

申請日期	88.3.23
案 號	88104566
類 別	C-3L 25/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具高耐電介質擊穿及優抗靜電性能之熱塑性模造組合物
	英 文	THERMOPLASTIC MOLDING COMPOSITION WITH HIGH PUNCTURE RESISTANCE AND GOOD ANTISTATIC PERFORMANCE
二、發明人 創作	姓 名	1.彼得 巴荷恩 2.彼得 伊特曼
	國 籍	均德國
	住、居所	1.德國卡斯泰德市尼凱斯街21A號 2.德國李柏森市山特弗路34號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1.安德瑞斯·拜伯拜奇 2.維拉·史塔克

(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
德	1998年3月31日	19814423.7	☒ 有 ☐ 無主張優先權
德	1998年4月22日	19817993.6	☒ 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

烯腈之衝擊性經改良的共聚物，其具有增強的耐電介質擊穿性而且同時具有優抗靜電性能。

傾發現，該目的係經由組份A到C及必要時包括D所形成的模造組合物達成：

a：20到94重量%由苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之一或多種共聚物形成的硬組份作為組份A，其中丙烯腈的比例為10到50重量%，

b：5到70重量%至少一接枝共聚物B，其由下列組份形成：

b1：10到90重量%至少一玻璃轉移溫度低於0°C的彈性粒子接枝基質作為組份B1，及

b2：10到90重量%至少一由苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之共聚物形成的接枝體作為組份B2，其中丙烯腈的比例為10到50重量%，

c：0.1到10重量%至少一化學式X-Y-X之三嵌段共聚物作為組份C，中央嵌段Y由環氧丙烷單元形成，平均分子量為2000到4000而尾端嵌段X由環氧乙烯單元形成，其在三嵌段共聚物中的平均比例為2到35重量%，

其中組份A到C的總重量為100重量%，及

d：佔組份A到C之總重量0到10重量%的其它傳統助劑及填充劑。

具組份A到C及D且適合得到這些性質的模造組合物已在例如DE-A-29 01 576，尤其在更早之前的案件DE-A-197 28 629揭示，然而，在本發明之優先權日期前未公開。

五、發明說明（3）

新穎性模造組合物中組份A的比例較佳為40到84.9重量%，尤其較佳為55到79.7重量%。組份B的比例較佳為15到50重量%，特別較佳為20到40重量%。組份C的比例較佳為0.1到5重量%，特別較佳為0.3到2重量%。組份D的比例較佳為0到5重量%，特別較佳為0到3重量%。

組份A中丙烯腈的比例較佳為10到50重量%，特別較佳為15到40重量%，尤其為18.5到36重量%。

在組份B中，組份B1的比例較佳為20到80重量%，特別較佳為25到75重量%，而組份B2的比例較佳為20到80重量%，特別較佳為25到75重量%。組份B2中丙烯腈的比例在此較佳為15到40重量%，特別較佳為15到35重量%。

在組份C中，由環氧丙烷單元所形成之嵌段Y的平均分子量較佳為2200到3800，特別較佳為2300到3500，尤其大約2300，大約2750或大約3250，每個情況有 $\pm 10\%$ 的誤差。由環氧乙烷單元構成之尾端嵌段X佔組份C的平均比例較佳為2或3到28重量%，較佳5到25重量%，特別較佳8到24重量%，尤其大約8到14重量%或大約18到24重量%（或莫耳%）。

組份A

組份A較佳具有50到120毫升/克，特別較佳52到110毫升/克，尤其55到105毫升/克的黏度值（根據DIN 53726在25℃，二甲基甲醯胺中0.5重量%濃度測定）。其特別較佳為苯乙烯/丙烯腈共聚物。該種共聚物係以已知方式利用整體，溶液，懸浮，沈澱或乳化聚合反應獲得。以整體聚合及溶

五、發明說明(4)

液聚合法為較佳。這些方法的細節請參考，例如，Kunststoffhandbuch, ed. R. Vieweg and G. Daumiller, vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, pp. 118 ff.

