

申請日期: 91.12.20	案號: 91121535
類別: 08L77/00, 51/04, 08K7/10, B32B15/08, C09D5/46, 177/00, 151/04	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

583271

一、 發明名稱	中文	經衝擊性修飾的聚合物組成物
	英文	Impact-modified polymer compositions
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 范瑟爾 2. 葛沃夫 3. 魏特曼
	姓名 (英文)	1. Marc VATHAUER 2. Gerwolf QUAAS 3. Dieter WITTMANN
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國柯林城麥克斯街18號(Max-Pechstein-Str. 18, 50858 Koln, Germany) 2. 德國柯林城比賀思街11號(Bilharzstr. 11, 51061 Koln, Germany) 3. 德國利佛可生城艾思特盧衛街41號(Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen, Germany)
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany)
	代表人 姓名 (中文)	1. 白羅夫、羅勞斯
	代表人 姓名 (英文)	1. Dr. Rolf Braun, Dr. Klaus Reuter



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
德國 DE	2001/09/21	10146705.2	有
德國 DE	2001/10/04	10149152.2	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明關於一種經衝擊性修飾的聚醯胺組成物及適合線上塗漆之依此所製的模塑物。

5

發明背景

德國專利 DE-A 101 019 225 揭示一種聚合物組成物，其係含有聚醯胺、接枝聚合物、乙烯基(共)聚合物、相容劑及具各向異性顆粒幾何之極細分的礦物顆粒。然而，德國專利 DE-A 101 019 225 未揭示此等聚合物組成物可經線上塗漆。

10

歐洲專利 EP 0 202 214 A 揭示聚醯胺、苯乙烯/丙烯腈共聚合物及相容劑之聚合物摻合物。該組成物係使用乙烯基芳族單體與丙烯腈之共聚合物、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C₁ 至 C₄-烷基酯或丙烯酸 C₁ 至 C₄-烷基酯(以重量比為 85:15 至 15:85)作為相容劑。據稱藉著使用這些相容劑應可獲致提高的衝擊強度。該案所述之聚合物摻合物的缺點在於，就供薄壁應用而言，其具有太低的剛性及太高膨脹係數。

15

日本專利 JP 11 241 016 A2 揭示一種聚醯胺模塑組成物，其係除了聚醯胺外，含有經橡膠修飾的苯乙烯聚合物、以乙烯/丙烯橡膠為基底之接枝聚合物及具粒徑為 1 至 4 微米之滑石。

20

歐洲專利 EP-A 0 718 350 揭一種含有 2-7 重量%導電碳氫化合物(碳黑)之結晶與非結晶或半結晶聚合物摻合物，其係適用於製造模塑物。依此所製得之模塑物可經靜

25

五、發明說明 (2)

電塗漆處理。

再者，細分散的無機材料於某些聚合物組成物(尤其於聚碳酸酯組成物)中之用途通常為已知。於這些組成物中，無機材料係用作例如增強物質，以提高剛性及拉伸強度，以提高於溫度變化期間的維度穩定性，以提高表面性質，或用於耐燃材料中亦作為防燃增效劑。礦物材料及合成製得材料皆可使用。因此，例如美國專利第 5, 714,537 號係揭示例如一種含有特殊無機填料之聚碳酸酯摻合物，以改良剛性及耐線性熱膨脹。

10 德國專利 DE-A 39 38 421 A1 揭示一種由聚醯胺及含第三烷基酯之接枝聚合物之模塑組成物。這些聚合物於表面上具高光澤及良好的維度穩定性。然而，進一步改良衝擊強度(例如薄壁應用所需)是必要的。

歐洲專利 EP 0 785 234 A1 揭示一種經橡膠修飾的聚合物組成物，其係包含苯乙烯、丙烯腈及馬來酸酐(作為相容劑)之三元聚合物。添加相容劑造成機械性質(尤其是低溫衝擊強度)之改良。但是，其缺點為聚合物性質之整體輪廓(尤其是射出成形期間之加工性質)，隨著添加相容劑而變糟。

20 WO 01/34703 揭示一種適用於線上塗漆之經衝擊性修飾的聚對酞酸伸乙酯/聚碳酸酯摻合物。未描述聚醯胺摻合物。

Noryl® GTX(自 General Electric Plastics)對於一些在線(in-line)用途係為已知。此係為含有聚醯胺及聚伸苯基醚之摻合物(PA/PPO 摻合物)。

