

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 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
美國	1998 年 5 月 12 日	09/076,289	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

汽車儀錶板與門板典型上為複合材料，其係製自堅硬背襯，用以支撐半硬質聚胺基甲酸酯發泡體，其中半硬質聚胺基甲酸酯發泡體係以皮層配料覆蓋。此種皮層配料典型上為聚氯乙烯(PVC)與腈橡膠(NBR)之摻合物。此腈橡膠係被加入此種摻合物中，作為PVC之永久改質劑，使其具有較高度之撓性。

汽車工業目前正朝向較具氣體動力之物體設計發展，其典型上包含較大玻璃區域。此種設計改變，已顯著地增加汽車內部之熱與紫外光老化之要求條件。這因而已顯著地使得被加諸於汽車內部面板中作為皮層使用之聚合物之要求增加。

可採用熱與光安定劑，以改良作為汽車內部面板之皮層使用之習用PVC/NBR摻合物之熱與紫外光耐老化特性。但是，此種摻合物之耐老化特性可藉由加入添加劑而被改良之程度，係受到限制。事實上，在此種應用中有對於性能特徵之要求，其迄今尚未利用熱與光安定劑實現。例如，對於使用在汽車面板中之皮層而言，一般高度期望在車輛之整個使用年限中，於高熱與強烈紫外光條件下抵抗褪色與裂化。

NBR/PVC摻合物係提供一系列物理性質，這使其可作為汽車面板之皮層組合物使用。NBR係充作PVC之永久彈性化單體。其亦充作收縮控制劑與壓花助劑，及改良紋理保持性。在此種摻合物中之NBR進一步提供真空成形厚度控

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

制，及顯示低霧特性。NBR可與PVC高度相容，並具有回收再用之能力。被用來取代NBR之任何聚合物，必須顯示此等必要特性。

美國專利5,380,785揭示一種橡膠態聚合物，其可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該橡膠態聚合物包含之重複單位係由以下物質組成，(a)丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高40百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)丙烯腈，(d)苯乙烯，(e)一種半酯順丁烯二酸酯皂，及(f)一種交聯劑。

美國專利5,380,785進一步揭示一種製備橡膠態聚合物之方法，該聚合物可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該方法包括之步驟為(1)使(a)丙烯酸丁酯或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)丙烯腈，及(d)交聯劑，於乳化聚合條件下聚合，以產生含有種子聚合物之乳膠；(2)於乳化聚合條件下，將(a)苯乙烯，(b)其他丙烯腈，及(c)其他交聯劑，添加至含有種子聚合物之乳膠中，其會造成含有橡膠態聚合物之乳化液形成；及(3)自含有橡膠態聚合物之乳化液，回收橡膠態聚合物。美國專利5,380,785所揭示用以合成此橡膠態聚合物之方法，係為一種批次且半連

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

續之方法。

美國專利 5,616,651 揭示一種以胺基醇處理，使此種橡膠態聚合物之乳膠除臭之技術。更明確言之，美國專利 5,616,651 係揭示一種製備橡膠態聚合物之方法，該聚合物可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該方法包括之步驟為(1)使(a)丙烯酸丁酯，(b)至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)丙烯腈，(d)交聯劑，及(e)半酯順丁烯二酸酯皂，於乳化聚合條件下聚合，以產生含有種子聚合物之乳膠；(2)於乳化聚合條件下，將(a)苯乙烯，(b)其他丙烯腈，及(c)其他交聯劑，添加至含有種子聚合物之乳膠中，其會造成含有橡膠態聚合物之乳化液形成；(3)將胺基醇添加至含有橡膠態聚合物之乳化液中；及(4)自含有橡膠態聚合物之乳化液中，回收橡膠態聚合物。

美國專利 5,674,933 揭示一種低成霧橡膠態聚合物，其可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該橡膠態聚合物包含之重複單位係由以下物質組成，(a)丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸 2-乙基己酯之混合物，其含有至高約 40 百分比之丙烯酸 2-乙基己酯，(b)至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)丙烯腈，(d)苯乙烯，(e)界面活性劑，選自包括磺酸鹽與硫酸鹽衍生物，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與多羧酸鹽，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

及(g)交聯劑。

美國專利 5,674,933 進一步揭示一種製備橡膠態聚合物之方法，該聚合物可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物。此方法包括之步驟為(1)使(a)丙烯酸丁酯，(b)至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)丙烯腈，(d)交聯劑，及(e)界面活性劑，選自包括磺酸鹽與硫酸鹽衍生物，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽，於乳化聚合條件下聚合，以產生含有種子聚合物之乳膠；(2)於乳化聚合條件下，將(a)苯乙烯，(b)其他丙烯腈，及(c)其他交聯劑，添加至含有種子聚合物之乳膠中，其會造成含有橡膠態聚合物之乳化液形成；(3)將胺基醇添加至含有橡膠態聚合物之乳化液中；及(4)自含有橡膠態聚合物之乳化液中，回收橡膠態聚合物。揭示於此專利中用以製造橡膠態聚合物之方法，當然是一種批次且半連續之方法。

發明摘要

本發明係關於一種合成橡膠態聚合物之連續方法，此聚合物可與PVC摻合，以製造皮革組合物。此等組合物特別可用於製造汽車內部鑲板用之皮層。利用此橡膠態聚合物製成之皮層組合物，係比利用習用之NBR/PVC摻合物製成者，提供較高程度對熱與紫外光之抵抗性。本發明之橡膠態聚合物，亦提供低霧特性、低氣味、收縮控制及紋理保持性。其亦充作壓花助劑，及充作永久彈性化改質劑。本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

發明之橡膠態聚合物亦具有使其可用於構成墊片應用之特性。

更明確言之，本發明係揭示一種製備橡膠態聚合物之方法，此聚合物可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該方法包括連續進行以下步驟，(1)將(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈單體，(d)交聯劑，(e)磺酸鹽界面活性劑，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽，(g)水，及(h)自由基發生劑，裝填至第一個聚合反應區帶中；(2)使單體在第一個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生具有固含量不超過約10百分比之低固體聚合反應媒質；(3)將(a)該低固體聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第二個聚合反應區帶中；(4)使單體在第二個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生具有固含量不超過約20百分比之中間固體含量聚合反應媒質；(5)將(a)該中間固體含量之聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第三個聚合反應區帶中；(6)使單體在第三個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生具有固含量不超過約30百分比之高固體聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

合反應媒質；(7)將(a)該高固體聚合反應媒質，(b)苯乙烯，(c)其他丙烯酸脂，及(d)其他交聯劑，裝填至第四個聚合反應區帶中；(8)使單體在第四個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生含有橡膠態聚合物之乳化液；及(9)自含有橡膠態聚合物之乳化液中，回收橡膠態聚合物。

