

公告本

申請日期	88.12.8
案 號	88121084
類 別	C08K 5/01, C08L 27/06

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 I221849		
一、發明 名稱	中 文	增進熔融加工塑料樹脂之衝擊強度性質並降低熔融加工塑料樹脂之黏度的抗衝擊改質劑組合物及製備該組合物之方法
	英 文	"IMPACT MODIFIER COMPOSITIONS WHICH ENHANCE THE IMPACT STRENGTH PROPERTIES AND LOWER THE VISCOSITY OF MELT PROCESSED PLASTICS RESINS, AND METHODS OF MAKING SAID COMPOSITIONS"
二、發明 人	姓 名	1.雷蒙 吉爾德 漢米敦 2.卡洛斯 阿法索 克魯茲 3.鍾-杉 周 4.蘇珊 瑪麗 里華克
	國 籍	2.墨西哥 餘均美國
三、申請人	住、居所	1.美國賓州華盛頓克羅欣市卡那學西街63號 2.美國賓州荷蘭德市瑪里遜街463號 3.美國賓州愛伯市金瑟萊街1208號 4.美國賓州蘭侯市希爾泰普路112號
	姓 名 (名稱)	美商羅門哈斯公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
三、申請人	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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
美國	1998年12月8日	60/111,361	☒ 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)

訂 裝 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於可增進熔融加工塑料樹脂之衝擊強度特性並降低其黏度之抗衝擊改質劑組合物。特定言之，本發明該抗衝擊改質劑組合物可改進聚鹵乙烯樹脂化合物(例如，聚氯乙烯)之衝擊強度及黏度性質。本發明亦提供製備這些抗衝擊改質劑組合物之方法。

塑料，樹脂被使用在許多應用上，例如，塑料片與吹製擠出成型物件(例如，瓶與容器)及建材。然而，自樹脂模製而成之物件通常會有性能問題，因為其剛硬性質會使該模製物件很容易斷裂。為了對抗這些難題，熟知可以使該塑料樹脂與添加劑(例如，衝擊強度修飾劑)混合以改進該模製物件之衝擊強度性質。

可顯著影響該模製塑料樹脂效力之另一項重要性質為於該模製或加工溫度時之該樹脂黏度(下文稱為熔融黏度)。為了確保該擠出吹製成形溫度夠低以使該擠出成形設備之效力增至最大，該熔融黏度最佳保持在最低限度，且同時，可確實保持該模製物件之形狀，並不產生下垂現象。

雖然抗衝擊改質劑可改進衝擊強度，但是仍有一項其它問題，因為其會使該樹脂流動性降低。亦即，該樹脂之熔融黏度增加。該問題由 R.D. Deanin 等人在 Polym. Material Sci. Eng. 75, 502 (1995 年) 中有描述。該雜誌文章講述該問題可以經由添加少量(每百份樹脂之約 5 份)固體增塑劑(例如，酞酸二環己酯)克服。然而，雖然此種增塑劑的確可減少樹脂熔融黏度，但是，其代價為增加該塑料樹脂之脆化度或減少其衝擊強度。

五、發明說明(2)

亦有幾種專利揭示使用習用抗衝擊改質劑與各種其它添加物組合以增進塑料樹脂之衝擊強度特性。例如，美國專利第5,780,549號揭示改進PVC化合物抗衝擊性之方法為首先使聚丁烯聚合物吸入習用抗衝擊改質劑中以形成改良之抗衝擊改質劑，然後添加該改良抗衝擊改質劑至PVC中，並以常用方法加工。美國專利第5,360,853號揭示使PVC，抗衝擊改質劑及聚矽氧烷一起摻合以獲得具有比只使用該抗衝擊改質劑之PVC樹脂還更佳抗衝擊強度之PVC樹脂。同樣，美國專利3,428,707號講述增加PVC/抗衝擊改質劑組合物之衝擊強度之方法為首先製備PVC及抗衝擊改質劑之摻合物，然後，以聚矽氧烷將該摻合物磨碎。雖然這些先前技藝文件揭示衝擊強度可經由添加聚丁烯及聚矽氧烷改進，但是這些添加物很昂貴，因此會減少該塑料樹脂之成本效率。

加拿大專利申請案第2,102,478號揭示改良聚氯乙烯樹脂衝擊強度之方法為使其與抗衝擊改質劑及潤滑劑系統混合；後者包含長鏈羧酸，羧酸金屬鹽，及礦物油。然而，使用以使該PVC及其它組份在該反應系統中組合在一起之方法，或反應組份之選擇，或兩者似乎不能使該熔融加工PVC之黏度一致性大減少或使其衝擊強度一致性大增加。

由 D.M. Detweiler 等人在 Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference: Paper V 19, 647, (1973 年) 中所出版之雜誌文章揭示抗衝擊改質劑與潤滑劑相互作用之研究報告。該實驗進行之方法為使聚氯乙烯樹脂，抗衝擊

五、發明說明(3)

改質劑，安定劑及潤滑劑一起混合。其結果顯示雖然該潤滑劑之添加可改進該MBS抗衝擊改質劑之特性，但是，其對於該PVC樹脂之熔融黏度之影響明顯很小。

最後，由 T.B. Zavarova 等人在 Polymer Science U.S.S.R. 第22冊第10期2395-2402頁(1980年)中所出版之文章講述可經由添加潤滑劑(例如，硬脂酸丁酯，單蓖麻油酸甘油酯，變壓器油或 α -羥基異丁酸以增加含甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯(MBS)抗衝擊改質劑之PVC塑料樹脂之衝擊強度。然而，該先前技藝特別講述該硬脂酸丁酯之存在對於PVC-MBS組合物之熔融黏度並沒有影響。