組份B

組份B係為具有玻璃轉移溫度低於 0°C 之彈性粒子接枝基質的接枝共聚物。接枝基質在此可以選自所有已知的適合彈性聚合物。較佳為ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)橡膠，ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸烷基酯)橡膠，EPDM橡膠，矽氧烷橡膠或其它橡膠。

組份B1較佳為至少一種由下列組份構成的(共)聚合物：

b11：60到100重量%，較佳70到100重量%至少一共軛二烯，丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基酯，或其混合物作為組份B11，b12：0到30重量%，較佳0到25重量%至少一與組份B11不同之單乙烯系不飽和單體作為組份B12，及b13：0到10重量%，較佳0到6重量%至少一交聯單體作為組份B13。

可能的共軛二烯B11特別是丁二烯，異戊間二烯，氯丁二烯及其混合物，而且也可為下列的丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基酯及其混合物。較佳使用丁二烯或異戊間二烯或其混合物，特別是丁二烯，或丙烯酸正丁酯。

代表組份B12的單體，必要時可為在特定範圍內改變核心機械及熱性質的單體。此種可提及的單乙烯系不飽和共單體係為苯乙烯，經取代之苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈丙烯酸，甲基丙烯酸，二羧酸，例如順丁烯二酸及反丁烯二酸，以及這些酸的酐類，例如順丁烯二酸酐，含氮官能基

五、發明說明(5)

的單體，例如丙烯酸二甲基胺基乙酯，丙烯酸二乙基胺基乙酯，乙烯基咪唑，乙烯基吡咯酮，乙烯基己內醯胺，乙烯基吡啶，乙烯基苯胺及丙烯醯胺，丙烯酸的C₁-C₁₀烷基酯，例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丙酯，丙烯酸異丙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸異丁酯，丙烯酸二級丁酯，丙烯酸三級丁酯，及丙烯酸乙基己酯，甲基丙烯酸的對應C₁-C₁₀烷基酯，以及丙烯酸羥基乙酯，丙烯酸或甲基丙烯酸的芳族及芳脂族酯類，例如丙烯酸苯酯，甲基丙烯酸苯酯，丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸苄酯，丙烯酸2-苯基乙酯，甲基丙烯酸2-苯基乙酯，丙烯酸2-苯氧基乙酯，甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯，經N取代之馬來亞醯胺，例如N-甲基-，N-苯基及N-環己基馬來亞醯胺，及不飽和醚類，例如乙烯基甲基醚，以及這些的混合物。

所用的較佳組份B12為苯乙烯， α -甲基苯乙烯，丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸甲酯，或其混合物，特別較佳為苯乙烯及丙烯酸正丁酯或其混合物，特別是苯乙烯。如果使用組份B12但不使用組份B13，則組份B11的比例較佳為70到99.9重量%，特別較佳為90到99重量%，組份B12的比例較佳為0.1到30重量%，特別較佳為1到10重量%。較佳使用所述範圍之數量的丁二烯-苯乙烯共聚物及丙烯酸正丁酯-苯乙烯共聚物。

組份B13之交聯單體的實例為二乙烯基化合物，例如二乙烯基苯，二烯丙基化合物，例如馬來酸二烯丙酯，丙烯酸及甲基丙烯酸的烯丙酯，丙烯酸二氫二環戊二烯酯(DCPA)

五、發明說明（6）

，二羧酸，例如，丁二酸或己二酸的二烯酯，，及二元醇，例如乙二醇或1,4-丁二醇的二烯丙基及二丙烯基醚。

接枝體B2較佳為苯乙烯-丙烯腈共聚物。

接枝共聚物B通常藉由乳液聚合方法而製得。該聚合方法係在20°C到100°C，較佳30°C到80°C的溫度下進行。經常加入傳統的乳化劑，例如烷基-或烷基芳基磺酸的鹼金屬鹽，硫酸烷基酯，磺酸脂肪醇，具有10到30個碳原子之高級脂肪酸的鹽類，磺丁二酸鹽，磺酸醚或樹脂皂。

較佳使用鹼金屬鹽，尤其是烷基磺酸酯或具10到18個碳原子之脂肪酸的鈉鹽或鉀鹽。

乳化劑的用量通常佔製備接枝基質所用之單體的0.5到5重量%，特別為0.5到3重量%。

較佳用於製備分散液之水的數量為最終分散液之固體含量為20到50重量%者。水/單體通常使用的比例為2：1到0.7：1。

適用於起始聚合反應的自由基產生劑為任一種在選擇之反應溫度下分解，亦即本身發生熱分解而且在氧化還原系統中也是如此的自由基產生劑。較佳的聚合反應起始劑為自由基產生劑，例如過氧化物，較佳像是過氧磺酸鹽（諸如過硫酸鈉或過硫酸鉀）及偶氮化合物，例如偶氮二異丁腈。然而，也可以使用氧化還原系統，尤其是以氫過氧化物為基質的氧化還原系統，例如氫過氧化異丙苯。

