



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201204780 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100116131

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C08L27/06 (2006.01)

C08L23/28 (2006.01)

C07C57/02 (2006.01)

C07D301/02 (2006.01)

C08K5/10 (2006.01)

C08K5/1515 (2006.01)

H01B13/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/10

美國

61/332,848

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：查哈瑞 巴瑞特 I CHAUDHARY, BHARAT I. (US)

(74)代理人：憐軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 31 頁

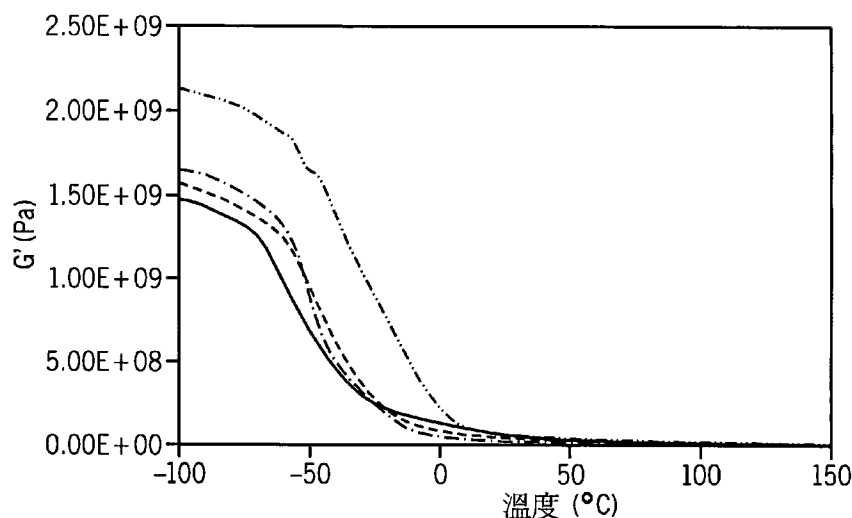
(54)名稱

以衍生自再生來源的塑化劑製成之可撓性 P V C 組成物

FLEXIBLE PVC COMPOSITIONS MADE WITH PLASTICIZERS DERIVED FROM RENEWABLE SOURCES

(57)摘要

本發明係提供包括生化塑化劑作為初級塑化劑的以 PVC 樹脂為主之組成物。該等組成物包括 PVC 樹脂、一相容劑、一或多種生化塑化劑及可視需要選用的熱塑性彈性體抗衝擊改質劑。該等生化塑化劑係大量地存在於該等組成物內且，在某些實施例中，係為存在於該組成物內的僅有塑化劑。



----- C.S. 1
- - - - - I.S. 1
----- I.S. 2
————— I.S. 3



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201204780 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100116131

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C08L27/06 (2006.01)

C08L23/28 (2006.01)

C07C57/02 (2006.01)

C07D301/02 (2006.01)

C08K5/10 (2006.01)

C08K5/1515 (2006.01)

H01B13/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/10

美國

61/332,848

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：查哈瑞 巴瑞特 I CHAUDHARY, BHARAT I. (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 31 頁

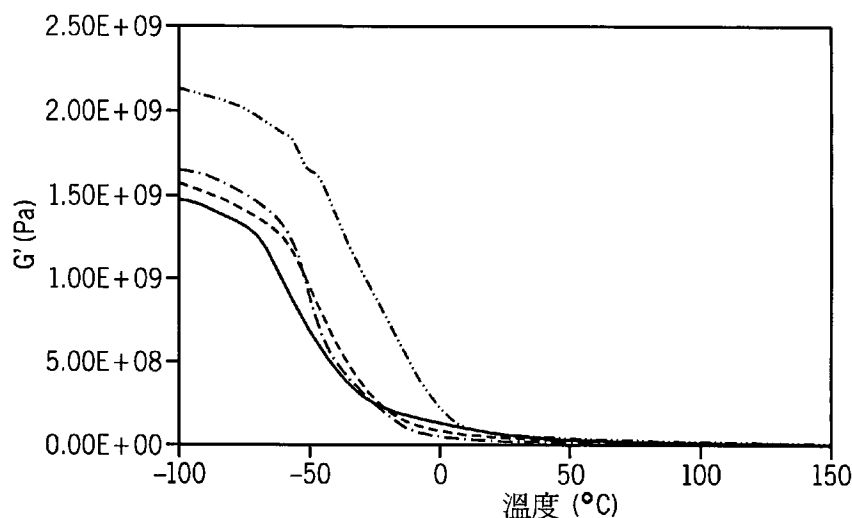
(54)名稱

以衍生自再生來源的塑化劑製成之可撓性 P V C 組成物

FLEXIBLE PVC COMPOSITIONS MADE WITH PLASTICIZERS DERIVED FROM RENEWABLE SOURCES

(57)摘要

本發明係提供包括生化塑化劑作為初級塑化劑的以 PVC 樹脂為主之組成物。該等組成物包括 PVC 樹脂、一相容劑、一或多種生化塑化劑及可視需要選用的熱塑性彈性體抗衝擊改質劑。該等生化塑化劑係大量地存在於該等組成物內且，在某些實施例中，係為存在於該組成物內的僅有塑化劑。



----- C.S. 1
- - - - - I.S. 1
----- I.S. 2
————— I.S. 3

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於聚氯乙烯(PVC)組成物。本發明之一方面係有關於含生化塑化劑作為初級塑化劑的PVC組成物，而本發明之另一方面係有關於此等不含非生化塑化劑的組成物。

【先前技術】

發明背景

PVC組成物在本項技藝中已為吾人所熟知(見，例如美國專利第6,063,846、6,608,142號及美國專利公開案第2005/0203230號)，且典型上包含PVC及至少一其它聚合物，例如聚烯烴、苯乙烯系聚合物等。由於這些其它聚合物中有許多不能與PVC混溶或相容，所以通常這些組成物亦包括相容劑，例如氯化聚乙炔。不含塑化劑之PVC組成物有僵硬的傾向且適用於硬質產物(諸如管及管材)之製造。包括塑化劑之PVC組成物有可撓性的傾向且適用於，諸如導線及纜線絕緣體與護套、以及醫學裝置組件的應用。此等組成物之實例包括得自 Teknor Apex 的 FLEXALLOY[®]產物。