因此，本發明之目的為提供一種可增進熔融加工塑料樹脂之衝擊強度性質且可降低此種塑料樹脂之熔融黏度之抗衝擊改質劑組合物。

因此，在第一項具體實例中，本發明提供一種含有至少一種抗衝擊改質劑與至少一種礦物油，及主一步含有0-50重量%該一或多種塑料樹脂之組合物之抗衝擊改質劑組合物。該組合較佳含有0-20重量%該一或多種塑料樹脂之組合物。

本發明亦提供一種製備上述該抗衝擊改質劑組合物之方法，其包括將下列各物一起混合：

- a) 至少一種抗衝擊改質劑；
- b) 至少一種礦物油；及
- c) 0-50重量%該一或多種塑料樹脂之組合物。

該至少一種抗衝擊改質劑可以以下列型式使用：(i)呈

五、發明說明(4)

乳膠或乳液型式，在此種情況下，所形成抗衝擊改質劑組合物可以經由凝聚或噴霧乾燥法離析；或(ii)呈乾粉末型式。

本發明亦提供使用上述該抗衝擊改質劑組合物以改進熔融加工塑料樹脂之衝擊強度並降低其黏度之用途。

衝擊改良性塑料樹脂之製法為使一或多種塑料樹脂與上述該抗衝擊改質劑組合物組合。

本發明第二項具體實例係提供一種製備衝擊改質性塑料樹脂之方法，其包括使至少一種礦物油與至少一種抗衝擊改質劑及一種塑料樹脂組合物，其中並未添加該至少一種礦物油作為該塑料樹脂之外部潤滑劑或部份外部潤滑劑。

添加至該塑料樹脂之該抗衝擊改質劑數量較佳為每百份樹脂(PHR)之0.1至20份。

本發明亦提供使用根據該第二項具體實例之方法以製備具有低熔融黏度之衝擊改良性塑料樹脂。

本發明亦包括可以自上述該衝擊改質性塑料樹脂製成之物件。

在全部上述具體實例中，適合之塑料樹脂包括聚鹵乙烯樹脂，例如，聚氯乙烯；聚伸烷基對酞酸酯，例如，聚對酞酸乙二酯及聚對酞酸丁二酯；聚碳酸酯聚合物；聚伸烷基對酞酸酯/聚磺酸酯聚合物混合物；丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物；聚烯烴聚合物，例如，聚乙烯，聚丙烯；混合聚烯烴聚合物混合物，例如，聚乙烯與聚丙烯聚合物混合物；及聚酮聚合物。該名詞"塑料樹脂"意指包括一或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

多種這些聚合物之混合物或摻合物。該名詞"聚合物"意指包括全部具有重覆原子單位或分子互相連接特徵之聚合物分子，例如，均聚物，共聚物(其包括嵌段，隨機，及交替共聚物，接枝聚合物，及共聚物三元共聚物等等)。

同樣，在全部上述具體實例中，該礦物油與抗衝擊改質劑之重量比(下文中稱為"比")較佳為0.1:10至4:10。該比更佳為1.5:10。所使用實際比係取決於該特定塑料樹脂及該抗衝擊改質劑中該礦物油之相對溶解性。然而，當該比太大時(例如，5:1)，會產生過度潤滑的問題，其會使碾磨困難。

本發明使用之礦物油較佳為具有含至少20個碳原子之飽和直鏈或分支鏈或環之鏈烷系油；環烷系或相當環烷系油，亦即，含有飽和單環(自4至12個碳原子)或多環(自13至26個碳原子)烴油；微晶狀蠟，石蠟與低分子量聚烯烴，例如，聚乙烯蠟(呈液體，粉末或小片型式)；最低分子量為300之芳族油；亦適合為被稱為白礦物油之礦物油，其為飽和鏈烷系及環烷系烴之複合混合物，且係為不含芳族化合物不含硫化合物，酸及其它雜質。較佳礦物油為此等容易處理且不會引起環境及/或健康問題者，例如，此等具有低黏度之油，及此等在該研磨及擠製摻合製程中所使用之溫度下具低揮發性者。更特佳之礦物油包括該重礦物油，例如，此等稱為USP礦物油者，其一般密度為0.860-0.89克/米；及輕礦物油，其一般密度為0.80-0.87克/米。該較佳重礦物油之密度為0.862克/毫米，且該較佳

五、發明說明(6)

輕礦物油之密度為0.838克/毫升，這些油皆可得自Aldrich Chemical Company。

任一種抗衝擊改質劑皆適用於本發明，尤佳包括含有一種橡膠聚合核心及一或多個硬殼之接枝共聚物。適合之抗衝擊改質劑實例包括以甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯為主之樹脂(MBS)，以丙烯酸為主之抗衝擊改質劑(AIMS)，以丙烯腈/丁二烯/苯乙烯為主之接枝共聚物(ABS)，以乙烯/醋酸乙烯酯為主之接枝共聚物(EVA)，以甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯為主之共聚物(MABS)，以丁二烯/苯乙烯為主之共聚物(BS)，以甲基丙烯酸酯/丁二烯為主之共聚物(MB)，以甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯/丙烯腈為主之共聚物(MAA)，以氯聚乙烯為主之共聚物(CPE)；以苯乙烯/丁二烯/橡膠為主之嵌段共聚物(SBR)，苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)，乙烯/丙烯/二烯單體(EPDM)及以丙烯酸丁酯為主之聚合物改質劑，其核心經矽氧烷及/或丁二烯單體修飾。較佳之接枝抗衝擊改質劑為以甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯為主之接枝共聚物及以丙烯酸為主之抗衝擊改質劑。

