

公 告 本

219945

申請日期	87.10.7
案 號	81107955
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(請先閱讀背面之注意事項再填)

欄

裝

訂

線

發明 專利說明書

新型

一、發明 名稱	中 文	聚體摻合物
	英 文	POLYMER BLENDS
二、發明 人	姓 名	(1) 麥可·保羅·荷丹阿巴頓 (2) 威廉·路易·威爾斯
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所	(1) 美國賓州馬布原市菲寧巷964 號 (2) 美國紐澤西州羅布林市河堤銀行路41 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城
	代 表 人 姓 名	威 廉 丹 波

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) 甲 4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明(1)

本發明係關於丙烯基／乙烯基芳族共聚體與衝擊改良劑聚體之透明聚體摻合物，其中該衝擊改良劑聚體係芯殼聚體，具有輕微交聯化，主要為二烯屬之橡膠狀芯粒，至少一硬殼，及不超過約400毫微米之平均粒徑。本發明之聚體摻合物大致透明，並具有所料不及之優良衝擊強度。

業界已知有數種方法可達成乙烯芳族均聚物及共聚體之衝擊改良。每種方法本身均有其缺點。例如，習知係將彈性聚體(彈膠elastomer)溶解於乙烯基單體混合物中，並在溶解彈膠之存在下使混合物聚合化。習用之高衝擊度聚苯乙烯(HIPS)及一些衝擊改良丙烯腈-苯乙烯-丁二烯(ABS)即以此法製成。此法提供具有平均粒徑廣泛分佈於1至5微米(1000-5000毫微米, nm)之接枝膠粒之改良劑。有人認為該種較大粒徑之改良劑可提供芳族聚體摻合物之最佳衝擊特性，然而，粒徑超過400nm之粒子對摻合物之透明度會造成高度損害，因可見光散射對此粒徑範圍內之粒子之敏感性之故。

根據整體彈性聚體技術，丙烯基／乙烯基芳族共聚體通常係於彈膠之存在下，與經選定以配合彈膠相之折射度之單體聚合化。此類型之處理方法一般上必須經過關係膠粒粒徑之廣泛分配範圍或一範圍粒徑之相轉化(phase inversion)階段，結果導致不良之透明度。此項技術之例子，如Jung氏(美國專利第4,308,354號)所揭露之200-1,500nm之典型橡膠粒徑分佈範圍。有些例子(諸如A.Echte等人之美國專利第4,330,641號)需要較大粒徑範圍(等

五、發明說明 (2)

於或大於 3,500nm) 及高橡膠量 (>28重量%，以總摻合物量計) 以獲得良好之衝擊特性。另一項參考文獻 (M.Starzak, B.Motysia, 及 M.Durak, Polyimery(Warsaw), 20,596 (1975); CA:85(8) 47,377Y) 描述一種使“粉末狀丁二烯橡膠”懸浮於單體內，並使單體聚合化之方法。經過聚合作用後，混合物被轉化為水性懸浮液。此種處理方法亦將產生較大之橡膠粒徑範圍或附聚物，造成較差之光學特性。

業界發現欲使用較小粒徑 (例如小於 400nm 左右) 之橡膠基質改良劑粒子以保持良好之光學透明度，同時保持良好之衝擊值，必須併加入丙烯腈，或其他含腈乙烯基之共聚單體 (例如於透明之 ABS 摻合物或配製物中)。然而，使用丙烯腈 (AN) 將會使摻合物之固有黃色度及熱老化黃色度增加，因此要求透明度及低黃色度時，丙烯腈之使用並非解決問題之理想方法。此項問題之典型例子述於 L.Beer 氏之美國專利第 3,900,528 號中，該專利描述使用具有甲基丙烯酸酯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (MBS) 芯殼之含 AN 之二段式改良劑改良 AN / 乙烯基芳族基質，產生 ASTM 黃色度指數為 20-50 左右之摻合物。同理，美國專利第 4,046,839 號 (S.Papetti) 描述在丁二烯 (Bd) 乳膠之存在下使苯乙烯 / 丙烯腈聚合化，將 Bd 乳膠轉化為懸浮液之透明 ABS 配製物之製備方法。於該方法中，單體之聚合作用將會於 Bd 芯殼上形成基質聚體及一外階或外殼。由於共聚單體之量遠超過橡膠改良劑粒子，使橡膠改良粒子上產生大量之外殼。於是，AN 被併加於基質及改良劑聚體中，同樣出現黃色度

五、發明說明 (3)

問題。

不使用 AN 或其他含腈單體或聚體，同時保持少量之均勻粒徑之橡膠衝擊改良劑（例如乳膠衍生粒子）之低黃色度衝擊改良丙烯酸／乙烯基芳族聚體混合物之製法亦為業界所習知。例如，F. Carrock 及 K. Chu（美國專利第 3,887,652 號）所揭述之方法，其中首先係將單體混合物接枝為 Bd 橡膠乳膠粒子，然後加入懸浮劑，並加入更多之單體，經過聚合作用後，使乳膠轉化為懸浮粒狀產物。此種使改良劑粒子凝聚成較大凝聚物之方法可提供改良之衝擊性，但光學透明度差。另一項參考文獻（J. Schmitt 之美國專利第 4,228,256 號）揭示一種依序以例如 5% 之甲基丙烯酸甲酯（MMA；第一階）及 20% 之苯乙烯（Sty；第二階）使 Bd 乳膠粒子發生外層構築（outerstaging）作用之方法。所產生之改良劑聚體以特定用量摻合於 MMA/苯乙烯／丙烯酸乙酯基質共聚體，形成佔摻合物總重量為 15 重量% 之丁二烯，該摻合物之試樣之凹口懸臂樑式衝擊度（Izod impact）為 1.6 (ft-lb/in.)，ASTM 混濁度為 11%，及 ASTM 黃色度指數為 13.0。由該結果顯示已達至適度之衝擊性，但光學特性仍然差強人意。同理，J. Schmitt 與 R. Quinn（美國專利第 4,242,469 號）揭述含有混合衝擊改良劑摻合物之丙烯酸／乙烯基芳族共聚體，其含有至少兩種不同階之“接枝外層構築（grafted outerstage）”之 Bd 芯。此一組合提供改良之衝擊性，但在光學特性上尤遜於第 256 號專利案所揭述者。

A. Berzinis 與 W. Wills 之歐洲專利申請案第 265,142

五、發明說明(4)

號描述用於苯乙烯系聚體及共聚體之芯殼改良劑。該改良劑具有輕微交聯化(高充脹指數)之橡膠芯，至少有一特定組成物之硬聚體殼，並為平均粒徑小於250nm之粒子，且該粒子之甲苯充脹指數為13至45。然而，由此改良劑所製備之聚體摻合物之透明度欠佳，並缺乏本發明所描述之聚體摻合物所具備之最適衝擊性。

由此可知，習知之乙烯基芳族均聚體及共聚體之衝擊改良方法均有一或多項缺點。本發明之一目的即為提供一種丙烯基/乙烯基芳族基質聚體與平均粒徑小於400nm之衝擊改良橡膠粒子之聚體摻合物，該摻合物大致呈透明狀。本發明之另一目的係提供具備良好光透性，低光散射性，及低固有黃色度(不使用調色劑，顏料或光亮劑)之摻合物，而不需使用諸如多相改良劑外階或不同外階量之混合物等之他種改良法。本發明之再一目的係提供一種不需使用含腈共聚單體於基質或改良劑聚體中之有效量之衝擊改良方法。另一目的係提供具備增進之耐熱度及抗扭度，同時可達至一或多項前述目的之聚體摻合物。

經發現將組成物與充脹率(或稱"充脹指數")介於界定範圍內之共軛二烯系聚體或共聚體之交聯化橡膠芯粒上之較硬殼作特定組合，其與配合性之折射指數之丙烯基/乙烯基芳族共聚體相混合時，可產生能符合上述之一或多項目的之聚體摻合物。因此，利用以下將述之方法及用量適當地改變芯粒充脹率及接枝外層構築(殼)聚體量，可達至最適之室溫及低溫凹口懸臂樑式衝擊度，雙軸彎曲度，及