酞酸二酯(亦稱為“酞酸酯”)為用於PVC及其它乙烯基聚合物之已知塑化劑。常見的酞酸酯塑化劑之實例包括酞酸二異壬酯(DINP)、酞酸二烯丙酯(DAP)、二-2-乙基己基-酞酸酯(DEHP)、酞酸二辛酯(DOP)及酞酸二異癸酯。用於

高溫應用之其它常見的塑化劑為苯三甲酸酯及己二酸聚酯。通常使用塑化劑之混合物以獲得最佳性質。最近酞酸酯塑化劑已受到公共利益團體的熱切監督，因為他們對酞酸酯之負面環境影響及對已接觸酞酸酯之人類(尤其兒童)的潛在不利健康效應感到不安。

使用衍生自再生來源之塑化劑(亦即生化塑化劑)所製成的可撓性PVC組成物為以石油化學產品為主的塑化劑之代用品。然而，生化塑化劑在某些方面劣於使用非衍生自再生來源之塑化劑(例如酞酸酯或苯三甲酸酯塑化劑)所製成的組成物，因為其等與該PVC之相容性不足或因為其等具有劣熱老化性質。這些缺點已將生化塑化劑(諸如環氧化大豆油)之用途限於僅以少量存在於以PVC為主的組成物內之次級塑化劑、潤滑劑或穩定劑。

【發明內容】

發明概要

本發明之一方面係提供含一聚氯化乙烯樹脂、一相容劑、及一或多種生化塑化劑的組成物，在某些實施例中，以該組成物之總重計，該等組成物包含20至80重量%聚氯化乙烯樹脂、1至30重量%相容劑、及5至60重量%生化塑化劑。在一些此等實施例中，該等生化塑化劑佔該組成物之全部塑化劑含量的至少50重量%。在某些實施例中，以該組成物之總重計，該等組成物包含至少15重量%生化塑化劑。

在某些實施例中，該等組成物實質上不含以酞酸酯為主的塑化劑。其包括實質上不含任何非生化塑化劑的組成物。

在某些實施例中，該等組成物進一步包含一熱塑性彈性體。在一種此實施例中，該等生化塑化劑包含環氧化脂肪酸甲酯，該熱塑性彈性體為烯烴嵌段共聚物，且該相容劑包含氯化聚乙烯。在此種實施例中，如藉ASTM D638而測定，於113°C下經熱老化168小時後，該組成物可具有至少25%之拉伸斷裂伸長保留率。

在某些實施例中，該等生化塑化劑包含一乙醯化蓖麻蠟及一環氧化大豆油，且該相容劑包含一氯化聚乙烯。在這些實施例中，如藉ASTM D3291而測定，於23°C下，該組成物可具有微不足道或較佳的環形滲出(loop spew)評比。

本發明之另一方面係提供含根據本發明之組成物之護套層或絕緣層的導線或纜線。

圖式簡單說明

第1圖表示實例1之比較例及本發明實例之以溫度為變數的動態模數之圖解。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明係提供包括生化塑化劑作為初級塑化劑的以PVC樹脂為主之組成物。該等組成物包括PVC樹脂、一相容劑、一或多種生化塑化劑及可視需要選用的熱塑性彈性體抗衝擊改質劑。該等生化塑化劑係大量存在於該等組成物內且，在某些實施例中，係為存在於該等組成物內之僅有塑化劑。生化塑化劑的用途有利，因為，相對於更習知的以石油化學品為主之塑化劑(諸如酞酸酯或苯三甲酸

酯)，生化塑化劑具環境親和力且係衍生自再生來源。

本發明組成物可克服已致使各種生化塑化劑不能作為以PVC樹脂為主的組成物中之該初級塑化劑的某些問題。例如該等組成物之某些實施例具有可以使其等適於作為其中可撓性PVC樹脂為所欲或所需之應用中的初級(或僅有)塑化劑之夠低抗拉強度及夠高拉伸斷裂伸長率。而且，這些組成物之熱老化性質(例如拉伸量保留率)優於包括相同生化塑化劑作為該等初級(或僅有)塑化劑，但不含該合適熱塑性彈性體及相容劑的組成物。

在其它實施例中，如藉環形滲出試驗所測定，該等組成物之生化塑化劑相容性優於包括相同生化塑化劑作為該等初級(或僅有)塑化劑，但不含該合適相容劑的組成物。而且，需要較少生化塑化劑即可獲得特定硬度位準。

本發明組成物之應用包括用於導線及/或纜線之護套及絕緣體、管材、塗覆物、薄膜、發泡體、及用於汽車、醫學、建築及營造、泵、鞋類、墊片、軟管、繩索、封接物、及擋風雨條應用的材料。

生化塑化劑

“塑化劑”為可降低其所添加之PVC樹脂的模數及抗拉強度，並增加可撓性、伸長率、抗衝擊強度、及撕裂強度之物質。塑化劑亦可降低該PVC樹脂的熔點、降低玻璃轉化溫度及增強其所添加之該PVC樹脂的可加工性。

生化塑化劑為衍生自再生天然物質(諸如植物油)的塑化劑。該等組成物可包括單一生化塑化劑或2或多種生化塑

化劑的摻合物。美國專利申請公開案第2010/0010127號描述生化塑化劑(“生物塑化劑”)及其等之製法。

環氧化植物油(諸如環氧化大豆油及環氧化亞麻油)為可包含在本發明組成物內之生化塑化劑的實例。就本揭示文而言，若一塑化劑含有至少一環氧基團時，則其經環氧化。“環氧基團”為其中一個氧原子係連接至已彼此鍵結之兩個碳原子之每一個的3-員環狀醚(亦稱為環氧乙烷或環氧烷烴)。

植物油衍生之脂肪酸之酯(諸如環氧化脂肪酸甲酯)為合適的生化塑化劑之其它實例。脂肪酸酯可衍生自一醇及衍生自再生來源(諸如植物油)之脂肪酸的反應。環氧化大豆脂肪酸酯為屬於本群組之合適生化塑化劑的實例。

