

公 告 本

申請日期	90 年 7 月 25 日
案 號	90118208
類 別	C08L 75/00, C08K 9/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

572965

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	供反應性無機填料之表面改良用之兩性聚合物或共聚物
	英 文	Use of amphiphilic polymers or copolymers for the surface modification of reactive inorganic fillers
二、發明人 創作	姓 名	(1) 印吉·克拉默 Kramer, Inge (2) 休伯特·柴柏林 Schiebling, Hubert
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
	住、居所	(1) 德國伊瑞汀格斯托特林十八號 Gestutring 18, D-85435 Erding, Germany (2) 德國蘭峽特樹立涓藍羅街五十四號 Seligenthaler Str. 54, D-84034 Landshut, Germany
	三、申請人	姓 名 (名稱)
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國慕尼黑蘭巴克伯雷茲六號 Lenbachplatz 6, D-80333 Munchen, Germany
	代 表 人 名 代 姓	(1) 漢斯·溫尼克 Wernicke, Hans Jurgen 凱琳·強格 Jung, Karin

裝

訂

線

(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

德國	2000年 8月 4日	100 38 147.2	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
德國	2000年 12月 22日	100 64 240.3	<input checked="" type="checkbox"/> 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

本發明係關於用兩性聚合物或共聚物改良之表面經改良的活性無機填料，以及它們在聚合物（特別是PVC）中之用途。

PVC可藉很多添加劑來安定化（R. Gachter, H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd edition, 1989, Plastic Additive）。除了一般添加劑以外，如環氧化脂肪酸酯，鋅，鎳，鉛及／或鹼，及／或鹼土羧酸鹽或羧酸鋁，亞磷酸鹽；抗氧化劑， α -二羧基化合物，增塑劑，潤滑劑及顏料，可使用填料。來自碳酸鹽，矽酸鹽，白雲石之氫氧化物可作為填料且二氧化鈦及／或氧化鋯可作為顏料。組成物也可含有至少一種鋯化合物及層合化合物，如水滑石。水滑石在EP-A-0772648中描述成在PVC中具有安定效果之活性填料。

德國專利申請案10038147.2描述兩性接枝聚合物或共聚物，其含有相同或不同的主聚合物鏈，相同或不同的之基於三聚氰胺-甲醛或脲-甲醛衍生物之中心單元以及相同或不同之極性或非極性側鏈。這些接枝聚合物或共聚物特別可作為無機或有機填料及／或填料表面與有機聚合物基質間之接著促進劑。關於顏料或填料之型式沒有特別資料。

據發現：供聚合物質體用之強活性填料如水滑石在研磨期間可被強靜電地充電且因此難以輸送或包裝成袋。這些填料也具有附聚及粘至所用裝置及管線之表面的傾向，而常造成阻塞。因此工作常包括抗靜電地精製這些填料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

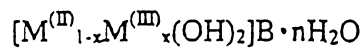
五、發明說明 ()

3

或脲單體與甲醛聚合成“樹脂”。

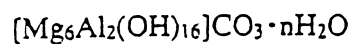
供聚合物質體之反應性無機填料據了解意指絕對會與聚合物質體或其分解產物交互作用之有機填料。聚合物基質之特定的機械及／或物理性質可用填料改變。因為活性功能在本質上可以不同，定義僅可能與相關之聚合物有關。此種填料是例如阻焰劑及強化填料。此外，這些填料可以與在聚合物質體之熱，化學或輻射引起之分解期間形成之物質反應。這些物質包括在含鹵素之聚合物質體，如聚氯乙烯（PVC）分解期間形成之鹵化氫。

適用於含鹵素聚合物中之反應性填料是具有內部結晶電荷平衡之雙層氫氧化物且可用以下通式來描述



其中 $M^{(II)}$ 示二價金屬離子， $M^{(III)}$ 是三價金屬離子，B 是單一或多元有機或無機陰離子且 $n = 0 - 10$ 。有天然和合成之雙層氫氧化物，其中 $M^{(II)}$ 是二價離子，例如，鎂，鋅，鈣，鐵，鈷，銅，鎳，鎳及／或錳且 $M^{(III)}$ 是三價離子，例如，鉛，鐵，硼，錳，鉍及／或鋇。

在天然中發生之雙層氫氧化物是水滑石，其衍生自礦物 brucite 且滿足以下理想式：



在水滑石中之一些鎂離子被鋁離子代替以致個別的層取得正電荷。這是用位於中間層同著結晶水中之碳酸根陰

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 ()