五、發明說明(5)

抗拉特性，同時保持低濁度，低黃色度，及高光透性。此外，不需犧牲其特性即可達至良好之耐熱性。

芯殼聚體具有一交聯化共軛二烯係聚體或共聚體之芯粒，諸如丁二烯及苯乙烯之交聯共聚體，諸如苯乙烯或 α 甲基苯乙烯等至少一芳乙烯共聚單體之共聚體之外殼，及諸如甲基丙烯酸甲酯等之丙烯酸或甲基丙烯酸酯。本發明之特定條件係外殼係大約佔芯殼聚體改良劑總重量之5重量%但不超過30重量%，且二烯系芯之充脹率（如下述方式以二甲苯測出）至少約7至35。

由例如丙烯單體或甲基丙烯單體與苯乙烯或 α 甲基苯乙烯之聚合作用所產生之丙烯基／乙烯基芳族基質共聚體即關係著本發明之透明及衝擊改良性芯殼聚體。

本發明之聚體摻合物係以基質共聚體與芯殼聚體之粒子混合，再利用標準熱塑性混合裝置將聚體混合物進一步混合以取得一般呈熔融狀態之聚體摻合物。摻合物亦可以下述方式在離析混合組份前預先將乳膠或乳液狀之組份混合，然後再進行輔離析及以標準熱塑性混合裝置作進一步之處理。使熔融狀態之混合摻合物冷卻及離析成丸狀，或直接從熔融狀態以壓製，薄膜擠製，吹製成型，射出成型等其他方式模製成物狀。

本發明之聚體摻合物可應用於模製或擠製零件，諸如汽車零件，電腦及組件用殼體，例如瓶子等之吹製成型物件，耐熱性工程熱塑性消耗產品及以下將詳細例示之其他物品，上述產物均特別要求具透明度及良好抗衝擊度。

五、發明說明(6)

本發明之聚體摻合物係由下列組成為特徵：

a)約55至95重量%之丙烯基/乙烯基芳族基質共聚體，及

b)約5至45重量%之芯殼聚體之粒子，該芯殼聚體包含下列：

i)佔芯殼聚體重量之約70至95重量%之交聯化聚體之芯粒，該交聯化聚體係由佔芯粒之至少50重量%之共軛二烯系單體，高達50重量%之至少一種乙烯共聚單體，及高達約5重量%之聚乙烯單體，該芯粒之甲苯充脹率係約7至35，及

ii)佔芯殼聚體重量之約5至30重量%之衍生自至少一種芳乙烯單體或衍生自芳乙烯單體及至少一種選自芳乙烯，低級烷基丙烯酸酯，低級烷基甲基丙烯酸酯，或聚乙烯單體之共聚單體之共聚體之至少一種聚體殼；其中該芯殼粒子之平均粒徑不超過約400nm及該聚體摻合物之透光度大於85%左右。

本文中所用之“聚體改良劑”，“衝擊改良劑”，或“改良劑”等詞一概係指用以改良一般稱為“基質(matrices)”或“基質聚體或共聚體”之其他聚體組成體之特性之聚體組成物。同時“/”係用以代表由所示單體之共聚合作用所產生之共聚體。“//”則代表該由雙斜線分開之組份之摻合物或不同聚體“階(stages)”。“(甲基)”一詞，例如“(甲基)丙烯”，係傳統沿用以表示“丙烯或甲基丙烯”。“丙烯”亦廣泛用以表示“丙烯及甲基丙烯”之其中一者或兼指兩者，當

五、發明說明(7)

"丙烯及甲基丙烯"兩者之區別有重要之決定性時，則予以區別表示。

本發明中所用之丙烯基／乙烯基芳族基質共聚體係由乙烯基芳族單體及特定丙烯酸酯所衍生之共聚體。其中以烷基為含有1至8個碳原子之低級烷基之烷基(甲基)丙烯酸酯最為適用。一或多種低級烷基(甲基)丙烯酸酯可用於基質共聚體。烷基具有1至4個碳原子之低級烷基(甲基)丙烯酸酯較可取。乙烯基芳族單體中較適用者包括苯乙烯，乙烯基甲苯(例如對-甲基苯乙烯)，及 α -烷基苯乙烯單體，特別係 α -低級烷基苯乙烯單體，其中該低級烷基具有1至8個碳原子。苯乙烯及 α -甲基苯乙烯較為可取。用於本發明之摻合物之芳丙烯／乙烯基質共聚體之一些例子包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)／苯乙烯(Sty)；MMA／ α -甲基苯乙烯(α -MSty)；MMA／Sty／ α -MSty；MMA／ α -MSty／丙烯酸乙酯(EA)；MMA／Sty／ α -MSty／EA；MMA／對-甲基苯乙烯；及MMA／對-甲基苯乙烯／ α -MSty之共聚體。與本發明之芯殼聚體摻合之較適合基質共聚體係由丙烯或甲基丙烯單體，或丙烯及甲基丙烯單體之組合，與 α -烷基苯乙烯單體共聚化所製成。較可取者係含有 α -甲基苯乙烯，MMA，及一低級烷基丙烯酸酯之基質共聚體之摻合物。

本發明之聚體改良劑統稱為"芯殼"聚體，以下將有詳細說明。芯殼聚體具備一"橡膠"狀之交聯化聚合芯粒，及至少一種較硬外殼，以下將詳細說明。由甲基丙烯酸酯，丁二烯，及苯乙烯單體組合所衍生之芯殼聚體一般係被稱

五、發明說明(8)

為“MBS”聚體。有數種MBS聚體在上述之限制條件下適用於本發明。如下文將述者，芯粒之交聯度及芯粒外之外殼之量係經控制以改變改良劑對基質聚體之改良程度。本發明中用於丙烯基／乙烯基芳族基質共聚體之芯殼聚體之量亦經控制，經查以前者之5至45重量%之範圍為有效。

本發明之芯殼聚體改良劑之橡膠芯粒係交聯化及包含諸如丁二烯，異戊間二烯，氯丁二烯，二甲基丁二烯等之共軛二烯之聚體或共聚體，及介於0至5重量%左右之聚乙烯單體。最好芯粒含有丁二烯。芯粒聚體可由共軛二烯系單體之共聚體所組成，該單體係在佔芯粒重量之高達約50重量%之至少一種乙烯共聚單體之存在下共聚化者。適用於芯粒聚體之乙烯單體包括諸如低級烷基丙烯酸酯及低級烷基甲基丙烯酸酯單體，及包括諸如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，及其他低級烷基苯乙烯單，及對-甲基苯乙烯等之芳乙烯單體。較可取者為丁二烯與甲基丙烯酸甲酯，及可取捨之一或多種上述乙烯單體之丁二烯芯粒共聚體。乙烯單體可以總量約50重量%之芯粒重量與共軛二烯系單體併用，或不使用額外量之乙烯單體。一種主要由丁二烯所構成之交聯化芯粒聚體對本發明特別適用。

芯粒聚體之交聯法已為業界所熟知，諸如傳統之使用交聯單體，以下稱為聚乙烯單體，或通過控制聚合溫度，引發劑，調節劑，及鏈轉化劑等。可用以使芯粒交聯化之習知聚乙烯單體包括聚乙烯系未飽和單體，諸如二乙烯苯，三乙烯苯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，丁二醇二甲基丙烯

五、發明說明(9)

酸酯，三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯，二烯丙基順丁烯二酸酯，乙烯基異三聚氰酸酯等。在使用或不使用交聯劑之情況下，可使用鏈轉化劑以調適交聯度。鏈轉化劑之例子包括烷基硫醇，諸如正十二烷基硫醇，正辛基硫醇，第三丁基硫醇等。當使用聚乙烯單體或其他交聯控制劑於芯粒聚體組成物時，至少一種乙烯共聚單體之重量%將被控制以提供包括聚乙烯單體重量在內之100%之芯粒重量。

本發明之一項重要關鍵在於芯粒聚體之交聯度。由於交聯度無法直接測出，故以甲苯充脹率或甲苯充脹指數(TSI)等次級參數預測交聯度。甲苯充脹指數(TSI)係指甲苯飽和聚體重量與乾性聚體重量之比率。聚體之TSI係與其交聯度呈反比。(TSI之測量方法述於繼後之實施例1之充脹指數測量步驟中。)經發現當芯殼聚體之芯粒之甲苯充脹率控制於7至35左右之範圍時，本發明之基質聚體之摻合物將有出人意料之良好衝擊改良性及透明度。取決於組成物及殼體之量等其他因素，充脹率宜介於約7至30之範圍，以10至25左右為佳。最可取之充脹率範圍係在12至20之間，例如，殼重量介於芯殼聚體重量之15至22重量%左右。率脹率在聚體摻合物之最佳結果之選擇上取決於一或多項因素，例如殼體量及組成物及特定基質共聚體組成物。

本發明中較輕微交聯化之芯粒，即在TSI之芯粒測量為7以上者，其衝擊特性相當有效，以Russell氏之美國專利第4,371,663號所揭述之觀點而言頗為令人驚訝，因該項專利揭示交聯度增加(對應於低TSI)可使抗衝擊性獲

五、發明說明(10.)