本發明進一步揭示一種製備橡膠態聚合物之方法，此聚合物可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該方法包括連續進行以下步驟，(1)將(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯酸脂單體，(d)交聯劑，(e)磺酸鹽界面活性劑，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽，(g)水，及(h)自由基發生劑，裝填至第一個聚合反應區帶中；(2)使單體在第一個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生具有固含量不超過約10百分比之低固體聚合反應媒質；(3)將(a)該低固體聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯酸脂單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第二個聚合反應區帶中；(4)使單體在第二個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生具有固含量不超過約20百分比之中間固體含量聚合反應媒質；(5)將(a)該中間固體含量之聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

其他丙烯腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第三個聚合反應區帶中；(6)使單體在第三個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生具有固含量不超過約30百分比之高固體聚合反應媒質；(7)將(a)該高固體聚合反應媒質，(b)苯乙烯，(c)其他丙烯腈，及(d)其他交聯劑，裝填至第四個聚合反應區帶中；(8)使單體在第四個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少約80百分比，以產生含有橡膠態聚合物之乳化液；(9)添加胺基醇至該含有橡膠態聚合物之乳化液中；及(10)自含有橡膠態聚合物之乳化液中，回收橡膠態聚合物。

發明詳述

可與聚氯乙烯摻合以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物之橡膠態聚合物，可利用本發明之技術，藉連續自由基乳化聚合方法合成。此等橡膠態聚合物包含之重複單位係衍生自(a)丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈，(d)苯乙烯，及(e)交聯劑。此交聯劑典型上為多官能性丙烯酸酯、多官能性甲基丙烯酸酯或二乙烯基苯。可使用之交聯劑之一些特殊實例，包括甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯及二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯。

技術上而言，本發明之橡膠態聚合物含有重複單位(鏈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

結)，其係衍生自(a)丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈，(d)苯乙烯，及(e)交聯劑。此等重複單位與用以衍生出此等重複單位之單體之不同點，在於其含有比存在於個別單體中之碳-碳雙鍵少一個。換言之，一個碳對碳之雙鍵，係在單體聚合成橡膠態聚合物中之重複單位期間被消耗。因此，在敘述橡膠態聚合物含有不同單體時，事實上係意謂其含有衍生自彼等單體之重複單位。

本發明之橡膠態聚合物通常含有(a)約40重量百分比至約80重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高40重量百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)約5重量百分比至約35重量百分比之甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯，(c)約4重量百分比至約30重量百分比之丙烯腈，(d)約3重量百分比至約25重量百分比之苯乙烯，及(e)約0.25重量百分比至約8重量百分比之交聯劑。

此種橡膠態聚合物較佳係含有(a)約50重量百分比至約80重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)約3重量百分比至約25重量百分比之至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)約6重量百分比至約30重量百

五、發明說明(9)

分比之丙烯腈，(d)約5重量百分比至約18重量百分比之苯乙烯，及(e)約0.5重量百分比至約4重量百分比之交聯劑。

本發明之橡膠態聚合物，更佳係包含衍生自以下物質之重複單位，(a)約55重量百分比至約75重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)約5重量百分比至約20重量百分比之至少一種選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯之成員，(c)約10重量百分比至約25重量百分比之丙烯腈，(d)約8重量百分比至約14重量百分比之苯乙烯，及(e)約1重量百分比至約3重量百分比之交聯劑。在此段落中報告之百分比，係以橡膠態聚合物之總重量為基準。

本發明之橡膠態聚合物係在含水反應混合物中，利用自由基聚合反應技術合成。在此聚合技術中使用之反應混合物，係包含水、適當單體、適當自由基引發劑、交聯劑、磺酸鹽界面活性劑及分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽。在此聚合技術中使用之反應混合物，通常含有約10重量百分比至約80重量百分比之單體，以反應混合物之總重量為基準。此反應混合物較佳係含有約20重量百分比至約70重量百分比之單體，且更佳係含有約40重量百分比至約50重量百分比之單體。

用以進行此種聚合反應之反應混合物，典型上含有約0.1 phm(每百份單體重量比之份數)至約5 phm之至少一種選自包括烷基硫酸金屬鹽與烷基磺酸金屬鹽之成員，及約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

0.1 phm 至約 5 phm 之至少一種分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽。此反應混合物通常較佳係包含約 0.25 phm 至約 4.25 phm 之烷基磺酸金屬鹽或烷基硫酸金屬鹽，及約 0.25 phm 至約 4.25 phm 之分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽。此反應混合物通常更佳係包含約 0.4 phm 至約 3.5 phm 之烷基磺酸金屬鹽或烷基硫酸金屬鹽，及約 0.4 phm 至約 3.5 phm 之分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽。

用於此合成之自由基聚合反應技術，通常係經由將自由基引發劑加入此反應混合物中而引發。事實上，任何能夠產生自由基之化合物型式，均可作為自由基引發劑使用。自由基發生劑通常係以約 0.01 phm 至約 1 phm 範圍之濃度採用。常用之自由基引發劑包括各種過氧化合物，譬如過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化二苯甲醯、過氧化氫、過氧化二-第三-丁烷、過氧化二異丙苯、過氧化 2,4-二氯苯甲醯、過氧化癸醯、過氧化月桂醯、氫過氧化異丙苯、氫過氧化對-薄荷烷、氫過氧化第三-丁烷、過氧化乙醯、過氧化甲基乙基酮、過氧化琥珀酸、過氧二碳酸二鯨蠟酯、過氧醋酸第三-丁酯、過氧順丁烯二酸第三-丁酯、過氧苯甲酸第三-丁酯、過氧化乙醯基環己基磺醯等；各種偶氮化合物，譬如 2-第三-丁基偶氮基-2-氯基丙烷、偶氮二異丁酸二甲酯、偶氮二異丁腈、2-第三-丁基偶氮基-1-氯基環己烷、1-第三-戊基偶氮基-1-氯基環己烷等；各種烷基過縮酮，譬如 2,2-雙-(第三-丁基-過氧)丁烷等。水溶性過氧自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

由基引發劑，特別可用於此種含水聚合反應。

本發明之乳化聚合典型上係在約 60°F (20°C) 與 212°F (100°C) 間之溫度範圍進行。在溫度高於約 88°C 下，丙烯酸烷酯單體 (譬如丙烯酸丁酯) 有沸騰之傾向。因此，需要經加壓之夾套，以將此種丙烯酸烷酯單體加熱至溫度超過約 88°C。另一方面，在低於約 55°C 之聚合反應溫度下，需要氧化還原引發劑系統，以確保令人滿意之聚合速率。

極多種交聯劑可用以進行本發明之聚合反應。可使用之交聯劑之一些代表性實例，包括雙官能性丙烯酸酯、雙官能性甲基丙烯酸酯、三官能性丙烯酸酯、三官能性甲基丙烯酸酯及二乙烯基苯。一種特別有用之交聯劑為二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯。

