

公告本

申請日期	91.1.25
案 號	91101241
類 別	C08J 9/16, C08L 23/16, 23/18, C08K 13/02

A4
C4

593473

(以上各欄由本局填註)

發明 新 型 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	可膨脹聚烯烴珠粒材料
	英 文	EXPANDABLE POLYOLEFIN BEAD MATERIAL
二、發明 新 型 人	姓 名	1. 克里斯坦 梅茲庫 3. 克勞斯 哈恩 CHRISTIAN MALETZKO KLAUS HAHN
	國 籍	1. -3. 均德國 GERMANY 4. 比利時 BELGIUM
住、居所	住、居所	1. 德國歐特里普市魯道夫-福巧街8號 RUDOLF-VIRCHOW-STR. 8, 67122 ALTRIP, GERMANY
	代 表 人 姓 名	2. 德國哈克朵夫-亞森漢市韋恩貝特街13號 WEINBIETSTR. 13, 67126 HOCHDORF-ASSENHEIM, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名 稱)	德商巴地斯顏料化工廠 BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國 籍	德國 GERMANY
住、居所 (事務所)	住、居所	德國來恩河勞域沙芬市 67056 Ludwigshafen, Germany
	代 表 人 姓 名	1. 喬千 卡哥 JOCHEN KARG 2. 湯馬士 卓珀 THOMAS DORPER

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

德國 2001年02月08日 10105618.4 有 無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

本發明係關於一種可膨脹聚烯烴珠粒材料，其已經過一種可防止在發泡時產生黏結現象之方法塗覆。

在造車，包裝，及休閒領域中使用聚烯烴發泡體珠粒以製造發泡體模製物之數量愈來愈多。膨脹聚丙烯發泡體珠粒(EPP)之工業製法為於超大氣壓下，使用揮發性發泡劑將聚丙烯浸漬在水性懸浮液中，然後降低該壓力，於是該浸漬珠料發泡。工業使用之發泡劑為丁烷，二氯二氟甲烷及CO₂。由於這些發泡劑會很快地自該聚丙烯再向外擴散，所以含發泡劑並以此種方法製成之聚丙烯珠粒被認為不能貯存。

德國專利申請案199 50 420及100 03 021已首先描述可貯存長時期且不會逸散任何實質量發泡劑之含發泡劑並具總體密度大於400克/升之可膨脹聚烯烴珠粒。因此，可以於超大氣壓下使用過熱蒸汽使其發泡至具總體密度小於200克/升。德國專利DE 199 50 420描述於高溫下經由使用有機發泡劑(較佳為戊烷)將聚烯烴珠粒浸漬在壓力槽之水性懸浮液內，並在進行減壓前冷卻該混合物至100°C以下之溫度以製備該珠粒之方法。德國專利DE 100 03 021描述在擠製機內混合聚丙烯丸粒與該有機發泡劑及成核劑，並於，例如，可避免起泡之溫度與壓力條件下進行擠製及製粒之方法。

目前項發現在起泡時，該可膨脹聚烯烴珠粒有黏結傾向，尤其若為了獲得低於100克/升之整體密度，需於相當高溫(亦即於高蒸汽壓下)下進行操作時，更會產生黏結現

五、發明說明(2)

象。由於經由使用發泡劑在水性懸浮液中進行浸漬以製備該可膨脹珠粒之方法通常要添加相當大量之金屬碳酸鹽或金屬磷酸鹽作為分散劑以避免該懸液體內所使用之聚烯烴丸粒產生黏結現象，所以明顯需要一種可避免移除這些分散劑並使其仍能維持在所形成該可膨脹珠粒上之方法。然而，金屬碳酸鹽及金屬磷酸鹽會損害膨脹後所獲得該發泡體珠粒之熔合，因此必需經由複雜的酸洗滌法(其會產生含鹽之廢水)移除該發泡體珠粒之金屬碳酸鹽及金屬磷酸鹽。

因此，本發明一項目的為提供可膨脹聚烯烴顆粒，其在發泡時不會黏結，且可以簡單地經熔合，得到發泡體模製物。

我們頃發現可經由使用0.01至3重量%長鏈脂肪酸之鹽及/或酯塗覆該可膨脹聚烯烴珠粒達成該目的。膨脹後，該塗層仍可維持在該發泡體珠粒上，因為該塗層並不會(或只極輕微)損害該產生發泡體之熔合方法。