得改良。如下所示，相反之效應出現於所述之基質之本發明之芯殼聚體中，其中改良抗衝擊性將會導致減少交聯度（對應於較高之 TSI）。

經發現上述交聯聚體“芯”或“第一階”之量必須至少為組合芯殼聚體重量之 70 重量% 以上方為有效，最高之芯粒重量為約 95 重量%。芯粒之有效重量% 取決於數項因素，例如至少一殼體之組成物及用量，交聯度（以 TSI 計），及基質共聚體之組成物。芯粒，殼體，芯殼聚體及基質之相對用量，及 TSI 等可藉以下說明而愈趨明晰。

包圍著芯粒聚體者為至少一聚體“殼”，或“外層構築”。至少一聚體殼係衍生自至少一種芳乙烯單體之聚體，或該殼可能為衍生自至少一種與其他芳乙烯單體，一或多種低級烷基（甲基）丙烯酸酯單體，及聚乙烯單體共聚化之芳乙烯單體之共聚體。殼體組成物可予以調整以提供可與丙烯基／乙烯基芳族基質共聚體相配合之折射指數。殼體共聚體包圍著由諸如苯乙烯及 α - 烷基苯乙烯單體，及丙烯，甲基丙烯，及 α - 烷基丙烯酸酯等單體所衍生之包含單元，其中該 α - 烷基及酯烷基係低級烷基，即含 1 至 8 個碳原子之烷基。丙烯及甲基丙烯酸酯之一些例子包括（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯，正-，異-，或第三丁基（甲基）丙烯酸酯，2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯，正辛基（甲基）丙烯酸酯等。應用於殼體之較可取之低級烷基甲基丙烯酸酯係甲基丙烯酸甲酯。

芯殼聚體之芯粒上之聚體殼最好係由甲基丙烯酸甲酯

五、發明說明 (11.)

與苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯與 α -甲基苯乙烯，及甲基丙烯酸甲酯，苯乙烯與 α -甲基苯乙烯之共聚體所組成。最好芳乙烯單體成份佔聚體殼重量之10重量%以內，可高達50重量%。最可取之情況係聚體殼為含65至75%之甲基丙烯酸甲酯及約25至35%之苯乙烯之共聚體。

根據本發明，殼聚體佔總芯殼聚體改良劑之百分率之量係依橡膠芯粒聚體之充脹指數所控制，以改變改良劑所賦予之衝擊改良性之改良程度。舉例而言，高充脹指數芯粒之芯殼聚體在未失去其改良聚合基質之衝擊性之前，通常較低充脹指數之芯殼聚體能承納更多量之外層聚體殼。本發明中適當之殼聚體量係佔芯及殼之組合重量之約5至30重量%。當甲苯充脹指數係介於約10至25之範圍時，殼體係佔約12至25重量%，最好當甲苯充脹指數為12至20左右時，殼體係佔芯殼聚體之約15至22重量%。

如前所述，芯殼改良聚體中可存在超過一種以上之殼體。另外之聚體殼包含芳乙烯基聚體或含有一或多種選自芳乙烯，甲基丙烯酸甲酯，烷基為1至8個碳原子之烷基丙烯酸酯之共聚體，及與諸如二乙烯苯，三甲氧基丙烷三丙烯酸酯等用以交聯芯粒聚體之單體之未飽和交聯聚乙烯單體交聯化者。一或多種殼體(或外層構築)聚體添加於芯粒以產生芯殼聚體之添加量係藉控制相對於芯粒聚合作用期間所用之單體量之外層構築或殼聚體期間添加單體聚合量予以控制。至少一種殼聚體與附加聚體殼之組合量應保持為有效使用之芯殼聚體總重量之約5至30重量%。

五、發明說明(12)

本發明中之芯殼聚體可以習知之多種方法製備，例如乳液聚合作用，其中芯與殼之單體係於含有適當表面活性劑，引發劑，膠束調節劑，及其他習知乳液聚合作用添加劑之水性介質中進行聚合作用。芯粒可用“晶種成長(seed growout)”方式製備，其中係使用少於“晶種”聚體之10重量%之粒子之低成分芯粒重量，藉以控制乳液中之粒子濃度，於晶種粒子上其餘芯粒將被聚合化。晶種粒子之組成可相同或相異於其餘主要芯粒組份。使用乳液聚合法以製備本發明之芯殼聚體；此法較為可取，並例示如下。用以形成本發明之芯殼聚體之各種單體習知可利用批次，漸加或連續方式，或上述方法之組合予以聚合化。其他諸如抗氧化劑，光亮化劑，著色劑，UV安定劑等添加劑均可併入乳液中。此外，諸如受阻胺光安定劑等之反應性(諸如過氧化，醯肼化等)光安定劑，及抗氧化劑等可於芯殼聚體之芯及/或殼組份之聚合作用期間加入。

芯殼聚體可利用諸如蒸發，聚結，噴乾，冷凝乾，聚結/脫水/擠製等習知方式自其乳液(或稱“膠乳”)中離析出，以提供芯殼聚體之離析粒子。一般上芯殼聚體之粒子，呈乳液或離析狀態，平均粒徑為400nm以下。有效之芯殼聚體之平均粒徑介於70至400nm左右。除了一般之習用以控制粒徑之方法，即界面劑用量控制，單體加入量控制等方法以外，亦可藉助所謂“部份附聚”技術控制粒徑。例如可使用羧酸鹽之界面劑在基本條件下(例如pH9-11)製備橡膠芯粒或芯/局部殼體聚體，隨即調整pH值至低pH範圍

五、發明說明(13)

(例如 pH4-7)。此時，附加之殼體可聚合於所產生之附聚粒子結構上，使芯殼聚體成長為預定大小。

芯殼聚體亦可使用除上述者以外之基質聚體及共聚體。適用之其他基質之例子包括 MMA/ α -甲基苯乙烯/AN 三聚體；Sty/AN 共聚體；ABS；聚碳酸酯，聚乙烯對苯二酸酯，聚苯乙烯，亞胺，聚氯乙烯，聚乙烯鹵化物，聚醯胺，聚碳酸酯及 ABS 摻合物，聚碳酸酯/聚丁二烯對苯二酸酯摻合物，聚碳酸酯/尼龍摻合物，及尼龍/ABS 摻合物。本發明之芯殼聚體特別有用於聚戊二酸亞胺，及聚戊二酸亞胺與上述聚體之摻合物。

如前所述，聚體摻合物可在任何標準熱塑性混合裝置中進一步予以處理。一般上，聚體摻合物從熔融狀態被冷卻及離析成丸狀以供繼後用途，或從熔融狀態直接以壓製，薄膜擠製，吹製成型，射出成型及其他類似方式作成應用形狀。另一方面，冷卻後之聚體粒體，丸體或物體可成型，鑄造，擠製，或於分開之次級過程中與諸如相容性聚體，其他添加劑，安定劑，填充劑，染粒，吹製劑等熔融摻合。

併有芯殼聚合改良劑之本發明之聚體摻合物可利用諸如射出成型或擠製法作成各種有用物件，例如汽車零件，包括管體，格柵，捻頭，開關及插座，繫件，內側門把，管體，加熱器及冷氣設備之門及轉向器，空氣清淨盤，控制托架，手套箱門鈕等；作為電腦及器材罩殼，電冰箱門隔間，置蛋架，冰塊格；作為櫥門，桌椅組件等之家庭裝

五、發明說明(14.)