五、發明說明 (3)

塑料製成之外部車輛本體元件通常應經塗漆。在經著色的塑料之情形中，巴士之顏色、依此所製得的元件(設置於車輛本體上)通常塗覆一或多層透明漆。在未經著色的塑料之情形中，巴士之顏色、依此所製得的元件(設置於車輛本體上)則塗上數層漆，其中至少一層賦予顏色(頂漆層)。取決於塑料之熱畸變溫度，此中不同方法間之區別在於設置的塑料元件黏結於外部車輛本體元件之時間差異。倘若設置的塑料元件亦通過整個塗漆製程，則通常稱為”線上”塗漆法，此對於塑料之熱畸變溫度強加最大的需求。在所謂的”在線”塗漆法中，設置的塑料元件係於所謂的陰極浸漬塗覆(CDC)後組裝於外部車輛本體元件上，並且引入塗漆管線中。在所謂的”離線”塗漆法中，整個設置的塑料元件係在低溫下，於塗漆管線外塗漆，且接著僅組裝於外部車輛本體元件上。

”線上”法對於汽車工業較佳，因為其使得操作步驟減至最少，且塑料與板金屬之最佳的顏色相配可達成。依此方法達到高達溫度為 205°C，因此對於模塑物之熱畸變溫度強加高需求。

強加於設置於車輛本體之塑料元件的其他需求為良好的剛性、低熱膨脹及後收縮、良好的表面性質、良好的可塗漆性、適當的韌度及良好的耐化學藥劑性。再者，用以製造外部車輛本體元件之模塑組成物必須具良好的熔體流動性。

發明概述

五、發明說明 (4)

本發明之目的係提供具極佳熱畸變溫度及低熱膨脹性之聚醯胺模塑組成物。根據本發明之組成物另外地具提高的拉伸強度，同時具良好的加工性質。

本發明係關於一種聚合物組成物，其包含：

- 5 (A) 55-90 重量份之聚醯胺，
(B) 0.5-50 重量份之接枝聚合物，及
(C) 0.1-30 重量份具各向異性顆粒幾何之極細分散的礦物顆粒。

所有成分之重量份總和經標準化為 100。

- 10 組成物可含有相容劑(成分 D)及/或乙烯基(共)聚合物(成分 E)作為另外的成分。

發明詳述

本發明係關於一種聚合物組成物，其包含：

- 15 (A) 55-90(較佳為 60-85，更佳為 62-80)重量份之聚醯胺，
(B) 0.5-50(較佳為 1-30，更佳為 1-25)重量份之接枝聚合物，及
(C) 0.1-30(較佳為 1-20，更佳為 2-15，特別為 4-13)重量份具各向異性顆粒幾何之極細分散的礦物顆粒。

- 20 這些成分之重量份總和經標準化為 100。

以乙烯/丙烯橡膠(EPR)為基底之接枝聚合物或以乙烯/丙烯及非共軛二烯(EPDM)為基底之橡膠，根據日本專利 JP 11 241 016 A2，較佳排除作為根據本發明成分 B 之接枝聚合物之接枝基劑。

- 25 再者，本發明亦提供一種經線上塗漆之模塑物，其係

五、發明說明 (5)

自上述組成物製得。

頃發現，含有以上組成物之塑料具有極佳的熱畸變溫度，並且以此為基礎，用於”線上”塗漆製程是相當可能的。再者，其具有等級 A 表面、高剛性及優越的耐化學藥

5 劑性。

本發明之特性之一為使用特殊的礦物顆粒作為本發明之成分 C。如以下詳細說明，這些顆粒之差異處在於各向異性顆粒幾何。根據本發明，應瞭解具各向異性之顆粒代表所謂長徑比(即最大對最小維度之比例)大於 1(較佳大於
10 2，且更佳大於約 5)之顆粒。至少以最廣義而言，此類顆粒為板狀或纖維狀。