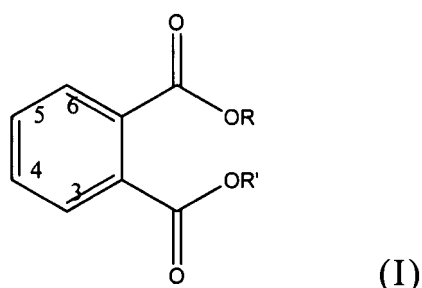
衍生自植物之乙醯化蠟及油為可包含在本發明組成物內之另一生化塑化劑種類。乙醯化蓖麻蠟為一合適蠟的實例。乙醯化蓖麻油為一合適油之實例。市售乙醯化蓖麻蠟、油及其它衍生物包括得自 Vertellus Specialties, Inc. 之 FLEXRICIN[®] P-8 及 PARICIN[®] 8、以及得自 Danisco 之 Grindsted Soft-N-Safe。

一或多種生化塑化劑可作為本發明組成物內之初級塑化劑。就本揭示文而言，若塑化劑在該樹脂組成物內具有充份混溶性或相容性，則其等為初級塑化劑且其等可以是該組成物內之大多數或甚至僅有的塑化劑。因此，在某些實施例中，生物塑化劑佔該組成物之全部塑化劑的至少50重量%。在該等組成物之某些實施例中，生化塑化劑佔該

組成物之全部塑化劑的至少90重量%。植物油之環氧化衍生物、植物油之乙醯化衍生物及其等之混合物為特別有用的生化塑化劑。

該等組成物含有大量生化塑化劑。例如在某些實施例中，以該組成物之總重計，該等組成物包括5至60重量%生化塑化劑。其包括其中以該組成物之總重計，該組成物包括7至50重量%生化塑化劑的實施例，且進一步包括其中以該組成物之總重計，該組成物包括10至40重量%生化塑化劑的實施例。

在某些實施例中，該等組成物並不含衍生自石油化學品(諸如酞酸酯、苯三甲酸酯、及己二酸聚酯)之塑化劑。如文中使用，該名詞“不含酞酸酯之組成物”為無酞酸酯之組成物。“酞酸酯”為包括以下結構(I)之化合物：



其中R及R'可相同或不同。R及R'各係選自一具有1至20個碳原子的經取代-/未經取代-烴基。如文中使用，該名詞“烴基”及“烴”係指僅含氫及碳原子之取代基，其包括分支鏈或非分支鏈、飽和或不飽和、環狀、多環狀、稠合或非環狀物種、及其等之組合。烴基之非限制實例包括烷基、環烷基、烯基、烷二烯基、環烯基、環烷二烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、及炔基。位置3、4、5、及6可藉氫或另一分

子團而佔據。

在某些實施例中，該等組成物實質上不含非生化塑化劑。若一組成物不含非生化塑化劑或若該組成物內之非生化塑化劑的存在量被認為與該組成物之效力無關，則該組成物被視為實質上不含非生化塑化劑。

聚氯乙烯樹脂

本發明組成物之聚氯乙烯樹脂(亦稱為氯乙烯聚合物)組份為一固體、高分子量聚合物，其可以是聚氯乙烯均聚物或具有一或多個額外共單體之共聚合單元的氯乙烯共聚物。PVC均聚物之市售實例為得自 Oxy Vinyls, LP之Oxy Vinyls 240F。當存在時，共單體典型上佔該共聚物之至高20重量%。合適共單體之實例包括C₂-C₆烯烴，例如乙烯及丙烯；直鏈或分支鏈C₂-C₄羧酸之乙烯酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、及2-乙基己酸乙烯酯；鹵乙烯，例如氯乙烯、雙氯亞乙烯或雙氯亞乙炔；乙烯醚，諸如乙烯甲基醚及丁基乙烯醚；乙烯基吡啶；不飽和酸，例如順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基丙烯酸及其等之具有C₁-C₁₀單-或二醇之單-或二酯；順丁烯二酸酐、順丁烯二酸鹽亞胺、以及順丁烯二酸鹽亞胺與芳香族、環脂肪族及可視需要選用之分支鏈脂肪族取代基的N-聚代產物；丙烯腈及苯乙烯。氯乙烯之接枝共聚物亦適用於該等組成物。可使用，例如經氯乙烯接枝之乙烯共聚物(諸如乙烯乙酸乙烯酯)、及乙烯共聚物彈性體(諸如EPDM，其係為含乙烯、丙烯及二烯之共聚合單元的共聚物；及EPR，其係為含乙烯及丙烯之共聚

合單元的共聚物)作為該氯乙烯聚合物組份。

以該組成物之總重計，該等組成物典型上包括20至80重量%聚氯乙烯樹脂。其包括其中以該組成物之總重計，該組成物包括25至75重量%聚氯乙烯樹脂的實施例，且進一步包括其中以該組成物之總重計，該組成物包括30至60重量%氯乙烯樹脂的實施例。

熱塑性彈性體

該等組成物可選擇性包括一或多可作為抗衝擊改質劑的熱塑性彈性體。若該組成物欲用於需要顯著可撓性的應用，則此等彈性體之包含可為所欲。“彈性體”為可拉伸至其原有長度的至少兩倍且當施加該拉伸之力釋放時可很快速縮回至約其原有長度的似橡膠聚合物。於室溫下利用ASTM D638-72之方法可知彈性體具有約10,000 psi (68.95 MPa)或更小之彈性模數、及在未交聯狀態中通常大於200%之伸長率。“熱塑性彈性體”(TPE)為具有彈性體之性質，但可以像熱塑性塑膠一樣經加工的材料。TPE通常係藉兩聚合物之特殊嵌段共聚反應或接枝聚合反應而製成。於各情況中，該熱塑性彈性體含有至少兩嵌段，其中之一者具熱塑性，而另一者具彈性。

熱塑性聚烯烴彈性體為可適用於本發明組成物之熱塑性彈性體的實例。“聚烯烴”、“PO”及類似名詞意指衍生自簡單烯烴之聚合物。聚烯烴彈性體，諸如乙烯/ α -烯烴共聚物為具有至少一 C_3-C_8 α -烯烴(較佳為脂肪族 α -烯烴)共單體、及可視需要選用之多元烯共單體(例如共軛二烯、非共