德國專利DE-C 19541725描述可膨脹苯乙烯聚合物，其已經過三硬脂酸甘油酯及疏水矽酸鹽之混合物塗覆以減少吸水性。

就本發明而言，聚烯烴為：

- a) 均聚丙烯，
- b) 丙烯與0.1至15重量%(較佳0.5至12重量%)乙烯及/或C₄-C₁₀ α-烯烴之無規共聚物，較佳為丙烯與0.5至6重量%乙烯或0.5至15重量%1-丁烯之共聚物，或得自丙烯，0.5至6重量%乙烯，及0.5至6重量%1-丁烯

五、發明說明(3)

之三元共聚物，或

- c) a) 或 b) 及 0.1 至 75 重量%(較佳 3 至 50 重量%) 聚烯烴彈性體(例如，具有 30 至 70 重量% 丙烯)之 乙 烯-丙 烯 嵌 段 共 聚 物) 之 混 合 物， 或
- d) 乙 烯 (LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE) 或
- e) 自 a) 至 d) 所 提 及 該 聚 烯 烴 之 混 合 物 (或 若 需 要， 可 添 加 相 容 劑)。

a) 至 e) 所 列 示 該 聚 烯 烴 之 晶 體 熔 點 (DSC 最 大 值) 通 常 為 90 至 170°C， 其 熔 化 焓 (經 由 DSC 測 定) 較 佳 為 20 至 300 焦 耳 / 克， 且 該 熔 融 流 動 指 數 MFI (就 丙 烯 聚 合 物 而 言， 230°C， 2.16 kp； 就 乙 烯 聚 合 物 而 言， 190°C， 2.16 kp) 較 佳 為 0.1 至 100 克 / 10 分 鐘 至 DIN 53 735。

較 佳 聚 烯 烴 為 具 有 至 高 15 重 量 % 乙 烯 及 / 或 1-丁 烯 之 丙 烯 均 聚 物 或 共 聚 物， 更 特 佳 為 具 有 1 至 5 重 量 % 乙 烯 之 丙 烯-乙 烯 共 聚 物。 其 熔 點 為 130 至 160°C 且 密 度 (於 室 溫 下) 為 約 900 克 / 升。

該 烯 烴 聚 合 物 可 以 已 經 過 至 高 50% 其 重 量 之 不 同 種 類 熱 塑 性 塑 膠 摻 合， 且 其 玻 璃 態 化 溫 度 (在 DSC 曲 線 中 之 彎 曲 點) 在 180°C 以 下。 適 合 之 熱 塑 性 塑 膠 實 例 為 具 5 至 40 重 量 % 之 聚 醯 胺。 可 添 加 習 用 相 容 劑 (例 如， 嵌 段 共 聚 物， 例 如， Exxelor P 1015 (EXXON)) 至 該 混 合 物 內。

已 發 現 不 需 要 不 同 種 類 之 任 何 熱 塑 性 塑 膠 混 合 物 亦 可 順 利 進 行 本 發 明。 由 於 外 來 熱 塑 性 塑 膠 之 存 在 會 損 害 該 聚 烯 烴 及 自 其 製 成 之 該 發 泡 體 之 再 製 性， 所 以 本 發 明 較 佳。

五、發明說明(4)

就本發明而言，為了塑化作用所添加之彈性乙烯-丙烯共聚物被認為屬於同一種類。

該聚烯烴可含有常用添加物，例如，抗氧化劑，安定劑，火焰阻滯劑，臘，成核劑，填料，色素，及染料。

可用以製備該新穎可膨脹聚烯烴珠粒之起始物質為聚烯烴丸粒，其平均直徑較佳為0.2至10毫米，尤佳為0.5至5毫米。製備這些大部份為圓柱形或圓形極小丸粒之方法為擠製該聚烯烴，若需要可併用該計劃被摻合之熱塑性塑膠，或併用其它添加物，且若需要，可進行冷卻及製粒。

該極小丸粒應該較佳含0.001至10重量%(更佳0.1至5重量%，尤佳0.5至3重量%)成核劑。適合之成核劑實例為滑石及/或臘，以及碳黑，石墨，及發煙矽石。其可製成小泡孔發泡體，並在許多良好的情況下，沒有這些成核劑將不會發泡。