適用於根據本發明聚合物組成物之成分將藉由以下實例說明。

根據本發明之適合的聚醯胺(成分 A)為已知或可藉由
15 文獻中已知的方法製備。

根據本發明之適合的聚醯胺為已知的均聚醯胺、共聚醯胺及這些聚醯胺之混合物。此等可為部分結晶及/或非結晶的聚醯胺。適合的部分結晶聚醯胺為聚醯胺 6、聚醯胺 6,6 及其混合物及這些成分之對應的共聚物。亦適合的部分結晶聚醯胺為其酸成分完全地或部分地包含對酞酸及/或異酞酸及/或辛二酸及/或癸二酸及/或壬二酸及/或己二酸及/或環己烷二羧酸，且其二胺成分完全地或部分地包含間-及/或對-伸苯二甲基二胺及/或六亞甲基二胺及/或 2,2,4-三甲基六亞甲基二胺及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基
20 二胺及/或異佛爾酮二胺以及其原則上已知組成者。
25

五、發明說明 (6)

完全地或部分地自環中具 7 至 12 個碳原子之內醯胺(視情況共同使用一或多種上述起始成分)製得之聚醯胺亦有效。

較佳地，成分 A 為部分結晶的聚醯胺，例如聚醯胺 5 6 及聚醯胺 6,6 及其混合物。其他已知的產物可作為非結晶的聚醯胺。其可藉由二胺與二羧酸之縮聚作用而製得，其中二胺為例如乙二胺、六亞甲基二胺、十亞甲基二胺、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺、間-及/或對-伸苯二甲基二胺、雙-(4-胺基環己基)-甲烷、雙-(4-胺基環己基)-丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基-二環己基-甲烷、3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺、2,5-及/或 2,6-雙-(胺基甲基)-正冰片烷及/或 1,4-二胺基甲基環己烷，二羧酸為例如草酸、己二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、十七烷二羧酸、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基己二酸、異酞酸及對酞酸。

15 藉由數個單體之縮聚反應製得之共聚合物亦適合，再者，藉著添加胺基羧酸(例如 ϵ -胺基己酸、 ω -胺基十一烷酸或 ω -胺基月桂酸或其內醯胺)而製得之共聚合物亦適合。

較佳的非結晶聚醯胺為製自異酞酸、六亞甲基二胺 20 及另外的二胺(例如 4,4'-二胺基二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺、2,5-及/或 2,6-雙-(胺基甲基)-正冰片烷)之聚醯胺；或製自異酞酸、4,4'-二胺基-二環己基甲烷及 ϵ -己內醯胺之聚醯胺；或製自異酞酸、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基-二環己基 25 基甲烷及月桂內醯胺之聚醯胺；或製自異酞酸及 2,2,4-

五、發明說明 (7)

及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構物混合物之聚醯胺。

亦可能使用之二胺基二環己基甲烷位置異構物之混合物，其係含有 70 至 99 莫耳%之 4,4'-二胺基異構物、1 至 30 莫耳%之 2,4'-二胺基異構物及 0 至 2 莫耳%之 2,2'-二胺基異構物，視需要選用對應較高縮合度之二胺(藉由工業級品質二胺基二苯基甲烷之氫化反應製得)。至多 30%之異酞酸可由對酞酸取代。

聚醯胺較佳具相對黏度(在 25°C 下，於間-甲酚中之 1 重量%溶液測量)為 2.0 至 5.0，最佳為 2.5 至 4.0。

成分 A 可單獨地含聚醯胺或以其任何混合物存在之聚醯胺。

成分 B 包含一或多種經橡膠修飾的接枝聚合物。經橡膠修飾的接枝聚合物 B 包含乙烯基單體 B.1(較佳符合 B.1.1 及 B.1.2)與以乙烯基單體(較佳符合 B.1.1 及 B.1.2)接枝之橡膠 B.2 之無規(共)聚合物。此中將詳細地說明 B.1、B.1.1、B.1.2 及 B.2。B 之製備係採已知的方法藉由自由基聚合反應(例如乳液、整體或溶液或整體懸浮聚合)法，例如揭示於美國專利第 3,243,481、3,509,237、3,660,535、4,221,833 及 4,239,863 號)進行。適合的接枝橡膠亦為 ABS 聚合物，其係藉由有機過氧化氫與抗壞血酸之引發劑系統(根據美國專利第 4,937,285 號)而製得。