軛二烯、三烯等)的共聚物。該等C₃-C₈ α -烯烴之實例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、及1-辛烯。該 α -烯烴亦可含有一能產生 α -烯烴(諸如3-環己基-1-丙烯(烯丙基-環己烷)及乙烯基-環己烷)之環狀結構，諸如環己烷或環戊烷。雖然就本發明而言，並非該名詞之傳統意義的 α -烯烴，但是某些環狀烯烴(諸如降萜烯及相關烯烴)為 α -烯烴且可用以取代部份或所有上述 α -烯烴。類似地，就本發明而言，苯乙烯及其相關烯烴(例如 α -甲基苯乙烯等)為 α -烯烴。代表性共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/5-亞乙基-2-降萜烯、乙烯/5-乙烯基-2-降萜烯、乙烯/-1,7-辛二烯、乙烯/7-甲基-1,6-辛二烯、乙烯/苯乙烯、及乙烯/1,3,5-己三烯。

若本發明組成物包括一熱塑性彈性體，則以該組成物之總重計，其等通常含不大於40重量%熱塑性彈性體。其包括以該組成物之總重計，包含不大於35重量%熱塑性彈性體之組成物且進一步包含不大於30重量%熱塑性彈性體之組成物。以該組成物之總重計，該等組成物內之熱塑性彈性體之重量%之典型範圍為10至40重量%、15至35重量%、及20至30重量%。

得自Teknor Apex之FLEXALLOY[®]為市售PVC樹脂、熱塑性彈性體及相容劑的摻合物。

相容劑

相容劑係用以增強該PVC樹脂及其它聚合物組份(諸如該等熱塑性彈性體)之混溶性。然而，在本發明組成物中，

該相容劑亦可用以使該等生化塑化劑與該PVC樹脂相容，其相容程度足以使其等作為該等組成物內之初級塑化劑或在某些情況下作為僅有塑化。因此，在本發明組成物中，甚至在該熱塑性彈性體組份不存在下，該等相容劑亦有效。

該等相容劑亦可作為該等組成物內之抗衝擊改質劑。為了清楚起見，上述熱塑性彈性體之重量%並不包括任何熱塑性彈性相容劑。

合適相容劑之實例包括，但不限於：氯化聚烯烴、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸甲酯共聚物、乙烯丙烯酸丁酯共聚物、乙烯/乙酸根/一氧化碳三元共聚物、乙烯/丙烯酸根/一氧化碳三元共聚物、聚二氟亞乙烯、腈丁二烯橡膠、環氧化聚丁二烯、環氧化天然橡膠、聚四氫呋喃、戊二酸鹽亞胺共聚物、熱塑性聚胺甲酸酯、及氯化聚胺甲酸酯。該等組成物之氯化聚烯烴組份可以是，例如a)氯化聚乙烯均聚物、b)含i)乙烯及ii)可共聚合單體之共聚合單元的氯化共聚物、或c)其等之組成物。代表性氯化烯烴聚合物包括a)乙烯之氯化均聚物及b)乙烯與至少一烯系不飽和單體的氯化共聚物，該烯系不飽和單體係選自以下所組成之群組： C_3 - C_{10} α 單烯烴、 C_3 - C_{20} 單羧酸之 C_1 - C_{12} 烷酯、不飽和 C_3 - C_{20} 單-或二羧酸、不飽和 C_4 - C_8 二羧酸之酸酐、及不飽和 C_2 - C_{18} 羧酸之乙烯酯。亦包括氯化接枝共聚物。合適聚合物之具體實例包括氯化聚乙烯(CPE)；氯化乙烯乙酸乙烯酯共聚物；氯化乙烯丙烯酸共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸共聚物；氯化乙烯丙烯酸甲酯共聚物；氯化乙烯甲基丙烯

酸甲酯共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸正-丁酯共聚物；氯化乙烯甲基丙烯酸環氧丙酯共聚物；乙烯及順丁烯二酸酐之氯化接枝共聚物；及乙烯與丙烯、丁烯、3-甲基-1-戊烯或辛烯之氯化共聚物。該等共聚物可以是二元共聚物、三元共聚物或更高階共聚物。較佳氯化烯烴聚合物為氯化聚乙烯、及乙烯乙酸乙烯酯之氯化共聚物。市售氯化聚乙烯相容劑的實例為得自The Dow Chemical Company之TYRIN® 4211P CPE。

當使用CPE作為該相容劑時，該CPE較佳具有約5至約50重量%氯含量。該CPE之氯含量愈高，與該PVC之混溶性或相容性愈佳。以該組成物之總重計，該等組成物典型上含有1至30重量%相容劑。其包括以該組成物之總重計，含2至20重量%相容劑的組成物，且進一步包括以該組成物之總重計，含3至16重量%相容劑的組成物。

另外填料及添加物

該等組成物可另外含有填料、尤其有用的填料包括氧化矽、黏土、二氧化鈦、滑石、碳酸鈣、及其它礦物填料。該等組成物可另外含有其它配合成份，諸如熱-及光-穩定劑、發泡劑、潤滑劑、色料、著色劑、加工佐劑、抗氧化劑、交聯劑、阻燃劑、抗滴落劑、固化劑、增效劑及阻滯劑、偶合劑、抗靜電劑、成核劑、助滑劑、黏度控制劑、賦黏劑、抗堵塞劑、表面活化劑、增量油、酸清除劑、金屬去活化劑等。此等額外組份之用途可以修飾該等組成物以適用於各種應用。尤其有用的配合成份包括錫、鉛、鋇/

鎂及鈣/鋅熱穩定劑。若存在填料及添加物，則以該組成物之總重計，其等典型上佔該組成物之不大於約15重量%。其包括以該組成物之總重計，含不大於10重量%及不大於5重量%填料及添加物的組成物。

組成物性質

可撓性及熱老化

該PVC樹脂、合適相容劑、生化塑化劑及可視需要選用的熱塑性彈性體之組成可提供一適用於各種其中可撓性為所欲之應用(諸如導線及纜線應用)的具足份可撓性(如藉拉伸量及抗拉強度而測定)之組成物。因此，如根據ASTM D638所測定，該等組成物之某些實施例具有不大於4000psi之抗拉強度。其包括具有不大於3500psi、不大於3000psi、不大於2500psi、不大於2000psi、且甚至不大於1000psi之抗拉強度的組成物。如根據ASTM D638所測定，這些組成物亦可具有至少100%、至少200%、至少300%或至少400%之斷裂伸長率。這些測定法係根據UL 1581，在自30密耳(mil)厚飾板切成的狗骨(dogbone)上進行。