聚合反應起始劑的用量通常佔接枝基質單體的0.1到1重量%。

五、發明說明(7)

將自由基產生劑及乳化劑兩者加入反應混合物，例如在反應開始時整個數量批次加入，或在開始時批次及分成數次加入而且其後至少一次整合加入。連續加入也可能形成濃度梯度，例如濃度升高或下降或呈直線或指數曲線，或也可以是階梯型曲線(階梯函數)。

也可以伴隨使用分子量調節劑，例如巰基醋酸乙基己酯，正十二烷基或三級十二烷基己內鹽胺或其它己內鹽胺，萆品油或二聚甲基苯乙烯，或其它適用於調節分子量的化合物。分子量調節劑係以批次或連續方式加入反應混合物，如上自由基產生劑及乳化劑所述。

為保持一定的酸鹼值，較佳為6到9，可以伴隨使用緩衝物質，例如 $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ，碳酸氫鈉，或以檸檬酸/檸檬酸鹽為基質的緩衝劑。調節劑及緩衝劑物質係以一般的數量使用，因而關於其進一步的細節不需要在此討論。

在一特別較佳具體實施例中，也可以藉由在細微分之膠乳(聚合反應的植種膠乳方法)的存在下聚合單體B1製備來製備接枝基質。該膠乳是最初的物料並可以由形成彈性聚合物的單體構成，或視由上述之其它單體構成。適當的植種膠乳係由例如聚丁二烯或聚苯乙烯形成。

在另一較佳具體實施例裡，接枝基質B1可以利用進料方法製得。該方法中，聚合反應係由某比例之單體起始，而其餘比例之單體B1("進料部分")作為進料在聚合反應期間加入。進料參數(濃度梯度，數量，時間長短等)係視其它聚合反應條件而定。關於添加自由基起始劑及/或乳化劑之

五、發明說明(8)

方法的說明原則在此再次提及。

具有許多"軟"及"硬"殼的接枝聚合物也可適合。

精確的聚合反應條件，尤其是種類，數量及添加乳化劑的方法和添加其它聚合反應助劑，的方法較佳經過選擇以致接枝聚合物B之所得膠乳的平均粒子大小-由粒子大小分佈的 d_{50} 定義-為80到800毫微米，較佳80到600毫微米及特別較佳85到400毫微米。

在本發明之一具體實施例裡，反應條件係依照聚合物粒子具有雙模組粒子大小分佈，亦即，大小分佈有二個發展至某程度之最大值的方式彼此間作調整。

雙模組粒子大小分佈較佳由聚合物粒子(部分)附聚而產生。此可以藉由例如下列程序達成：使形成核心的單體聚合至通常佔所用單體至少90%較佳大於95%的轉化率。該轉化率通常在4到20小時候達成。所得的橡膠膠乳的平均粒子大小 d_{50} 不超過200毫微米而且具有狹窄的粒子大小分佈(實際單分散性統。)

在第二步驟中，橡膠膠乳發生附聚。此通常藉由添加丙烯酸酯聚合物的分散液達成。較佳使用丙烯酸 C_1 - C_4 -烷基酯，較佳為丙烯酸乙酯，與0.1重量%形成極性聚合物之單體，例如丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺，N-羥甲基甲基丙烯醯胺及N-乙基-吡咯酮的共聚物分散液。特別較佳使用由96%丙烯酸乙酯及4%甲基丙烯醯胺構成的共聚物。附聚分散液在必要時也可以包括一種以上所述的丙烯酸聚合物。

五、發明說明(9)

概言之，分散液中用於附聚之丙烯酸聚合物的濃度應為3到40重量%。為附聚起見，每100份橡膠膠乳使用0.2到20份重量，較佳使用1到5份重量的附聚分散液，每個情況的計算係以固體為基礎。附聚作用係藉由將附聚分散液加入橡膠的方式進行。添加速度通常不很重要，而添加的時間在20到90°C，較佳30到75°C的溫度下通常為大約1到30分鐘。

橡膠膠乳也可以利用其它附聚劑，例如醋酸酐，以及藉由丙烯酸酯聚合物進行附聚。也可以利用壓力或冷凍方式進行附聚。上述之方法對於熟習此項技藝者而言係為已知。

在上述的條件下，僅一些的橡膠粒子發生附聚，產生雙模組分佈。在附聚後超過50%，較佳75到95%的粒子通常為非附聚狀態。所得部分附聚的橡膠膠乳相當安定，而可以輕易儲存或輸送而沒有凝結。

