

(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

日本 2000年9月20日 2000-285648 有主張優先權

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)

技藝領域

本發明係關於膨脹的聚丙烯樹脂粒料及製造彼之方法。本發明亦關於一種得自此膨脹的聚丙烯樹脂粒料之模製物。

技藝背景

聚丙烯樹脂目前正漸增地利用在各種領域，因為彼卓越的機械強度、耐熱性、加工性能、成本平衡、可燃性及可再利用性。模製的，非交聯的聚丙烯樹脂發泡體(以下簡單地意指為"PP 模製物")，其可保持上述卓越的性質且彼帶有卓越的額外的特性如減震性質及耐熱性，如此可利用於各種用途作為封裝材料、建築材料、加熱絕緣材料等。

最近，針對 PP 模製物有增加的需求，要求彼具有較高的剛性及較輕的重量，相較於慣常使用者。例如，在載具之領域如汽車，PP 模製物已使用於各種零件如保險槓核心、門塊、柱子、工具箱及地板蓆。基於環境保護及節省能量，輕量及高剛性 PP 模製物保持卓越的減震及衝擊吸收性質係所欲求者。在用於貯存及運送食品如魚類的容器及盒子之領域，迄今已使用模製聚苯乙烯發泡。然而，因為較差的衝擊及耐熱性，模製聚苯乙烯發泡不適用於再使用。因此，輕量及高剛性 PP 模製物在此領域之需求亦提高。

一項已知的方法可改進 PP 模製物的剛性，而此模製物之製作係由在一模具之中模製膨脹的聚丙烯樹脂粒料(以下稱為膨脹的 PP 粒料)，係使用高剛性聚丙烯樹脂作為生

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（2）

料。如此，已使用丙烯均聚物，或內含降低共單體如丁烯或乙烯含量的丙烯共聚物。然而，該高剛性聚丙烯樹脂，具有高熔點且須要高溫作模製。當蒸汽用於模製，必須使用高壓力蒸汽，且因此，將使用彼具有高壓力抗性之特別模製裝置，以達成介於膨脹的 PP 粒料之間充分的熔融黏著。

另一項已知改進 PP 模製物的剛性之方法係使用膨脹的 PP 粒料，彼在其 DSC 曲線中顯示大區域的高溫吸收峰，在除內在吸收峰之外，而此內在吸收峰其係存在於高溫吸收峰的較低的溫度一邊，且係聚丙烯樹脂與生俱來的。在此案例中，也必須使用高壓力蒸汽，且因此，將使用彼具有高壓力抗性之特別模製裝置，以達成介於膨脹的 PP 粒料之間充分的熔融黏著。

本發明之揭示

本發明目的之一在提供膨脹的、基本上非交聯的 PP 粒料，彼可形成 PP 模製物而具有高剛性及介於粒料之間的高黏著，彼係在相對低溫下使用蒸汽。本發明另一目的在提一種方法彼可製造上述膨脹的 PP 粒料。

為達到前述的目標，提供依據本發明的一項特色之一種製造膨脹的聚丙烯樹脂粒料之方法，其中包含下列步驟：

(a) 將基本上非交聯的聚丙烯樹脂微粒分散在一含有機過氧化物的分散介質之中以得到一分散液；

五、發明說明(3)

(b)維持該分散在低於該聚丙烯樹脂熔點之溫度，但可充分分解該有機過氧化物，從而得到基本上非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒；及(c)使用發泡劑膨脹該非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒以得到膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料。

在另一項特色之中，本發明提供膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料彼具有表面區域及內部區域彼符合以下條件(a)及(b)中至少一項，

(a)各個該表面及內部區域顯示高溫吸熱的吸收峰，在其 DSC 曲線之中，除內在吸熱的吸收峰之外，而此內在吸熱的吸收峰位在該高溫吸收峰的較低溫之一側，其中該表面區域與該內部區域的高溫吸熱的吸收峰具有該面積彼相應於發熱值分別地在 H_s 及 H_i ，且其中 H_s 與 H_i 具有以下關係：

$$H_s < 0.86 \times H_i ;$$

(b)該表面區域具有每單位重量較高的氧含量，相較於該內部區域。

本發明進一步提供膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，彼在其 DSC 曲線之中顯示高溫吸熱的吸收峰，除內在吸熱的吸收峰之外，而此內在吸熱的吸收峰位在該高溫吸收峰的較低溫之一側，該粒料具有一表面彼具有熔融起始溫度，經由微微差熱分析，不高於聚丙烯樹脂之熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

點。

本發明進一步提供模製物彼係得自一方法而其中包含將上述膨脹的粒料填充在一模具之中，在該模具中加熱此粒料以形成模製物，且冷卻該模製物。

本發明進一步提供複合材料模製物，其中包含上述模製物，與一表面層其係整體性提供在其表面上。

本發明進一步提供複合材料模製物，其中包含上述模製物，與一整合性插入物而使至少部分的該插入物包埋於其中。

圖式簡單說明：

由以下本發明較佳的具體實施例之詳細描述，當基於伴隨的圖示作考量，本發明的其它目標、特色及優點將變得明顯的，其中：

圖 1 為此膨脹的聚丙烯粒料之起始 DSC 曲線；

P1 和 P2: 內在吸熱峯

T1 和 T2: 峯溫度

Tmc: 熔融完成溫度

A 和 B: 線

C: DSC 曲線

B_A, B_C, Z1 及 Z2: 點

圖 2 為此聚丙烯樹脂微粒第二次 DSC 曲線，彼係已作表面改良或尚未作表面改良者，且彼已作 DSC 測量一次；

P3: 吸熱峯

Tm: 熔點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

Te: 熔融完成溫度

BL: 基線

Q: 點

S: 峯高度

及

圖 3 顯示 μ DTA 曲線彼係得自得自實施例 7 及比較例 5 的膨脹的 PP 粒料之表面的微微差熱分析;

Cm 和 Cnm: μ DTA 曲線

Pm 和 Pnm: 熔融起始溫度

BL: 基線。

依據本發明膨脹的 PP 粒料其製備係經由膨脹基本上非交聯的聚丙烯樹脂微粒。術語"聚丙烯樹脂"如在此使用者，意指(1)聚丙烯均聚物，(2)丙烯及一或更多共單體之共聚物而此丙烯及一或更多共單體之共聚物具有丙烯含量在至少 60 莫耳%，二或更多的共聚物(2)之混合物，或均聚物(1)與共聚物(2)之混合物。

此共聚物可例如為乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯雜排共聚物、丙烯-丁烯雜排共聚物或乙烯-丙烯-丁烯雜排共聚物。

聚丙烯樹脂宜具有熔點在至少 130 °C，更佳者在至少 135 °C，進一步更佳者在至少 145 °C，最佳地 158-170 °C，此係基於適合的 PP 模製物之物理性質。基於 PP 模製物之耐熱性及在製造膨脹的微粒中的膨脹效率，聚丙烯樹脂宜具有融熔流速(MFR)在 0.3-100 g/10 min，更佳者在 1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

90 g/10 min。The 在此 MFR 之測量係依據日本工業標準 JIS K7210-1976，測試條件 14。

若有需求，此聚丙烯樹脂可合併使用一或更多額外的樹脂或一或更多的彈性體。額外的樹脂或彈性體之用量較佳者不大於 35 重量份佔每 100 重量份的聚丙烯樹脂。此額外的樹脂之實施例包含聚乙烯樹脂如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、線性的低密度聚乙烯、線性的非常低密度聚乙烯，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物；及聚苯乙烯樹脂如聚苯乙烯及苯乙烯-失水蘋果酸酐共聚物。此彈性體之實施例包含乙烯-丙烯橡膠、乙烯-1-丁烯橡膠、丙烯-1-丁烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊間二烯橡膠、氯丁橡膠、腈橡膠、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物及上述橡膠的氫化產物及共聚物。

此聚丙烯樹脂亦可摻合以一或更多添加劑如抗氧化劑、UV 吸收劑、抗靜電劑、阻焰劑、金屬滅活化劑、顏料、成核劑、泡沫控制藥劑、填充劑、安定劑、補強材料及潤滑劑。此泡沫控制藥劑可例如為無機粉末如硼酸鋅、滑石粉、碳酸鈣、硼砂或氫氧化鋁。此添加劑或后添加劑之用量在 20 重量份或更低佔每 100 重量份的聚丙烯樹脂。

用作生料以生產依據本發明膨脹的 PP 粒料的聚丙烯樹脂微粒可得自任何適合的已知的方法。例如，上述的聚丙烯樹脂，彼一般呈顆粒的形式，而且，若有需求，可注入額外的樹脂或彈性體及添加劑，在一押出機之中混合且捏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

合。然後將此捏合物經由壓模押出成爲股狀且切割以得到聚丙烯樹脂微粒。較佳者於押出之後立即將此股冷卻，爲了可有效地執行使用有機過氧化物接續作表面改良，彼將記述如下。執行之中止可經由將此股引入於 50 °C 或更低的水中，較佳者在 40 °C 或更低，更佳者在 30 °C 或更低。將此冷卻的股自水中取出且切爲微粒而彼各自具有長度/直徑比例爲 0.5-2.0，較佳者爲 0.8-1.3，且平均重量在 0.1-20 毫克，較佳者爲 0.2-10 毫克。此平均重量爲 200 個任意選擇的微粒的平均。