在某實施例中，該等組成物之熱老化性質優於包含該PVC樹脂及該等生化塑化劑但不含合適相容劑與熱塑性彈性體的組成物。例如如下文之實例1的比較試樣中所闡明，在熱老化後，包含環氧化脂肪酸甲酯及環氧化大豆油之組合作為僅有塑化劑的以PVC樹脂為主之組成物具有高抗拉強度及劣拉伸量保留率。然而，藉包含合適熱塑性彈性體及相容劑，如藉下文之實例1的發明試樣中所闡明，可顯著

改善該等組成物之抗拉強度及熱老化性質。因此，在某些實施例中，於113°C下熱老化，費時168小時後，該等組成物具有至少20%、至少40%或甚至至少60%之拉伸量保留率。就這些相同組成物而言，該生化塑化劑及相容劑之包含可以於熱老化後提供減少的抗拉強度增加。因此，於113°C下熱老化，費時168小時後，該等組成物之某些實施例具有不大於190%之抗拉強度增加。其包括於113°C下熱老化，費時168小時後，具有不大於140%之抗拉強度增加的組成物，且進一步包括於113°C下熱老化，費時168小時後，具有不大於120%之抗拉強度增加的組成物。

塑化劑相容性

在某些實施例中，相容劑及生化塑化劑之合適組合可將生化塑化劑以改良的相容性併入該PVC樹脂內以得到一可撓性大於不含該合適塑化劑之類似組成物的組成物。例如如下文之實例2中所闡明，包括乙醯化蓖麻蠟及環氧化大豆油與合適相容劑的以PVC樹脂為主之組成物的相容性優於僅含該PVC樹脂及該等生化塑化劑的組成物。

可藉於室溫(23°C)下及/或熱老化後所進行之環形滲出試驗而測定改良的相容性。就本揭示文而言，環形滲出係根據ASTM D 3291(Standard Test Method for Compatibility of Plasticizers in Poly(vinyl chloride) Plastics Under Compression)測定，其係藉評定由於在180°環形曲管內產生之壓縮應力而滲出的塑化劑數量以測定塑化劑在聚(氯乙烯)塑膠內之相容性。簡言之，經由使用本方法，塑化聚(氯

乙烯)薄片之試樣係以約 180° 之弧形彎曲且牢牢固定在經設計可使其等維持所欲構形的夾具內。於指定時間的間隔下，移除一以反向彎曲 180° 的試樣，且藉目視檢測及藉以乾食指擦拭該區域而檢查該環之前半內側的塑化劑滲出證據。滲出之等級如下：(1)在環形物內完全乾燥＝全無/0；(2)易滑，該環形物之內側上有微量油狀物質＝微量/1；(3)易滑，該環形物之內側上有有限量的油狀物質＝有限量/2；及(4)易滑，該環形物之內側上有大量油狀物質：大量/滴漏/3。

蕭氏硬度(Shore Hardness)：

可藉作為可撓性之測定法的蕭氏硬度值而表示本發明組成物之特徵。就本揭示文而言，係根據ASTM D2240測定蕭氏硬度。蕭氏A等級可用於“較軟”PVC樹脂組成物(例如包括一彈性體抗衝擊改質劑的組成物)。因此，該等組成物之某些實施例具有不大於75的蕭氏A硬度。其包括具有不大於70之蕭氏A硬度的組成物且進一步包括具有不大於65之蕭氏A硬度的組成物。蕭氏D等級係用於“較硬”PVC樹脂組成物(例如未包括一彈性體抗衝擊改質劑的組成物)。因此，該等組成物之某些實施例具有不大於55之蕭氏D硬度。其包括具有不大於50之蕭氏D硬度的組成物且進一步包括具有不大於45之蕭氏D硬度的組成物。

配混

通常根據熟知PVC配混技藝者已知之習知乾摻或濕摻方法製備該等聚合物組成物。得自該摻合法之混合物可進

一步經混合機(諸如班伯利(Banbury)批式混合機、法勞(Farrel)連續混合機或單或雙螺桿擠製機)配混。

在一實施例中，係藉使PVC粉末吸收該等生化塑化劑以製造乾滲合物而製成本發明聚合物組成物。可使用任何合適方法/裝置以製造該乾滲合物，該合適裝置包括，但不限於：班伯利混合機、亨歇爾(Henschel)混合機或螺條滲合機。除了該PVC及生化塑化劑外，該聚合物組成物可含有其它添加物。然後該乾滲合物可進一步經配混(例如經由熔體擠製法)並形成任何所欲形狀(薄膜、小片等)。

物件

本發明之另一方面可提供含本發明之一或多種組成物的物件，諸如模製或擠壓物件。

物件包括導線及纜線護套及絕緣體。因此，在某些實施例中，該物件包括一金屬導體、及在金屬導體上之塗覆物以提供能傳送電之“絕緣”導線。如文中使用，“金屬導體”為至少一用以傳送電力及/或電信號的金屬組件。導線及纜線之可撓性通常為所欲，因此該金屬導體可具有一固體橫截面或可以由能使特定總導體直徑得到增加可撓性的較小導線股組成。纜線通常由數種組件組成，諸如可形成內核心，然後藉能提供保護作用及裝飾外觀的纜線包皮層系統而包圍的多絕緣導線。該纜線包皮層系統可合併金屬層，諸如箔或外裝(armor)，且典型上在該表面上具有一聚合物層。已併入該保護/裝飾纜線包皮層內之該一或多聚合物層通常稱為纜線“護套(jacketing)”。就某些纜線而言，該包皮

層僅為包圍一纜線核心的聚合物護套層。亦有某些具有包圍該等導體之聚合物單一層的纜線，該聚合物之單一層兼具絕緣及護套的功用。本發明組成物可作為所有導線及纜線產物(其包括電纜、及金屬與光纖通訊設施)中之該等聚合物組份或可以存在於這些導線及纜線產物內。

