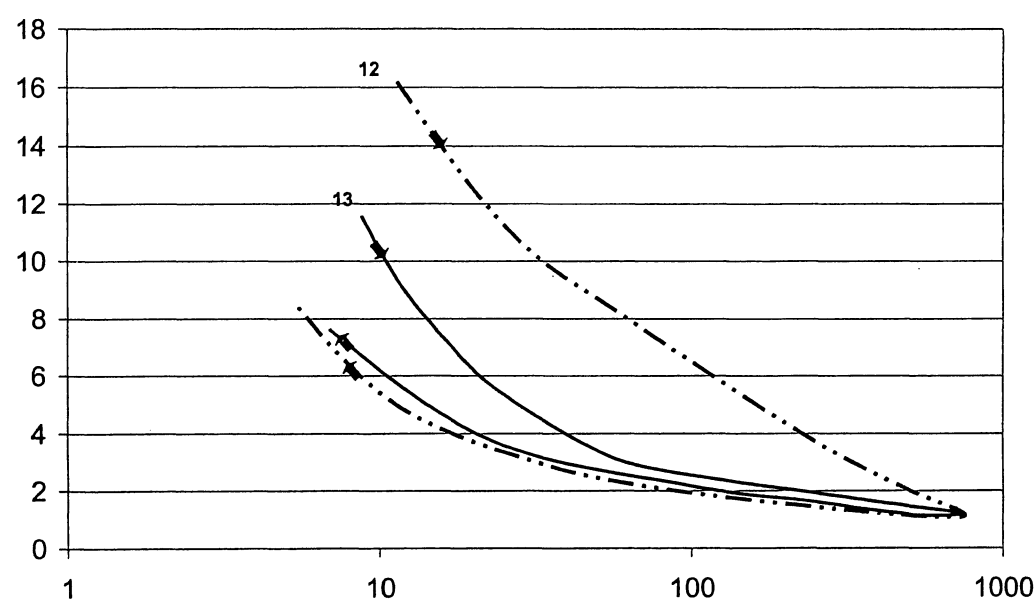


圖 6



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (3) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

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