將聚丙烯樹脂微粒分散在一含有機過氧化物的分散介質之中以得到一分散液。可使用任何分散介質只要彼可將聚丙烯樹脂微粒分散於其中而未溶解微粒之成分。此分散介質之實施例包含水、乙二醇、甘油、甲醇、乙醇或之混合物。可適當地使用水溶性分散介質，較佳者爲水，更佳者爲離子交換水。

將此分散液加熱使低於聚丙烯樹脂熔點之溫度，但此溫度係充分高以使分解有機過氧化物，從而得到基本上非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒。然後將此非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒使用發泡劑膨脹，以得到膨脹的 PP 粒料。此膨脹的 PP 粒料具有卓越的熔化黏合性質且給予高剛性 PP 模製物，在一模具之中，在相對低溫下使用蒸汽。

任何有機過氧化物可用於本發明之目的，只要彼可在低於聚丙烯樹脂之熔點的溫度下加熱分解。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

該有機過氧化物包含之實施例：異丁基過氧化物、茴香基過氧基新癸酸酯、 α, α' -雙(新癸醯基過氧)二異丙基苯、過氧二碳酸二-正丙酯、過氧二碳酸二異丙酯、過氧基新癸酸 1-環己基-1-甲基乙酯、過氧基新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧二碳酸雙(4-第三-丁基環己基)酯、過氧二碳酸二-2-乙氧基乙酯、二(2-乙基己基過氧)二碳酸酯過氧基新癸酸第三-己酯、過氧二碳酸二甲氧基丁酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基過氧)二碳酸酯、過氧基新癸酸第三-丁酯、2,4-二氯苯甲基過氧化物、過氧基叔戊酸第三-己酯、過氧基叔戊酸第三-丁酯、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、硬脂醯基過氧化物、過氧基 2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、琥珀酸過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧)己烷、過氧基 2-乙基己酸 1-環己基-1-甲基乙酯、過氧基 2-乙基己酸第三-己酯、過氧基 2-乙基己酸第三-丁酯、間-甲苯甲醯基苯甲基過氧化物、苯甲基過氧化物、過氧基異丁酸第三-丁酯、二-第三-丁基過氧-2-甲基環己烷、1,1-雙(第三-己基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三-丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三-己基過氧)環己烷 1,1-雙(第三-丁基過氧)環己烷、2,2-雙(4,4-二-第三-丁基過氧環己基)丙烷、1,1-雙(第三-丁基過氧)環十二烷、過氧基異丙基單碳酸第三-己酯、過氧基順丁烯二第三-丁酸、過氧基 3,5,5-三甲基己酸第三-丁酯、過氧基月桂酸第三-丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(間-甲苯甲醯基過氧)己烷、過氧基異丙基單碳酸第三-丁酯、過氧基 2-乙基己基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

單碳酸第三-丁酯、過氧基苯甲酸第三-己酯、及 2,5-二甲基-2,5-二(苯甲基過氧)己烷。

此類有機過氧化物可單獨使用或合併使用。在分散液中有機過氧化物用量一般 0.01-10 重量份佔每 100 重量份的聚丙烯樹脂微粒。

有機過氧化物，當加熱、分解且產生自由基而彼將導致三類型的鏈轉移反應，換言之為氫提取、加成及 β -降解。在本發明中，使用的有機過氧化物較佳為產生造成加成反應的自由基，特別地為氧自由基。為此緣故，碳酸酯型有機過氧化物係較佳者。此氧自由基為可有機氧基-自由基($RO\cdot$ 其中 R 為源自有機过氧化物的有機基團)與 O-自由基($O\cdot$)。若有需求，鏈轉移劑可加入內含聚丙烯樹脂微粒的分散液中或先前加入聚丙烯樹脂微粒中。

至此，以下方法已知於為有機過氧化物與聚丙烯樹脂連接使用：(1)一方法其中將聚丙烯樹脂微粒均勻地含浸以有機過氧化物與交聯助劑，接著將生成的樹脂微粒加熱在高於聚丙烯樹脂熔點的溫度以分解有機過氧化物且交聯此聚丙烯樹脂；

(2)一方法其中將內含聚丙烯及有機过氧化物的組成物在一押出機之中捏合以分解有機過氧化物且降解聚丙烯，從而得到具有更狹窄分子量分佈的聚丙烯(JP-A-H03-152136)；

(3)一方法其中將聚丙烯微粒均勻地含浸以有機過氧化物與交聯助劑，接著將生成的樹脂微粒加熱在低於聚丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

熔點之溫度以分解有機過氧化物且將長鏈支鏈或交聯結構引入聚丙烯樹脂中。在一押出機之中，將如此具有改進的熔融張力的聚丙烯樹脂微粒捏合以發泡劑且押出(JP-A-H11-80262)；

(4)一方法其中在一押出機之中，在高於聚丙烯樹脂熔點之溫度，將聚丙烯樹脂混合且捏合以有機過氧化物及順丁烯二酸酐，以將聚合順丁烯二酸酐接枝在聚丙烯樹脂上。

本發明方法其中將內含聚丙烯樹脂微粒及有機過氧化物分散液，維持於低於聚丙烯樹脂熔點之溫度，但此溫度係充分高以使分解有機過氧化物，從而得到基本上非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒，此係由上述已知的方法(1)-(4)而明顯可知的。

本發明中，將有機過氧化物加熱在低於聚丙烯樹脂之熔點的溫度但此溫度係充分高而可大體上分解有機過氧化物。較佳者此有機過氧化物為一物質，當在不低於聚丙烯樹脂的玻璃轉移溫度但不高於聚丙烯樹脂的 Vicat 軟化點之溫度維持 1 小時，彼一半的量將分解。此在本發明說明中的 "Vicat 軟化點" 係依據日本工業標準 JIS K 6747-1981。於此測試方法中，以固定之速率提高熱傳送介質之溫度，且藉由垂直置於測試物上之針狀壓桿將預定之負荷置於沒入加熱浴中之該測試物上，當該針狀壓桿穿透深度為 1mm 時，測量該熱傳送介質之溫度，該溫度即為塑料之 Vicat 軟化溫度 (VST)。於本發明中，提高熱傳送介質之溫度的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

固定速率係 $50 \pm 5^\circ\text{C} / \text{h}$ ，且置於該測試物上之負荷係為 0.01 至 1.05kgf。用於該測試方法中以測量 Vicat 軟化點之詳細程序和裝置係描述於 JIS K7206 中。當溫度 T_h 高於聚丙烯樹脂的 Vicat 軟化點，基本上將難於在低於聚丙烯樹脂之熔點的溫度分解有機過氧化物。當執行有機過氧化物之分解在不低於聚丙烯樹脂熔點之溫度，此分解的有機過氧化物將不僅侵襲聚丙烯樹脂微粒之表面，且將侵襲其內部區域，而使所得到的膨脹的 PP 粒料不能給予所欲求之 PP 模製物。

如此，宜使溫度 T_h 降低至少 20°C ，更佳者降低至少 30°C ，相較於聚丙烯樹脂的 Vcat 軟化點。彼亦較佳者使溫度 T_h 之範圍在 $40-100^\circ\text{C}$ ，更佳者在 $50-90^\circ\text{C}$ ，此係基於操作容易度。

有機過氧化物在分散液中合意地大體上分解在之溫度不高於聚丙烯樹脂的 Vicat 軟化點，更佳者較低於至少 20°C ，最佳地較低於至少 30°C 。此外，有機過氧化物在分散液中合意地大體上分解之溫度不低於聚丙烯樹脂之玻璃轉化溫度，更佳者其溫度範圍在 $40-100^\circ\text{C}$ ，最佳地在 $50-90^\circ\text{C}$ ，此係基於過氧化物的操作容易度。術語"大體上分解"如在此使用者意指至少 50% 的過氧化物分解。較佳者，有機過氧化物之分解程度至少在 70%，更佳者在至少在 80%，最佳地至少在 95%。

本發明中，聚丙烯樹脂、聚丙烯樹脂微粒一表面改良的聚丙烯樹脂微粒、膨脹的 PP 粒料及 PP 模製物基本上非

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

交聯的。術語"基本上非交聯的"如在此使用者其定義如下。

將試樣樹脂浸入二甲苯(每 1 g 的試樣樹脂對 100 毫升二甲苯)且將混合物回流 8 小時。然後將混合物立即過濾,使用 74 μ m 濾網(由日本工業標準 JIS 28801(1966)所限定)。測量此留在濾網上二甲苯不溶物質之乾燥重量。交聯度 P(%)係由下式計算:

$$P(\%) = (M/L) \times 100$$

其中 M 代表二甲苯不溶物質的重量(g)且 L 代表試樣的重量(g)。“基本上非交聯的”意指交聯度 P 為 10 % 或更低。

本發明中,下列各項之交聯度 P: 聚丙烯樹脂、聚丙烯樹脂微粒、表面處理的(或表面改良的)聚丙烯樹脂微粒、膨脹的 PP 粒料及 PP 模製物,宜在 5 % 或更低,更佳者在 3 % 或更低,最佳地在 1 % 或更低。一般而言,表面處理不造成交聯度 P 的增加。

然後使用發泡劑將此表面改良的聚丙烯樹脂微粒膨脹,以得到膨脹的 PP 粒料。較佳者,此膨脹步驟彼執行係經由慣常的分散方法其中將樹脂微粒分散在一分散介質之中,在一封閉容器之中,於發泡劑存在下,且加熱使樹脂微粒含浸以發泡劑。當維持於加壓的條件之下,且在可充分膨脹樹脂微粒之溫度下,將分散液自容器中排出至一氣壓中彼壓力係低於在容器中之壓力,從而得到膨脹的 PP 粒料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