實例

以下實例闡明用於製造根據本發明之熱塑性彈性體組成物之方法的實施例。

實例1

材料及方法

以下材料係用於實例1之比較試樣(CS)及發明實試樣(IS)。該PVC樹脂為OXY-VINYLS[®] 240F，其係為得自Oxy Vinyls, LP之聚氯乙烯均聚物。該環氧化脂肪酸甲酯(e-FAME)為VIKOFLEX[®] 7010，其係為得自Arkema, Inc.之環氧化大豆脂肪酸酯。該環氧化大豆油為得自Ferro Corp之PLAS-CHEK[®] 775。該等熱塑性彈性體為AFFINITY[®] EG8150、其係為一乙烯-辛烯共聚物、及一具有0.5克/10分鐘之熔化指數、0.866克/立方厘米之密度、89/11軟嵌段/硬嵌段比、及在該軟嵌段內有18莫耳%乙烯之烯烴嵌段共聚物(OBC)。這兩種彈性體係得自The Dow Chemical Company。該相容劑為TYRIN[®] 2348P，其係為得自The Dow Chemical Company之氯化聚乙烯。該組成物包含之添加物為HUBERCARB[®] Q1T，其係為得自Akrochem Corp.之碳酸鈣；Mark[®] 6797，其係為得自Chemtura之鈣-鋅熱穩定劑；

及IRGANOX[®] 1076，其係為得自Ciba specialty chemicals之酚系抗氧化劑。該比較試樣及發明實例之調配物示於表1內。

表1

C.S. 1及I.S. 1-3之調配物

	C.S. 1	I.S. 1	I.S. 2	I.S. 3
PVC (OXY-VINYLS 240F)	63.7	33.7	33.7	33.7
TYRIN CM2348P		10	16	16
AFFINITY EG8150		20	26	
VIKOFLEX 7010	24	24	12	12
OBC				26
HUBERCARB Q1T	6.4	6.4	6.4	6.4
PLAS-CHEK 775	3.5	3.5	3.5	3.5
Mark 6797	2.1	2.1	2.1	2.1
IRGANOX 1076	0.3	0.3	0.3	0.3
總共(重量%)	100	100	100	100

在經設定為40rpm之40厘米³布拉本德(brabender)混合機內藉滾動摻合各該成份而製成該比較試樣及發明試樣批。該混合機並未經氮滌洗。藉添加該等聚合物及其它成份而進行混合，並於175℃下混合5分鐘。自該混合機移除所形成組成物且於175℃下壓縮模製成30密耳厚飾板。

性質

以2英寸/分鐘之速率，根據ASTM D638在試樣上測定抗拉強度及拉伸斷裂伸長率。測定3件未經老化試樣、於113℃下老化168小時之3件試樣。及於136℃下老化168小時之3件試樣的抗拉強度及伸長率。然後計算該等老化試樣之抗拉強度保留率及拉伸量保留率，其等係以百分率表示。

根據ASTM D2240測定該等未經老化試樣的蕭氏A硬

度。得自動態機械分析之該模數係自 -100℃ 至 +160℃ (以 5℃/分鐘之速率)測得。

該等資料係示於第1圖及表2內。

表2

表1該等調配物之性質

	未經老化	於113℃下，費時 168小時後之保留%	於136℃下，費時 168小時後之保留%
蕭氏A			
C.S. 1	82.8	N/A	N/A
I.S. 1	60.8	N/A	N/A
I.S. 2	74.8	N/A	N/A
I.S. 3	70.3	N/A	N/A
抗拉強度(psi)			
C.S. 1	2778	213	216
I.S. 1	617	187	208
I.S. 2	911	114	115
I.S. 3	820	127	130
拉伸量(%)			
C.S. 1	325	1	4
I.S. 1	326	26	15
I.S. 2	409	47	29
I.S. 3	346	67	33

結果

於高溫下經熱老化後，含e-FAME及環氧化大豆油作為僅有塑化劑，但並不含相容劑或彈性體的比較試樣1顯示拉伸性質急劇惡化。反之，除了相容劑及聚烯烴彈性體外，包含相同生化塑化劑的本發明試樣1至3較軟且可得到更佳的低溫可撓性、以及在熱老化後顯著改善的拉伸量保留率。

實例2

材料及方法

以下材料係用於實例2之比較試樣(CS)及發明試樣



(IS)。該PVC樹脂為OXY-VINYLS 240F，其係為得自Oxy-Vinyls, LP之聚氯乙烯均聚物。該環氧化大豆油為得自Ferro Corp之PLAS-CHEK[®] 775。該乙醯化蓖麻蠟(ACW)之製法如下述。該相容劑為TYRIN[®] 4211P，其係為得自The Dow Chemical Company之氯化聚乙烯。該組成物包含的添加物為SATINTONE[®] SP-33，其係為得自BASF Corp.之煅燒鋁矽酸鹽；BAEROPAN[®] MC 90249 KA，其係為得自Baerlocher GmbH之礦物穩定劑；及IRGANOX[®] 1076，其係為得自Ciba specialty chemicals之酚系抗氧化劑。該等比較試樣及發明試樣之具體調配物示於表3內。

表3

C.S. 2及I.S. 4-6之調配物

	C.S. 2	I.S. 4	I.S. 5	I.S. 6
PVC (OXY-VINYLS 240F)	63.0	58.0	53.0	48.0
ACW	13.7	13.7	13.7	13.7
SATINTONE [®] SP-33 Clay	6.4	6.4	6.4	6.4
PLAS-CHEK 775	13.6	13.6	13.6	13.6
BAEROPAN [®] MC 90249 KA	3.0	3.0	3.0	3.0
IRGANOX [®] 1076	0.3	0.3	0.3	0.3
TYRIN [®] 4211P		5.0	10.0	15.0
總共(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0

該乙醯化蓖麻蠟(ACW)之製法如下。將蓖麻蠟(3700克)裝入5升(L)反應器內。將一機械攪拌器及一般蒸餾玻璃器皿安裝在該反應器內並藉外浴而加熱至100°C之溫度。該蓖麻蠟熔化後，添加乙酸酐(1233克)。該溫度降至84°C且由於放熱反應而上升至115°C。於115°C(內側)下維持該反應溫度，費時8小時。使用自800至150毫巴(mbar)之真空壓力以移除乙酸，直到酸值低於3毫克KOH/克為止。獲得液體產

物(ACW)。表4揭示所形成ACW之性質。

表4

該乙醯化蓖麻蠟之性質

性質	
於室溫下之外觀	黃色液體
碘價(IV)	4
酸值(AN)	2.4
羥基值(OHN)	0
溶液溫度	194
水之重量%	0.03
黏度	
25°C	345
40°C	150
密度(克/厘米 ³)	0.953