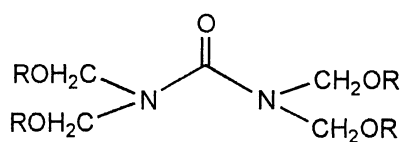
4

離子來平衡。

然而雙層氫氧化物也可容易地藉轉化二及三價金屬鹽溶液來合成產製，參考 D E - A 1 9 8 3 6 5 8 0。

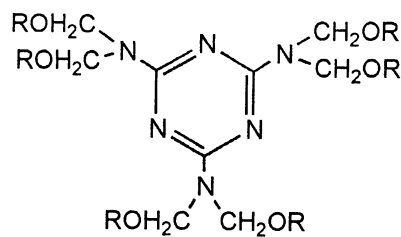
氧化鎂，氫氧化鎂或碳酸鎂以及白雲石，碳酸鈣（例如白堊）被認為是來自鹼土金屬之氧化物，氫氧化物或碳酸鹽之反應性填料的例子。可使用天然礦物或合成產製之產物以供此目的。使用碳酸鈣是特別有利的，其在聚氯乙稀分解期間與所形成之氯化氫反應且以此方式滿足 H C l 淨化劑和加工助劑之雙重功能。對碳酸鋅亦同樣適用。相關之氧化物及氫氧化物具有此雙重功能，因為水在這些物質與氯化氫之轉化期間釋出，而干擾燃燒。

活性填料之表面改良有利地用兩性胺基塑膠-醚聚合物而發生。胺基塑膠中心單元有利地衍生自下式之單體

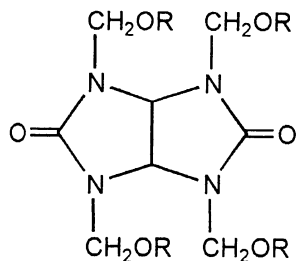


脲甲醛

或

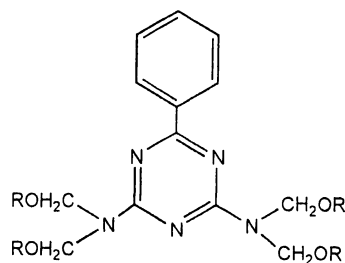


三聚氰胺甲醛



甘脲

或



苯並鳥嘌呤

有利地，R 示低級烷基，特別是甲基或乙基。Z 有利地是衍生自甘脲。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

5

胺基塑膠中心單元 Z 和

- [O C H₂ - C H₂]_n - O - 間之莫耳比有利地是約 0 . 5 至 2 特別是 0 . 5 至 1 . 7 。

R 取代基和胺基塑膠中心單元 Z 間之莫耳比有利地是約 0 . 5 至 4 ，特別是約 0 . 5 至 2 。

兩性聚合物或共聚物有利地以約 0 . 1 至 5 ，特別是約 0 . 1 至 2 w t % 之量存在。在超過約 5 w t % 之量下，在表面經改良之填料併入聚合物質體期間可能發生問題。在含鹵素之聚合物質體中不當高比例之兩性聚合物減低 P V C 之熱安定性。

本發明之目的也是產製在所述之有機填料中被表面改良之方法，其特徵在於

(a) 兩性聚合物或共聚物之溶液或懸浮液與乾粉濕質體或懸浮液型之反應性填料接觸，溶劑或分散劑被除去且所得產物選擇性地被研磨；或

(b) 兩性聚合物或共聚物與熔融型之反應性填料接觸，或

(c) 兩性聚合物或共聚物與反應性填料乾研磨。

依本發明之方法有利地被實施以致 (變型 a) 使兩性聚合物或共聚物在開始時在有機共溶劑中膨脹；或 (變型 b) 兩性聚合物或共聚物之熔融物在熔點及 2 0 0 ° C 間之溫度下被應用；或 (變型 c) 在室溫及 2 0 0 ° C 間實施研磨。

本發明之目的也是使用剛才定義之表面經改良的無機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

6

活性填料作為添加劑至聚合物質體，特別是至含鹵素之聚合物質體如聚氯乙烯。

表面經改良之填料可以依一般方法與聚合物質體加工成混合物。商業上之混合單元本身作為供此目的用之混合設備，如單或雙螺旋捏合機，共捏合機，內混機或滾筒台 (P V C)。依填料和相關之聚合物基質，表面經改良之填料的添加量是 0 . 1 至 7 0 w t %。水滑石通常以 0 . 1 及最大 1 5 w t % 間之量添加至含鹵素之聚合物。