當可在分離的容器中，使用有機過氧化物執行聚丙烯樹脂微粒之表面改良，與此表面改良的聚丙烯樹脂微粒之後續的膨脹，宜經由分散方法執行此膨脹步驟，且此膨脹步驟係在相同容器中執行，此係基於效率之考量。換言之，表面改良聚丙烯樹脂微粒及表面改良的微粒之膨脹之執行，可經由於加入預先決定量的有機過氧化物在分散液中之後簡單地執行分散方法。

此表面改良的聚丙烯樹脂微粒、得自彼的膨脹的 PP 粒料、及得自此粒料務 PP 模製物可含有 100-8000 ppm 以重量計的醇彼分子量在 50 或更多，且其係由有機過氧化物之分解而製作。例如，對-第三-丁基環己醇可存在於膨脹的 PP 粒料中，當雙(4-第三-丁基環己基)過氧二碳酸酯用作為有機過氧化物。當使用所對應的過氧化物，可偵測到異丙醇、s-丁醇、3-甲氧基丁醇、2-乙基己基丁醇或第三-丁醇。

為預防於膨脹步驟期間此此表面處理微粒相互之熔融黏著，宜在分散介質中加入分散劑而彼係細微地分開有機或無機固體。基於操作容易度，使用無機粉末為較佳的。適合的分散劑之說明例為天然的或合成的黏土礦物(如高嶺土、雲母、鎂鋁榴石及黏土)、氧化鋁、二氧化鈦、鹼性的碳酸鎂、鹼性的碳酸鋅、碳酸鈣及氧化鐵。分散劑彼一般用量在 0.001-5 重量份佔每 100 重量份的聚丙烯樹脂微粒。

為改良分散劑的分散效率，換言之為降低分散劑用量而保持彼為預防表面處理微粒之熔融黏著的功能，可將分散促進劑加入分散介質中。此分散促進劑為無機化合物而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

彼能溶於水，而用量在至少 1 毫克在 100 毫升的水中，於 40 °C，且可提供二價或三價陰離子或陽離子。分散促進劑之實施例包含氯化鎂、硝酸鎂、硫酸鎂、氯化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、氯化鐵、硫酸鐵及硝酸鐵。使用分散促進劑為令人滿意的以得到膨脹的 PP 粒料而彼具有表觀密度在 100 g/L 或更多。分散促進劑一般用量在 0.0001-1 重量份佔每 100 重量份的聚丙烯樹脂微粒。

此發泡劑可為有機物理發泡劑或無機物理發泡劑。有機物理發泡劑之實施例包含脂肪族烴類如丙烷、丁烷、戊烷、己烷及庚烷，脂環族烴類如環丁烷及環己烷，及鹵化的烴類如氯氟甲烷、三氟甲烷磺酸鹽、1,2-二氟乙烷、1,2,2,2-四氟乙烷、甲基氯、乙基氯化物及二氯甲烷。無機物理發泡劑之實施例包含空氣、氮、二氧化碳、氧、氫及水。此類有機與無機發泡劑可單獨使用或以二或更多者之混合物使用。基於在膨脹的 PP 粒料中表觀密度之穩定性(均勻性)、低成本及不影響環境的問題，使用空氣或氮較佳的。可使用水作為發泡劑而將聚丙烯樹脂微粒分散在分散介質中。

發泡劑用量可適當地決定，此係依據之種類發泡劑、膨脹溫度及將製作的膨脹的 PP 粒料之表觀密度。例如，當以氮作為發泡劑且當水作為分散介質，氮用量較佳者使在封閉容器之中的壓力在穩定的狀態之下，立即在起始此膨脹之前，換言之在封閉容器的上部空間中的壓力(錶計壓力)，其範圍在 0.6-8 MPa(G)。一般而言，在封閉容器的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

上部空間之壓力合意地增加，當在得到的膨脹的 PP 粒料之表觀密度降低。

較佳者，執行此表面改良的聚丙烯樹脂微粒之膨脹，而使此膨脹的 PP 粒料帶有表觀密度在 10 g/L 至 500 g/L。此表觀密度 (g/L) 係得自將膨脹的 PP 粒料之重量 $W(g)$ 除以體積 $V(L)$ ，此係其表觀體積，而 (密度 = W/V)。表觀體積之測量如下：

在一測量圓筒之中，將約 5 g 的膨脹的粒料在大氣下於 23 °C 放置 48 小時，且之後於 23 °C 浸入內含在刻度圓筒中的 100 毫升的水中。從體積的增加量，可測定表觀體積。

較佳者此表面改良的聚丙烯樹脂微粒的膨脹之執行，係使此膨脹的 PP 粒料且有高溫吸熱的吸收峰，在其 DSC 曲線之中，除了一個位在高溫吸收峰的較低溫一側的內在吸熱的吸收峰之外，因為膨脹的 PP 粒料具有高含量的封閉細胞且極度適於得到高剛性 PP 模製物。

此高溫吸收峰較佳者具有對應於發熱值 (絕對值) 的面積，其範圍在 2-70 J/g，更佳者在 3-65 J/g。當在高溫吸收峰的發熱值少於 2 J/g，PP 模製物的壓縮強度與衝擊吸收能力傾向於降低。太高的在高溫吸收峰的發熱值當超過 70 J/g 將須要高壓力以增加粒料的內部壓力，在模製步驟之前。較佳者在高溫吸收峰的發熱值為 10-60 %，更佳者在 20-50% 佔高溫吸收峰的發熱值與內在吸收峰的發熱值之總量。總發熱值適當地其範圍在 40-150 J/g。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

在此之 DSC 曲線係得自微差掃描熱量卡析，其中一試樣(2-4 毫克的膨脹的 PP 粒料)係從室溫(10-40 °C)加熱至 220 °C，在氮氣之中而速率在 10 °C/min。圖 1 顯示一 DSC 曲線之實施例彼具有內在吸熱的吸收峰 P1 而彼吸收峰溫度在為 T1，與一高溫吸熱的吸收峰 P2 而彼吸收峰溫度為 T2。此吸收峰面積係相應於其發熱之值。

高溫吸收峰 P2 之面積係測定如下。在此 DSC 曲線中(第一 DSC 曲線)C 彼具有二個吸熱的吸收峰 P1 及 P2 分別在溫度 T1 及 T2，如展示於圖 1，畫出一直線 A 延伸介於 Z1 與 Z2 兩點點間，Z1 在曲線中係在 80 °C，在曲線中的點 Z2 係在熔融完成溫度 Tmc。此熔融完成溫度 Tmc 係由一點代表彼在高溫吸收峰 P2 結束處且符合在高溫側的基線。接著，畫出線 B 彼係平行於縱座標而彼通過介於吸收峰 P1 與 P2 之間的點 Bc。此線 B 在點 BA 交會線 A。點 Bc 之位置係使介於點 BA 與點 Bc 之間的長度為最小。高溫吸收峰 P2 之面積為由線 A、線 B 及 DSC 曲線 C 所定義的陰影區域。

測量首先該存在於 DSC 曲線上的高溫吸收峰 P2。一旦膨脹的 PP 粒料已完全地熔融，高溫吸收峰 P2 不再出現。如此，當試樣於第一 DSC 測量之後而冷卻至室溫(10-40 °C)，且經在氮氣之中加熱至 220 °C 而速率在 10 °C/min，再一次測量 DSC 曲線，此第二 DSC 曲線不顯示該高溫吸收峰，但含有吸熱的吸收峰而彼係歸因於聚丙烯樹脂的熔融，如展示於圖 2 的 DSC 曲線。

五、發明說明(7)

在本發明說明中及申請專利範圍中，術語"聚丙烯樹脂之熔點"係指經由 DSC 之分析測量聚丙烯樹脂微粒，此彼樹脂微粒係已作或未作表面改良處理以有機過氧化物者。換言之，經由微差掃描熱卡分析測量的"聚丙烯樹脂之熔點"，其中將試樣(2-4 毫克的聚丙烯樹脂微粒)由室溫(10-40 °C)加熱至 220 °C，在氮氣之中，而速率在 10 °C/min。然後將試樣冷卻至室溫(10-40 °C)且再一次測量 DSC 曲線，此係經由在氮氣之中加熱至 220 °C 而速率在 10 °C/min，以得到第二 DSC 曲線如展示於圖 2 者。吸熱的吸收峰 P3 之溫度 T_m 在 130-170 °C 在如展示於圖 2 的第二 DSC 曲線中，係聚丙烯樹脂與生俱來的且代表"聚丙烯樹脂之熔點"。在第二 DSC 曲線中可能觀察到二或更多吸熱的吸收峰，當例如聚丙烯樹脂微粒包含二或更多不同之聚丙烯樹脂。在此案例中，熔點 T_m 為一吸收峰之高峰溫度，而該吸收峰彼帶有在那些吸收峰之中最高的吸收峰高度。當有複數的吸收峰彼具有相同最高的吸收峰高度，則熔點 T_m 為在那些吸收峰之中最高的吸收峰溫度。術語"吸收峰高度"在此意指長度 S ，彼係介於吸收峰 P3 之頂端與點 Q 之間，而點 Q 係線平行於縱座標且通過之吸收峰 P3 頂端而交會於基線 BL 之點。在圖 2 中，溫度 T_e 係吸熱的吸收峰 P3 結束且交會基線 BL 處，彼意指"聚丙烯樹脂熔融完成之溫度"。