修物件，及諸如鼓形圓桌，鏡框，裝飾物，底框，窗框，浴室門及隔間，窗扇，儲物間門，建築設計型體，板件及薄片等；作為家庭用具及消耗用品，包括髮梳握柄，廚房用具把手，信件托盤，罐蓋，野餐盒及壺，栽植器，房間隔間，鹽及胡椒容器，肥皂盤，馬桶座，水罐，電話零件等；作為商業機具之電子覆蓋物及組件，冷氣機之組件，音響防塵蓋，電視及音響架，錄影帶卡匣。本發明之聚體摻合物之其他用途包括應用於諸如過濾箱，伽瑪射線消毒裝備，血液供氧器及貯血袋，診療器材，注射器，水性溶液之輸管，裝尿杯，手術室用小罐，罩箱及連接器等。聚體摻合物亦可用於生產諸如瓶子等之吹製成型物件，包括化粧品，護膚及沐浴用劑，輕瀉劑，藥劑，粉劑及爽身粉等用之瓶子；另外包括油箱等。此種聚體摻合物產物之其他用途包括耐熱及耐溶劑性工程用熱塑，電子絕緣體及用以包裝食物與飲品等之包裝物，例如咖啡杯，販賣機用飲料杯，日常用品容器，壺蓋把手，肉類盤，托盤，淺盤，食物招待用容器，野餐用餐具等。其他項目包括鉛筆及蠟筆盒等之文具，玩具，相機零件，外套吊件，按鈕，室內標示牌，及捻手。摻合物可以任何習知之塑膠加工法作成薄片，薄膜，桿狀或複雜形狀，並可予以油漆，染色，修飾，金屬加工或塗覆以耐蝕性塗料。

以下實施例中之聚體摻合物係以習知方法製成，並詳述如下。

五、發明說明 (15.)

實施例概述

乳液聚合法為芯殼聚體之較可取製法，用於下列實施例。

共聚體基質可利用習知之多種方法予以製成，但以乳液狀態製備可使預混及添加劑之添加及續後之離析均容易進行。乳液聚體摻合物係由摻合物組份以乳液預混後，接著進行離析而製成。

充脹指數測定步驟

測定芯粒之甲苯充脹率或甲苯充脹指數(TSI)時，係將一般為0.50克之乾性芯粒聚體之少量試樣稱入空重之離心管，其中加入15克之商用等級之甲苯。經覆蓋之試樣在室溫下進行徹夜之搖動使其與甲苯達成完全飽和作用。所產生之充脹試樣以15,000RPM之速率離心約2-4小時。上層透明經過仔細之滲析或吸移後稱取充脹聚體之重量。膠體在80℃之真空爐中進行16小時之乾燥以取得乾性橡膠芯之重量。充脹試樣重量除以乾性試樣者即可得充脹指數。

聚體摻合物

芯殼聚體與基質共聚體乳液以預定量混合，以製備供其他測試用之聚體摻合物。混合之後，使乳液混合物在真空(28至30吋之真空)下進行12小時之冷凝乾燥作用，所產生之固體碎屑被作成粗粉狀，並在35℃下進行另外8小時之乾燥。

乾性粉末狀摻合物通過Killion 2.5cm之單螺旋雙通

五、發明說明 (16.)

氣之塑化擠製器以 218°C 之內溫及 120RPM 之下被擠製。所形成之聚體經過冷卻，製丸及在真空 (28 至 30 吋之真空) 及 70°C 下進行 12 小時之乾燥作用。

測試試樣之製備

利用在丙烯 / α -甲基苯乙烯基質聚體之 $218-232^{\circ}\text{C}$ 之熔融溫度下操作之 Newbury 射出成型機將聚體丸射出成型製成測試試樣，並將測試聚體射出形成依 ASTM 標準切割之成型腔室，加熱至 71°C 。欲進行衝擊試驗之測試試樣在 50% 之相對濕度下經過 48 小時之加工處理 (ASTM D-618, 條件 A)。欲進行熱扭變試驗之測試試樣在 100°C 之真空下經過 4 小時之退火。

測試作業

進行下列測試作業以評定聚體摻合物之特性。

依 ASTM 標準步驟 D256 利用 $3.2 \times 12.7 \times 63.5 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/2 \times 2/5$ 吋) 之測試試樣測定其缺口懸臂梁式衝擊強度。

使用一八磅重之墮體依 Gardner 墮落試驗測定其墮落衝擊強度。當 50% 之受試試樣出現第一道裂痕 (使用 Bruceton "階梯" 法) 時決定其破裂標準。

依 ASTM D-1822 之方法測定其伸張衝擊強度。

依 ASTM D-638 之方法使用第 5 種試樣棒體測定其抗拉強度。

依 ASTM D-1003 之方法使用一 3.2 mm 厚之瓷花金屬板 ($50 \times 75 \text{ mm}$) 測定其光學特性，濁度及發光透射度。利用一 Hunter 熱量計依 ASTM D-1925 之方法測定黃色指數。

五、發明說明(17.)

利用 Brookhaven Instruments 粒子填料器及標準稀釋技術測定其乳液粒徑。

依 ASTM D-648 之方法使用 264 lbs/in^2 之應力度測定在撓曲荷重下之扭變溫度。

特定實施例

實施例 1-4 說明本發明之芯殼聚體改良劑及數種比較例試樣之製備方法，它們含有主要為丁二烯所組成之交聯芯粒，及甲基丙烯酸甲酯／苯乙烯共聚體之外層構築，或殼。實施例 5 說明用以製作及測試本發明之聚體摻合物之丙烯基／乙烯基芳族基質共聚體之製法。續後之實施例說明芯殼聚體衝擊改良劑之粒子分散於實施例 5 之共聚體基質中之作業，其中係調整改良劑及基質組成物使該基質之折射指數(在 23°C)係與芯殼衝擊改良劑者相配合，因此在室溫下折射指數單位(nD)差不超過 0.0050。再續後之實施例說明聚體摻合物之生成物之效用及有效之組合及特性，以及其他比較例之說明。

實施例 1 橡膠芯粒之製備

本實施例說明甲苯充脹指數(TSI)為 8.25 至 18.4 之丁二烯系橡膠芯粒之製備方法。

實施例 1A TSI=18.4 之富含丁二烯之芯粒之製法

使 92 份之脫離子水，0.455 份之 50% 水性氫氧化鈉，及 3.8 份以傳統乳液法(晶種共聚體於其水性乳液狀態下之粒徑約為 55-70nm 及固體成份為 25-40 重量%)製備之 69.6 丁二烯／28.2 苯乙烯／2.2 甲基丙烯酸甲酯"晶種共聚體"

五、發明說明 (18.)