本發明包括經由以下任一種方法使至少一種礦物油與該抗衝擊改質劑混合：(i)在已形成該抗衝擊改質劑後，使該礦物油直接或間接與抗衝擊改質劑組合，或(ii)於使用以製備該抗衝擊改質劑之反應方法開始時，或反應進行中之某時刻添加礦物油。

五、發明說明(7)

該抗衝擊改質劑製法之一般說明在以下先前技藝中有詳細說明，例如，美國專利 US 2,802,809，美國專利 US 3,678,133，美國專利 US 3,251,904，美國專利 US 3,793,402，美國專利 US 2,943,074，美國專利 US 3,671,610，及美國專利 US 3,899,547，其文件資料皆併於文中供參考。製備抗衝擊改質劑之一般方法包括：-a) 將一或多種第一單體與起始劑及，視需要選用之表面活化劑水溶液一起混合；b) 將所形成混合物加熱以聚合該單體；視需要c) 使得自步驟b) 之所形成聚合產物與一或多種第二單體，其它起始劑及其它表面活化劑組合，然後將所形成混合物加熱以製備衝擊改良性乳膠；並d) 離析所形成抗衝擊改質劑。該方法可以是乳化，小型乳化或微乳化聚合物，懸浮聚合法，分散聚合法，沉澱聚合法或逆乳化聚合法。

因此，本發明係提供一種至少一種礦物油與至少一種抗衝擊改質劑組合之方法，形成該至少一種抗衝擊改質劑之步驟包括：-a) 將表面活化劑水溶液，第一單體物質及起始劑一起混合；b) 將所形成混合物加熱以聚合該單體；視需要c) 使得自步驟b) 之所形成聚合產物與第二單體，其它起始劑及其它表面活化劑組合，並將所形成混合物加熱以製備一種核心/殼乳劑；然後d) 離析所形成抗衝擊改質劑；其中係添加至少一種礦物油至a)，b)，c) 或d) 中任一或多個步驟所形成之反應混合物中。

亦可使用上述方法以組合抗衝擊改質劑及非礦物油之

五、發明說明(8)

油。這些油包括重量平均分子量(Mw)為5000或較小之聚合物，其包含聚丁烯，聚二甲基矽氧烷，聚丙烯，聚丁二烯，異戊間二烯，該聚丁二烯較佳之Mw為300-1500，且該聚二甲基矽氧烷之Mw為900-3100；具有含12或更多個碳原子之烷基之丙烯酸烷基酯，例如，(甲基)丙烯酸硬脂酯，(甲基)丙烯酸月桂酯；含具有12或更多個碳原子之羧酸或醇酯，例如，硬脂酸甲酯，硬脂酸乙酯，硬脂酸丁酯，檸檬酸硬脂酯；蔬菜油，例如，向日葵油，花生油或橄欖油；海產物油，例如，鱈肝油；工業用油，例如，蓖麻及亞麻子油；棕櫚油，例如，椰子油；及動物脂肪，例如，牛油。

本發明該抗衝擊改質劑組合物亦可含有添加物，例如安定劑，內部潤滑劑(例如，硬脂酸鈣)，色素(例如，TiO₂)，及加工輔助劑，例如PARALOID K-120NTM(得自Rohm and Haas Company)。

本發明現在可參考以下實例說明。

以下實驗所使用之礦物油係得自Aldrich Chemical Company。除非另有說明，在這些試驗中使用重礦物油。重礦物油之密度為0.862克/毫升，而輕礦物油之密度為0.838克/毫升。

使用以下通用方法以將該礦物油，該抗衝擊改質劑及該塑料樹脂合併在一起，且各方法係根據本發明。

(A) 碾磨及壓縮成形法

使抗衝擊改質劑及礦物油以所要比率混合在一起。使該

五、發明說明 (9)

礦物油被吸入該抗衝擊改質劑後，於177°C下使用電Collin碾磨機研磨5分鐘使該抗衝擊改質劑-礦物油混合物與該塑料樹脂摻合。熔化後，該滾輪隙首先設定於12毫米，然後增加至20毫米，且該前滾輪之滾動速度設定於26轉/分鐘，而該後滾輪之滾動速度設定於20轉/分鐘。碾磨後，自該碾磨機移除該產物，並於177°C下在16.6厘米×24.4厘米×0.32厘米(6.5"×9.5"×0.125")模製機中經壓縮成形。該模製法係使用"可靠壓機"進行，於10噸壓力下加熱3分鐘，於70噸壓力下加熱2分鐘，然後於70噸壓力下冷卻5分鐘。切除這些模製板之試桿，然後於該缺口Izod衝擊試驗條件(ASTM D-256)下進行測試。

(B) 擠製射出成形法

使該抗衝擊改質劑與礦物油以所要比率混合在一起。然後，使該礦物油被吸入該抗衝擊改質劑後，使用Leistritz雙螺桿式擠出機使所使用混合物與塑料樹脂摻合。該熔融溫度為147-152°C，而該熔融壓力為600-710 psig。在Arburg射出成形機上使用90°C模製溫度及進料、中心；計量及噴嘴溫度分別為145°C，170°C，175°C及180°C之噴嘴溫度，將缺口Izod棒射出成形。