膨脹的 PP 粒料之高溫吸收峰 P2 一般出現在 T_2 之溫度彼介於 $(T_m + 5\text{ °C})$ 至 $(T_m + 15\text{ °C})$ 。膨脹的 PP 粒料的吸熱的吸收峰 P1 一般出現在溫度 T_1 彼介於 $(T_m - 5\text{ °C})$ 至 $(T_m + 5$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

°C)之間。膨脹的 PP 粒料在第二次 DSC 之測量中吸熱的吸收峰，一般相應於前驅物聚丙烯樹脂微粒在第二 DSC 曲線，且一般出現在介於($T_m - 2$ °C)至($T_m + 2$ °C)之溫度。

如上所述，宜使膨脹的 PP 粒料具有該結晶結構使高溫吸收峰存在於第一 DSC 曲線，除內在吸收峰之外。介於聚丙烯樹脂之熔點與膨脹溫度之間的差異，對高溫吸收峰介發熱值(吸收峰區域)具有高影響。

膨脹的 PP 粒料在高溫吸收峰的發熱值為一因子彼可決定蒸汽之最低溫度，此蒸汽係提供飽和蒸汽壓力而彼係使粒料相互熔融黏合所需要者。一般而言，當使用相同聚丙烯樹脂，在高溫吸收峰愈小的發熱值，最低溫度將變得愈低。此外，此膨脹溫度愈高，在高溫吸收峰的發熱值將變得愈小。

當使用膨脹的 PP 粒料彼具有在高溫吸收峰小的發熱值，生成的 PP 模製物之機械性質相對地低，雖然需要熔融黏合粒料之最低溫度可降低。另一方面，當使用膨脹的 PP 粒料彼具有大的在高溫吸收峰的發熱值，生成的 PP 模製物之機械性質將相對地高。然而，在此案例中，因為熔融黏合粒料需求之最低溫度高，必須使用高壓力蒸汽以製造 PP 模製物。如此，最佳膨脹的 PP 粒料將是在高溫吸收峰的發熱值大但熔融黏合粒料需求之最低溫度低者。本發明即提供該理想的膨脹的 PP 粒料。依據本發明膨脹的 PP 粒料可給予高剛性 PP 模製物而未使用高溫蒸汽。

此膨脹的 PP 粒料提供一種 DSC 曲線彼具有高溫吸收

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (9)

峰，彼可適當地製作，由將內含表面改良的聚丙烯樹脂微粒之分散液在一容器之中，在第一固定的溫度，彼係介於相較於聚丙烯樹脂之熔點低 20°C 的溫度 ($T_m - 20^{\circ}\text{C}$)，與低於聚丙烯樹脂熔融完成點的溫度 (T_e) 之間，維持宜在 10-60 分鐘的時間，較佳者在 15-60 分鐘，且然後自此容器中排出分散液，此係於升高之分散液溫度至第二固定溫度之後，此第二固定溫度係介於相較於聚丙烯樹脂之熔點低 15°C 的溫度 ($T_m - 15^{\circ}\text{C}$)，與相較於聚丙烯樹脂熔融完成點高 10°C 的溫度 ($T_e + 10^{\circ}\text{C}$) 之間，或若須要，於將分散液在第二固定的溫度維持 10-60 分鐘的時間之後。

高溫吸收峰之面積主要取決於上述分散液在膨脹處理之前於其中維持的首次固定的溫度、者、將分散液維持於第一固定的溫度之時間、上述第二固定的溫度、將分散液維持於第二固定的溫度之時間、將此分散液加熱至第一固定的溫度之加熱速率、及將此分散液加熱從第一固定的溫度加熱至第二固定的溫度之加熱速率。高溫吸收峰之面積將隨著在第一及第二固定溫度的滯留時間增加而增加。在至高達第一固定的溫度的各加熱階段中之加熱速率(從加熱開始直到達到固定溫度的平均加熱速率)，及自第一固定的溫度至第二固定的溫度的連續加熱階段之加熱速率，一般在 $0.5-5^{\circ}\text{C}$ 每分鐘。用以製備彼具有所欲求在高溫吸收峰的發熱值膨脹的 PP 粒料的適合的條件，可經由基於上述各點的初步實驗而決定。

用以形成高溫吸收峰與針對膨脹此聚丙烯樹脂微粒介

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(20)

上述溫度範圍，可適當地採用，當其中使用無機物理發泡劑。當使用有機物理發泡劑，適合的溫度範圍將轉移向低溫度側，且隨有機物理發泡劑之種類與用量而變化。

依據本發明膨脹的 PP 粒料宜帶有至少一種以下特性。

此膨脹的 PP 粒料之表面區域宜具有熔點(Tms)低於其內部區域之熔點(Tmi)，即 $Tms < Tmi$ 。此介於熔點之間的差異(Tmi-Tms)較佳者在至少 0.05 °C，更佳者在至少 0.1 °C，最佳地至少 0.3 °C。熔點 Tms 之測定如下。將膨脹的 PP 粒料的表面區域切下且收集約 2-4 毫克的該切割試樣。採用如先前記述針對熔點 Tm 測量之相同方法將此試樣作 DSC 分析。對應於在第二 DSC 曲線中吸熱的吸收峰 P3 的吸收峰之溫度代表熔點 Tms。熔點 Tmi 亦採用如上相同方法作測量，除了切割並收集粒料內部區域。

當膨脹的 PP 粒料具有高溫吸熱的吸收峰在其 DSC 曲線之中，粒料表面區域的高溫吸熱的吸收峰的發熱值 Hs 較佳者小於粒料內部區域的高溫吸熱的吸收峰的發熱值 Hi，而使建立以下之關係：

$$Hs < 0.86 \times Hi。$$

此膨脹的 PP 粒料的 Hs 與 Hi 宜帶有以下關係：

$$Hs < 0.83 \times Hi，更佳者$$

$$Hs < 0.80 \times Hi$$

為使膨脹的 PP 粒料可在相對低溫下模製。為了相同原因，彼亦較佳者 Hs 彼範圍在 1.7-60 J/g，更佳者在 2-50 J/g，進一步更佳者在 3-45 J/g，最佳地在 4-40 J/g。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

將膨脹的 PP 粒料在表面區域及內部區域的發熱其值測定如下。膨脹的 PP 粒料的表面區域及內部區域切割，且分別地收集約 2-4 毫克的該切割試樣。將各試樣作 DSC 分析，採用如先前記述的關於在高溫吸收峰的發熱值 P2 之測量的相同方法。

經由使用刀片或切片機切割膨脹的 PP 粒料的表面區域及內部區域而取樣。在取樣的表面區域，粒料的外表面應完全地切除。此外，表面區域必須收集自粒料之量在不大於 1/5 但不少於粒料起始重量之 1/7。內部區域必須不含任何粒料的外表面。執行去除表面區域係使內部區域的重心與起始粒料的重心儘可能的重疊。此外，內部區域必須收集自粒料之量在不大於粒料起始重量之 1/4。當得自一粒料表面區域及/或內部區域之量少於 2 毫克，將使用二或更多粒料。

此膨脹的 PP 粒料宜具有表面物彼熔融起始溫度，係經由微微差熱分析測量者，在不高於聚丙烯樹脂之熔點。在慣常的膨脹的 PP 粒料中，熔融起始溫度係較高至少 5 °C，相較於樹脂的熔點。微微差熱分析 (μ DTA) 之執行係使用微微差熱分析系統 ("類型 2990 微熱分析器" 產自 T. A. 儀器, Japan 公司) 其加熱速率在 10 °C/sec, 自 25 °C 至 200 °C。熔融起始溫度在此意指一溫度當 μ DTA 曲線開始與其基線分開。例如，如展示於圖 3，熔融起始溫度為一溫度 Pm 當 μ DTA 曲線 Cm 開始自基線向下離開 (此係比熱開始改變之結果)。

五、發明說明(2)

在本發明的膨脹的 PP 粒料中熔融起始溫度之降低係考量為貢獻於熔融黏合粒料需求的最低溫度之降低。熔融起始溫度較佳者為 T_m 或更低，更佳者為 $(T_m-5\text{ }^\circ\text{C})$ 或更低，進一步更佳者為 $(T_m-10\text{ }^\circ\text{C})$ 或更低，最佳地為 $(T_m-50\text{ }^\circ\text{C})$ 至 $(T_m-15\text{ }^\circ\text{C})$ 。該熔融黏合粒料需求之最低溫度之降低特別地有利的，當膨脹的 PP 粒料之聚丙烯樹脂具有熔點在 $158\text{ }^\circ\text{C}$ 或更高，且當膨脹的 PP 粒料具有高溫吸收峰。當膨脹的 PP 粒料的聚丙烯樹脂具有熔點在 $158\text{ }^\circ\text{C}$ 或更高，宜使熔融起始溫度在 $158\text{ }^\circ\text{C}$ 或更低，更佳者在 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 或更低，進一步更佳者在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 或更低，最佳地在 $110-145\text{ }^\circ\text{C}$ 。當膨脹的 PP 粒料之表面熔融起始之溫度低愈，熔融黏合粒料需要之最低溫度將愈低，過度低的熔融起始溫度將引起得自此膨脹的 PP 粒料之 PP 模製物的機械強度之降低，如壓縮強度。