可用於本發明之磺酸鹽界面活性劑，可市購得自極多種來源。例如，DuPont 以商標名 AlkanolTM 銷售烷基芳基磺酸鈉，Browning 化學公司以商標名 UfarylTM D1-85 銷售十二基苯磺酸鈉，及 Ruetgers-Nease 化學公司以商標名 Naxionate HydrotropeTM 銷售異丙苯磺酸鈉。可使用之磺酸鹽界面活性劑之一些代表性實例，包括甲苯-二甲苯磺酸鈉、甲苯磺酸鈉、異丙苯磺酸鈉、癸基二苯基醚磺酸鈉、十二基苯磺酸鈉、十二基二苯基醚磺酸鈉、1-辛烷磺酸鈉、十四烷磺酸鈉、十五烷磺酸鈉、十七烷磺酸鈉及甲苯磺酸鉀。

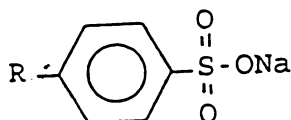
烷基苯磺酸之金屬鹽，係為高度較佳磺酸鹽界面活性劑種類。此金屬通常為鈉或鉀，其中以鈉較佳。烷基苯磺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

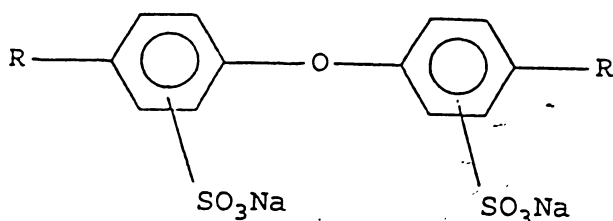
五、發明說明(12)

之鈉鹽，具有以下結構式：



其中R表示含有1至約20個碳原子之烷基。此烷基較佳係包含約8至約14個碳原子。

此磺酸鹽界面活性劑可為(單)二烷基化醚二磺酸鹽之混合物。此二磺酸鹽結構之優點，係為其每分子含有兩個離子性電荷，而非如在習用烷基磺酸鹽界面活性劑之情況中一樣之一個電荷。可用於本發明實施上之(單)二烷基化醚二磺酸鹽之混合物，可市購得自極多種來源。例如Dow化學公司銷售之Dowfax™烷基化二磺酸化二苯醚，其具有以下結構式：



其中R為烷基，其典型上為 $-C_6H_{13}$ 、 $-C_{10}H_{21}$ 、 $-C_{12}H_{25}$ 或 $-C_{16}H_{33}$ 。單-與二-十二基二苯醚二磺酸鈉，係由美國氰胺公司以DPOS-45界面活性劑銷售。適用於本發明中之 α -烯烴磺酸鹽界面活性劑，可市購得自Witco與Hoechst AG。

可用於本發明實施上之磺酸鹽界面活性劑，包括烷基硫酸之金屬鹽，其具有結構式 $ROSO_3X$ ，及烷基醚硫酸之金屬鹽，其具有結構式 $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3X$ ，其中X表示第Ia

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

族金屬，譬如鈉或鉀。月桂基硫酸鈉、乙醇胺月桂基硫酸鈉及三乙醇胺月桂基硫酸鈉，係為市購可得硫酸鹽界面活性劑之代表性實例。

使用於本發明聚合反應中之分散劑，通常為芳族甲醛縮合產物或聚羧酸鹽。此芳族甲醛縮合產物通常為聚磺酸鹽，其係為芳族化合物與甲醛之反應產物。此種芳族甲醛縮合產物皂類，可藉由相對較簡單之方法製成。例如，在此種方法中，使200份萘與200份98百分比之硫酸，在約165℃之溫度下反應5小時。接著使已製成之溶液冷卻，並以90份水稀釋。然後，添加107份30百分比之甲醛溶液，並將混合物在約80℃之溫度下攪拌20小時。將混合物慢慢加熱至100℃，一直到此反應期間結束時。接著於20℃至25℃下，以約165至180份25百分比之氨溶液，進行中和作用。然後過濾中和產物，及若必要則在真空乾燥機中乾燥。

此合成之許多變型是可能的，且廣範圍之芳族化合物及其衍生物，可與醛類、酮類及會脫除醛基之化合物反應；例如(a)藉由芳族磺酸與氯化苄或安息香之縮合所製成之分散劑；(b)藉由各種烷基芳基磺酸與鹵素芳基磺酸之縮合所製成之分散劑；(c)藉由磺酸化酚或2-萘酚與甲醛及各種氮化合物之縮合所製成之分散劑。芳族甲醛縮合產物之一些代表性實例，係示於美國專利5,674,933中，其陳述內容係以其全文併於本文供參考。

此羧酸鹽亦為一種水溶性聚合分散劑。例如，甲基丙烯酸可經聚合而產生水溶性均聚物，其可作為羧酸鹽分散劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

採用。與順丁烯二酸、丙烯酸-順丁烯二酸、順丁烯二酸甲基乙烯基醚及二異丁烯-順丁烯二酸(DIBMA)之共聚物，於本發明之實施上亦極有用。羧酸鹽分散劑可市購得自多種來源。

在本發明方法之第一個步驟中，係將(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈單體，(d)交聯劑，(e)磺酸鹽界面活性劑，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽，(g)水，及(h)自由基發生劑，加入第一個聚合反應區帶中。第一個聚合反應區帶典型上為聚合反應器，其能夠提供溫度控制與攪拌。

被加入此第一個聚合反應區帶中之單體混合物，典型上含有約40至約90重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物(其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯)，約5至約35重量百分比之甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯，約2至約30重量百分比之丙烯腈，及約0.25重量百分比至6重量百分比之交聯劑。被加入第一個聚合反應區帶中之單體混合物，典型上較佳係包含約50重量百分比至約85重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物(其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯)，約5重量百分比至約30重量百分比之丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

約4重量百分比至約28重量百分比之丙烯腈，及約0.5重量百分比至約4重量百分比之交聯劑。被加入第一個聚合反應區帶中之單體混合物，一般而言更佳係包含約60重量百分比至約80重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物(其含有至高約40百分比之丙烯酸2-乙基己酯)，約5重量百分比至約25重量百分比之甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯，約5重量百分比至約25重量百分比之丙烯腈，及約1至約3重量百分比之交聯劑。

在本發明方法之第二個步驟中，係使被加入第一個聚合反應區帶中之單體聚合至轉化率為至少約80百分比。在第一個聚合反應區帶中達成之單體轉化率，較佳為至少約90百分比，而在第一個聚合反應區帶中達成之單體轉化率，更佳為至少約95百分比。

將在第一個反應區帶中製成乳膠之固含量限制為最大值約10百分比，是很重要的。在大部份情況中，離開第一個反應區帶之乳膠之固含量，係在約2百分比至約10百分比之範圍內。通常較佳係將在第一個反應區帶中製成之乳膠之固含量限制為最大值約9百分比。在大部份情況中，離開第一個反應區帶之乳膠之固含量，較佳係在約5百分比至約9百分比之範圍內。通常更佳係將在第一個反應區帶中製成之乳膠之固含量，限制為最大值約8百分比。在大部份情況中，離開第一個反應區帶之乳膠之固含量，較佳係在約6百分比至約8百分比之範圍內。因此，在第一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