為接枝聚合物B達到雙模組粒子分佈，也可以分別以一般方式製備二種平均粒子大小不同的不同接枝聚合物B'及B"，並依照所要混合比例將接枝聚合物B'及B"混合。

接枝體B2可以在與製備接枝基質B1相同的條件下製備，而且可以利用一或多個步驟製得。在二階段接枝化裡，舉例而言，最初可以單獨聚合苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯，然後以二步驟接續地聚合苯乙烯及丙烯腈。該二階段接枝化(首先是苯乙烯，接著是苯乙烯加上丙烯腈)係為一較佳具體實施例。接枝聚合物B的更詳細說明/相關製備請參考DE-A 12 60 135及DE-A 31 49 358，以及EP-A-0 735 063。

依序於水性乳液中在接枝基質B1上進行接枝聚合反應也

五、發明說明(10)

是有利的作法。可以在與聚合接枝基質所用的相同系統中進行，而且可進一步加入乳化劑及起始劑。這些並不與用來製備接枝基質B1所用的乳化劑及/或起始劑一致相同。例如，其可以方便使用過硫酸鹽作為製備接枝基質B1的起始劑，但是在聚合接枝殼B2時作為氧化還原起始系統。反之，製備接枝基質B1的觀點可應用於乳化劑，起始劑及聚合反應助劑的選擇。可以在聚合反應期間將欲接枝上的單體混合物一次全部，分次分量或，較佳連續地加入反應混合物。

如果未接枝的聚合物是在接枝基質B1接枝期間由單體B2產生，則通常小於10重量%B2的數量歸因於組份B的重量。
組份C

本發明所用之化學式X-Y-X的可以依照本身已知的方式(N. Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxide Addukte, Wissenschaftliche Verlags-gesellschaft mbH, Stuttgart, 1976, pp. 53 ff.)利用聚合反應製備三嵌段聚合物，其係先製備中央聚環氧丙烯嵌段Y，該嵌段二端係加上由環氧乙烷單元所構成的嵌段。上述分子量係為一般的平均分子量(數目平均值Mn，例如根據DIN 53240測定OH數而得)。

較佳的三嵌段共聚物及其製法也描述於EP-A-0 125 801及EP-A-0 018 591。

組份D

其它傳統的助劑及填充劑可以作為組份D。該種物質的實例為潤滑劑及脫模劑，蠟，顏料，染料，滯焰劑，抗氧化劑

五、發明說明(11)

，防止光影響的安定劑，纖維或粉狀填充劑，纖維或粉狀強化劑，及抗靜電劑，還有其它的添加劑，或其混合物。

適當之潤滑劑及脫模劑的實例為硬脂酸，硬脂醇，硬脂酸鹽及硬脂醯胺，以及矽酮油，褐煤蠟及以聚乙烯和聚丙烯為基質的蠟。

顏料的實例為二氧化鈦，酞青花，深海藍，氧化鐵，及碳黑，以及全部的有機顏料。

為達本發明之目的，染料係為任一種可以用來透明，半透明及不透明染色聚合物的染料，尤其是適用於染色苯乙烯共聚物的染料。該種染料對於熟習此項技藝者而言係為已知。

可以使用之滯焰劑的實例為熟習此項技藝者所知之含鹵素或含磷的化合物，氫氧化鎂，及其它一般的化合物或其混合物。磷紅也可適用。

特別適合的抗氧化劑係為立體阻礙之單核或多核酚系抗氧化劑，其可以具有各取代基或經由取代基橋接。這些包括除了單體化合物之外，可以由許多基本酚單元構成的寡聚化合物。其它可能的化合物為對苯二酚及對苯二酚類似物及經取代的化合物，以及以生育酚為基質及以其衍生物為基質的抗氧化劑。也可以使用不同抗氧化劑的混合物。原則上，可以使用任一種市售或視用於苯乙烯共聚物的化合物列如Topanol®或Irganox®。

連同上述作為實例之酚系抗氧化劑，可以伴隨使用共安定劑，尤其是含磷或含硫的化合物。該種含P-或S-的共安

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(12)