(C) 該抗衝擊改質劑/礦物油組合物之離析

可離析如上述(A)與(B)所獲得之該抗衝擊改質劑與礦物油之組合物，然後使用，例如，凝聚式噴霧乾燥法使其與該塑料樹脂摻合。

五、發明說明(10)

(a) 凝膠

使用氣動均質機，並使用在重量比為30：70之油：水中1%（以該礦物油為基準）之月桂基硫酸鈉（SLS）使礦物油經乳化。然後使該乳化油與該抗衝擊改質劑乳膠混合，接著使用標準方法進行分批凝聚，然後於60°C下使所形成產物在真空烘箱中經乾燥。已發現該礦物油之存在並不會影響該凝聚溫度。

(b) 噴霧乾燥

首先使該礦物油之水性混合物經月桂基硫酸鈉（SLS）溶液乳化，然後以攪拌添加至該抗衝擊改質劑乳膠中。接著以Niro Minor實驗室噴霧乾燥機將該礦物油乳液-抗衝擊改質劑摻合物噴霧乾燥。該乳液之固體含量約為30%。將該物質泵抽至該乾燥機霧化器（其係以約40,000 rpm操作）。然後設定為入口管150°C，而出口管55°C。將水驟沸，並收集乾燥粉末。

以下實驗1-8顯示本發明該抗衝擊改質劑組合物如何製備具有改進衝擊強度及黏度減少之熔融加工塑料樹脂。實例9與10為比較實例，但並未形成本發明一部份。實例11與12檢查該礦物油如何與該塑料樹脂及抗衝擊改質劑互相作用，而實例13-15說明在用以製備該抗衝擊改質劑之乳化方法中，該礦物油可併入抗衝擊改質劑中，並證明該所形成改良抗衝擊改質劑產物可有利地改進熔融加工樹脂之衝擊強度，並降低其黏度。

除非另有說明，係於190°C溫度下及21.6千克充填量條

五、發明說明 (11)

件下測定該熔融流動速率(MFR)(Condition F, ASTM D-1238)。

該名詞"PHR"係意指每百份樹脂，且在以下實例中，該樹脂為聚氯乙稀(PVC)。

如以下詳述測試3種含不同PVC之調配物：

一般PCV蓋原料調物(PVC¹)

	<u>PHR</u>	<u>來源</u>
PVC, (GEON 27 TM)	100	The Geon Company
安定劑		
(TM 28ISP TM)	1.2	Morton International
外用潤滑劑		
(XL 165 TM)	1.0	Hoechst GmbH
硬脂酸鈣	1.3	
TiO ₂	10	SCM Chemicals
PARALOID K 175 TM	0.5	Rohm and Haas Company

一般PVC射出成形調配物(PVC²)

	<u>PHR</u>	<u>來源</u>
PVC, BFG 110X377	100	B.F. Goodrich Company
TM 181, 安定劑	2.0	Morton International
單硬脂酸甘油酯	2.7	Lonza Inc.
聚乙烯蠟(AC629A)	0.3	Allied corporation

五、發明說明 (12)

一般PVC側板調配物(PVC³)

	<u>PHR</u>	<u>來源</u>
PVC K68	100	
二元亞磷酸鋁 (NAFTOVIN T90 TM)	3	Chemson
中性硬脂酸鋁 (LISTAB 28 TM)	0.3	Chemson
二元硬脂酸鉛 (LISTAB 51 TM)	0.7	Chemson
硬脂酸Ca	0.3	Chemson
二羧酸酯 (LOXIOI G61 TM)	0.4	Henkel GmbH
中性酯機 (LOXIOI G32 TM)	0.5	Henkel GmbH
高分子量聚乙烯蠟 (AC307A TM)	0.05	Allied Chemical
PARALOID K175 TM	0.5	Rohm and Haas Company
CaCO ₃	5	
TiO ₂	4	

實例 1礦物油對於PVC¹衝擊強度及黏度之影響

遵照上述混合模製方法(A)，以下表I中所示之量使礦物油與以5 PHR丙烯酸系為主之抗衝擊改質劑(PARALOID KM 355TM)混合，並經壓縮成形以製備缺口 Izod 試桿。

五、發明說明 (13)

表 I

礦物油，PHR	0	0.25	0.375	0.5
N, Izod@15°C (英尺-磅/英寸)	24.5	25.7	26.1	25.1
N, Izod@10°C (英尺-磅/英寸)	5.8	9.4	13.1	23.5
MFR (克/10分鐘)	4.9	5.1	5.6	6.9

表 I 之結果顯示隨著該 PVC 樹脂摻合物中礦物油含量增加，衝擊強度亦增加，且該黏度明顯降低。

實例 2

較高含量礦物油對於 PVC¹ 該衝擊強度之影響

以下表 II 中所示之量使礦物油與 PARALOID KM 355TM 或 EXL 2600TM (一種以 MBS 為主之抗衝擊改質劑，其係得自 Rohm and Haas Company) 混合，且使該礦物油被吸入該抗衝擊改質劑後，添加所形成組合物至 PVC¹ 內，並如上述方法 (A) 中所述製備缺口 Izod 試桿。

表 II

礦物油 PHR	0	0.5	0.75	1.5	5	10
5PHR PARALOID KM 355 TM N. Izod@15°C (英尺-磅/英寸)	15.9	22.8	23.7	22.0	0.4	0.2
5PHR EXL 2600 TM N. Izod@15°C (英尺-磅/英寸)	6.3	16.9	17.3	14.0	2.4	0.3