此膨脹的 PP 粒料較佳者帶有 MFR 值，不小於此聚丙烯樹脂微粒在用有機過氧化物作表面改良之前之值，且彼範圍在 $0.5-150\text{ g}/10\text{ min}$ ，更佳者在 $1-100\text{ g}/10\text{ min}$ ，最佳地在 $10-80\text{ g}/10\text{ min}$ 。彼亦較佳者使膨脹的 PP 粒料之 MFR 值在至少 1.2 倍，更佳者在至少 1.5 倍，最佳地在 1.8-3.5 倍於在表面改良之前的聚丙烯樹脂微粒。

針對測量 MFR，使用加熱壓機於 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 將膨脹的 PP 粒料加壓成片，彼厚度在 $0.1-1\text{ mm}$ 。顯由此片製備粒或圓柱狀物以得到試樣。將試樣測量 MFR 係依據日本工業標準 JIS K7210-1976，測試條件 14。在 MFR 之測量中，必須自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(3)

試樣移除空氣氣泡。若須要，加熱壓機處理應重覆總共至高達三次以得到不含氣泡的片。

相較於內部區域，此膨脹的 PP 粒料宜具有表面區域彼具有高的氧含量每單位重量。當用於聚丙烯樹脂微粒之表面改良的有機過氧化物為一類型彼可於分解中產生氧自由基，部分的氧自由基將結合至微粒表面。針對得自本發明的膨脹的 PP 粒料的 PP 模製物表面的分析，此係使用紅外線光譜儀彼裝有衰減總反射(ATR 分析)，顯示較強的吸收在接近 1033 cm^{-1} 之波長，相較於得自慣常的膨脹的 PP 粒料之 PP 模製物。如此，吸收峰高度在 1033 cm^{-1} 對吸收峰高度在 1166 cm^{-1} 的比例，在本發明的 PP 模製物為大於慣常的模製物。此外，使用能量分散分光鏡(EDS)之分析顯示，依據本發明膨脹的 PP 粒料的表面具有氧對碳的莫耳比(O/C 莫耳比)為 0.2，而粒料之內部具有 O/C 莫耳比在 0.1。此外，慣常的膨脹的 PP 粒料的表面具有 O/C 莫耳比在 0.1。較佳的 O/C 比例在至少 0.15。

雖然未希望結合於理論，該加入氧的表面膨脹的 PP 粒料考量將增進其蒸汽滲透性。前述的特性之一的結果(換言之， $T_{ms} < T_{mi}$ ； $H_s < 0.86 \times H_i$ ；熔融起始溫度 \leq 熔點；及加入氧的表面)或二或更多的前述的特性相乘性效應之結果，降低熔融黏合粒料需求之最低溫度將確保得自此粒料的 PP 模製物有高機械強度。

得自上述方法之膨脹的 PP 粒料在大氣中將會老化。若有需求，此 PP 粒料可作處理以增加其內部細胞之壓力，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

之後，以蒸汽或熱空氣加熱以改良其膨脹比例。

一 PP 模製物可適當地得自批式型模製方法而其中膨脹的 PP 粒料(若須要，於處理以增加其內部細胞之壓力之後)係裝入在一模具之中，彼係使適合加熱與冷卻且可為開口及封閉者。於關閉模具之後，將飽和蒸汽送入模具以加熱，充氣且熔融黏合粒料。然後將模具冷卻且打開以將 PP 模製物自模具中取出。許多模製機器為商購上可獲得者。彼一般設計係帶有抗壓性在 0.41 MPa(G)或 0.45 MPa(G)。如此，上述方法一般執行係使用蒸汽彼具有壓力在 0.45 MPa(G)或更低，更佳者為 0.41 MPa(G)或更低。

PP 模製物物之製作亦可經由連續方法而將其中膨脹的 PP 粒料(若須要，於處理以增加其內部細胞之壓力之後)送入一通道其定義在介於一對的傳送帶之間而連續地運轉在相同方向上，且彼具有加熱區與冷卻區。於通過加熱區期間，以飽和蒸汽將此膨脹的 PP 粒料加熱且使其相互熔融黏合。在冷卻區將所生成的模製冷卻，自此通道排出，且切成所欲求之長度。上述連續方法係揭示於例如 JP-A-H09-104026、JP-A-H09-104027 及 JP-A-H10-180888。

上述的膨脹的 PP 粒料之處理以增加細胞之內部壓力，彼執行可經由在一封閉容器之中允許粒料放置適合的時間，而其中已進料加壓的空氣。

此得自上述方法的 PP 模製其物表觀密度可視需要作控制，且一般其範圍在 9-600 g/L。此 PP 模製物較佳者具有開口細胞含量(依據 ASTN-D2856-70，步驟 C)在 40 %或更低，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

更佳者在 30 % 或更低，最佳地在 25 % 或更低，此係基於高機械強度考量。

表面層，如補強層或裝飾層)，可整體性提供在上述 PP 模製物之表面上。生產該複合材料物品之方法係揭示於例如 US-A-5928776、US-A-6096417、US-A-6033770、US-A-5474841、EP-B-477476、W098/34770、W098/00287 及 JP-B-3092227。

一插入物可整合以上述 PP 模製物使至少部分的插入物包埋於其中。生產該複合材料物之方法品揭示於例如 US-A-6033770、US-A-5474841、JP-A-S59-1277714 及 JP-B-3092227。

以下實施例將進一步的闡明本發明。份為重量比。

實施例 1-7 及比較例 1-5

將 100 份的聚丙烯樹脂而彼係選自那些展示於表 1 且在表 3 中指出者，摻合以 0.05 份的硼酸鋅粉末(細胞控制藥劑)，且將摻合物在一押出機之中捏合且押出成為股。將此股立即引入 18 °C 的水中以中止。然後將此冷卻的股切為微粒彼各自具有長度/直徑比例為約 1.0，且平均重量在 2 毫克。

在一 400 公升的熱壓爐之中，將 100 份的上述樹脂微粒注入且合併以 220 份的離子交換水、0.05 份的十二碳基苯磺酸鈉(界面活性劑)、0.3 份的高嶺土粉末(分散劑)、有機過氧化物而彼係選自那些展示於表 2 且指出於表 3-1 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (26)

3-2 且用量展示於表 3 中、及二氧化碳(發泡劑)其用量展示於表 3-1 或 3-2。在熱壓爐中於攪拌下將混合物分散且加熱至溫度較低於 5 °C，相較於此膨脹溫度彼展示於表 3-1 或 3-2，而平均加熱速率在 3 °C /m 且然後於該溫度維持 15 分鐘。之後，將溫度上升至膨脹溫度而平均加熱速率在 3 °C /m，且於該溫度維持 15 分鐘。然後將熱壓爐之一端打開以分散液排出至大氣中以得到膨脹的 PP 粒料。執行排出時且進料氮氣使在熱壓爐之中的壓力維持於等於立即在開始排出之前熱壓爐中的壓力。將此膨脹的 PP 粒料清洗、離心且在大氣下放置 24 小時以使彼老化。然後測量此粒料在高溫吸收峰的發熱值與其熔點及高溫吸收峰，針對其表面及內部區域。亦測量粒料的 MFR 及表觀密度。其結果總結於表 3-1 及 3-2。在表 2 中，"1 小時半壽命溫度"意指溫度在其中半量的過氧化物分解當過氧化物加熱至該溫度 1 小時，而"1 分鐘半壽命溫度"意指一溫度在其中半量的過氧化物將分解當過氧化物加熱至該溫度 1 分鐘。

表 1

樹脂 編號	樹脂之種類	玻璃轉化 點 (°C)	Vicat 軟化 點(°C)	MFR(g/ 10min)	熔 點 (°C)
1	丙烯均聚物	-21	148	8	163
2	乙烯-丙烯 雜排共聚物	-28	122	4	136
3	丙烯均聚物	-20	147	18	162

(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 2

有機過氧化 物編號	有機過氧化物	1 小時半壽命 溫度 (°C)	1 分鐘半壽命溫 度 (°C)
1	苜醯基過氧化 物	92	130
2	雙(4-第三-丁 基-環己基)過 氧二碳酸酯	58	92

將此膨脹的 PP 粒料置於容器中，於其中將加壓的空氣送入而使在粒料細胞內的壓力增加至展示於表 3 的壓力。然後用模製機器(最大允許壓力：0.55 MPa(G))將粒料模製，此模製機器具有上模及下模而於其間界定一模穴彼尺寸在 250 mmX 200 mmX 50 mm，當完全封閉此模。將粒料裝入模製機器中，在一狀態使二模不完全地封閉，而有一缺口在約 1 mm 在其間。然後，將模穴內空氣取代以蒸汽。於完全關閉模具之後，將預先決定壓力的飽和蒸汽送入模穴中以充氣且熔融黏合粒料。用水冷卻模製物而使在模製物表面壓力在 0.059 MPa(G)。然後，將模製物自模具中取出，於 60 °C 老化 24 小時且冷卻至室溫(23 °C)。此飽和蒸汽的預先決定壓力為需求用以恰當地使粒料相互融化黏合的最小壓力，且其測定係經由重覆地在各種飽和蒸汽壓力下生產模製物，而提高 0.15 MPa(G)至 0.55 MPa(G)且間隔在 0.01 MPa(G)。最小飽和蒸汽壓力(在最低溫度以恰當地熔融黏合膨脹的 PP 粒料)展示於表 3-1 及 3-2。

五、發明說明 (28)