定劑對於熟習此項技藝者而言係為已知而且可為市售品。

用來保護避免光影響之適當單安定劑的實例為各種經取代之間苯二酚，水楊酸鹽，苯駢三唑，苯駢酚及HALS(位阻胺光安定劑)，例如市售品Tinuvin®。

可舉出作為或粉狀填充劑的實例為碳填充劑或玻璃纖維物型式的玻璃纖維，玻璃熔融物或玻璃長絲纖維束，短纖玻璃，玻璃珠，及矽灰石，尤其較佳為玻璃纖維。如果使用玻璃纖維的話，則這些化合物可以上漿或塗上偶合劑，以改良與摻和物之組份的相容性。玻璃纖維可以併入做為短玻璃纖維或作為連續長絲股(纖維束)。

適合的粒狀填充劑係為碳黑，無定形氧化矽，碳酸鎂，白堊，石英粉，雲母，膨潤土，滑石，長石，或尤其是矽酸鈣，例如矽灰石，或高嶺土。

模造組合物較佳藉由分別製備各別組份A到C及，必要時製備的組份D，然後將各組份混合而得。

適用於製備模造組合物的方法於例如EP-A-0 135 801，EP-B-0 018 591和，尤其DE-A-197 28 628。

新穎的模造組合物可以用於製造模製物，纖維或薄膜。該種製造模製物，纖維及薄膜的方法係列於上述之公開案中。

本發明藉由實施例更佳詳細地說明如下。

實施例

1. 接枝聚合物B的製備

1.1 接枝基質B1的製備

五、發明說明（13）

在 65°C，在 432 克三級十二烷基己內醯胺 (TDM)，311 克 C₁₂-C₂₀ 脂肪酸的鉀鹽，82 克過硫酸鉀，147 克碳酸氫鈉，及 58,400 克水的存在下聚合 43,120 克如表 1 所述單體混合物，以得到聚丁二烯膠乳。方法的細節係說明於 EP-A-0 062 901，實施例 1，第 9 頁第 20 航道第 10 頁第 6 行。轉化率為 95% 或更高。膠乳的平均粒子大小 d₅₀ 為 8 到 120 毫微米。

為附聚膠乳，係將 35,000 克所得的膠乳於 65°C 下藉由添加 2700 克由 96 重量% 丙烯酸乙酯及 4 重量% 甲基丙烯醯胺（部分附聚）構成的分散液（固體含量為 10 重量%）進行附聚。

當使用丙烯酸正丁酯聚合物作為接枝基質 B1 時，所用的程序係如 EP-A-0 735 063，比較實施例 1，2，14 及 15 所示。

1.2 接枝體 B2 的製備

將 9000 克水，130 克 C₁₂-C₂₀ 脂肪酸的鉀鹽及 17 克過氧二硫酸鉀加入附聚膠乳。然後將表 2 所示的單體混合物於 75°C 邊攪拌邊加入，加入時間為 4 小時。以接枝單體為基礎的轉化率實際上是與量有關的。

具雙模組粒子大小分佈之所得的接枝聚合物分散液具有 150 到 350 毫微米的平均粒子大小 d₅₀ 及 400 到 600 毫微米的 d₉₀。粒子大小分佈在 50 到 150 毫微米範圍內具有第一最大值，而且在 200 到 600 毫微米的範圍內具有第二最大值。

將所得的分散液與抗氧化劑的水性分散液混合，然後藉由添加硫酸鎂溶液凝結。將已凝結之橡膠從分散液離心掉，並以水沖洗。此舉係得到黏附或包覆於產物裡面之剩餘水約 30 重量% 的橡膠。

五、發明說明(14)

表1：接枝基質B1

實施例	R 1	R 2
單體(重量%)		
丁二烯	100	0
交聯劑	0	2
丙烯酸正丁酯	0	18
性質：		
膨脹性質	32	
膠體含量[%]	70	

R 2 係根據 DE-A-31 49 358 獲得。

表2：接枝體B2及已完成之接枝聚合物B

組份	Ba	Bb	Bc
來自實施例的接枝基質	R1	R2	R1
單體[重量%]			
苯乙烯	80	75	70
丙烯腈	20	25	30

2. 聚合物A的製備

熱塑性聚合物A係藉由如 Kunststoff Handbuch, ed. R. Vieweg and G. Daumiller, Vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, pp. 122 - 124所述的連續溶液聚合方法

五、發明說明 (15)

製備。表3係列出配方及性質。

表3：組份

組份	Aa	Ab	Ac
單體[重量%]			
苯乙烯	76	75	67
丙烯腈	24	25	33
黏度值VN[毫升/克]	67(?)	80	60

3. 由組份A和B製備摻和物

在接枝橡膠B已經乾燥後摻和

使用暖空氣將包括剩餘水的接枝橡膠B真空乾燥並與另一組份A於Werner & Pfleiderer ZSK 30擠型機內以250°C及250分鐘⁻¹充分混合，物料通過量為10公斤/小時。將擠型並將熔融聚合物混合物藉由通入30°C水浴快速冷卻模造組合物。將已凝固之模造組合物造粒。