在製備該可膨脹珠粒之該較佳方法中，係使丸粒分散在攪拌反應器所含之懸浮介質內。該較佳懸浮介質為水。在這裡必需添加懸浮劑以確保該懸浮介質內該極小丸粒之均勻分佈。適合之懸浮劑為水不溶性無機安定劑，例如，磷酸三鈣，焦磷酸鎂，金屬碳酸鹽，以及聚乙醇醇；及表面活性劑，例如，十二烷基芳基磺酸鈉。其通常使用量為0.05至10重量%如WO-A 99/10419所述，若該懸浮介質之密度小於該懸浮丸粒之密度，則不必添加懸浮安定劑也行。例如，若該懸浮介質為乙醇或乙醇與至高50%水之混合物時，事實就是那樣。

五、發明說明(5)

該發泡劑之沸點應該為 -5 至 150°C ，尤佳為 25 至 125°C 。該發泡劑較佳為烷烴，烷醇，酮，醚，或酯。特別較佳者為戊烷及已烷，尤佳為第二-戊烷，3,3-二甲基-2-丁酮，及4-甲基-2-戊酮。亦可使用發泡劑混合物。該發泡劑較佳不含鹵素。然而，不排除使用含少量(較佳少於10重量%，尤佳少於5重量%，含鹵素發泡劑(例如，二氯甲烷或氟烴)之發泡劑混合物。

以該丸粒為基準計，該發泡劑之使用量較佳為2至50重量%，尤佳為5至30重量%。可以在該反應器之內容物進行加熱前，加熱時，或加熱後添加該發泡劑。其可以全部同時導入或一份份地導入。

進行該浸漬法時，該溫度應該在該聚烯烴之軟化點附近。其可高於該熔點(晶體熔點) 40°C 至 25°C ，但是應該較佳在該熔點以下。就該聚丙烯而言，較佳浸漬溫度為 120°C 至 160°C 。

根據該發泡劑之用量與性質，以及根據該溫度，已確定該反應器內之壓力通常高於2巴，但不超過40巴。

該浸漬時間通常為0.5至10小時。在進行減壓並自該攪拌反應器內移除前，可經由，例如，使冷卻水通過該反應器套箱使該懸浮液冷卻至 100°C 以下之溫度，較佳冷卻至 $10-50^{\circ}\text{C}$ 。然後最好經由添加酸溶解該低溶性懸浮劑。一旦已減壓並自該反應器排出該批混合液時，可以自該懸浮介質中離析出該含發泡劑之珠粒，並洗滌。

在另一種製備該可膨脹珠粒之方法中，係將100重量份

五、發明說明(6)

數聚烯烴丸粒連同3至30重量份數揮發性有機發泡劑及0.01至8(較佳0.1至5)重量份數細顆粒成核劑，以及，若需要，連同其它習知添加劑導至擠製機內，並於可溶化該含發泡劑之混合物之溫度下(較佳160至220°C)在該擠製機內混合。

適合成核劑之實例為滑石，聚烯烴臘，石墨粉末，發煙矽石，檸檬酸酯，以及未改質或改質膨潤土。可以使用之其它添加物為抗氧化劑，安定劑，火焰阻滯劑，填料，及色素。藉助於泵，於沿著該擠製劑下游之位置處計量3至30(較佳5至25)重量份數該揮發性有機發泡劑。該成核劑及，若需要，其它添加物可併用該發泡劑添加於此位置(而非上游處)，且在此種情況下，該添加物最好呈懸浮液或溶液之該發泡劑型式。

根據本發明，為了避免自該擠製機內排出時，該熔體發泡，必需於實際上不會使該丸粒發泡之溫度及壓力條件下進行該擠出物之擠製及製粒步驟。這些條件可根據該烯烴聚合物與該添加物之性質，及尤其所使用該發泡劑之含量及性質而不同。理想條件很容易由研究性試驗決定。

一種有用工業方法為在水浴(其溫度在100°C以下，壓力超過2巴)中進行水下製粒。該溫度必需不能太低，否則該熔體會該模板上固化，且該溫度必需不能太高，否則該熔體會膨脹。增加該發泡劑之沸點，或減少該發泡劑之用量可以使用較高水溫及較低壓，就該更特佳發泡劑第二-戊烷而言，該水浴之理想溫度為30至60°C，而該水壓為8

五、發明說明(8)