互混於一不銹鋼壓力反應器中，用以製備富含丁二烯之芯粒。反應器之溫度升至90℃時噴佈氮氣，同時於七小時之時段內將90份之丁二烯；5.62份之苯乙烯單體，1.12份之油酸，及0.60份之正十二烷基硫醇之混合物；及0.20份之過硫酸鈉，與溶於17.1份水中之0.20份之碳酸鈉之混合物分別饋入反應器中。經過七小時之饋料後，將0.03份之甲醛次硫酸鈉，0.0006份之硫酸亞鐵(七水合物)，及溶於2.86份之水中之0.0030份之乙烯二胺四乙酸(二鈉鹽)之混合物以30分鐘饋入反應器內。繼之，在85-90℃之溫度下以2小時將3.09份之甲基丙烯酸甲酯，1.29份之苯乙烯，0.80份之正十二烷基硫醇，及0.045份之70%(水性)第三丁基氫過氧化物之第二饋料之混合物持續地饋入反應器內。經過30分鐘之停置期後，以5分鐘之時間將溶於1.43份水中之0.0071份之甲醛次硫酸鈉之混合物饋入反應器內。然後以2小時將溶於1.07份水中之0.0107份之70%(水性)第三丁基氫過氧化物之附加混合物饋入反應器內，同時使反應器之溫度降至60℃以形成一單體至聚體轉化率為95%以上(以聚體固體成份測定)之富含丁二烯之乳膠。另一方面，27.3份之水被添加於反應器內作為各種饋料組份之漂洗液。所製成之富含丁二烯之聚體芯粒之充脹率為18.4g/g。

實施例1B-1E 附加芯粒聚體

依實施例1A之方法製備大致相同組成物之丁二烯-基橡膠芯粒，唯一不同在於改變用以控制交聯度之硫醇量。表I列示實施例1A-1E及顯示於7小時饋料期間及繼後2小

五、發明說明 (19.)

時(第二)饋料期所用之正十二烷基硫醇之添加重量%，用以達至如TSI所示之預期交聯密度變化。當硫醇量降低時，橡膠芯粒之TSI將會減少，使交聯密度增加。

表 I

實施例	不同充脹率之富含丁二烯之芯粒		TSI
	饋料中之 n-DDM(%)	第二饋料中之 n-DDM(%)	
1A	0.60	0.80	18.4
1B	0.60	0.40	14.6
1C	0.60	0.20	12.9
1D	0.60	0.0	10.7
1E	0.05	0.0	8.25

備註：

- 1.以芯粒重量之重量%計之正十二烷基硫醇已包括於7小時之(第一)饋料中。
- 2.以芯粒重量之重量%計之正十二烷基硫醇已包括於2小時之(第二)饋料中。

實施例2 使用實施例1之芯粒製備芯殼聚體

(此實施例說明使用實施例1之芯粒製備方法，其中芯粒之外層築構，或殼體，之共聚體將會成長，或稱"外層構築"outer staged"，步驟如下：)

五、發明說明(20)

實施例 2A

由 80 重量 % 之丁二烯芯粒 (1A) 及 70.8 重量 % MMA 之 20 重量 % 之外殼與 29.2 重量 % 之共聚體所組成之芯殼聚體係依下列步驟製成。將 195 份之實施例 1A 之丁二烯聚體芯粒乳液及 8.75 份之脫離子水之混合物加入大氣壓力下之玻璃反應器內，混合物以氮氣流掃過，並加熱至 60℃。於加熱之乳液中，以 1.5 小時及 60℃ 溫度下將 14.2 份之甲基丙烯酸甲酯，5.8 份之苯乙烯，0.095 份之茴香素氫過氧化物之混合物，及 0.09 份之甲醛次硫酸鈉，0.0090 份之乙烯二胺四乙酸 (二鈉鹽)，0.0018 份之硫酸亞鐵七水合物，及 15.2 份之脫離子水漂洗液之第二混合物分別及持續地加入。此混合物保持一小時於 60℃ 以達至至少 95% 之聚體轉化率。實施例 1A 之芯粒之外殼之組成物係 70.8% 之甲基丙烯酸甲酯 / 29.2% 苯乙烯之共聚體。外殼係佔芯殼聚體總重量之 20 重量 %。

實施例 2B-2F

依實施例 2A 之大致相同步驟製備。使用實施例 1A 至 1E 之各芯粒聚體乳液。如前所述，實施例 2A 併加有外殼加入量，足以形成佔芯殼聚體總重量之 20 重量 % 之外殼。實施例 2B-2F 之芯殼聚體之外殼係由 15% 之實施例 2A 所述之外殼單體聚合化於實施例 1A 至 1E 之橡膠芯粒中而製成，故形成 15 重量 % 之外殼。

實施例 2G-2K

依實施例 2A 之大致相同之步驟製成。實施例 2G-2K 之

五、發明說明(21.)

芯殼聚體之外殼係由25%之實施例2A所述之外殼單體(以芯殼聚體之總重量計)聚合化於實施例1A至1E之橡膠芯粒中而製成,故形成25重量%之外殼。

表II歸納實施例2之一系列由實施例1之不同芯粒及三種外殼之重量%用量:15%,實施例2B-2F;20%,實施例2A;25%,實施例2G-2K。

表 II

具有不同芯粒及固定重量%之外殼之芯殼聚體系列

(外殼組成物係71MMA/29苯乙烯共聚體)

實施例	芯粒	芯粒 TSI	外殼% *1
2A	1A	18.4	20
外殼 15重量%			
2B	1A	18.4	15
2C	1B	14.6	15
2D	1C	12.9	15
2E	1D	10.7	15
2F	1E	8.25	15
外殼 25重量%			
2G	1A	18.4	25
2H	1B	14.6	25
2I	1C	12.9	25
2J	1D	10.7	25
2K	1E	8.25	25

備註:

1.外殼%係芯殼聚體總重量之重量%。

五、發明說明(22)

實施例 3 具有芯粒 1A 及不同外殼重量 % 之芯殼聚體系列

依實施例 2A 之相同步驟及使用丁二烯芯粒 1A，並適當調整外殼單體混合物之加入量，但仍使用實施例 2 之相同 70.8 MMA / 29.2 苯乙烯外殼組成物，製備實施例 3A 之芯殼聚體，產生外殼重量 % 為 10% 之芯殼聚體。具有芯粒 1A 之系列產物係歸納於表 III 中，並包括具有相同芯粒 1A 之實施例 2 之相關芯殼聚體。

實施例 4 具有芯粒 1E 及不同外殼重量 % 之芯殼聚體系列

依實施例 2A 之相同步驟及使用丁二烯芯粒 1E (具有較低甲苯充脹指數之芯粒)，並改變外殼單體混合物之加入量，但仍使用實施例 2 及 3 之相同 70.8 MMA / 29.2 苯乙烯外殼組成物，製備實施例 4A 及 4B 之芯殼聚體，產生外殼重量 % 分別為 10 及 20% 之芯殼聚體。此一系列產物亦歸納於表 III 中，並包括具有相同芯粒 1E 之實施例 2 之相關芯殼聚體。

實施例 2 至 4 之各富含丁二烯之芯殼聚體乳液係以添加佔 100 份芯殼聚體成份之 0.40 份十八烷基 3-(3', 5'-二-第三丁基-4'-羥苯基)丙酯，0.40 份三(單-十三烷基苯基)亞磷酸酯，0.14 份油酸，0.034 份之氫氧化鉀，及 1.0 份之水之混合物予以安定化者。另外添加 9.6 份之水作為漂洗液。經過安定化之該芯殼聚體之聚體乳液具有 40.1% 之固體成份。

實施例 2-4 之所有芯殼聚體之乳液聚體粒子之粒徑均介於 150 至 300nm 之範圍。

五、發明說明(23)

表 III

具有芯粒 1A 或 1E 及不同重量 % 之外殼之芯殼聚體系列
(外殼組成物係 71MMA / 29 苯乙烯共聚體)

實施例	芯粒	芯粒 TSI	外殼 % *1
高充脹率 / 不同外殼 %			
3A	1A	18.4	10
2B	1A	18.4	15 *2
2A	1A	18.4	20 *2
2G	1A	18.4	25 *2
低充脹率 / 不同外殼 %			
4A	1E	8.25	10
2F	1E	8.25	15 *3
4B	1E	8.25	20
2K	1E	8.25	25 *3

備註：

1. 外殼 % 係芯殼聚體總重量之重量 %。
2. 實施例 2B, 2A 及 2G 係包括自表 II 作為具有芯粒 1A 之外殼變化系列之部份。
3. 實施例 2F 及 2K 係包括自表 II 作為具有芯粒 1E 之外殼變化系列之部份。

五、發明說明(24.)