五、發明說明 (14)

表II中之結果顯示當該礦物油含量太高時(在此種情況下，係指5PHR或更高)，增加衝擊強度並減少黏度之優點會喪失。

實例 3

不同級之礦物油對於PVC¹樹脂該衝擊強度之影響

根據上述方法(A)製備缺口 Izod 試桿(1/8")，在5PHR用量中，所使用該抗衝擊改質劑為PARALOID KM 355TM。

表 III

礦物油 PHR	0	1.0, 重油	1.0, 輕油
N. Izod @17°C (英尺-磅/英寸)	4.1	23.5	19.7
N. Izod @15°C (英尺-磅/英寸)	4.3	18	13.1
N. Izod @10°C (英尺-磅/英寸)	3.5	7.4	4.4

如表III中之結果所示，當與抗衝擊改質劑摻合時，重油與輕油皆可增加PVC之衝擊強度。

實例 4

當使用一種以丁二烯為主之抗衝擊改質劑時，該礦物油對方法PVC²之衝擊強度及黏度之影響

遵照上述方法(B)，自礦物油(其量如下表IV中所示)，與以13 PHR丁二烯為主之抗衝擊改質劑(BTA 751，其係得自Rohm and Haas Company)之混合物製成缺口 Izod 試桿(1/4")。

五、發明說明 (15)

表 IV

礦物油 PHR	0	1.3
N. Izod @15°C (英尺-磅/英寸)	7.9	9.1
N. Izod @10°C (英尺-磅/英寸)	3.3	9.2
N. Izod @5°C (英尺-磅/英寸)	2.1	5.9
N. Izod @0°C (英尺-磅/英寸)	2.0	3.3
MFR, 克/10分鐘 (190°C/7.4 千克)	10.8	13.1

因此，礦物油之添加亦改進以丁二烯為主之抗衝擊改質劑之衝擊強度，並降低PVC樹脂之黏度。

實例 5

當使用 PARALOID KM 365TM 抗衝擊改質劑時，該礦物油對於 PVC² 之衝擊強度及黏度之影響

遵照上述方法 (B)，自礦物油 (其量如下表 V 中所示)，與 13 PHR PARALOID KM 365TM 丙烯酸系抗衝擊改質劑 (Rohm and Haas Company 之產品) 之混合物製成缺口 Izod 試桿。

五、發明說明 (16)

表 V

礦物油 PHR	0	1.3
N. Izod @ 23°C (英尺-磅/英寸)	12.3 ^a	12.9 ^a
N. Izod @ 15°C (英尺-磅/英寸)	2.6 ^a 14.0 ^b	11.3 ^a 16.8 ^b
N. Izod @ 10°C (英尺-磅/英寸)	2.0 ^a 1.4 ^b	2.6 ^a 16.0 ^b
N. Izod @ 5°C (英尺-磅/英寸)	2.4 ^b	12.9 ^b
MFR, 克/10分鐘 (190°C/7.4 千克)	10.8 ^b	11.2 ^b

- ^a 1/4" 缺口 Izod 棒
^b 1/8" 缺口 Izod 棒

與只含抗衝擊改質劑，且不含礦物油之試樣比較，表 V 中之結果顯示礦物油與另一種丙烯酸系抗衝擊改質劑混合亦可得到增加衝擊強度及流率。

實例 6

添加先前離析之含礦物油與 PARALOID KM 355TM 之組合物至 PVC¹ 中之影響

將乳化劑礦物油添加至 PARALOID KM 355TM 乳膠抗衝擊改質劑中，然後根據以上 (C)(a) 中所述之方法經由凝聚離析所形成礦物油-抗衝擊改質劑摻合物。接著使用上述

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

五、發明說明 (17)

碾磨壓縮成形法(A)使該離析產物與PVC¹摻合，並形成缺口 Izod 試桿，然後經測試(ASTM D-256)。進行衝擊強度試驗以比較 i) 0 PHR 礦物油與 5 PHR PARALOID KM 355TM，ii) 0.5 PHR 礦物油與 5 HPR PARALOID KM 355TM及 iii) 1.25 PHR 礦物油與 5 PHR PARALOID KM 355TM對於 PVC¹之衝擊強度之影響。

表 VI

礦物油 PHR	0	0.5	1.25
N. Izod @15°C (英尺-磅/英寸)	20.4	-	23.0
N. Izod @12°C (英尺-磅/英寸)	4.5	-	9.7
N. Izod @10°C (英尺-磅/英寸)	4.3	-	12.9
MFR, (克/10分鐘，190°C @21.6 千克)	4.3	6.0	8.7

與含丙烯酸系抗衝擊改質劑，且不含礦物油之類似試樣比較，表 VI 之結果顯示在乳化礦物油存在下，該凝聚丙烯酸系抗衝擊改質劑可得到增加衝擊強度及熔流率。

實例 7

添加先前離析之含礦物油及 EXL 2600TM之組合物至 PVC¹中之影響

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)

訂線

五、發明說明 (18)

添加乳化礦物油至 EXL 2600™ 乳膠抗衝擊改質劑中，然後根據以上 (C)(a) 所述之方法經由凝聚離析使所形成礦物油-抗衝擊改質劑摻合物。然後使用上述該碾磨壓縮成形法 (A) 使該離析組合物與 PVC¹ 摻合，並形成缺口 Izod 試桿，然後經測試 (ASTM D-256)。進行衝擊強度試驗比較 i) 0 PHR 礦物油與 5 PHR EXL 2600™，ii) 0.5 PHR 礦物油與 5 PHR EXL 2600™，及 iii) 0.75 PHR 礦物油與 5 PHR EXL 2600™ 對於該 PVC¹ 之衝擊強度之影響。