4. 進行的測試

接枝基質B1的膨脹指數：從接枝基質的水性分散液將水蒸發以產生薄膜。將0.2克該薄膜與50克甲苯混合。在24小時候，在減壓下將甲苯從膨脹的樣品中移除並將樣品稱重。在16小時110°C真空乾燥後再次稱重。計算的值如下：

五、發明說明 (16)

$$\text{膨脹指數 SI} = \frac{\text{在減壓下移除溶劑後膨脹樣品的重量}}{\text{真空乾燥之樣品的重量}}$$

$$\text{膠體含量} = \frac{\text{真空乾燥之樣品的重量}}{\text{膨脹前樣品的初始重量}} \cdot 100\%$$

橡膠膠乳的粒子大小：

所指的平均粒子大小係為重量平均粒子大小，如使用分析超離心法及 W. Scholtan and H. Lange, Kolloid-Z and Z.-Polymere 250 (1972), pp. 782-796 的方法所測得。超離心測量係得到樣品中粒子直徑的累積重量分佈。由此可看出，多少重量 % 的粒子具有小於或等於粒子大小的直徑。

d_{10} 係為選擇佔全部粒子 10 重量 % 之直徑較小，而全部粒子之 90 重量 % 較大的粒子直徑。 d_{90} ，反之亦然：全部粒子之 90 重量 % 具有較小的直徑，而 10 重量 % 的粒子具有比 d_{90} 大的直徑。重量平均粒子直徑 d_{50} 及體積平均粒子直徑 d_{50} 係為選擇分別佔全部粒子 50 重量 % 及 50 體積 % 之粒子直徑較大而另 50 重量 % 及 50 體積 % 較小的粒子直徑。 d_{10} ， d_{50} 及 d_{90} 係描述粒子大小分佈的寬度 Q ，其中 $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 。 Q 越小，分佈越窄。

黏度值 VN：此係根據 DIN 53726，在二甲基甲醯胺裡針對濃度 0.5 重量 % 聚合物溶液測量。

為測定機械值及抗靜電值，係由模造組合物顆粒射出成

五、發明說明 (17)

型測試樣品。樣品為標準小樣品(請參考DIN53453)，啞鈴形樣品，直徑60毫米及厚2毫米的圓盤，和後2毫米的矩形板。每個情況裡，熔融溫度為250°C而模具溫度為60°C，除非另有陳述。

Vicat：Vicat熱變形溫度係根據ISO 306/B，針對加壓片以50牛頓負荷及加熱速度50K/小時測定。

w_p ：穿透能量 w_p 係根據ISO 6603-2，於40×40毫米的圓盤或矩形板上，於23°C下以Plastechon測試法予以測定。測試樣品係已在熔融溫度250°C下製得。

抗靜電功效：

- 1.) 塵室測試：將塵室中的灰塵迴旋10秒。將任何黏附的灰塵吹掉，並以目視評估灰塵附著情形。
- 2.) 在圓盤(直徑60毫米，厚度2毫米)上使用電暈方法(根據DIN VDE 0303 T.3)：E(15)，測得15分鐘後存在的剩餘電荷作為抗靜電功效的測量。

實施例1c(比較實施例)

在250°C下將66重量%組份Aa及34重量%組份Ba的混合物擠型(Werner & Pfleiderer ZSK 30)，測定熱變形溫度並在塵室中測試抗靜電功效。結果列於表4。

實施例2c到8c，9及10

在250°C下將66重量%組份Aa及34重量%組份Ba的混合物連同表4所述之抗靜電劑擠型(Werner & Pfleiderer ZSK 30)，測定熱變形溫度並在塵室中測試抗靜電功效。結果列於表4。

五、發明說明 (18)

實施例 11c (比較實施例)

在 250°C 下將 71 重量 % 組份 Ab 及 29 重量 % 組份 Ba 的混合物擠型 (Werner & Pfleiderer ZSK 30)，測定熱變形溫度並使用電暈測試來測試抗靜電功效。也測試電介質擊穿功效結果列於表 5。