實施例 5 丙烯 / α -甲基苯乙烯基質共聚體之製備

約含 74.4 重量 % 之 MMA, 23.4 % 之 α -甲基-苯乙烯, 2.0 % 之丙烯酸乙酯, 及 0.3 % 之正十二烷基硫醇, 且重量平均分子量(Mw)約為 110,000 之熱塑性基質共聚體係由下列物質經乳液聚合作用製成: 由 74 份之 MMA, 24 份之 α -甲基苯乙烯, 2 份之丙烯酸乙酯, 150 份之水, 0.3 份之正十二烷基硫醇, 0.39 份之十二烷基苯磺酸鈉及 0.13 份之過硫酸鈉所製成之 250 份之聚體乳膠。反應係於 85℃ 之氮氣下經過 120 分鐘之期間。所產生之轉化基質共聚體之聚體固體量係大約 40.1 重量 %。

聚體摻合物係由實施例 2 至 4 所述方法製備之指定芯殼聚體之安定化乳液與實施例 5 所述之基質共聚體之乳液相混合後, 進行離析及試體成型及測試而製成。

實施例 6 實施例 2A 之芯殼聚體與實施例 5 之丙烯 / α -甲基苯乙烯基質共聚體之聚體摻合物之製備

於實施例 5 之 70 份(以固體成份計)之共聚體乳液中加入 30 份(亦以固體成份計)之實施例 2A 之芯殼聚體乳液粒子, 混合物經過大致混合。所產生之乳液摻合物以前述方式進行冷凝乾燥。經過處理後之聚體摻合物具有 70 重量 % 之實施例 5 之基質共聚體及 30 重量 % 之實施例 2A 之芯殼聚體粒子。實施例 6 之丁二烯含量, 即由芯殼聚體之丁二烯成份提供予聚體摻合物總重量之丁二烯聚體之計算重量 %, 係 21.5 重量 %。

此粉狀摻合物將經過一 2.5cm 單螺絲之傳統 Killion

五、發明說明(25.)

擠製機之擠製及冷卻，製丸，及依前述方式乾燥。聚體摻合物以前述之方式進行射出成型及測試。

實施例 6 之聚體摻合物提供透明，高度光澤之成型體，顯示退火熱扭變溫度為 111°C ，及具備良好之抗拉強度及係數。例如，於 23°C 下其缺口懸臂梁式衝擊強度為 $120\text{Joules}/\text{米}$ (120J/M)，而在 0°C 時為 95.6 J/M 。Gardner 墮體 (F50) 衝擊強度為 73Kg-cm 。伸張衝擊強度為每平方 cm 141Kg-cm 。其濁度 % 及透光度 % 分別為 5.2 及 88.6；黃色指數為 9.9。

實施例 7-9 具有橡膠芯粒 1A 及不同外殼量之芯殼聚體之聚體摻合物之製備；比較例 9C-1 至 9C-4

依實施例 6 之大致相同之步驟製備實施例 7-9 之聚體摻合物。摻合物係以實施例 5 之基質共聚體及 TSI 為 18.4 之在一共同芯粒上 (實施例 1A) 有不同外殼 % 之表 III 所示之一系列芯殼聚體為準。以實施例 6 之步驟製備實施例 7-9 之摻合物時，必須調整芯殼聚體及基質共聚體乳液之添加量，使芯殼聚體所賦予之丁二烯成份之量保持一定 (約佔摻合物總重量之 21 重量%)。保持實施例 6-9 之“橡膠芯粒”之量為固定，所取得之數據比保持芯殼聚體總重量之摻合物所取得者更為具有比較意義。實施例 6-9 之聚體摻合物之組成物，摻合組份比率，及一些物理特性之資料歸納於表 IV。實施例 6-9 之摻合物之黃色度指數係介於 8 至 11 之範圍。

比較例 9C-1 至 9C-4 之聚體摻合物依大致與製備實施例 9 之相同步驟製成，均使用具有 25 重量 % 之外殼之芯殼聚

五、發明說明(26.)

體(表 II 之芯殼實施例 2H 至 2K)，但橡膠芯粒之充脹比率減少(芯粒實施例 1B 至 1E)。比較例 9C-1 至 9C-4 之聚體摻合物之組成物係包括於表 IV 中，並顯示部份所產生之物理特性。

表 IV 之數據顯示在相對較高之充脹比率(TSI 18.4)之橡膠芯粒上之外殼重量%具有一範圍，其中外殼範圍使所有特性同時成為最適。換言之，Izod 懸臂梁式衝擊強度在 23℃ 為 60J/M 以上，抗拉強度在 120Kg-cm/cm²，該數據係由實施例 6, 7 及 9 中取得低霧狀(小於 10%)及良好透光度(LT 超過 88%)。另一方面，比較例 9C-1 至 9C-4 之數據顯示衝擊強度，特別係缺口懸臂梁式衝擊強度，Gardner 墮體衝擊強度，及抗拉衝擊強度等均低，與外殼之重量%受控制於 25% 之定數時之充脹指數無關。(此項結果顯示一橡膠芯粒具有預定範圍之充脹指數並不足以達成最佳之衝擊值)。表 IV 所示之實施例中最有效之範圍為充脹比率係 18.4 TSI 之橡膠芯粒被大約 16 至 24 重量%之外殼所包圍者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(27.)

表 IV

具有固定芯粒充脹率(18.4)及不同外殼%(實施例6-9)

之聚體摻合物及適當比較例之組成物及特性

實 施 例	組成物 (%EX5/ %EX)*1	芯 粒 TSI	外殼 重量%	Izod衝 擊度 J/M		墮體 (F50; Kg-cm)	張力 (Kg-cm /cm ²)	濁度% / LT% *2
				23℃	0℃			
6	70/30, 2A	18.4	20	120	95.6	73	141	5.2/88.6
7	72/28, 2B	18.4	15	122	97	25	139	11/88.1
8	73/27, 3A	18.4	10	79	48	23	103	23/86.5
9	68/32, 3B	18.4	25	59	23	69	122	3.4/89.1
9C-1	68/32, 2H	14.6	25	55.5	42	28	56	2.7/90
9C-2	68/32, 2I	12.9	25	51	42	38	73	2.5/90.5
9C-3	68/32, 2J	10.7	25	41	35	35	64	3.2/90
9C-4	68/32, 2K	8.25	25	49	42	33	75	3.3/90.2

備註：

1. 組成物%係佔固體組份之總聚體摻合物之重量%；以EX.5之基質共聚體%及芯殼聚體實施例之芯殼聚體%為基準。
2. 霧狀%及LT%係以ASTM D-1003之方法測出之霧狀%及透光度%。

五、發明說明(28)

實施例 10-13 具有 15% 外殼及不同橡膠芯粒充脹率之芯殼聚體之聚體摻合物之製備；比較例 10C-1 及 10C-2

依實施例 6 之大致相同之步驟製備實施例 10-13 之聚體摻合物。摻合物係以實施例 5 之基質共聚體及表 II 中具有 15 重量% 之外殼及不同充脹率之芯粒之一系列芯殼聚體為基準。以實施例 6 及實施例 7-9 之步驟製備實施例 10-13 之摻合物時，必須調整芯殼聚體及基質共聚體之比率，使芯殼聚體所賦予之丁二烯聚體成份之量保持一定(約佔摻合物總重量之 21 重量%)。保持“橡膠芯粒”之量為固定，所取得之數據比保持芯殼聚體總重量之摻合物所取得者更為具有比較意義。實施例 10-13 之聚體摻合物之組成物，摻合組份比率，及一些物理特性之資料歸納於表 V。實施例 10-13 之聚體摻合物之黃色度指數係介於 8 至 11 之範圍。

比較例 10C-1 及 10C-2 之聚體摻合物依大致與製備實施例 10 之相同步驟製成，均使用相同之橡膠芯粒(1E, TSI 8.25) 及芯殼聚體具有實施例 4A 及 2K 所界定之不同外殼重量%(10 及 25 重量% 之外殼)。比較例 10C-1 及 10C-2 之組成物綜合於表 V 中，並顯示部份所產生之物理特性。

表 V 之數據顯示在 15 重量% 之外殼量下之橡膠芯粒有一範圍之 TSI(充脹指數) 值，於此 TSI 範圍之下接近所有特性均同時成為最佳值。即，於 23℃ 時 Izod 衝擊強度超過 80 J/M 及張力衝擊強度超過 80 Kg-cm/cm²(並隨充脹率增加而增加)，於此同時可取得低於 11% 左右之霧狀%，及良好之透光度(LT 超過 88%)。另一方面，比較例之數據顯示低充脹率橡膠芯粒之低(10%) 及高(25%) 外殼量並不能提供

五、發明說明 (29.)