表 3-1

實施例	1	2	3	4	5	6
比較例						
樹脂	1	1	1	1	1	2
微粒	10	10	10	10	10	7
過氧化物	1	2	2	2	2	2
編號	1	1	1	1	1	1
用量 (份)						
膨脹溫度 (°C)	167.0	167.0	170.0	167.0	166.0	144.5
二氧化碳的量 (份)	3	3	2.5	3	5.5	6.5
膨脹的 PP 粒料之表觀密度 (g/L)	87	131	89	87	78	48
在高溫吸收峰的發熱值 (J/g)	29.0	51.4	27.1	44.5	47.6	12.1
全部						
表面區域	25.2	39.4	21.6	33.7	34.2	9.9
內部區域	32.7	55.7	29.8	50.2	58.6	13.4
膨脹的 PP 粒料之熔點 (°C)	161.3	160.8	160.6	160.8	160.8	134.5
全部						
表面區域	161.6	161.4	161.3	161.4	161.5	136.2
內部區域						
膨脹的 PP 粒料之 MFR (g/10min)	30	23	22	24	23	18
細胞內部壓力 (MPa(G))	0.23	0.29	0.16	0.29	0.35	0.12
最小蒸汽壓力 (MPa(G))	0.48	0.44	0.35	0.38	0.39	0.17
PP 模製物之鬆密度 (g/L)	55	91	58	53	46	31
試樣之鬆密度 (g/L)	55	93	58	53	46	31
壓縮強度 (kPa)	570	1480	620	650	540	195

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(9)

表 3-2

實施例	7	1	2	3	4	5
比較例						
樹脂	3	1	1	1	2	3
微粒	18	10	11	10	7	18
過氧化物	2	-	-	-	-	-
膨脹溫度 (°C)	1	0	0	0	0	0
二氧化碳的量 (份)	160.5	167.5	168.0	167.5	145.0	160.5
膨脹的 PP 粒料之表觀密度 (g/L)	3	4.5	5	5	7	4
膨脹的 PP 粒料之表觀密度 (g/L)	85	131	69	83	48	93
在高溫吸收峰的發熱值 (J/g)	全部	56.1	44.9	50.5	12.4	40.8
	表面區域	51.5	41.6	46.4	11.5	39.4
	內部區域	45.0	47.8	52.7	12.8	40.8
膨脹的 PP 粒料之熔點 (°C)	表面區域	162.0	161.8	161.9	136.6	161.3
	內部區域	160.6	161.6	161.6	136.2	160.6
膨脹的 PP 粒料之 MFR(g/10min)	34	10	11	10	7	18
細胞內部壓力 (MPa(G))	0.19	0.29	0.35	0.29	0.12	0.50
最小蒸汽壓力 (MPa(G))	0.36	0.55	0.55	0.55	0.22	0.55
PP 模製物之鬆密度 (g/L)	54	91	46	54	31	61
試樣之鬆密度 (g/L)	53	93	46	54	31	61
壓縮強度 (kPa)	640	1410	510	650	195	790

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(30)

在決定需求恰當地將各粒料相互融化黏合之最小壓力，無論粒料是否恰當地相互黏合，其測定如下：

在 PP 模製物試樣(尺寸：250 mmX 200 mmX 50 mm)的二最大邊(250 mmX 200 mm)之一，切下深度在 10 mm 的一刀，此係沿著對等分線而垂直於其長軸方向。然後沿著切線經由彎曲將此試樣斷為兩半。觀察沿著已分離兩半之界面，以計算展現在界面上粒料的總數 C1，以及已破壞細胞的粒料之數目 C2。當比例 C2/C1 至少為 0.5，此試樣將視為彼具有恰當地熔融黏合的粒料。

在比較例 1-3 及 5 中，甚至當使用最大可允許的壓力(0.55 MPa(g))，此 C2/C1 比例分別地為 0、0.16、0.12 及 0.30，且低於 0.5。如此將須要較高的壓力蒸汽以得到 PP 模製物彼具有恰當地熔融黏合的粒料。

在表 3-1 及 3-2 中，壓縮強度測量如下。將一 PP 模製物切除而未留下任何外表面，以得到試樣彼尺寸在 50 mmX 50 mmX 25 mm。依據日本工業標準 JIS 20234-1976，A 方法，將此試樣作壓縮測試。如此，在 23 °C 於 10 mm/min 之荷載速率將試樣壓縮，直到應變達到 55 %以得到一應力-應變曲線。此於 50 %應變的應力代表壓縮強度。

由展示於表 3-1 及 3-2 中的結果，可看出得自表面改良的丙烯樹脂微粒的此膨脹的 PP 粒料給予 PP 模製物彼具有良好的可再利用性及高機械強度，在相對地低模製溫度下。

尤其，比較實施例 2 與比較例 1，顯示兩者幾乎相同，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(31)

考量膨脹的 PP 粒料之表觀密度、在全部膨脹的 PP 粒料的發熱值、PP 模製物的表觀密度、及 PP 模製物切割試樣的表觀密度。然而，恰當地將各粒料相互熔化黏合所需要之最小壓力在比較例 1 中大於 0.55 MPa(G)且在實施例 2 為 0.44 MPa(G)，顯示實施例 2 的將膨脹的 PP 粒料熔化黏合所需要之最低溫度至少較低 7 °C，相較於比較例 1。然而，實施例 2 的 PP 模製物之機械強度可比得上那些在比較例 1 中者，如從比較例 1 與實施例 2 膨脹的 PP 粒料相似的在高溫吸收峰的發熱值所能預期者。

比較實施例 4 與比較例 3 顯示彼幾乎相同，考量膨脹的 PP 粒料之表觀密度、全部膨脹的 PP 粒料之發熱值、PP 模製物的表觀密度、及 PP 模製物切割試樣的表觀密度。然而，恰當地將各粒料相互熔化黏合所需要之最小壓力在比較例 3 中大於 0.55 MPa(G)且在實施例 4 為 0.38 MPa(G)，顯示熔化黏合此膨脹的 PP 粒料所需要之最低溫度在實施例 4 中至少較低 12 °C，相較於比較例 3。然而，實施例 4 的 PP 模製物之機械強度可比得上那些在比較例 3 者，如從比較例 3 與實施例 4 膨脹的 PP 粒料相似的在高溫吸收峰的發熱值所能預期者。

比較實施例 5 與比較例 2 顯示彼幾乎相同，考量膨脹的 PP 粒料之表觀密度、全部膨脹的 PP 粒料之發熱值在、PP 模製物的表觀密度、及 PP 模製物切割試樣的表觀密度。然而，恰當地將各粒料相互熔化黏合所需要之最小壓力在比較例 2 中大於 0.55 MPa(G)且在實施例 5 為 0.39 MPa(G)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(82)

顯示熔化黏合此膨脹的 PP 粒料所需要之最低溫度在實施例 5 中至少較低 11 °C，相較於比較例 2。然而，實施例 5 的 PP 模製物之機械強度可比得上那些在比較例 2 者，如從比較例 2 與實施例 5 膨脹的 PP 粒料相似的在高溫吸收峰的發熱值所能預期者。

比較實施例 6 與比較例 4 顯示彼幾乎相同，考量膨脹的 PP 粒料之表觀密度、全部膨脹的 PP 粒料之發熱值、PP 模製物的表觀密度、及 PP 模製物切割試樣的表觀密度。然而，恰當地將各粒料相互熔化黏合所需要之最小壓力在比較例 4 中為 0.22 MPa(G)，且在實施例 6 中為 0.17 MPa(G)，顯示熔化黏合此膨脹的 PP 粒料所需要之最低溫度在實施例 6 中至少較低 6 °C，相較於比較例 4。然而，實施例 6 的 PP 模製物之機械強度可比得上那些在比較例 4 者，如從比較例 4 與實施例 6 膨脹的 PP 粒料相似的在高溫吸收峰的發熱值所能預期者。

比較實施例 1 與實施例 3 顯示彼幾乎相同，考量膨脹的 PP 粒料之表觀密度、全部膨脹的 PP 粒料之發熱值、PP 模製物的表觀密度、及 PP 模製物切割試樣的表觀密度。然而，恰當地將各粒料相互熔化黏合所需要之最小壓力在實施例 1 中為 0.48 MPa(G)，且在實施例 3 中為 0.35 MPa(G)，顯示熔化黏合此膨脹的 PP 粒料所需要之最低溫度在實施例 3 中較低 9 °C，相較於實施例 1。介於實施例 1 及 3 之間，在製造膨脹的 PP 粒料之方法上顯著的差異，在於實施例 3 使用碳酸酯作為有機過氧化物。如此，使用碳酸酯係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (3)

令人滿意的，基於針對熔化黏合膨脹的 PP 粒料的最低溫度之降低。

比較實施例 7 與比較例 5 顯示彼幾乎相同，考量膨脹的 PP 粒料之表觀密度及全部膨脹的 PP 粒料之發熱值。雖然此類實施例在 PP 模製物的表觀密度及 PP 模製物切割試樣的表觀密度不相同，該項不同將不阻礙公平的比較，考量恰當地將各粒料相互熔化黏合所需要之最小壓力。如此，最小壓力在比較例 5 中大於 0.55 MPa(G)，且在實施例 7 中為 0.36 MPa(G)，顯示熔化黏合實施例 7 中此膨脹的 PP 粒料所需要之最低溫度至少較低 13 °C，相較於比較例 5。比較例 5 有較高的 PP 模製物之機械強度，如從相較於實施例 7 而見到比較例 5 中較高的膨脹的 PP 粒料在高溫吸收峰的發熱值，與比較例 5 中 PP 模製物的較大的表觀密度可預期者。