聚合反應區帶中進行之聚合反應，會造成低固體聚合反應媒質之形成。

在第一個聚合反應區帶中進行之自由基乳化聚合，典型上係在約10°C至約95°C範圍之溫度下進行。於大部份情況中，在第一個聚合反應區帶中之聚合反應溫度，係在約20°C至約80°C之範圍內。在第一個聚合反應區帶中之溫度，典型上更佳係在約40°C至60°C之範圍內。

在本發明方法之第三個步驟中，係將該低固體聚合反應媒質，及(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈單體，及(d)交聯劑之混合物，加入第二個聚合反應區帶中。第二個聚合反應區帶典型上為聚合反應器，其能夠提供溫度控制與攪拌。此第二個聚合反應區帶(第二個反應器)，典型上係與第一個聚合反應區帶(第一個反應器)於設計上類似或相同。被加入第二個聚合反應區帶中之單體混合物，典型上係與被加入第一個聚合反應區帶中之單體混合物為類似或相同組合物。

在本發明方法之第四個步驟中，係使被加入第二個聚合反應區帶中之單體聚合至轉化率為至少約80百分比。在第二個聚合反應區帶中達成之單體轉化率，較佳為至少約90百分比，而在第二個聚合反應區帶中達成之單體轉化率，更佳為至少約95百分比。

將在第二個反應區帶中製成乳膠之固含量限制為最大值約20百分比，是很重要的。在大部份情況中，離開第二個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

反應區帶之乳膠之固含量，係在約6百分比至約20百分比之範圍內。通常較佳係將在第二個反應區帶中製成之乳膠之固含量限制為最大值約19百分比。在大部份情況中，離開第二個反應區帶之乳膠之固含量，較佳係在約12百分比至約19百分比之範圍內。通常更佳係將在第二個反應區帶中製成之乳膠之固含量，限制為最大值約18百分比。在大部份情況中，離開第二個反應區帶之乳膠之固含量，較佳係在約14百分比至約18百分比之範圍內。因此，在第二個聚合反應區帶中進行之聚合反應，會造成中間固體含量之聚合反應媒質形成。

在第二個聚合反應區帶中進行之自由基乳化聚合，典型上係在約15°C至約100°C範圍之溫度下進行。於大部份情況中，在第二個聚合反應區帶中之聚合反應溫度，係在約25°C至約85°C之範圍內。在第二個聚合反應區帶中之溫度，典型上更佳係在約45°C至65°C之範圍內。

在本發明方法之第五個步驟中，係將該中間固體含量之聚合反應媒質，及(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈單體，及(d)交聯劑之混合物，加入第三個聚合反應區帶中。此第三個聚合反應區帶典型上為聚合反應器，其能夠提供溫度控制與攪拌。此第三個聚合反應區帶(第三個反應器)，典型上係與第一個聚合反應區帶(第一個反應器)及第二個聚合反應區帶(第二個反應器)於設計上類似或相同。被加入第三個聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

合反應區帶中之單體混合物，典型上係與被加入第一個與第二個聚合反應區帶中之單體混合物為類似或相同組合物。

在本發明方法之第六個步驟中，係使被加入第三個聚合反應區帶中之單體聚合至轉化率為至少約80百分比。在第三個聚合反應區帶中達成之單體轉化率，較佳為至少約90百分比，而在第三個聚合反應區帶中達成之單體轉化率，更佳為至少約95百分比。

將在第三個反應區帶中製成乳膠之固含量限制為最大值約30百分比，是很重要的。在大部份情況中，離開第三個反應區帶之乳膠之固含量，係在約12百分比至約30百分比之範圍內。通常較佳係將在第三個反應區帶中製成之乳膠之固含量限制為最大值約28百分比。在大部份情況中，離開第三個反應區帶之乳膠之固含量，較佳係在約20百分比至約28百分比之範圍內。通常更佳係將在第三個反應區帶中製成之乳膠之固含量，限制為最大值約26百分比。在大部份情況中，離開第三個反應區帶之乳膠之固含量，最佳係在約22百分比至約26百分比之範圍內。因此，在第三個聚合反應區帶中進行之聚合反應，會造成高固體聚合反應媒質之形成。

在第三個聚合反應區帶中進行之自由基乳化聚合，典型上係在約20°C至約100°C範圍之溫度下進行。於大部份情況中，在第三個聚合反應區帶中之聚合反應溫度，係在約30°C至約90°C之範圍內。在第三個聚合反應區帶中之溫度，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

典型上更佳係在約 50°C 至 70°C 之範圍內。

在本發明方法之第七個步驟中，係將該高固體聚合反應媒質、苯乙烯單體、其他丙烯腈單體及其他交聯劑，加入第四個聚合反應區帶中。一般而言，係添加約 4 重量份數至約 30 重量份數之苯乙烯，約 1 重量份數至約 20 重量份數之其他丙烯腈，及約 0.01 至 2 重量份數之交聯劑。在此聚合反應之第二個階段中，較佳係添加約 6 重量份數至約 22 重量份數之苯乙烯，約 3 重量份數至約 12 重量份數之丙烯腈，及約 0.05 重量份數至 1 重量份數之交聯劑。典型上更佳係將約 10 重量份數至約 17 重量份數之苯乙烯，約 4 重量份數至約 8 重量份數之丙烯腈，及約 0.1 重量份數至約 0.5 重量份數之交聯劑，添加至高固體聚合反應媒質中，以引發聚合反應之第二相。

在第四個聚合反應區帶中進行之自由基乳化聚合，作為第二階段聚合反應，典型上係在約 25°C 至約 100°C 範圍之溫度下進行。於大部份情況中，在第四個聚合反應區帶中之聚合反應溫度，係在約 35°C 至約 95°C 之範圍內。在第一個聚合反應區帶中之溫度，典型上更佳係在約 60°C 至 80°C 之範圍內。

通常可有利地在一系列兩個或多個反應器中進行第二階段聚合反應。利用多重反應器以進行第二階段聚合反應，可獲得較高轉化率與較低殘餘單體含量。在聚合反應之第二相中，稍微增加反應器至反應器之溫度，是特別有用的。於任何情況下，將獲得最後單體轉化率為至少約 90 百

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

分比，且較佳為至少95百分比。最後單體轉化率更佳為至少約99百分比。

在聚合反應已完成後，通常需要將胺基醇添加至乳化液中，以使乳膠除臭。此胺基醇通常具有結構式 HO-A-NH_2 ，其中A表示次烷基，其含有2至約20個碳原子。此胺基醇通常較佳係包含2至約10個碳原子，其中以含有2至約5個碳原子之胺基醇類最佳。乙醇胺($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$)，其亦被稱為2-胺基乙醇與2-羥乙胺，係為高度較佳胺基醇之代表性實例。較佳胺基醇類之一些其他實例，包括3-胺基丙醇、4-胺基丁醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇、N-甲基-2,2-亞胺基二乙醇及5-胺基戊醇。