具有較高充脹率之類似實施例所賦予之相同高衝擊強度。
具有相同低 TSI 芯粒及 15 重量 % 外殼之實施例 10 之摻合物
與其比較例類比下同樣效果不大。本實施例中最有效之 TSI
範圍係界定於大約 10 至 25 TSI 充脹率，其時芯殼聚體具有
15 重量 % 之外殼量。

表 V

具有固定芯粒充脹率 (18.4) 及不同外殼 % (實施例 10-13, 7)
之聚體摻合物及適當比較例 (EX. 10, C-1 及 C-2) 之組成物及特性

實 施 例	組成物 (%EX5/ %EX)*1	芯 粒 TSI	外殼 重量 %	Izod 衝 擊度 J/M		墮體 (F50; Kg-cm)	張力 (Kg-cm /cm ²)	濁度 % / LT% *2
				23℃	0℃			
10	72/28, 2F	8.25	15	74	54.5	37	56	4.7/90.2
11	72/28, 2E	10.7	15	90	50	37	84	5.2/90.2
12	72/28, 2D	12.9	15	116	91	45	86	5.4/90
13	72/28, 2C	14.6	15	132	105	58	111	7.5/89
7*3	72/28, 2B	18.4	15	122	97	25	139	11/88
10C-1	73/27, 4A	8.25	10	77	62	41	66	8/90
10C-2	68/32, 2K	8.25	25	49	42	33	75	3.3/90.2

備註：

1. 組成物 % 係佔固體組份之總聚體摻合物之重量 %；以
EX. 5 之基質共聚體 % 及芯殼聚體實施例之芯殼聚體 %
為基準。
2. 霧狀 % 及 LT % 係以 ASTM D-1003 之方法測出之霧狀 %
及透光度 %。
3. 如表 IV 所示，實施例 7 係包括於此，完成 15 % 外殼之
系列。

五、發明說明(30.)

實施例 14 具有 TSI 12.51 之芯粒及 15% 外殼，及 MMA/Sty
/ α -甲基苯乙烯三聚體基質之聚體摻合物之製
備

本實施例說明本發明之改良劑對未改良之甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯/ α -甲基苯乙烯三聚體之韌度改良之效用。

A. 以類似於實施例 1 之方法，採用含有 93.3 份之丁二烯，及 6.7 份之苯乙烯(90nm 粒徑)之 3.65 份之晶種聚體製備 MBS 芯粒橡膠粒子，其中於第一饋料中加入 89.2 份之丁二烯，及 6.4 份之苯乙烯(含 0.6% 之正十二烷基硫醇)之 96.7 份之混合物，然後於第二饋料中加入 3.0 份之甲基丙烯酸甲酯及 1.3 份之苯乙烯(含 0.2% 之硫醇)，產生 205 nm 及 12.5 之甲苯充脹率之橡膠芯粒。

B. 以類似於實施例 2 之方式，依實施例之步驟使用 70.0 份之甲基丙烯酸甲酯及 30.0 份之苯乙烯之 85.0 份橡膠芯粒及 15.0 份之外殼。最終形成之芯殼聚體之平均粒徑為 228 nm。

C. 以類似於實施例 5 之方式，利用乳液聚合作用製備 58.0 份之甲基丙烯酸甲酯，22.2 份之 α -甲基苯乙烯，19.8 份之苯乙烯及 0.1 份之正十二烷基硫醇之熱塑性基質共聚體，產生 Mw 為 189,000 之聚體。

於 70 份之熱塑性乳液三聚體(C, 以固體量計)中加入 30 份之芯殼 MBS 改良劑乳液(B, 以固體量計)，混合物經過混合，產生以固體量計為 23.0% 丁二烯成份之摻合物。所產生之乳液摻合物經過前述方式之冷凝乾燥，擠製，及成型

五、發明說明 (31.)

後，形成一透明試樣，其退火熱扭變溫度 (ASTM D-648, 100℃, 4小時) 為 111℃，並具備良好抗拉強度及模數。附加之衝擊特性示於表 VI。

表 VI

實施例 14 摻合物之衝擊特性

實 施 例	外殼 (%)	TSI	缺口 Izod 衝擊度 (J/M)	Gardner 墮體 F50 衝擊度 (Kg-cm)	Dynatup 墮體破壞 之總能量 (Kg-cm) *2
	*1		23℃ 0℃		
14	15.0	12.5	183 147	103	245

備註：

1. 外殼 % 以總芯殼聚體為計。
2. Dynatup 總抵達破壞之能量 (Kg-cm)。

實施例 15 具有 TSI 9.5 之芯粒及 15% 外殼之 53MMA / 47Sty
組成物，及 MMA / Sty 共聚體基質之聚體摻合物之
製備

本實施例說明本發明之改良劑對未改良之甲基丙烯酸甲酯 / 苯乙烯共聚體之韌度改良之效用。

A. 以類似於實施例 1 之方法，採用含有 70 份之丁二烯，及 28 份之苯乙烯及 2 份之 MMA (62nm 粒徑) 之 5.4 份之晶種聚體製備 MBS 芯粒橡膠粒子，其中於第一饋料中加入 74.0 份之丁二烯，及 26.0 份之苯乙烯 (含 0.6% 之正十二烷基硫醇) 之 88.6 份之混合物，然後於第二饋料中加入 55 份

五、發明說明 (32.)

之甲基丙烯酸甲酯及45份之苯乙烯(含0.6%之硫醇),產生175nm及9.5之甲苯充脹率之橡膠芯粒。

B. 以類似於實施例2之方式,依實施例之步驟使用52.9份之甲基丙烯酸甲酯及47.1份之苯乙烯之85.0份橡膠芯粒及15.0份之外殼。最終形成之芯殼聚體之平均粒徑為181nm。

C. 以類似於實施例5之方式,利用乳液聚合作用製備52.9份之甲基丙烯酸甲酯,47.1份之苯乙烯及0.1份之正十二烷基硫醇之熱塑性基質共聚體,產生Mw為148,000之聚體。

於57.1份之熱塑性乳液共聚體(15C,以固體量計)中加入42.9份之芯殼MBS改良劑乳液(B,以固體量計),混合物經過混合。所產生之乳液摻合物經過前述方式之冷凝乾燥,擠製,及成型後,形成一透明試樣(丁二烯量佔摻合物總重量之25.3%),其退火熱扭變溫度(ASTM D-648,100℃,4小時)為78℃,並具備良好抗拉強度及模數。附加之衝擊特性及光學特性示於表VII。

實施例16具有TSI 9.5之芯粒及20%外殼之53MMA/47Sty
組成物,及MMA/Sty共聚體基質之聚體摻合物之
製備

本實施例說明本發明之改良劑在與實施例15相同之基質聚體及相同丁二烯量,但外殼量稍高(20%)者之效果。實施例15及16之15-20%外殼量代表衝擊及透明同時為有效量之範圍。

五、發明說明 (33.)