得自實施例 7 及比較例 5 之膨脹的 PP 粒料之微微差熱分析 (pDTA)，其執行係使用微微差熱分析系統 ("類型 2990 微熱分析器" 產自 T. A. 儀器, Japan 公司)，其中加熱速率在 10 °C/sec，自 25 °C 至 200 °C。其結果展示於圖 3。熔融起始溫度，彼在 μ DTA 曲線上開始自基線分開者，在實施例 7 中膨脹的 PP 粒料係約 131 °C，且在比較例 5 中膨脹的 PP 粒料係約 168 °C。如此，低熔融起始溫度係可考量貢獻實施例 7 中降低熔化黏合此膨脹的 PP 粒料所需要之最低溫度。

如先前記述者，當比例 C2/C1 至少在 0.5，PP 模製物視為具有恰當地熔融黏合的粒料。表 4 顯示介於 PP 模製物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (84)

C2/C1 比例與用於模製的飽和蒸汽壓力之間的關係。如將由展示於表 4 的結果可察知，少量的飽和蒸汽壓力之增加將造成 C2/C1 比例的增加，換言之將增加介於粒料之間的黏合力。較大的 C2/C1 比例係令人滿意的，因為 PP 模製物於彎曲下將具有較高的斷裂抗性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明書(5)

表 4

實施例編號	飽和蒸氣壓力 (MPa(G))	C 2 / C 1 比例
實施例 1	0.48	0.51
	0.49	0.65
實施例 2	0.44	0.50
	0.45	0.63
實施例 3	0.35	0.52
	0.37	0.80
實施例 4	0.38	0.50
	0.39	0.60
實施例 5	0.39	0.53
	0.41	0.66
實施例 6	0.17	0.60
	0.18	0.75
實施例 7	0.36	0.54
	0.37	0.60
比較例 4	0.22	0.55
	0.23	0.62

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

六、申請專利範圍 2

吸收峰具有對應於發熱值的面積，其範圍在 2-70 J/g。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中膨脹的聚丙烯樹脂粒料帶有 MFR 值不小於在步驟(b)之前非交聯的聚丙烯樹脂微粒，且其範圍在 0.5-150 g/10 min。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中膨脹的聚丙烯樹脂粒料的表面區域之熔點低於其內部區域之熔點。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中各個該膨脹的聚丙烯樹脂粒料具有表面區域與內部區域，其中各個表面與內部區域在其 DSC 曲線之中顯示一高溫吸熱的吸收峰，此係除內在吸熱的吸收峰之外，而該內在吸熱的吸收峰係位在該高溫吸收峰的較低溫之一側，且其中該表面區域與該內部區域的高溫吸熱的吸收峰分別地具有面積彼係相應於發熱值 H_s 與 H_i ，且其中 H_s 與 H_i 具有以下關係：

$$H_s < 0.86 \times H_i。$$

10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該有機過氧化物當分解時將產生氧自由基。

11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該有機過氧化物為一物質，其在溫度 T_h 下維持 1 小時有一半的量將會分解，且其中該溫度 T_h 係不低於該聚丙烯樹脂的玻璃轉移溫度但不高於該聚丙烯樹脂的 Vicat 軟化點。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該有機過氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍 3

化物為碳酸酯。

13. 一種膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，彼具有表面區域及其內部區域符合至少一項以下條件(a)與(b)，

(a)各個該表面及內部區域顯示高溫吸熱的吸收峰，在其 DSC 曲線之中，除內在吸熱的吸收峰之外，而此內在吸熱的吸收峰位在該高溫吸收峰的較低溫之一側，其中該表面區域與該內部區域的高溫吸熱的吸收峰具有一面積彼相應於發熱值分別地在 H_s 及 H_i ，且其中 H_s 與 H_i 具有以下關係：

$$H_s < 0.86 \times H_i ;$$

(b)該表面區域具有每單位重量較高的氧含量，相較於該內部區域。

14. 一種膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，彼在其 DSC 曲線之中顯示高溫吸熱的吸收峰，除位在該高溫吸收峰的較低溫之一側的內在吸熱的吸收峰之外，該粒料具有表面其經由微微差熱分析的熔融起始溫度，不高於該聚丙烯樹脂之熔點。

15. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，且彼具有表觀密度在 10 g/L 至 500 g/L。

16. 如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，其中該高溫吸熱的吸收峰具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍 4

有面積彼係相應於發熱值範圍在 2-70 J/g。

17. 如申請專利範圍第 13 項之膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，其中表面區域熔點低於內部區域熔點。

18. 如申請專利範圍第 14 項之膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，且彼具有表面區域及內部區域，其中表面區域之熔點低於內部區域之熔點。

19. 一種模製物，彼係得自一方法而其中包含將如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料填充在一模具之中，在該模具中加熱此粒料以形成模製物，及冷卻該模製物。

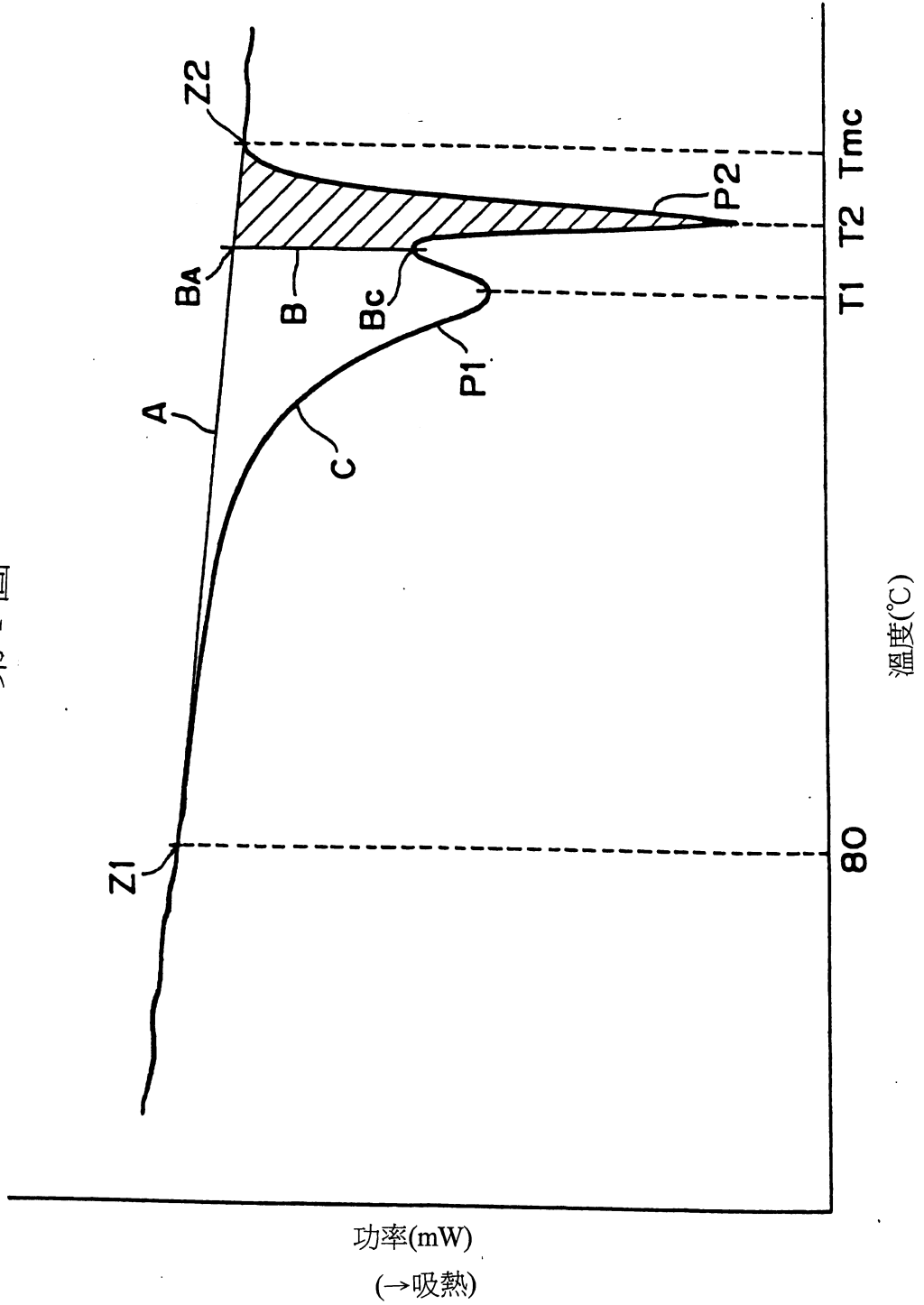
20. 一種複合材料模製物，其中包含如申請專利範圍第 19 項之模製物，與一表面層其係整體性提供在彼表面上。