此除臭步驟係在允許胺基醇與存在於乳化液中之殘留丙烯酸正-丁酯及丙烯酸腈反應之條件下進行。此反應係於寬廣溫度範圍內進行，且除臭步驟可於約 5°C 與約 95°C 範圍內之任何溫度下進行。但是，為了實用理由，除臭步驟通常係在約 20°C 至約 70°C 範圍之溫度下進行。由於此反應在較高溫度下較快，故所需要之反應時間量將會隨著增加溫度而減少。例如，在約 20°C 之溫度下，於除臭步驟中之滯留時間可能需要一至三天。另一方面，在約 65°C 之溫度下，通常僅需要約兩小時之反應時間。

胺基醇與殘留丙烯酸正-丁酯單體及殘留丙烯酸腈單體反應所需要之時間量，亦依所使用之胺基醇含量而定。一般而言，係添加約0.05重量百分比至約2重量百分比之胺基醇，以乳化液之總重量為基準。更典型上，係添加約0.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

重量百分比至約1.5重量百分比之胺基醇。通常較佳係使用約0.3重量百分比至約1重量百分比之胺基醇。

藉本發明之連續聚合方法製成之橡膠態聚合物，係在選用之除臭步驟後，自乳化液(乳膠)回收。這可利用標準凝聚技術達成。例如，凝聚可藉由添加鹽、酸或兩者至乳膠中而達成。

在藉凝聚回收橡膠態聚合物後，可將其洗滌以進一步減少氣味。這可藉由簡單地將水傾倒或噴塗在橡膠態聚合物上而達成。亦可將橡膠態聚合物置於水浴中進行洗滌，其將進一步減少氣味。在洗滌後，橡膠態聚合物係以一般方式乾燥。

有時可有利地使該乾燥橡膠態聚合物轉化成粉末，以幫助其使用。在此情況中，將分配劑添加至橡膠態聚合物中是有利的。可採用之分配劑之一些代表性實例，包括碳酸鈣、乳化聚氯乙烯及矽石。碳酸鈣為可用於此種應用中之高度令人滿意之分配劑。

藉本發明方法製成之橡膠態聚合物，可與聚氯乙烯摻合，以製造似皮革組合物。此等皮革組合物係提供諸性質之優越組合，以利用於製造汽車應用上之面板用皮層配料。此等皮革組合物可利用標準混合技術，經由將橡膠態聚合物摻合至聚氯乙烯(PVC)中而製成。當摻合至PVC中以製造此種皮革組合物時，橡膠態聚合物高度較佳係呈粉末形式。

可採用極多種可與聚氯乙烯樹脂相容之增塑劑。高度適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(22)

合此項應用之增塑劑之一些代表性實例，包括松香酸衍生物，譬如氫化松香醇、松香酸甲酯及氫化松香酸甲酯；醋酸衍生物，譬如醋酸異丙苯基苯酯；己二酸衍生物，譬如己二酸苄基辛酯、己二酸二丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二-(2-乙基己基)酯、己二酸二異壬基酯、己二酸二異辛酯、己二酸二壬酯、己二酸C7-9線性烷酯、己二酸二癸醯酯、己二酸辛基癸酯(己二酸正-辛基正-癸基酯)、己二酸直鏈醇酯、己二酸二癸酯(己二酸二異癸酯)、己二酸二丁氧基乙酯、高分子量己二酸酯、聚己二酸丙二酯、經改質之聚己二酸丙二酯；壬二酸衍生物，譬如壬二酸二環己酯、壬二酸二-(2-乙基己基)酯、壬二酸二-正-己酯、低溫增塑劑、壬二酸二異辛酯；苯甲酸衍生物，譬如二苯甲酸二乙二醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯，苯甲酸二乙二醇酯與苯甲酸二丙二醇酯摻合物，專利低污染，二苯甲酸新戊基二醇酯、三苯甲酸甘油酯、三苯甲酸三羥甲基乙烷酯、三苯甲酸異戊四醇酯、苯甲酸異丙苯基苯酯；多苯基衍生物，譬如氫化三聯苯；檸檬酸衍生物，譬如檸檬酸三乙酯、檸檬酸三-正-丁酯、檸檬酸乙醯基三乙酯、檸檬酸乙醯基三-正-丁酯、檸檬酸縮醛三丁酯；環氧基衍生物，譬如丁基環氧硬脂酸酯、環氧型增塑劑、環氧型增塑劑松油酸酯、烷基環氧硬脂酸酯、環氧化丁基酯、環氧化辛基松油酸酯、環氧化大豆油、環氧化甘油三酯、環氧化豆油、環氧化葵花油、環氧化型增塑劑、環氧化亞麻油、環氧化松油酸酯、2-乙基己基-環氧基松油酸酯、辛基環氧硬脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

酸酯；專利酯類，譬如專利酯與混合酯；醚衍生物，譬如異丙苯基苯基苄基醚；二甲醇縮甲醛衍生物，譬如二甘醇二乙酰甲醛；反丁烯二酸衍生物，譬如反丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二異辛酯、反丁烯二酸二辛酯；戊二酸衍生物，譬如混合之戊二酸二烷酯與戊二酸二異丙苯基苯酯；二醇衍生物，譬如二壬酸二乙二醇酯、二壬酸三乙二醇酯、二-(2-乙基丁酸)三乙二醇酯、二-辛酸-癸酸三乙二醇酯、二-(2-乙基己酸)三乙二醇酯、二辛酸三乙二醇酯、二辛酸四乙二醇酯、二-(2-乙基己酸)聚乙二醇酯、乙醇酸丁基鄰苯二甲鹽基丁酯、植物油脂肪酸之三(二醇酯)、脂肪酸之三乙二醇酯；線性二元酸衍生物，譬如混合之二元酸酯；石油衍生物，譬如芳族烴類；異丁酸衍生物，譬如二異丁酸 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯；間苯二甲酸衍生物，譬如間苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、間苯二甲酸二異辛酯、間苯二甲酸二辛酯；月桂酸衍生物，譬如月桂酸丁酯、單月桂酸 1,2-丙二醇酯、乙二醇單乙基醚月桂酸酯、乙二醇單丁基醚月桂酸酯、單月桂酸甘油酯、聚乙二醇-400-二月桂酸酯；蜜石酸酯，譬如 1,2,4-苯三甲酸正-辛基、正-癸酯，1,2,4-苯三甲酸三-正-辛基-正-癸基酯、1,2,4-苯三甲酸三異壬基酯、1,2,4-苯三甲酸三異辛酯、1,2,4-苯三甲酸三癸基酯、1,2,4-苯三甲酸二異辛基單異癸基酯、1,2,4-苯三甲酸三異癸基酯、1,2,4-苯三甲酸三(C₇烷基)酯、1,2,4-苯三甲酸三-2-乙基己酯；腈衍生物，譬如脂肪酸腈；油酸衍生物，譬如油酸丁酯、單油酸 1,2-丙二醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(24)