本發明藉以下實例非限制性地說明。

實例 1

使用依 D E - A 1 9 8 3 6 5 8 0 之實例 2 所產製之碳酸鹽型之水滑石。

1 0 0 克之此水滑石用 0 . 5 , 1 . 0 及 2 . 0 w t % 上述通式之兩性共聚物來塗覆，其中對化合物 A 而言， $Z = \text{甘脲}$ ， $n = 1 8 0$ ， $m = 1 6$ ， $s = \text{三苯乙炔基芳基}$ 且對化合物 B 而言， $Z = \text{甘脲}$ ， $n = 1 8 0$ ， $m = 4 0$ ， $s = \text{芳基丙烯醯基}$ 。

微分卡計研究 (D S C) 顯示二改良劑之熔點位於 4 9 . 5 ° C。在約 1 2 0 至 1 8 0 ° C 之溫度下發生分解。棕色著色在 1 8 0 ° C 下 3 小時後顯出。

反應性填料之塗覆進行如下。

變型 (a)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 ()

7

有機改良劑 A 和 B 之 10% 水溶液塗在 50 克濕的水滑石在濾餅上 (水含量約 35 wt%)，在乾燥櫃中在 150°C 下乾燥 2 至 3 小時且研磨。

變型 (b)

有機改良劑 A 和 B 以高度經還原型與水滑石濾餅混合 (在乾燥之前或之後) 且研磨。

變型 (c)

有機改良劑 A 和 B 被熔化且與水滑石在混合 (在乾燥之前或之後) 且研磨。改良劑之粘度也限制在 60 至 80°C 之下以致它可被逐滴添加。

變型 (d)

水滑石混以水且在良好攪拌下添加有機改良劑 A 和 B。所得之漿液藉例如噴霧乾燥機來乾燥。漿液也可過濾且過濾殘餘被乾燥，例如帶式乾燥。

依本發明之方法可有利地整合在填料之產製及加工方法中。

依本發明之變型 (a) 至 (d) 改良之水滑石用已知方式乾乾的併入軟的 PVC 粉末混合物中。PVC 粉末含有安定劑 (硬脂酸鋅，Rhodiastab50) 及增塑劑 (酞酸二異十二烷酯)。

供比較之用，來自 Kyowa Co. 之未改良的水滑石和用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 () 8

依 D E - A - 1 9 8 3 6 5 8 0 之實例 2 (b) 之化合物改良的水滑石併入軟 P V C 粉末中。爲此目的，填料以已知方式在 1 8 0 ° C 下之混合滾筒台上或捏合機中混以軟 P V C 粉末和增塑劑。

結果示於表 I 中。

表 I 表面經改良之水滑石的性質

標準	HT 及化合物 B		HT 及化合物 A		
	2wt%	1wt%	2wt%	1wt%	
Alcamizer 1 (Kyowa Co.)					
VDE 測試	141分鐘	-6.0%	-2.8%	-4.3%	-2.8%
Mathison 爐 褪色	在 215分鐘後	在	在	在	在
在玻璃中 之流動性	-	195分鐘 後	207分鐘 後	190分鐘 後	207分鐘 後
		極好	好	極好	好

安定劑 (特別是水滑石) 在 P V C 中之安定效果一般用依 DIN53 581 PVC A 或 VDE 0472 '614 之 VDE 測試及 Mathison 爐測試來檢驗。在 V D E 測試，測定因熱效應引起不可逆之化學改變的且特徵是 H C l 釋出的時間。裂開之 H C l 由一般的指示紙在 p H 3 之下，顏色改變來測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

。評估與標準值相距之時間偏差百分比。

在 Mathison 爐熱測試中，P V C 樣品曝於不同長度之熱負荷，此用來自爐之滑梯的前進來規定。樣品條之顏色傾向作為靜溫度電阻之相對尺度。表 I 的結果顯示在依本發明之實例中用 1 % 化合物 A 和 B 不會觀察到對熱安定性有不良影響。據發現：用化合物 A 和 B 之活性填料的明確的抗靜電精整是可能的，其明顯地簡化流動性及隨後在設備中之輸送且包裝填料成袋。

抗靜電精製之活性填料對 P V C 滾軋片之電性的影響用環式電極來調查。依 A S T M D 2 5 7 之表面導電度測量是抗靜電添加劑之評估準則。表面導電度顯示不管材料是否具有高或受限制之導電度，並不必須是靜電粉末之尺寸。