實施例 11c，12c 及 13 到 15

在 250°C 下將 71 重量 % 組份 Ab 及 29 重量 % 組份 Ba 的混合物連同表 5 所示之抗靜電劑擠型 (Werner & Pfleiderer ZSK 30)，測定熱變形溫度並使用電暈測試來測試抗靜電功效。也測試電介質擊穿功效。結果列於表 5。

從這些實施例可看出，不論是環氧乙烷均聚物或環氧丙烷均聚物都無效。只有 PO 嵌段為 2000 到 4000 而 EO 比例低於 30 重量 % 的 EO/PO 三嵌段共聚物可用作為抗靜電劑及機械性質增強劑。

實施例 16c，17 及 18

在 250°C 下將 71 重量 % 組份 Ac 及 29 重量 % 組份 Bc 的混合物連同表 6 所示的抗靜電劑擠型，使用塵室測試來測試抗靜電功效。也測試電介質擊穿功效。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

表 4

來自實施例的 模造組合物	助劑的 重量%	EO比例 (重量%)	PO比例 (重量%)	PO嵌段 的MW	分子總量 (平均值)	熱變形 溫度(°C)	灰塵附著 情形
16C	-				19.3		明顯
17	0.7	10	90	2300	44.1		適中
18	0.9	10	90	2300	42.0		適中-微弱
1C						96	明顯
2C	1	100			600	92.1	明顯
3C	1	100			1500	93.9	明顯
4C	1		100		600	93.4	明顯
5C	1		100		2000	94.5	適中到明顯
6C	1		100		4000	94.5	明顯
7C	1	10	90	1750		92.8	明顯
8C	1	30	70	3250		93.4	明顯
9	1	10	90	2300		95.4	適中
10	1	10	90	2250		95.4	微弱到適中

四、中文發明摘要(發明之名稱： 具高耐電介質擊穿及優抗靜電性能之熱塑性)
模造組合物

模造組合物包括組份A到C，必要時包括組份D：

a：20到94重量%由苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之一或多種共聚物形成的硬組份作為組份A，其中丙烯腈的比例為10到50重量%，

b：5到70重量%至少一接枝共聚物B，其由下列組份形成：

b1：10到90重量%至少一玻璃轉移溫度低於0°C的彈性粒子接枝基質作為組份B1，及

英文發明摘要(發明之名稱： THERMOPLASTIC MOLDING COMPOSITION WITH,
HIGH PUNCTURE RESISTANCE AND GOOD
ANTISTATIC PERFORMANCE

The molding composition comprises components A to C and, if desired, D:

a: as component A, from 20 to 94% by weight of a hard component made from one or more copolymers of styrene and/or α -methylstyrene with acrylonitrile, where the proportion of acrylonitrile is from 10 to 50% by weight,

b: from 5 to 70% by weight of at least one graft copolymer B, made from

b1: as component B1, from 10 to 90% by weight of at least one elastomeric particulate graft base with a glass transition temperature below 0°C, and

b2: as component B2, from 10 to 90% by weight of at least one graft made from a copolymer of styrene and/or α -methylstyrene with

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

b2 : 10到90重量%至少一由苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之共聚物形成的接枝體作為組份B2，其中丙烯腈的比例為10到50重量%，

c : 0.1到10重量%至少一化學式X-Y-X之三嵌段共聚物作為組份C，中央嵌段Y由環氧丙烷單元形成，平均分子量為2000到4000而尾端嵌段X由環氧乙烯單元形成，其在三嵌段共聚物中的平均比例為2到35重量%，

其中組份A到C的總重量為100重量%，及

d : 佔組份A到C之總重量0到10重量%的其它傳統助劑及填充劑。

英文發明摘要(發明之名稱：)

acrylonitrile, where the proportion of acrylonitrile is from 10 to 50% by weight,

c: as component C, from 0.1 to 10% by weight of at least one three-block copolymer of the formula X-Y-X with a central block Y made from propylene oxide units with an average molecular weight in the range from 2000 to 4000 and terminal blocks X made from ethylene oxide units whose average proportion in the three-block copolymer is from 2 to 35% by weight,

where the total weight of components A to C is 100% by weight, and

d: as component D, from 0 to 10% by weight, based on the total weight of components A to C, of other conventional auxiliaries and fillers.