在表4內，AN＝酸值(毫克KOH/克)，其係根據DIN 53402測定；密度(@25°C)係根據DIN 51757測定；IV＝碘價(克I₂/100克)，其係藉Deutsche Einheitsmethode DGF C-V 11a (53)或自技術資料表測定；OHN＝羥基值(毫克KOH/克)，其係根據DIN 53240測定；溶液溫度(°C)係根據DIN 53408測定；黏度(毫巴)係根據ASTM D445 Brookfield 25°C，40°C測定；而水之重量%係根據DIN 51777測定。

該等比較試樣及發明試樣之製法如下。將該環氧化大豆油及ACW加熱至60°C，費時一小時，攪拌並以50/50重量%濃度一起混合。然後藉在一容器內使用刮勺混合所有無水成份(該等生化塑化劑及黏土填料除外)而調配固體混合物。於90°C及40rpm下使用具有西格瑪(sigma)葉片之40厘米³布拉本德混合機混合該固體混合物，費時30秒。然後添加該等生化塑化劑並持續混合360秒(6分鐘)。接著添加該黏土填料並持續混合60秒。然後停止該混合機並移除所形成乾

摻合物。

然後於180°C下使用具有凸輪轉子(40rpm)之40厘米³班布本德混合機熔混該乾摻合物，費時120秒。於180°C下將該所形成組成物批壓縮模製成30密耳厚飾板，費時5分鐘。

性質

以2英寸/分鐘之速率，根據ASTM D638在試樣上測定抗拉強度及抗伸斷裂伸長率。測定3件未經老化試樣、於113°C下老化168小時之3件試樣、及於136°C下老化168小時之3件試樣的抗拉強度(TS)及伸長率(TE)。然後計算該等老化試樣之抗拉強度保留率(TSR)及拉伸量保留率(TER)，其等係以百分率表示。

根據ASTM D2240測定該等未經老化試樣的蕭氏D硬度。

根據ASTM D3291，測定於23°C下經調整48小時之試樣的環形滲出。

亦藉目視檢測已於113°C及136°C下老化7天之一英寸直徑試樣而測定滲出。

結果：

實例2之資料示於表5內。發明試樣4(含5重量%CPE)之塑化劑滲出通常低於比較試樣2(亦即藉相容劑之添加，實例4之塑化劑相容性改善)。根據該環形滲出試驗，實例5及6(分別含10重量% CPE及15重量% CPE)亦顯示相對上更佳的效能。實例4及6亦比比較例2還軟，其表示可減少塑化劑的數量即能獲得該比較例之相同硬度，其可以使塑化劑於

高溫下之滲出極微。

表5

表3之調配物的性質

	蕭氏 (D)	未經 老化之TS psi	於113 ℃下老 化168 小時後 之TSR (%)	於136 ℃下老 化168 小時後 之TSR (%)	未經 老化之 TE%	於113 ℃下老 化168 小時後 之TER (%)	於136 ℃下老 化168 小時後 之TER (%)	環形滲 出 @ 室溫	得自環 形滲出 試驗的 應力白 化	於113 ℃下老 化168 小時後 之滲出	於136 ℃下老 化168 小時後 之滲出
C.S. 2	45.2 ±0.6	3623 ±72	97±3	91±5	266 ±12	96±2	76± 12	M	N	M	N
I.S. 4	42.9 ±0.4	3211 ±114	92±4	94±3	252 ±2	100±0	91±1	S	N	N	N
I.S. 5	41.0 ±0.8	2078 ±269	91±13	96±8	195 ±18	94±14	80±11	VS	S	H	S
I.S. 6	37.3 ±0.1	1102 ±176	118± 13	111 ±16	108 ±77	138± 367	108± 318	N	M	M	S

N=全無；VS=極微；S=微；M=適度，H=重度

所有提到的元素週期表係指由CRC Press, Inc.於2003年公開的元素週期表。而且，任何提到的一族或族群應該指使用用以將族群編號的IUPAC系統在本元素週期表內表示的該族或族群。除非另有表示、上下文所隱含或本項技藝所習用，所有份數及百分率係以重量計且所有試驗方法在本揭示文之提交日期時仍通用。就美國專利實務而言，尤其就合成技術、產物及加工設計、聚合物、催化劑、定義(其範圍與本揭示文中特地提供之任何定義並不一致)。及本項技藝之知識的揭示文而言，任何參考專利、專利申請案或公開案之內容全文在此併入本案以為參考資料(或其同等美國版本亦併入本案以為參考資料)。

本揭示文中之數值範圍為近似值，且因此，除非另有指定，可包括該範圍外的數值。數值範圍包括以一單位之

增量得自(且包括)低及高值的所有數值，其限制條件為任何低值與任何高值之間有至少兩個單位的分隔。作為實例，若一組成、物理或其它性質為自100至1,000，則其含義為明確列舉所有各別數值，諸如100、101、102等；及亞範圍，諸如100至144、155至170、197至200等。就含小於1之數值或含大於1之分數(例如1.1、1.5等)的範圍而言，若合適，一單位被視為0.0001、0.001、0.01或0.1。就含小於10之個位數(例如1至5)的範圍而言，一單位典型上被視為0.1。其等僅為欲明確預定的實例，且在所列舉之最低值與最高值間的數值之所有可能組合被認為欲明確揭示在本揭示文中。

不論是否明確地揭示相同的意義，該等名詞“包含”、“包括”、“具有”及其等之衍生字並無意排除任何額外組份、步驟或程序的存在。為了避免任何疑惑，除非另有指定，經由該名詞“包含”之使用而主張的所有組成物可包括任何額外添加物、佐劑或化合物(不論是否聚合性化合物)。反之，除了非操作所必需外，該名詞“基本上由以下所組成”不包括任何後續列舉之任何其它組份、步驟或程序的範圍。該名詞“由以下所組成”排除未明確描述或列舉的任何組份、步驟或程序。除非另有指定，該名詞“或”係指各別以及呈任何組合之所列示成份。

“組成物”及類似名詞意指2或多種組份的混合物或摻合物。“摻合物”及類似名詞意指2或多種聚合物的摻合物、以及具有各種添加物之聚合物的摻合物。此種摻合物可或可不具混溶性。此種摻合物可或可不經相分離。此種摻合