在軟 P V C 滾軋片上之導電度測量結果摘述於表 II 中。

實驗 1 含有來自 Kyowa Co 之未改良之水滑石在 Alcamizer，實驗 2 含有用化合物 A（稱為 H T 之 2 w t % 改良劑）改良之水滑石。

五、發明說明 (10)

表 II

	電阻 /U 在 100V 下 23.9-C;RH15%	比電阻,在 40V 下;23.7- C;RH32.5%	比電阻,在 100V 下;23.9- C;RH15%
實驗 1	1.6×10^9	1.78×10^{12}	6.3×10^{10}
實驗 2	1.3×10^9	1.98×10^{12}	6.6×10^{10}

經測量之表面電阻的大小位於絕緣材料的範圍，亦即，在所用之量中，表面經改良的水滑石對 P V C 滾軋片之導電度並無影響。對於軟 P V C 混合物呈作為電纜套（絕緣體）方面這是有利的。

也調查在水相中之潤濕效果。未改良之水滑石在此情況中不被弄濕且浮在水面上。表面經修飾之水滑石 A 和 B 會被水弄得很濕且可易懸浮。對於在極性介質中之混合此情質是重量的。

實例 2

碳酸鈣之表面改良

100 克碳酸鈣用 0.5 wt %，1.0 wt %，2.0 wt % 及 4.0 wt % 化合物 A 和 B 來塗覆。依變型 (a) 至 (d) 來塗覆。

實例 3

氫氧化鎂之表面改良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

註

訂

線

五、發明說明(11)

100克氫氧化鎂用0.5wt%，1.0wt%，2.0wt%及4.0wt%之化合物A和B來塗覆。依變型(a)至(d)來塗覆。

實例4

水菱鎂礦之表面改良

100克水菱鎂礦用0.5wt%，1.0wt%，2.0wt%及4.0wt%之化合物A和B來塗覆。依變型(a)至(d)來塗覆。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

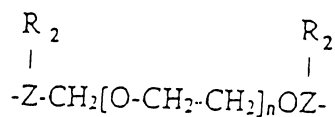
五、發明說明(2)

同時，抗靜電劑不被認為會不利地影響這些填料在聚合物質體中，特別是在含鹵素之聚合物質體（如聚氯乙烯）中安定效果。

線性胺基塑膠－醚共聚物由 USA-A5 627 232，5629373及 5914373中得知，其含雙官能伸烷基氧化物基團和胺基塑膠如甘脲之主幹基團。

據發現兩性胺基塑膠－醚聚合物特別適於反應性無機填料之表面改良。

本發明之目的是表面經改良之填料，其特徵在於填料是反應性無機填料且改良劑是以下結構形式的兩性胺基塑膠－醚聚合物或共聚物。



其中：

Z 是基於三聚氰胺－甲醛或脲－甲醛衍生物之相同或不同的胺基塑膠中心單元；

n = 1 至 500；

R₂ 是 - [O - C H₂ - C H₂]_m O - S 基團

其中 m = 5 至 500 且

S 示經取代或未經取代之烷基，芳基，烷芳基或芳烷基。

胺基塑膠一詞是供三聚氰胺、脲、苯並鳥嘌呤及脲酯樹脂之詞。在本文中樹脂意指三聚氰胺，脲，苯並鳥嘌呤

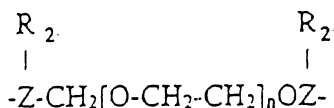
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

92. 1. - 3 修正
年 月 日
補充

四、中文發明摘要(發明之名稱： 供反應性無機填料之表面改良用)
之兩性聚合物或共聚物

描述表面經改良之填料，其特徵在填料是反應性無機填料且改良劑以下結構型之兩性胺基塑膠－醚聚合物或共聚物



其中：

Z 示基於三聚氰胺甲醛或脲－甲醛衍生物之相同或不同之胺基塑膠中心單元；

n = 10 至 500；

R₂ 示 - [O - C H₂ - C H₂]_m O - S

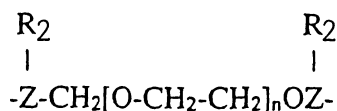
其中 m = 5 至 500 且

S 示經取代或未經取代之烷基，芳基，烷芳基或芳烷基。

英文發明摘要(發明之名稱：)

Use of amphiphilic polymers or copolymers for the surface modification of reactive inorganic fillers