酯、乙二醇單丁基醚油酸酯、油酸四氫呋喃甲基酯、單油酸甘油酯；石蠟衍生物，譬如氯化石蠟、二壬酸二乙二醇酯、二壬酸三乙二醇酯、二壬酸2-丁氧基乙酯；苯氧基增塑劑，譬如乙醯基對異丙苯基酚；磷酸衍生物，譬如磷酸三-(2-乙基己基)酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三苯酯、磷酸甲酚基二苯基酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三-異丙基苯酯、磷酸烷基芳酯、磷酸二苯基-二甲苯酯、磷酸苯基異丙基苯酯；鄰苯二甲酸衍生物，譬如鄰苯二甲酸烷基苯酯、苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸丁基辛酯、鄰苯二甲酸丁基異癸酯、鄰苯二甲酸丁基異己酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸正-辛基-正-癸酯、鄰苯二甲酸己基辛基癸酯、鄰苯二甲酸二癸酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸雙十一基酯、鄰苯二甲酸丁基-乙基己酯、鄰苯二甲酸丁基苄酯、鄰苯二甲酸辛基苄酯、鄰苯二甲酸二環己酯、鄰苯二甲酸二苯酯、鄰苯二甲酸烷基芳酯及鄰苯二甲酸2-乙基己基異癸酯；蓖麻醇酸衍生物，譬如蓖麻醇酸甲基乙醯酯、蓖麻醇酸正-丁基乙醯酯、蓖麻醇酸甘油基三乙醯酯；癸二酸衍生物，譬如癸二酸二甲酯、癸二酸二丁酯及癸二酸二丁氧乙酯；硬脂酸衍生物，譬如硬脂酸甘油基三乙醯氧基酯、硬脂酸丁基乙醯氧基酯、五氯硬脂酸甲酯及硬脂酸甲氧基乙基乙醯氧基酯；蔗糖衍生物，譬如蔗糖苯甲酸酯；磺酸衍生物，譬如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

酚之烷基-磺酸酯；松油衍生物，譬如松油之甲酯與松油之異辛酯；及對苯二甲酸衍生物，譬如對苯二甲酸二辛酯。

此種皮革組合物典型上含有約40至160重量份數之橡膠態聚合物，約10至約50份之增塑劑，及約0.1至約5重量份數之抗降解劑，以每100重量份數之聚氯乙烯計。此種皮革組合物典型上較佳係包含約60至約120重量份數之橡膠態聚合物，約15至約40份之增塑劑，及約0.5至3份之抗降解劑(每100份PVC)。此皮革組合物典型上更佳係包含約70至約90重量份數之橡膠態聚合物，約20至約30重量份數之增塑劑，及約1至2重量份數之抗降解劑，以每100重量份數之PVC計。

此種組合物通常亦含有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂(ABS樹脂)。此皮革組合物典型上每100份PVC含有約15份至約80份ABS樹脂。此皮革組合物較佳為每100重量份數之PVC，含有約25至約55重量份數之ABS樹脂。此皮革組合物通常更佳為每100重量份數之PVC，包含約30至約40重量份數之ABS樹脂。典型上亦將各種著色劑及/或顏料加入該組合物中，以獲得所要之顏色。

此等皮革組合物可用於極多種應用中。例如，已發現當用於製造汽車面板之皮層時，其極端有價值。此種面板典型上包含半硬質聚胺基甲酸酯發泡體，其係藉由堅硬背襯所支撐，並以本發明之皮革組合物覆蓋。此種皮層係經由將本發明之皮革組合物壓延加工，然後將其切割成所要之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(26)

大小與形狀而製成。以本發明之皮革組合物製成之此種供汽車應用之皮層，係提供卓越之熱與紫外光安定性。此等係為高度令人滿意之特性，其可幫助防止汽車面板之皮層免於在車輛之正常使用年限期間裂化。

藉本發明之連續方法製成之橡膠態聚合物，亦可與其他含鹵素聚合物(除了PVC之外)，苯乙烯系聚合物(含有苯乙烯之聚合物，譬如丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)聚合物)，聚烯烴及聚醯胺摻合，以產生顯示良好熱與紫外光抵抗性之組合物。此種聚合體組合物可用於製造極多種有用物件，譬如異形物、模製物、壓片、地板、壁覆蓋物、軟管、電纜及鞋類。實際上，任何型式之聚醯胺(尼龍)均可用於製備此種摻合物。此等尼龍通常係經由將二胺與二羧酸反應而製成。用於製備此種尼龍之二胺與二羧酸，通常含有約2至約12個碳原子。但是，可用於此種摻合物之尼龍，亦可藉加成聚合製成。可使用之尼龍之一些代表性實例，包括尼龍-6,6、尼龍-6、尼龍-7、尼龍-8、尼龍-9、尼龍-10、尼龍-11、尼龍-12及尼龍-6,12。此等尼龍典型上具有約8,000至約40,000範圍之數目平均分子量，且更典型上係具有約10,000至約25,000範圍之數目平均分子量。可使用之聚烯烴之一些代表性實例，包括線性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯，及經改質之聚烯烴，譬如乙烯醋酸乙烯酯(EVA)。

藉下述實例說明本發明，其僅為說明目的而已，並非意欲被認為是限制本發明之範圍或其可實施之方式。除非特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(27)

別指明，否則所有份數與百分比均以重量比表示。

實例1

在此實驗中，橡膠態聚合物係利用本發明之連續聚合技術製成。聚合反應係在一系列六個具有2升容量之反應器中進行。反應器裝有軸向流動之渦輪式攪拌器，其係在110 rpm(每分鐘之轉數)下操作。

將含有 201.1 phm 水、3 phm 十二基苯磺酸鈉皂、3.5 phm SokalanTM PM 10I 聚羧酸鹽皂、0.06 phm 三乙醇胺、0.2 phm 焦磷酸四鈉電解質及 0.08 phm 第三-十二烷硫醇之水相緩衝溶液，在每分鐘12克之速率下，加入第一個反應器中。亦將含有 33.8 phm 水與 0.4 phm 過硫酸鉀之引發劑溶液，在每分鐘2克之速率下，加入第一個反應器中。最後，將含有 71.1 phm 丙烯酸正-丁酯、8.4 phm 丙烯腈、4.2 phm 甲基丙烯酸甲酯及 2.5 phm 二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯之第一相單體溶液，在每分鐘1克之速率下加入第一個反應器中。亦將此單體溶液個別餵入第二個及第三個反應器中，其速率為每分鐘1克。換言之，係將第一相單體溶液分成三個路徑，並以等量加入每一個第一組三個反應器中。

在第一個反應器中保持 50°C 之溫度。在第一個反應器中製成之乳膠，具有約 8 百分比之固含量，且伴隨著單體溶液連續餵入第二個反應器中。在第二個反應器中保持 55°C 之溫度。在第二個反應器中合成之乳膠，具有約 18 百分比之固含量，且伴隨著單體溶液連續餵入第三個反應器中。在第三個反應器中保持 60°C 之溫度。在第三個反應器中製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