丙烯時係130至160°C。若為單一發泡程序，所達體密度係低於200克/升。基於技術與經濟考量，發泡一或多次以達到低體密度係恰當的。

所得發泡珠體可藉已知方法製得發泡鑄物。

實例中所載之份數并百分比係以重量計。

實例

A. 製備含發泡劑之聚丙烯丸粒之方法

起始物質：

PP 1：	Novolen 3200 MC；得自Targor GmbH之聚丙烯
PP 2：	Novolen 3300，得自Targor GmbH之聚丙烯
臘：	Luwax AF31；得自BASF AG之聚丙烯(Mn 3000)
滑石：	HF 325級
碳黑：	Elftex 570 (Cabott)
Stab 1：	Ultranox 626 (General Electric)
Stab 2：	Lowinox TBM 6 (Great Lakes Chem.)
GTS：	三硬脂酸甘油酯
結塊防止劑：	Aerosil R 972；Degussa AG
抗靜電劑：	Armostat 3002；AKZO Chemie GmbH
ZnS：	硬脂酸鋅
MgS：	硬脂酸鎂
CaS：	硬脂酸鈣
AlS：	二硬脂酸鋁
StS：	硬脂酸硬脂醯酯
NaS：	硬脂酸鈉

五、發明說明(9)

丸粒之製法：

丸粒 G 1

使100份PP 1與1份滑石及0.5份臘混合，並經由雙螺桿擠製機處理，得到 $l:d=3:1$ (長度直徑比)及重量為1.3毫克之丸粒。

丸粒 G 2

使100份PP 2與2份碳黑，1份滑石，0.5份臘，0.05份Stab 1及0.05份Stab 2混合，並經加工處理，得到 $l:d=2.1:1$ 及重量為1.3毫克之丸粒。

進行浸漬之材質用量：

丸粒：	296.1公斤
水：	658.1公斤
第二-戊烷：	62.2公斤
碳酸鈣：	13.3公斤(Calcilit 1G; Alfa)
Lutensol A0 3109：	53.3克(BASF AG)

浸漬：

將該起始物質裝入具有交叉葉片攪拌器及擋板之1.36米³攪拌容器內。在2.5小時內使該混合物達至浸漬溫度(丸粒1為140°C，而丸粒2為133°C)，並維持於該溫度下，費時30分鐘，繼而冷卻至室溫，並使用18.3升65%強度硝酸溶解該碳酸鈣。洗滌該浸漬丸粒，並自該水中離心出來，然後借助於氣流乾燥器進行乾燥。在進行該乾燥步驟，立即可使用購自公司之抗靜電劑以防止任何靜電荷產生。該發泡劑在該丸粒1中之含量為11.0%，而在該丸粒2中之含量為

五、發明說明(10)

10.8%。該DSC在該熔化範圍內有雙尖峰，就該丸粒1而言，該高溫尖峰於166.2°C，而就該丸粒2而言，該高溫尖峰於160.8°C。

B. 塗料組合物之製法

使表1所予之該塗料組合物各百分比組份很緊密地互相混合數分鐘。所形成該塗料組合物(B1-B10)呈具良好流動性之粉狀型式。

表1

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
ZnS	46									
MgS		46								
AlS			46							
CaS				46	46			77		
NaS									77	
StS										77
GMS					40	77				
GTS	40	40	40	40			77			
結塊防止劑	10	10	10	10	10	16	16	16	16	16
抗靜電劑	4	4	4	4	4	7	7	7	7	7

C 塗層

在漿式混合器內使該塗料組合物與A項所述之該可膨脹丸料緊密混合，因此可塗敷至該丸粒上。表2中所列之用量係為每100份PP丸粒之份數。該混合時間為2至3分鐘。

D 發泡與機械性質

使用如在EPS加工中常用之蒸汽操作壓力預發泡械以進行該發泡方法。逐漸增加該蒸汽壓力，且於各情況下，該蒸汽施加時間為12秒。該發泡體珠粒已乾燥後，使用篩分步驟以測定黏結程度及整體密度。表2提供可以使該黏結程

五、發明說明(11)

度維持在1%以下之最高蒸汽壓力。根據DIN 53571測定部份該試樣之抗拉強度，作為熔合品質之評估依據。

可以使用之該最高蒸汽壓愈高，可獲得之整體密度愈低。因此使用硬脂酸鈣(實例6至8)可獲得最低整體密度。由於使用不同級之聚丙烯以減少該丸粒1及2，所以在該模製物之可獲得最高蒸汽壓與機械性質之間會有差異。

五、發明說明 (12)

表 2

塗料	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15
丸粒	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G2	G2	G2	G2	G2	G2	G2
塗料	無	B1	B1	B2	B3	B4	B4	B8	B4	B8	B5	B6	B7	B9	B10
用量 [品脫]	---	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.7	0.3	0.7	0.2	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3
發泡*															
蒸汽壓力 [巴]	2.3**	2.4	2.6	3.0	2.9	3.4	4.0	4.0							
整體密度 [克/升]	222	182	121	82	90	65	53	53							
機械性質															
模製密度 [克/升]						77	79	58							
抗拉強度 [千帕]						915	816	815							