表 VII

礦物油 PHR	0	0.5	0.75
N. Izod @15°C (英尺-磅/英寸)	13.2	-	22.2
N. Izod @12°C (英尺-磅/英寸)	4.1	-	18.0
N. Izod @10°C (英尺-磅/英寸)	4.1	-	7.6
MFR, (克/10分鐘，190°C @21.6 千克)	3.3	4.3	4.4

與只含 EXL 2600™ 且不含礦物油之類似試樣比較，表 VII 之結果顯示 EXL 2600™，MBS 抗衝擊改質劑當經乳化礦物油噴霧乾燥時，可以使衝擊強度增加，並使熔流率減少。

五、發明說明 (19)

實例 8

礦物油與氯聚乙炔 (CPE) 對於該 PVC¹ 衝擊強度之影響

使礦物油 (其量如下表 VIII 中所詳述) 與氯聚乙炔 (CPE) 抗衝擊改質劑 (在 PVC¹ 中 5 PHR) 混合, 使該混合物與 PVC 摻合, 然後使用上述該壓縮成形法 (B) 製成 Izod 試桿。

表 VIII

礦物油 PHR	0	0.25	0.375
N. Izod @ 15°C (英尺-磅/英寸)	3.8	8.6	10.6
MFR, (克/10分鐘 190°C @ 21.6 千克)	7.3	6.5	9.1

表 VIII 之結果顯示當與礦物油組合時, CPE 抗衝擊改質劑比未使用礦物油具有更佳衝擊強度。亦知當礦物油之使用量等於或大於 0.375 PHR 時, 該熔融加工塑料樹脂之黏度減少。

比較實例 9

α-羥基異丁酸 (HIA) (潤滑劑) 對於該 PVC¹ 衝擊強度之影響

使如下表中所述之不同含量 HIA 與 PARALOID KM 355TM (5 PHR) 或 EXL 2600TM (5 PHR) 混合, 接著使該混合物與 PVC 摻合, 然後使用上述方法 (B) 製成缺口 Izod 試桿。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

表 IX

HIA PHR	0	0.5	1.0
5PHR PARALOID KM 355 TM N. Izod @18°C (英尺-磅/英寸)	21	3.7	3.8
5PHR EXL 2600 TM N. Izod @18°C (英尺-磅/英寸)	11.2	3.6	3.4

這些結果顯示當與MBS或丙烯酸系抗衝擊改質劑混合時，HIA會使該衝擊強度嚴重減少。

比較實例 10

在不含抗衝擊改質劑之情況下，礦物油之影響

經由依照方法(B)之研磨及壓縮成形製備含礦物油及PVC¹樹脂之Izod試桿，結果如下表X中所示。

表 X

礦物油，PHR	0	0.5	1.0	1.5
N, Izod@17°C 英尺-磅/英寸	-	2	2.4	2.4
N, Izod@15°C 英尺-磅/英寸	1.6	2	2.2	2
N, Izod@10°C 英尺-磅/英寸	1.3	1.6	1.9	2

如該結果所示，當礦物油本身未與抗衝擊改質劑摻合

五、發明說明 (21)

時，PVC之衝擊強度只有些微，或完全沒有改進。

實例 11

礦物油與抗衝擊改質劑對於PVC熔融時間已影響

使用 Haake Pnscord 90 儀器測定該熔態加工塑料之熔融時間，特定言之，獲得該扭矩對時間之分佈圖。

製備塑膠樹脂母料(PVC⁴)之方法為組合 100 份 PVC 樹脂 (Geon EP+103，F76，K67，得自 The Geon Company)，1.3 份商用穩定劑 (由 Morton International 以品名 TM 181TM 販售)，1.3 份硬脂酸鈣及 1.0 份外部潤滑劑 (由 Hoescht GmbH 以品名 Hoctalube 165TM 販售)，然後添加礦物油及／或抗衝擊改質劑至 60 克該母料中，其添加量如下表 XI 中所示。接著，將所形成母料導入該 Haake 碗中。該操作溫度為 185℃，而該迴轉速度為 60rpm。可直接添加該礦物油至該 PVC 母料中。或預先與該抗衝擊改質劑混合，然後添加至該 PVC 中。該熔融時間 (秒) 為經該 Haake 初預混後，達到該扭矩對時間分佈圖頂點所需之時間。

表 XI

組合物	礦物油 (PHR)	熔融時間 (秒)
PVC ⁴ (對照物-不含礦物油或抗衝擊改質劑)	0	262
PVC ⁴	0.25	373
PVC ⁴	0.5	544
PVC ⁴	0.75	538

五、發明說明 (22)

PVC ⁴	1	504
PVC ⁴ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM	0	112
PVC ⁴ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM *	0.25	119
PVC ⁴ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM *	0.5	119
PVC ⁴ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM *	0.75	114
PVC ⁴ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM *	1.0	119

* 首先將抗衝擊改質劑及礦物油摻合在一起，然後將其添加至PVC母料中。

以上結果顯示i)當不含抗衝擊改質劑時，增加礦物油含量會使PVC熔解所需之時間亦增加；及ii)當抗衝擊改質劑與礦物油皆存在時，增加礦物油含量不太影響熔解時間。該實驗證明當該抗衝擊改質劑亦存在時，該礦物油並不具外部潤滑劑之作用。