物可或可不含有一或多種如自穿透式電子光譜學、光散射、x射線散射、及本項技藝中已知的任何其它方法所測定的結構域構形。除非另有明確指定，當參考一化學化合物使用時，單數包括所有異構形式且反之亦然(例如“己烷”分別或集體上包括己烷的所有異構物)。該等名詞“化合物”及“錯合物”可交換使用以指有機-、無機-及有機金屬化合物。該名詞“聚合物”(及類似名詞)為藉使具相同或不同類型之單體進行反應(亦即聚合反應)而製成的巨分子化合物。“聚合物”包括均聚物及共聚物。

雖然已藉上述實例並參考圖示而相當詳細地描述本發明，但是本詳述係用於闡明且不被視為對欲描述在附加申請專利範圍內之本發明的精神及範圍之限制。

【圖式簡單說明】

第1圖表示實例1之比較例及本發明實例之以溫度為變數的動態模數之圖解。

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100116131

C08L 27/06 (2006.01)

※申請日：100-05-09

C08L 23/68 (2006.01)

※IPC 分類：C07C 57/02 (2006.01)

C07D 301/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

H01B 13/22 (2006.01)

以衍生自再生來源的塑化劑製成之可撓性PVC組成物

FLEXIBLE PVC COMPOSITIONS MADE WITH PLASTICIZERS DERIVED FROM
RENEWABLE SOURCES

二、中文發明摘要：

本發明係提供包括生化塑化劑作為初級塑化劑的以PVC樹脂為主之組成物。該等組成物包括PVC樹脂、一相容劑、一或多種生化塑化劑及可視需要選用的熱塑性彈性體抗衝擊改質劑。該等生化塑化劑係大量地存在於該等組成物內且，在某些實施例中，係為存在於該組成物內的僅有塑化劑。

三、英文發明摘要：

PVC resin-based compositions that include biochemical plasticizers as the primary plasticizers are provided. The compositions include PVC resin, a compatibilizer, one or more biochemical plasticizers and, optionally, a thermoplastic elastomer impact modifier. The biochemical plasticizers are present in substantial quantities in the compositions and, in some embodiments, are the only plasticizers present in the compositions.

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含：

以該組成物之總重計，20至80重量%聚氯乙烯樹脂；

以該組成物之總重計，1至30重量%相容劑；及

以該組成物之總重計，5至60重量%生化塑化劑，

該等生化塑化劑佔該組成物之總塑化劑含量的至少50重量%。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該組成物實質上不含以酞酸酯為主的塑化劑。

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該組成物實質上不含非生化塑化劑。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其以該組成物之總重計，含至少15重量%生化塑化劑。

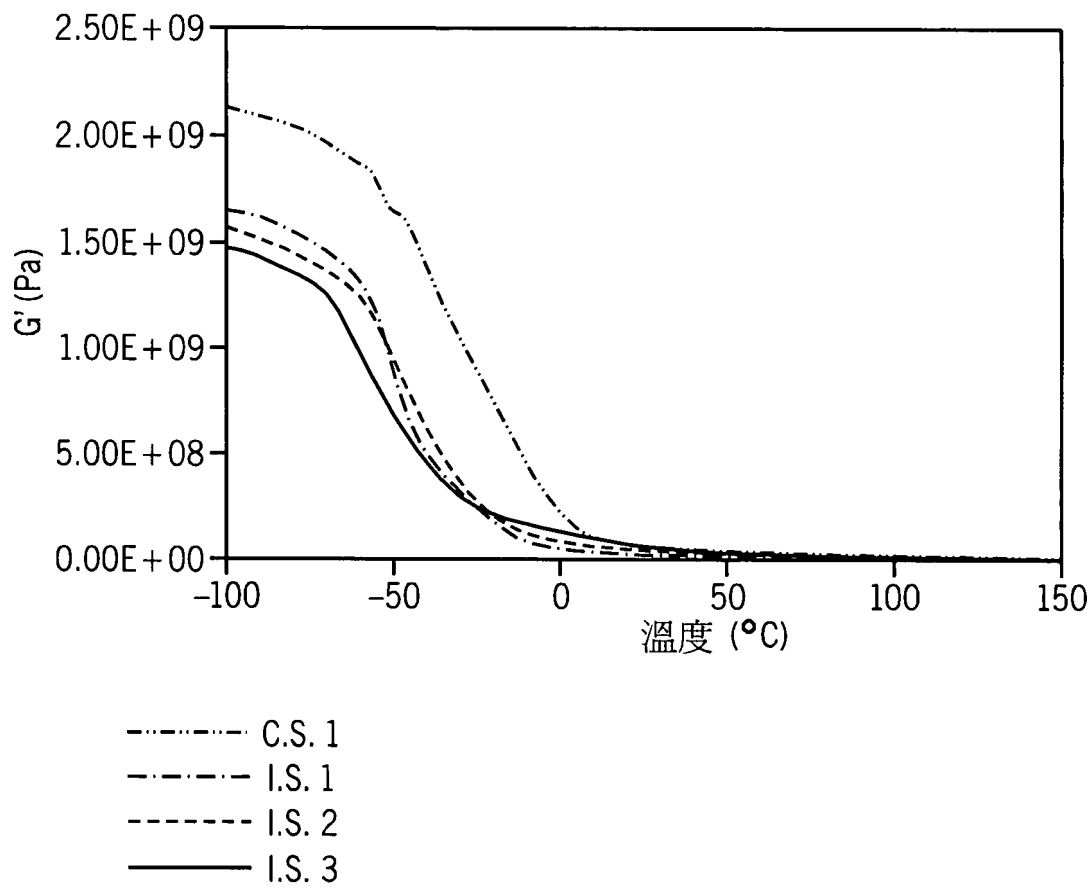
5. 如申請專利範圍第2項之組成物，其進一步包含一熱塑性彈性體。

6. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中該等生化塑化劑包含植物油之一環氧化衍生物，而該相容劑包含一氯化聚乙烯。

7. 如申請專利範圍第2項之組成物，如藉ASTM D638而測定，其於113°C下經熱老化168小時後，具有至少25%之抗伸斷裂伸長保留率。

8. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中該等生化塑化劑包含植物油之一乙醯化衍生物以及植物油之一環氧化衍生物，且該相容劑包含一氯化聚乙烯。

9. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中如藉ASTM D3291而測定，於23°C下該組成物具有微不足道或更佳的環形滲出(loop spew)評比。
10. 一種導線或纜線，其包含一含如申請專利範圍第2項之組成物的護套層或絕緣層。



第 1 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)