成之乳膠，具有約26百分比之固含量，且連續餵入第四個反應器中。

亦將含有11.2 phm 苯乙烯、4.8 phm 丙烯腈、0.18 phm 二乙烯基苯及0.03 phm 第三-十二烷硫醇之第二相單體溶液，個別加入第四個反應器中，其速率為每分鐘1克。第四個反應器係保持在60°C之溫度下，並將其中製成之乳膠連續加入第五個反應器中，其係保持在70°C之溫度下。將在第五個反應器中製成之乳膠，連續加入第六個反應器中，其亦保持在70°C之溫度下。離開第六個反應器之乳膠，具有約30百分比之固含量，且平均粒子大小為約143毫微米。

接著使已製成之乳膠凝聚，並回收乾膠。測定此乾膠，其具有在100°C下之木尼ML 1+4黏度為約47，在150°C下之木尼ML 1+4黏度為約23，及Haake轉矩(177°C / 50 rpm / 20分鐘)為約900 m.g.。此實驗顯示本發明之連續方法可用以製造具有低於150毫微米之小乳膠粒子尺寸之橡膠態聚合物。

比較實例2

在此實驗中，係重複實例1中所述之程序，惟僅使用五反應器鏈。在此實驗中，僅將第一相單體溶液餵入最初兩個反應器中，其進料速率為每分鐘1.5克。但是，利用此程序製成之乳膠具有平均粒子尺寸大於150毫微米。

比較實例3

在此實驗中，係重複實例1中所述之程序，惟僅使用四反應器鏈。在此實驗中，僅將第一相單體溶液餵入第一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

反應器中，其進料速率為每分鐘3克。但是，利用此程序製成之乳膠具有平均粒子尺寸為約200毫微米。此實驗與比較實例2顯示，在至少三個反應器之間，將第一相單體溶液分裂，以保持低於150毫微米之令人滿意乳膠粒子尺寸之重要特性。

實例4

經由將實例1中合成之橡膠態聚合物在二輥軋機上，於50°C下捏合6分鐘，及在150°C下壓縮模製10分鐘，製成試樣。物理試驗顯示抗張強度為7.7 MPa，50%伸長率之模數為2.5 MPa，斷裂伸長率為415%，及撕裂強度為25 KN/M。正如可自表I所見及者，此等物理性質與使用相同程序製自Sunigum®7395橡膠與Sunigum®7358橡膠試樣之物理性質是有利的。

表 I

橡膠態聚合物	Sunigum®7395	Sunigum®7558	實例 1
抗張強度 (MPa)	6.1	7.2	7.7
模數 @ 50% (MPa)	1.3	1.8	2.5
模數 @ 100% (MPa)	2.9	3.3	3.4
伸長率 @ 斷裂 (%)	320	220	415
撕裂強度 (KN/m)	17	15	25

實例5

皮革組合物可經由將實例1合成之橡膠態聚合物摻合至PVC樹脂中而製成。此摻合物可經由將100份PVC樹脂、40份橡膠態聚合物、50份增塑劑、3份安定劑摻合而製成。此皮革組合物係經由將該摻合物在二輥軋機上，於180°C下捏合6分鐘，然後在180°C下壓縮模製10分鐘而製成。測

五、發明說明 (30)

定所製成皮革組合物之物理性質，並與利用相同程序使用 Sunigum®7395 橡膠及 Sunigum®7558 橡膠製成之皮革組合物比較(參閱表 II)。

表 II

橡膠態聚合物	Sunigum®7395	Sunigum®7558	實例 1
Shore A 硬度	78	81	74
抗張強度 (MPa)	17.8	17.3	16.5
模數 @ 50% (MPa)	5.2	5.8	5.1
模數 @ 100% (MPa)	8.0	9.1	8.2
伸長率 @ 斷裂 (%)	290	240	270
撕裂強度 (KN/m)	60	61	64

雖然已顯示某些代表性具體實施例與細節，以達說明本發明之目的，但熟諳此藝者將明瞭，在未偏離本發明之範圍下，可於其中進行各種改變與修正。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 橡膠態聚合物之連續製法)

使用在汽車內部而提供增加之熱與紫外光抵抗性之聚合物是有需要的。對於用以製造汽車儀錶與門板之皮層配料之聚合物而言，特別重要的是顯示優越熱與紫外光抵抗性。本發明係揭示一種製備橡膠態聚合物之連續方法，此聚合物可與聚氯乙烯摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物。此項技術係涉及利用多重連續反應器系統，其中係將含有丙烯酸丁酯、丙烯酸單體、丙烯酸腈及交聯劑之第一相單體溶液，連續加入至少三個最初反應器中。為獲得小粒子尺寸，必須限制每一個此等最初反應器中之固含量。然後，將含有苯乙烯、其他丙烯酸腈及其他交聯劑之第二相單體溶液，連續加入隨後反應器中。亦可利

英文發明摘要(發明之名稱: CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING)
RUBBERY POLYMER

There is a need for polymers which are utilized in automotive interiors which offer increased heat and ultraviolet light resistance. It is particularly critical for polymers which are utilized in making skin compounds for automotive instrument and door panels to display excellent heat and ultraviolet light resistance. This invention discloses a continuous process for preparing a rubbery polymer which can be blended with polyvinyl chloride to make leathery compositions having good heat and ultraviolet light resistance. This technique involves utilizing a multiple continuous reactor system wherein a first phase monomer solution containing butyl acrylate, an acrylic monomer, acrylonitrile and a crosslinking agent is continuously charged into at least three

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

用此項技術，使用多階段乳化聚合，以合成核芯 / 殼層或 IPN 結構，其中第一階段乳膠含有大部份丙烯酸丁酯，並獲得小乳膠粒子尺寸。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

initial reactors. To attain a small particle size, it is necessary to limit the solids content in each of these initial reactors. Then, a second phase monomer solution containing styrene, additional acrylonitrile and additional crosslinking agent is continuously charged into a subsequent reactor. This technique can also be utilized to synthesize core/shell or IPN structures by using multistage emulsion polymerization in which the first stage latex contains a majority of the butyl acrylate with a small latex particle size being obtained.