實例 12

該礦物油對於該PVC軟化點之影響很小或完全沒影響之證明

根據ASTM D-1525 (加熱速率為120℃/小時)進行維卡(Vicat)軟化點試驗。從頭至尾使用PVC¹組合物。

表 XII

組合物	Vicat溫度(℃) (2次重複)
具有5 PHR PARALOID KM 355 TM 之PVC	89.2, 89.1
具有5 PHR PARALOID KM 355 TM + 0.5 PHR礦物油之PVC	88.6, 89.0
具有5 PHR PARALOID KM 355 TM +	88.7, 89.0

五、發明說明 (23)

0.75 PHR礦物油之PVC ¹	
具有5 PHR PARALOID KM 355 TM + 1.0 PHR礦物油之PVC ¹	88.7, 89.1

實例 13

在該乳液抗衝擊改質劑之乳化製法中將礦物油併入抗衝擊改質劑中

使得自 Aldrich 之重礦物油 (158.2 克) 溶解在丙烯酸丁酯單體 (1369 克) 中，然後使所形成溶液與水 (552.2 克) 及月桂基硫酸鈉 (表面活性劑) (1.27 克) 混合物以形成一種乳液。然後使該合物均質化以形成小微滴，並與起始劑一起餵至反應器容器中。然後將所形成混合物加熱以進行聚合反應。然後使該聚合產物 (第一階段聚合物) 與甲基丙烯酸甲酯單體之表面活性劑水溶液及起始劑反應以形成一種核心/殼聚合物，然後使用鹽使其進行分批凝聚反應。經由過濾離析呈微細粉末型式之該改良抗衝擊改質劑產物 (試樣 A)。

然後使該改良抗衝擊改質劑 (試樣 A) 與 PVC³ 塑料樹脂混合，並根據 ASTM D-256 (方法 B) 進行 V-Notched Charpy 試驗。經由上述碾磨模製法 (A) 製成該試驗片。比較經 PARALOID KM 355TM 修飾之 PVC³ 試樣衝擊強度與含等量改良衝擊改質劑 (試樣 A) 之 PVC³ 衝擊強度。

表 XIII

試驗組合物	V-缺口 Charpy 衝擊 強度 千焦點/米 ² 23℃
-------	---

五、發明說明 (24)

PVC ³ + 7 PHR PARALOID KM 355 TM	34.5
PVC ³ + 7 PHR 試樣A	54.2
試驗組合物	MFR克/10分鐘190℃ @ 21.6 千克
PVC ³ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM	2.0
PVC ¹ + 5.5** PHR 試樣A	5.3

** 此相當於5 HPR PARALOID KM 355TM及0.5 PHR礦物油
實例 14

在該抗衝擊改質劑之乳化製法中將聚二甲基矽氧烷併入抗
衝擊改質劑中

本實驗中所使用聚二甲基矽氧烷之分子量為900克/莫耳
且黏度為10厘斯。

使聚二甲基矽氧烷(158.2克)溶解在丙烯酸丁酯單體
(1369克)中，然後使形成溶液經水(552.2克)與表面活化
劑(月桂基硫酸鈉，1.27克)乳化。然後使該乳液經均質化
以形成小微滴，然後與起始劑一起餵至反應器容器內。然
後將所形成混合物加熱以進行聚合反應。然後使該聚合產
物(第一階段聚合物)與甲基丙烯酸甲酯單體及起始劑反應
以形成一種核心/殼聚合物，並使用鹽使其進行分批凝聚
反應。經由過濾離析呈微細粉末狀之該改良抗衝擊改質劑
產物(試樣B)。

然後使該改良抗衝擊改質劑(試樣B)與PVC³塑料樹脂混
合，並根據ASTM D-256 (方法B)進行缺口Izod試桿試驗。
除了於175℃下進行碾磨，且於190℃下模製該物質不同

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)

訂

五、發明說明 (25)

外，經由上述該碾磨模製法A製成試驗片。比較經 PAR-ALOID DM 355TM修飾之PVC³試樣與含有等量改良抗衝擊改質劑(試樣B)之PVC³之衝擊強度。

表 XIV

試驗組合物	缺口 Izod 衝擊強度 (英尺-磅/英寸)		
	@9°C	@11°C	@13°C
PVC ³ + 7 PHR PARALOID KM 355 TM	10.4	12.4	17.5
PVC ³ + 7 PHR 試樣B	15.2	25.9	24.3

實例 15

在該抗衝擊改質劑之乳化製法中將聚丁烯併入抗衝擊改質劑中

使聚丁烯(L-14，Amoco)(30.2克)與丙烯酸丁酯單體(120.9克)，水(63.08克)，甲基丙烯酸烯丙酯(0.68克)，Siponate DS-4(159克)及表面活化劑(月桂基硫酸鈉)(1.27克)混合，並經乳化。然後在高速混合機中使該乳液均質化，並將所形成混合物餵至反應器容器中。添加起始劑於其中，並將該混合物加熱以進行聚合反應。使該聚合產物(第一階段聚合物)與甲基丙烯酸甲酯單體之表面活化劑水溶液，及起始劑反應以形成一種核心/殼聚合物，使其進行冷凍凝聚以離析該改良抗衝擊改質劑產物(試樣C)。

然後使該改良抗衝擊改質劑(試樣C)與PVC¹塑料樹脂混合，並根據ASTM D-256(方法B)進行缺口 Izod 試驗。經由上述該碾磨模製法A製成該試驗片。比較經 PARALOID