Surface-modified fillers are described characterized by the fact that the fillers represent reactive inorganic fillers and the modifying agent represents an amphiphilic aminoplastic-ether polymer or copolymer of the structural type



in which:

Z denotes the same or different aminoplastic central units based on melamine-formaldehyde or urea-formaldehyde derivatives;

n = 10 to 500;

R₂ denotes the group -[O-CH₂-CH₂]_mO-S

in which m = 5 to 500 and

S represents a substituted or unsubstituted alkyl, aryl, alkaryl or aralkyl group.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

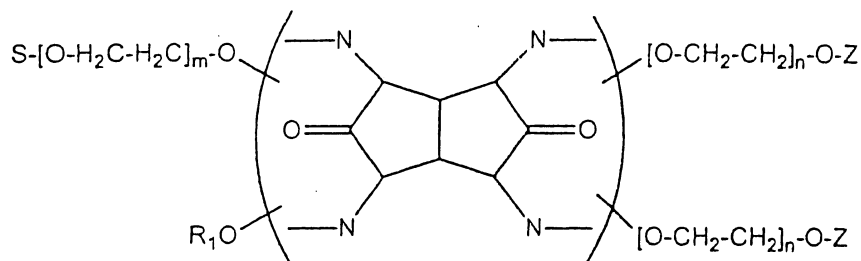
附件一(A):

第 90118208 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 1 月 3 日修正

1. 一種表面經改良的填料，其特徵在於填料是反應性無機填料且改良劑是具以下結構型之兩性胺基塑膠-醚聚合物或共聚物



其中：

Z 示作為胺基塑膠中心單元之甘脲；

n = 100 至 300 ；

R₁ 示 C₁-4 烷基；

其中 m = 5 至 50，且

S 示芳基丙烯醯基或三苯乙烯基芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之表面經改良的填料，其中反應性填料是雙層氫氧化物，如水滑石，或鹼土金屬或鋅之氧化物、氫氧化物或碳酸鹽。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之表面經改良的填料，其中胺基塑膠中心單元 Z 是衍生自下式之單體

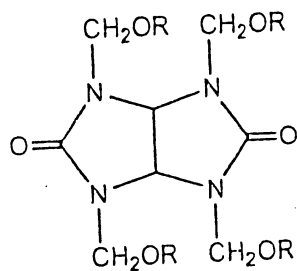
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



甘脲

其中 R 示低級烷基。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之表面經改良的填料，其中 R 是甲基或乙基。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之表面經改良的填料，其中胺基塑膠中心單元 Z 及 $- [O C H _ 2 - C H _ 2] - O -$ 基團間之莫耳比 0 . 5 至 2 。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之表面經改良的填料，其中胺基塑膠中心單元 Z 及 $- [O C H _ 2 - C H _ 2] - O -$ 基團間之莫耳比 0 . 5 至 1 . 7 。

7 . 如申請專利範圍第 1 項之表面經改良的填料，其中取代基 R₁ 和胺基塑膠中心單元 Z 間之莫耳比 0 . 5 至 4 。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之表面經改良的填料，其中取代基 R₁ 和胺基塑膠中心單元 Z 間之莫耳比 0 . 5 至 2 。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之表面經改良的填料，其中兩性聚合物或共聚物以 0 . 1 至 5 w t % 之量存在。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之表面經改良的填料，其中兩性聚合物或共聚物以 0 . 1 至 2 w t % 之量存在。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 1 . 一種產製如申請專利範圍第 1 至 1 0 項中任一項之表面經改良的填料之方法，其特徵在於

(a) 兩性聚合物或共聚物之溶液或懸浮液與乾粉末，濕質體或懸浮液型之反應性填料接觸，溶劑或分散劑被除去且所得產物選擇性地研磨；或

(b) 兩性聚合物或共聚物以熔融型與反應性填料接觸；或

(c) 兩性聚合物或共聚物與反應性填料研磨乾燥。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中，方法 (a) 中兩性聚合物或共聚物在開始時在溶劑中膨脹。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中方法 (b) 中，使兩性聚合物或共聚物之熔融物的溫度達到熔點和 2 0 0 °C 間。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中方法 (c) 中，研磨是在室溫及 2 0 0 °C 間之溫度下進行。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 項之表面經改良的填料，其係用作為聚合物質體的添加劑。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項之表面經改良的填料，其中聚合物質體是含鹵素之聚合物質體。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 5 項之表面經改良的填料，其中表面經改良的填料以 0 . 1 至 7 0 w t % 之量添加至聚合物質體中。