公告本

89年7月21日修正

申請日期	88.4.16
案 號	88106080
類 別	C08L 15/02

A4
C4

(89年7月修正本)

593497

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	橡膠態聚合物之連續製法
	英 文	CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING RUBBERY POLYMER
二、發明人 創作	姓 名	鴻 丹 諾 克
	國 籍	法 國
	住、居所	法國列米爾布瑞凡斯市塞德街64號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商固特異輪胎橡膠股份有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州亞克倫市邁可特東街1144號
	代 表 人 姓 名	卡爾·H·庫可

0158158013 DOCWCK

- 1 -

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

六、申請專利範圍

1. 一種製備橡膠態聚合物之方法，此聚合物可與聚氯乙稀摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該方法之特徵在於連續進行以下步驟，(1)將(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈單體，(d)交聯劑，(e)磺酸鹽界面活性劑，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽，(g)水，及(h)自由基發生劑，裝填至第一個聚合反應區帶中；(2)使單體在第一個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生具有固含量自2至10百分比之低固體聚合反應媒質；(3)將(a)該低固體聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第二個聚合反應區帶中；(4)使單體在第二個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生具有固含量自6至20百分比之中間固體含量聚合反應媒質；(5)將(a)該中間固體含量之聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第三個聚合反應區帶中；(6)使單體在第三個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生具有固含量自12至30百分比之高固體聚合反應媒質；(7)將(a)該高固體聚合反應媒質，(b)苯乙烯，(c)其他丙

六、申請專利範圍

- 烯腈，及(d)其他交聯劑，裝填至第四個聚合反應區帶中；(8)使單體在第四個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生含有橡膠態聚合物之乳化液；及(9)自含有橡膠態聚合物之乳化液中，回收橡膠態聚合物。
2. 一種製備橡膠態聚合物之方法，此聚合物可與聚氯乙稀摻合，以製造具有良好熱與紫外光抵抗性之皮革組合物，該方法之特徵在於連續進行以下步驟，(1)將(a)丙烯酸丁酯單體，(b)至少一種丙烯酸酯單體，選自包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯，(c)丙烯腈單體，(d)交聯劑，(e)磺酸鹽界面活性劑，(f)分散劑，選自包括芳族甲醛縮合產物與聚羧酸鹽，(g)水，及(h)自由基發生劑，裝填至第一個聚合反應區帶中；(2)使單體在第一個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生具有固含量自2至10百分比之低固體聚合反應媒質；(3)將(a)該低固體聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第二個聚合反應區帶中；(4)使單體在第二個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生具有固含量自6至20百分比之中間固體含量聚合反應媒質；(5)將(a)該中間固體含量之聚合反應媒質，(b)其他丙烯酸丁酯單體，(c)其他丙烯酸酯單體，(d)其他丙烯

六、申請專利範圍

- 腈單體，及(e)其他交聯劑，裝填至第三個聚合反應區帶中；(6)使單體在第三個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生具有固含量自12至30百分比之高固體聚合反應媒質；(7)將(a)該高固體聚合反應媒質，(b)苯乙烯，(c)其他丙烯腈，及(d)其他交聯劑，裝填至第四個聚合反應區帶中；(8)使單體在第四個聚合反應區帶中，於乳化聚合條件下聚合至單體轉化率為至少80百分比，以產生含有橡膠態聚合物之乳化液；(9)將胺基醇添加至含有橡膠態聚合物之乳化液中；及(10)自含有橡膠態聚合物之乳化液中，回收橡膠態聚合物。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少90百分比之單體轉化率，係在聚合反應步驟(2)、(4)、(6)及(8)中達成。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中將(a)40重量百分比至80重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物，其含有至高40重量百分比之丙烯酸2-乙基己酯，(b)5重量百分比至35重量百分比之甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯，(c)4重量百分比至30重量百分比之丙烯腈，及(d)0.25重量百分比至8重量百分比之交聯劑，於步驟(1)、(3)及(5)中加入。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該方法係在20°C至100°C範圍之溫度下進行。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中步驟(2)中獲得之固含量，係在2百分比至10百分比之範圍內；其中在步驟(4)中獲得之固含量，係在6百分比至20百分比之範圍內；及其中在步驟(6)中獲得之固含量係在12百分比至30百分比之範圍內。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中將50重量百分比至85重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物(其含有至高40百分比之丙烯酸2-乙基己酯)，5重量百分比至30重量百分比之丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯，4重量百分比至28重量百分比之丙烯腈，及0.5重量百分比至4重量百分比之交聯劑，於步驟(1)、(3)及(5)中加入。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中第一個聚合反應區帶中之溫度，係在20°C至80°C之範圍內；其中在第二個聚合反應區帶中之溫度，係在25°C至85°C之範圍內；其中在第三個聚合反應區帶中之溫度，係在30°C至90°C之範圍內；及其中在第四個聚合反應區帶中之溫度，係在35°C至95°C之範圍內。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中步驟(2)中獲得之固含量，係在5百分比至9百分比之範圍內；其中在步驟(4)中獲得之固含量，係在12百分比至19百分比之範圍內；及其中在步驟(6)中獲得之固含量，係在20百分比至28百分比之範圍內。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中將60重量百分比至80重量百分比之丙烯酸丁酯，或選用之丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物（其含有至高40百分比之丙烯酸2-乙基己酯），5重量百分比至25重量百分比之丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯，5重量百分比至25重量百分比之丙烯腈，及1重量百分比至3重量百分比之交聯劑，於步驟(1)、(3)及(5)中加入。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中第一個聚合反應區帶中之溫度，係在40°C至60°C之範圍內；其中在第二個聚合反應區帶中之溫度，係在45°C至65°C之範圍內；其中在第三個聚合反應區帶中之溫度，係在50°C至70°C之範圍內；及其中在第四個聚合反應區帶中之溫度，係在60°C至80°C之範圍內。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中步驟(2)中獲得之固含量，係在6百分比至8百分比之範圍內；其中在步驟(4)中獲得之固含量，係在14百分比至18百分比之範圍內；及其中在步驟(6)中獲得之固含量，係在22百分比至26百分比之範圍內。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中交聯劑係選自包括雙官能性丙烯酸酯、三官能性丙烯酸酯、雙官能性甲基丙烯酸酯、三官能性甲基丙烯酸酯及二乙烯基苯。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(1)中使用之交聯劑為二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯。

六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(2)中使用之交聯劑為二乙烯基苯。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中橡膠態聚合物已被洗滌後，使其乾燥，及接著使其轉化成粉末。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中橡膠態聚合物係於選自包括碳酸鈣、乳化聚氯乙烯及矽石之分配劑存在下，轉化成粉末。
18. 如申請專利範圍第2項之方法，其中胺基醇含有2至20個碳原子。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中使胺基醇與殘留丙烯腈及殘留丙烯酸正-丁酯，在5°C至95°C範圍之溫度下反應。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中自乳化液回收橡膠態聚合物後，將其以水洗滌。
21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中添加0.05重量百分比至2重量百分比之胺基醇，以乳化液之總重量為基準。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中胺基醇含有2至10個碳原子。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中使胺基醇與殘留丙烯腈及殘留丙烯酸正-丁酯，在20°C至70°C範圍之溫度下反應。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中添加0.1重量百分比至1.5重量百分比之胺基醇，以乳化液之總重量為基

六、申請專利範圍

準。

25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中胺基醇含有2至5個碳原子。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中添加0.3重量百分比至1重量百分比之胺基醇，以乳化液之總重量為基準。

27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中胺基醇為乙醇胺。

裝

訂