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

KM 355TM修飾之PVC¹試樣及含等量改良抗衝擊改質劑(試樣C)之PVC¹之衝擊強度。

表 XV

試驗組合物	缺口Izod衝擊強度 (英尺-磅/英寸)		
	@15°C	@10°C	@7°C
PVC ¹ + 5 PHR PARALOID KM 355 TM	25	5	4.2
PVC ¹ + 5 PHR 試樣C	28.8	23.8	11.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：增進熔融加工塑料樹脂之衝擊強度性質並降低熔
融加工塑料樹脂之黏度的抗衝擊改質劑組合物及
製備該組合物之方法）

本發明係提供一種可增加熔融加工塑料樹脂之衝擊強度並降低其黏度之組合物。特定言之，本發明係關於一種含有至少一種抗衝擊改質劑與至少一種礦物油及視需要含有至高50重量%至少一種塑料樹脂之抗衝擊改質劑組合物。本發明並揭示製備此種抗衝擊改質劑組合物之方法，以及在該抗衝擊改質劑製法中使至少一種油與至少一種抗衝擊改質劑化合之一般方法。

英文發明摘要（發明之名稱：

"IMPACT MODIFIER COMPOSITIONS WHICH ENHANCE THE IMPACT STRENGTH PROPERTIES AND LOWER THE VISCOSITY OF MELT PROCESSED PLASTICS RESINS, AND METHODS OF MAKING SAID COMPOSITIONS"

The invention provides a composition which increases the impact strength and lowers the viscosity of melt processed plastics resins. In particular the invention relates to an impact modifier composition comprising at least one impact modifier and at least one mineral oil and optionally up to 50% by weight of at least one plastics resin. Methods of making such impact modifier compositions are disclosed, together with a general process for combining at least one oil with at least one impact modifier during the impact modifier manufacturing process.

公告 六、申請專利範圍

1. 一種抗衝擊改質劑組合物，其含有：
 - a) 至少一種抗衝擊改質劑，該抗衝擊改質劑基本上係由含有彈性體相及剛性相之丙烯酸互聚物或甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸酯／丙烯腈抗衝擊改質劑所構成；
 - b) 至少一種礦物油；及
 - c) 0-50 重量％一或多種塑料樹脂。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之抗衝擊改質劑組合物，其中該礦物油與抗衝擊改質劑之比在 0.1:10 至 4:10 範圍內。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之抗衝擊改質劑組合物，其中該至少一種抗衝擊改質劑包含含有彈性體相及剛性相之丙烯酸互聚物。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之抗衝擊改質劑組合物，其中該至少一種礦物油係為選自重礦物油及輕礦物油當中至少一種。
5. 一種製備根據申請專利範圍第 1 項之抗衝擊改質劑組合物之方法，其包括將下列各物一起混合：
 - a) 至少一種抗衝擊改質劑，該抗衝擊改質劑基本上係由含有彈性體相及剛性相之丙烯酸互聚物或甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸酯／丙烯腈抗衝擊改質劑所構成；
 - b) 至少一種礦物油；及
 - c) 0-50 重量％一或多種塑料樹脂；其中該礦物油與抗衝擊改質劑之比在 0.1:10 至 4:10 範圍

六、申請專利範圍

內。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該至少一種抗衝擊改質劑係以乳膠，乳液或乾粉末型式使用。
7. 一種製備衝擊改良性塑料樹脂之方法，其包括使一或多種塑料樹脂與根據申請專利範圍第1項之抗衝擊改質劑組合物組合。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該一或多種塑料樹脂係為選自一或多種：-聚鹵乙烯；聚伸烷基對酞酸酯聚合物；聚碳酸酯聚合物；聚伸烷基對酞酸酯/聚碳酸酯聚合物摻合物；丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物；聚烯烴聚合物；混合聚烯烴聚合物摻合物；及聚酮聚合物。
9. 一種自經由根據申請專利範圍第7項之方法製備之衝擊改良性塑料樹脂製成之物件。
10. 一種組合至少一種礦物油與至少一種抗衝擊改質劑之方法，其包括
 - a) 使用以下步驟形成至少一種抗衝擊改質劑，該抗衝擊改質劑基本上係由含有彈性體相及剛性相之丙烯酸互聚物或甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸酯／丙烯腈抗衝擊改質劑所構成：
 - 1) 將一或多種第一單體一起混合；
 - 2) 至少部分聚合該第一單體；
 - 3) 使得自步驟2)之產物與一或多種第二單體組合；
 - 4) 至少部分聚合該第二單體以形成一抗衝擊改質

六、申請專利範圍

劑，該抗衝擊改質劑基本上係由含有彈性體相及剛性相之丙烯酸互聚物或甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸酯／丙烯腈抗衝擊改質劑所構成；及

5) 離析步驟4)所得之抗衝擊改質劑；及

b) 於a)1), a)2), a)3), a)4)及a)5)步驟之任一或多個步驟中添加至少一種礦物油。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該至少一種油係為選自包括礦物油，重量平均分子量(MW)為5000或更小之聚合物；具有含12或更多個碳原子之烷基之丙烯酸烷基酯；含有具有12或更多個碳原子之羧酸或醇之酯；蔬菜油；海產物油；工業用油；棕櫚油及動物脂肪。
12. 根據申請專利範圍第1項之抗衝擊改質劑組合物，其包含0-20重量%之一或多種塑料樹脂。
13. 根據申請專利範圍第12項之抗衝擊改質劑組合物，其不含塑料樹脂。