21. 一種複合材料模製物，其中包含如申請專利範圍第 19 項之模製物，與一整合性插入物而使至少部分的該插入物包埋於其中。

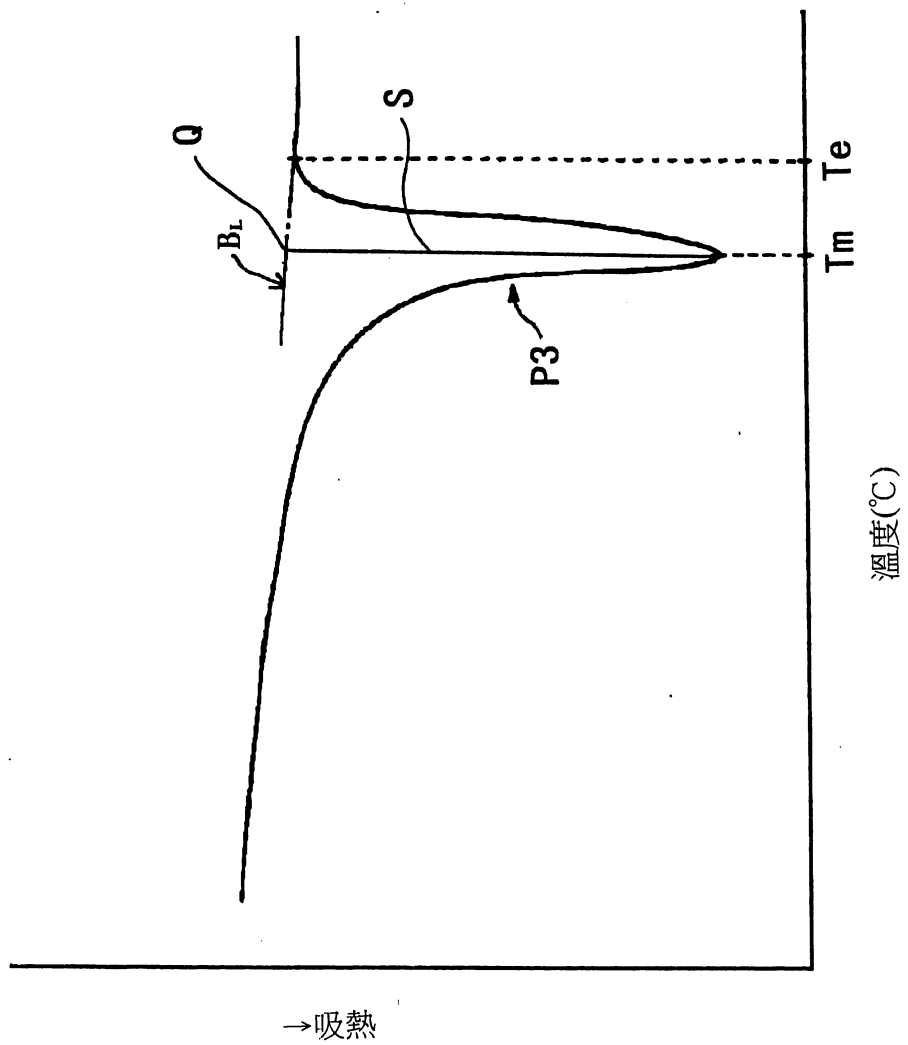
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

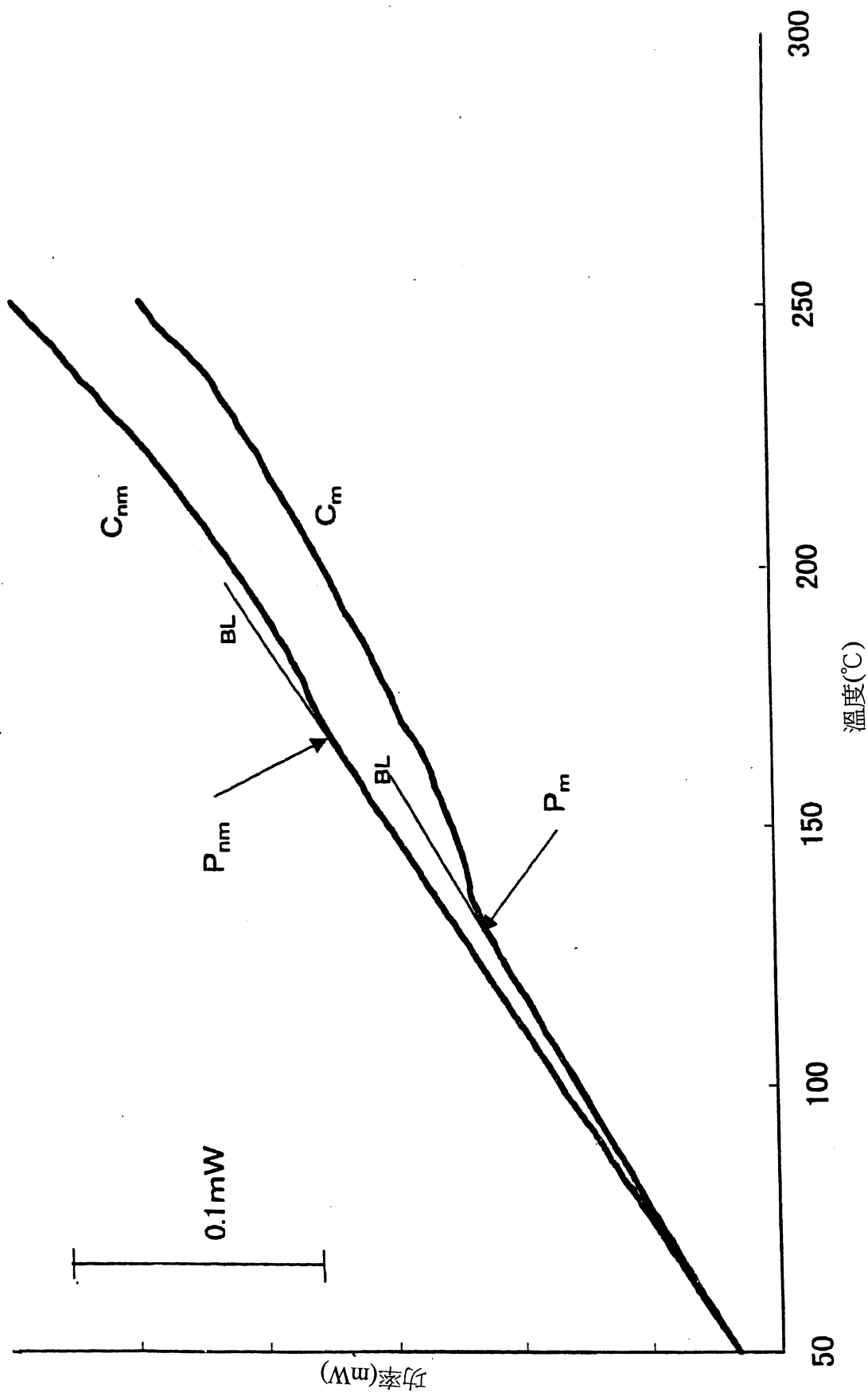
第1圖



第2圖



第3圖



公告本

92.8.12 修正
年 月 日 補充

申請日期	90 年 9 月 20 日
案 號	90123229
類 別	C08J 9/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

565587

發 明 新 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	發泡之聚丙烯樹脂粒料及製造彼之方法	
	英 文	Expanded Polypropylene Resin Bead And Process of Producing	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 佐佐木秀浩 (2) 平晃暢 (3) 橋本圭一	
	國 籍	(1)	日本國栃木縣鹿沼市五月町一〇-三 公司鹿沼研究所內 J S P 股份有限
	住、居所	(2)	日本國栃木縣鹿沼市五月町一〇-三 公司鹿沼研究所內 J S P 股份有限
		(3)	日本國栃木縣鹿沼市五月町一〇-三 公司鹿沼研究所內 J S P 股份有限
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) J S P 股份有限公司 株式会社ジェイエスピー	
	國 籍	(1)	日本
	住、居所 (事務所)	(1)	日本國東京都千代田區丸之内三丁目四番二號
	代 表 人 姓 名	(1)	原田正昭

Same

裝

訂

線

92. 8. 12 修正
 年 月 日 補充
 A4
 C4

申請日期	90 年 9 月 20 日
案 號	90123229
類 別	

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 所壽男
	國 籍	(4) 日本國栃木縣鹿沼市五月町一〇-三 J S P 股份有限 公司鹿沼研究所內
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

92.4.18 修正本
年 月 日
補充 A5 B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱：發泡之聚丙烯樹脂粒料及製造彼之方法)

膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料，能在相對低溫下製造高剛性發泡的模製物。此粒料係由一方法製作，此方法其中包含將基本上非交聯的聚丙烯樹脂微粒分散在一含有機過氧化物的分散介質之中以得到分散液之步驟，加熱此分散液以分解有機過氧化物且改良此表面改良的聚丙烯樹脂微粒之表面的步驟，及使用發泡劑膨脹此非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍 1

1. 一種製造膨脹的聚丙烯樹脂粒料之方法，其中包含下列步驟：

(a) 將基本上非交聯的聚丙烯樹脂微粒分散在一含有機過氧化物的分散介質之中以得到一分散液；

(b) 維持該分散在低於該聚丙烯樹脂熔點但可充分分解該有機過氧化物之溫度，從而得到基本上非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒；及

(c) 使用發泡劑膨脹該非交聯的、表面改良的聚丙烯樹脂微粒，以得到膨脹的、基本上非交聯的聚丙烯樹脂粒料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在步驟 (b) 中，將該分散液維持於一溫度彼不低於該聚丙烯樹脂的玻璃轉移溫度，但不高於該聚丙烯樹脂的 Vicat 軟化點。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該發泡劑為物理發泡劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該物理發泡劑至少包含一種無機發泡劑而彼係選自氮、氧、二氧化碳及水。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中步驟 (c) 之執行係使膨脹的聚丙烯樹脂粒料帶有表觀密度在 10 g/L 至 500 g/L，且，在其 DSC 曲線之中有一高溫吸熱的吸收峰，此係除內在吸熱的吸收峰之外，而此內在吸熱的吸收峰位在該高溫吸收峰的較低溫之一側。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該高溫吸熱的