* 所列示試驗為使用可以使該黏結程度維持在1%以下之最高蒸汽壓所進行之試驗；
** 在此種情況下，甚至於2.3巴壓力時，該黏結程度比1%大很多。

四、中文發明摘要(發明之名稱: 可膨脹聚烯烴珠粒材料)

本發明係關於可膨脹聚烯烴珠粒材料, 其含有發泡劑, 並已經過0.01至3重量%鹽及/或長鏈脂肪酸之酯(較佳為硬脂酸鈣)塗覆以避免在發泡時產生黏結現象。

英文發明摘要(發明之名稱: EXPANDABLE POLYOLEFIN BEAD MATERIAL)

The invention relates to expandable polyolefin beads which comprise blowing agent and have been coated with from 0.01 to 3% by weight of a salt and/or ester of a long-chain fatty acid, preferably with calcium stearate, to prevent caking during foaming.

五、發明說明 (7)

至 12 巴。

根據本發明以該可膨脹珠粒重量為基準計，使用 0.01 至 3% (較佳 0.1 至 1.0%) 抗黏結劑塗覆該可膨脹珠粒，以在習用混合組裝 (例如，漿式混合器) 內進行本方法。適合抗黏結劑為金屬皂類，亦即，長鏈，未分支或分支，脂肪族或環脂肪族羧酸之金屬鹽 (見 "Metallic Soaps" by Szczepanek + Könen, Ullmann's Encyclopedia, 第 6 版, Wiley VCH)，較佳者為二-或三價金屬之脂肪族 C_{16} - C_{36} 單羧酸鹽，特別較佳暫為硬脂酸鈣。其它適合材質為臘及脂肪，亦即上述該長鏈羧酸酯，較佳為甘油酯，尤佳為硬脂酸甘油酯。亦可使用上述該鹽及酯之混合物。其它適合材質為長鏈脂肪酸醯胺。已發現疏水性抗黏結劑特別適合。

除了本發明該抗黏結劑外，該塗料較佳亦含 0.01 至 0.5 重量 % 結塊防止劑及 / 或 0.01 至 0.3 重量 % 抗靜電劑於各情況下，其係以該珠料重量為基準計。該結塊防止劑可防止該粉狀抗黏結劑結塊。適合之結塊防止劑實例為微細顆粒矽石，滑石，及膨潤土。該抗靜電劑可防止該抗黏結劑帶靜電荷，並防止其黏附於該混合組裝之器壁或該攪拌器。適合抗靜電劑之實例為磺酸烷酯，硫酸烷酯，磷酸烷酯，脂肪醇乙氧基物，及第四銨化合物。

含發泡劑且整體密度大於 400 克 / 升之珠粒可利用熱空氣或水蒸氣在壓力預發泡器中以傳統方法發泡。以水蒸氣發泡時，視發泡劑與聚合基質之態樣以及所須體密度，水蒸氣壓係 2 至 4.5 bar，發泡時間為 3 至 30 秒，發泡期間之溫度係高於 100°C，特別係聚

六、申請專利範圍

1. 一種具整體密度400克/升至900克/升之可膨脹聚烯烴珠粒材料，其含1至40重量%揮發性有機發泡劑，且以其重量為基準計，其已經過0.01%至3%長鏈羧酸之鹽及/或酯及/或醯胺塗覆以防止黏結，其中該聚烯烴為具1至5重量%之均聚丙烯或丙烯-乙烯共聚物。
2. 根據申請專利範圍第1項之珠粒材料，其中該抗黏結劑為具有16至36個碳原子之脂肪族單羧酸鹽或酯。
3. 根據申請專利範圍第2項之珠粒材料，其中該抗黏結劑為二價或三價金屬鹽。
4. 根據申請專利範圍第2項之珠粒材料，其中該抗黏結劑為甘油酯。
5. 根據申請專利範圍第1項之珠粒材料，其中該抗黏結劑具疏水性。
6. 根據申請專利範圍第1項之珠粒材料，其中該塗料亦含抗靜電劑及/或結塊防止劑。
7. 根據申請專利範圍第1項之可膨脹聚烯烴珠粒材料，其係用於製造發泡體。
8. 根據申請專利範圍第2項之珠粒材料，其中該抗黏結劑為硬脂酸鈣或三硬脂酸甘油酯。