五、發明說明(1)

本發明係關於具高耐擊穿及優抗靜電性能之熱塑性模造組合物。模造組合物係為苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之衝擊性經改良的共聚物。

衝擊性經改良的苯乙烯-丙烯腈共聚物用於各種塗上。其較佳用於製造具有良好機械性質的模製物。該種模造組合物經常需要有抗靜電性質。此通常藉由將抗靜電劑加入模造組合物而達成。為確使模造組合物應用範圍夠廣，係需使其適用於廣泛的操作條件。

FR-B-1 239 902係揭示具有抗靜電性質的樹脂。化學式X-Y-X的三嵌段共聚物可以加入，尤其加入具有聚苯乙烯單元，聚丙烯腈單元及聚丁二烯單元的模造組合物。Y在此為分子量為1000到1800的聚環氧丙烯嵌段而X為聚環氧乙烷嵌段。具環氧乙烷的比例為20到80重量%。

從EP-B 0 018 591得知，上述化學式X-Y-X之三嵌段共聚物可以加入沒有橡膠組份的苯乙烯-丙烯腈共聚物。此舉係增加模造組合物間的潤滑，得到射出成型時加工寬容度的改良。嵌段Y在三嵌段共聚物中的分子量可為1200到3650，而環氧乙烷單元的比例為10到30重量%。

從EP-A-0 135 801得知，上述化學式X-Y-X之三嵌段共聚物可以加入由聚碳酸酯及衝擊性經改良的苯乙烯-丙烯腈共聚物所形成的聚合物摻合物，以改良加工寬容度。在此，具環氧丙烯嵌段Y的分子量為例如，1200，2250或3600。環氧乙烷的比例在此為610到40重量%。

本發明之目的在於提供苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙

表 5

來自實施例的 模造組合物	助劑的重量 %	EO比例 (重量%)	PO比例 (重量%)	PO嵌段的 MW	擊穿度(Nm)	熱變形溫度 (°C)	E (15) (%)
11c					16	97.1	23
12c	1	80	20	1750	29.5	94.9	22
13	1	10	90	2300	29.6	96.4	56
14	1	20	80	2750	26.3	94.9	50
15	1	10	90	3250	28.5	96.6	44

表 6

來自實施例的 模造組合物	助劑的重量 %	EO比例 (重量%)	PO比例 (重量%)	PO嵌段的 MW	擊穿度(Nm)	灰塵附著情形
16c	—				19.3	明顯
17	0.7	10	90	2300	44.1	適中
18	0.9	10	90	2300	42.0	微弱到適中

五、發明說明 (20)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

1. 一種模造組合物，其係由組份A到C，視需要也由組份D組成：
 - a：20到94重量%由苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之一或多種共聚物形成的硬組份作為組份A，其中丙烯腈的比例為10到50重量%，
 - b：5到70重量%至少一接枝共聚物B，其由下列組份形成：
 - b1：10到90重量%至少一彈性粒子接枝基質作為組份B1，其中該彈性粒子接枝基質係EPDM(乙烯-丙烯-二烯單體)橡膠，矽氧烷橡膠或至少一由下列組份所構成的(共)聚合物：
 - b11：60到100重量%至少一共軛二烯，丙烯酸C₁-C₁₀-烷基酯，或其混合物作為組份B11，
 - b12：0到30重量%至少一與組份B11不同之單乙烯系不飽和單體作為組份B12，及
 - b13：0到10重量%至少一交聯單體作為組份B13，及
 - b2：10到90重量%至少一由苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與丙烯腈之共聚物形成的接枝體作為組份B2，其中丙烯腈的比例為10到50重量%，
 - c：0.1到10重量%至少一化學式X-Y-X之三嵌段共聚物作為組份C，中央嵌段Y由環氧丙烷單元形成，平均

六、申請專利範圍

分子量為2000到4000而尾端嵌段X由環氧乙烷單元形成，其在三嵌段共聚物中的平均比例為2到28重量％，

其中組份A到C的總重量為100重量％，及

d：佔組份A到C之總重量0到10重量％的其它傳統助劑及填充劑作為組分D。

2. 根據申請專利範圍第1項之模造組合物，其中組份A為苯乙烯-丙烯腈共聚物。
3. 根據申請專利範圍第2項之模造組合物，其中組份A中丙烯腈的比例為10到50重量％。
4. 根據申請專利範圍第1到3項任一項之模造組合物，其中在組份C中，嵌段Y的平均分子量為2200到3400而嵌段X在三嵌段共聚物中的平均比例為5到25重量％。
5. 一種製備如申請專利範圍第1到3項任一項之模造組合物的方法，其係利用分別製備各別組份A到C，及視需要製備組份D，然後將這些組份混合。
6. 根據申請專利範圍第1到3項任一項之模造組合物，其用於製造模製物，纖維或薄膜。