使用與實施例 15 相同之 80.0 份之橡膠芯粒，20.0 份之相同單體混合物係實施例 15 所採步驟之外殼。最終形成之芯殼聚體之平均粒徑為 183nm。

於 54.5 份之實施例 15C 之相同熱塑性乳液共聚體中加入 45.5 份之芯殼 MBS 改良劑乳液，混合物經過混合。所產生之乳液混合物經過前述方式之冷凝乾燥，擠製，及成型後，形成一透明試樣（丁二烯量佔混合物總重量之 25.3%），其退火熱扭變溫度（ASTM D-648, 100℃, 4 小時）為 82℃，並具備良好抗拉強度及模數。附加之衝擊特性及光學特性示於表 VII。

實施例 17 具有 TSI 7.3 之芯粒及 20% 外殼之 53MMA / 47Sty 組成物，及 MMA / Sty 共聚體基質之聚體混合物之製備

本比較例說明類似實施例 16 之低充脹改良劑之組成物具有較差之衝擊特性。

A. 以類似於實施例 1 之方法，採用含有 70 份之丁二烯，及 28 份之苯乙烯及 2 份之 MMA (62nm 粒徑) 之 3.8 份之晶種聚體製備 MBS 芯粒橡膠粒子，其中加入 74.0 份之丁二烯，及 26.0 份之苯乙烯（不含正十二烷基硫醇）之 96.2 份之混合物，產生 186nm 及 7.3 之甲苯充脹率之橡膠芯粒。

B. 以類似於實施例 16 之方式，依實施例之步驟使用 52.9 份之甲基丙烯酸甲酯及 47.1 份之苯乙烯之 80.0 份橡膠芯粒及 20.0 份之外殼。最終形成之芯殼聚體之平均粒徑為 192nm。

五、發明說明 (34.)

於 57.3 份之熱塑性乳液共聚體 (15C, 以固體量計) 中加入 42.7 份之芯殼 MBS 改良劑乳液 (B, 以固體量計), 混合物經過混合。所產生之乳液摻合物經過前述方式之冷凝乾燥, 擠製, 及成型後, 形成一透明試樣 (丁二烯量佔摻合物總重量之 25.3%), 其退火熱扭變溫度 (ASTM D-648, 100℃, 4 小時) 為 83℃, 並具備良好抗拉強度及模數。缺口 Izod 特性比實施例 15 及 16 者低。附加之衝擊特性及光學特性示於表 VII。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35.)

表 VII

實施例 15, 16 及 17 之衝擊特性

實 施 例	外殼 (%) *1	TSI	缺口 Izod 衝擊度 (J/M) 23℃ 0℃	Dynatup 墮體衝擊 能量 (Kg-cm)	無缺口 Izod 衝 擊 (23℃) (J/M) *2	濁度 % / LT% Yi *3
					脆性 / 延性	
15	15	9.5	228	123	298	20% 80% 15.4/ 1300 1900 74.4/ +10.4
						脆性 / 延性
16	20	9.5	126	74	368	0% 100% 8.5/ 1860 75.6/ +10.9
						脆性 / 延性
17*4	20	7.3	85	52	314	40% 60% 2.6/ 1310 1830 76.6/ +7.6

備註：

1. 外殼 % 以總芯殼聚體為計。
2. % 脆裂 (值), % 延斷 (值), 1/8" 試樣。
3. 濁度 % 及透光 % 係以 Gardner 濁度計測出。黃色度指數 (Yi) 係以 Hunter 比色計測出。
4. 實施例 17 係一比較例。

以上已參照實施例詳細說明本發明，所有變更態樣，改良等均視為未脫離本發明之範疇。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

聚體摻合物

本發明係關於特定之芯殼聚體衝擊改良劑與丙烯酸／
乙烯基芳族共聚體(acrylic/vinyl aromatic copolymers
之透明聚體摻合物。芯殼改良劑具有輕微交聯化，主要為
二烯屬橡膠狀之芯粒及一或多個硬殼。

英文發明摘要(發明之名稱： POLYMER BLENDS

The invention is directed to clear polymer blends of
acrylic/vinyl aromatic copolymers with certain core-shell
polymer impact modifiers. The core-shell modifiers have
lightly crosslinked, predominantly diolefinic rubbery cores
and one or more hard shell.

附註：本案已向 美 國(地區)申請專利、申請日期 1991/10/11案號： 776,542

(請先閱讀背面之注意事項再填寫
頁名稱)

裝

訂

泉

82年10月8日
正
補充

公 告 本

A8
B8
C8
D8

219945

第 81107955 號 專 利 申 請 案

修 正 申 請 專 利 範 圍

民 國 82 年 10 月 28 日 呈

1. 一 種 聚 體 摻 合 物 ， 包 含 ：

a) 55 至 95 重 量 % 之 丙 烯 基 / 乙 烯 基 芳 族 基 質 共 聚 體
， 及

b) 5 至 45 重 量 % 之 芯 - 殼 聚 體 之 粒 子 ， 該 芯 - 殼 聚 體
係 由 下 列 組 成 為 特 徵 ：

i) 佔 芯 - 殼 聚 體 重 量 之 70 至 95 重 量 % 之 交 聯 化 聚 體
芯 粒 ， 該 交 聯 化 聚 體 係 衍 生 自 佔 芯 粒 之 50 重 量 % 以 上 之
共 軛 二 烯 系 單 體 ， 50 重 量 % 以 下 之 乙 烯 共 聚 單 體 ， 及 5 重
量 % 以 下 之 聚 乙 烯 單 體 ， 該 芯 粒 之 甲 苯 充 脹 率 係 介 於 7 至
25 之 範 圍 ， 及

ii) 佔 芯 - 殼 聚 體 重 量 之 5 至 30 重 量 % 之 聚 體 或 共 聚
體 的 聚 體 殼 ， 該 聚 體 係 衍 生 自 芳 乙 烯 單 體 ， 該 共 聚 體 係 衍
生 自 芳 乙 烯 單 體 與 選 自 芳 乙 烯 ， 低 級 烷 基 丙 烯 酸 酯 ， 低 級
烷 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 ， 或 聚 乙 烯 單 體 之 共 聚 單 體 ； 其 中 該 芯
- 殼 粒 子 之 平 均 粒 徑 不 超 過 400nm 左 右 ， 且 該 聚 體 摻 合 物 之
透 光 度 大 於 85% 。

2. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 所 述 之 聚 體 摻 合 物 ， 其 中
該 丙 烯 基 / 乙 烯 基 芳 族 基 質 共 聚 體 係 由 一 或 多 種 低 級 烷 基
丙 烯 酸 酯 或 低 級 烷 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 單 體 所 組 成 。

219945

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

3. 如申請專利範圍第2項所述之聚體摻合物，其中該基質共聚體係由一或多種苯乙烯或 α -低級烷基苯乙烯單體所組成。

4. 如申請專利範圍第3項所述之聚體摻合物，其中該基質共聚體含有 α -甲基苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯及低級烷基丙烯酸酯。

5. 如申請專利範圍第1項所述之聚體摻合物，其中該聚體芯粒係由選自丁二烯，異戊間二烯，氯丁二烯，或二甲基丁二烯之共軛二烯系單體。

6. 如申請專利範圍第5項所述之聚體摻合物，其中該芯粒尚含有低級烷基丙烯酸酯，低級烷基甲基丙烯酸酯，及芳乙烯。

7. 如申請專利範圍第1項所述之聚體摻合物，其中該芳乙烯單體係佔殼體之約10至50重量%。

8. 如申請專利範圍第1項所述之聚體摻合物，其中該殼體係含有苯乙烯及 α -甲基苯乙烯及/或甲基丙烯酸甲酯之芳乙烯共聚體。

9. 如申請專利範圍第1項所述之聚體摻合物，其中

該芯粒及殼體具有衍生自芳乙烯單體之一或多種附加聚體殼，或衍生自選自芳乙烯，低級烷基丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯，或聚乙烯單體之單體之共聚體。

10. 如申請專利範圍第8項所述之聚體摻合物，其中該殼體具有殼體總重量之25至35重量%之苯乙烯及65至75重量%之甲基丙烯酸甲酯。

11. 如申請專利範圍第1項所述之聚體摻合物，其中殼體係佔芯-殼聚體之12至25重量%，且該芯粒之甲苯充脹率係介於10至25之範圍。

12. 如申請專利範圍第11項所述之聚體摻合物，其中該殼體係佔芯-殼聚體之15至22重量%，且其甲苯充脹率係介於12至20之範圍。

13. 如申請專利範圍第1項所述之聚體摻合物，其中該聚體摻合物係用以製造射出成型品、擠壓成型品及吹氣模製品者。