5 至 95(較佳為 20 至 90)重量%至少一種乙烯基單體 B.1 接枝於 95 至 5 重量%(較佳為 80 至 10 重量%)一或多種具玻璃轉變溫度 $< 10^{\circ}\text{C}$ (較佳 $< -10^{\circ}\text{C}$) 接枝基劑 B.2 上之

五、發明說明 (8)

一或多種接枝聚合物為較佳。

較佳的單體 B.1.1 包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、於核上經鹵素或烷基取代之苯乙烯(例如對-甲基苯乙烯及對-氯苯乙烯)及(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯(例如甲基丙
5 烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸第三丁酯)。較佳的單體 B.1.2 包含不飽和腈(例如丙烯腈及甲基丙烯腈)、甲基丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸第三丁酯)、不飽和羧酸之衍生物(例如酸酐及鹽亞胺，例如馬來酸酐及 N-苯基-馬來鹽亞胺)
10 或其混合物。

更佳的單體 B.1.1 為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及/或甲基丙烯酸甲酯，且更佳的單體 B.1.2 為丙烯腈、馬來酸酐及/或甲基丙烯酸甲酯。

B.1.1 及 B.1.2 之最佳單體分別為苯乙烯丙烯腈。

15 適合作為經橡膠修飾的接枝聚合物 B 之橡膠 B.2 為例如二烯橡膠及丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯、矽酮、氯丁二烯及乙烯/醋酸乙烯基酯橡膠。上述不同橡膠之組成物亦適合作為接枝基劑。

較佳的橡膠 B.2 為二烯橡膠(例如以丁二烯、異戊二
20 烯等為基底者)或二烯橡膠之混合物或二烯橡膠之共聚物或其與其他可共聚合的乙烯基單體(符合 B.1.1 及 B.1.2)之混合物，其中成分 B.2 之玻璃轉變溫度低於 10°C ，較佳低於 -10°C 。純聚丁二烯橡膠為最佳。橡膠基劑可含有用量至多為 50 重量%，較佳為至多 30 重量%，特別為至多
25 20 重量%(以橡膠 B.2 為基準)之其他可共聚合的單體。

五、發明說明 (9)

符合聚合物 B 之 B.2 之適合的丙烯酸酯橡膠較佳為丙烯酸烷基酯(視情況與含有至多 40 重量%(以 B.2 為基準)之其他可聚合的乙烯系不飽和單體)之聚合物。較佳之可聚合的丙烯酸酯包含 C_1 至 C_8 -烷基酯，例如甲
5 基、乙基、丁基、正辛基及 2-乙基己基酯；鹵烷基酯，較佳為鹵- C_1 - C_8 -烷基酯，例如丙烯酸氯乙基酯以及這些單體的混合物。除了丙烯酸酯以外，可視情況用以製備接枝基劑 B.2 之其他較佳的可聚合乙烯系不飽和單體包含丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯醯胺、
10 乙烯基 C_1 - C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯或丁二烯。作為接枝基劑 B.2 之較佳的丙烯酸酯橡膠為具凝膠含量至少 60 重量%之乳液聚合物。

符合 B.2 之另外適合的接枝基劑為具接枝活化區之矽酮橡膠，例如揭示於德國專利 DE-A 3 704 657、
15 DE-A 3 704 655、DE-A 3 631 540 及 DE-A 3 631 539 者。

接枝基劑 B.2 之凝膠含量係在 25°C 下，於適合的溶液中測定(如揭示於 M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II [聚合物分析 I 及 II],
20 Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977)。

平均粒度 d_{50} 為在每一情形中超過或低於 50 重量%之顆粒所處於的直徑。其可藉由超離心量測法決定(如揭示於 W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

25 成分 B 亦可額外地含少量，通常為小於 5 重量

五、發明說明 (10)

%，較佳為小於 2 重量%(以 B.2 為基準)之具交聯作用的
的乙烯系不飽和單體。此類具交聯作用的單體之實例包
含具 3 至 8 個 C 原子之不飽和單羧酸與具 3 至 12 個 C
原子之不飽和單元醇或具 2 至 4 個 OH 基團及 2 至 20
5 個 C 原子之飽和多元醇之酯類；聚不飽和雜環化合
物、聚不飽和雜環化合物及多官能乙烯基化合物，例如
伸烷基二醇二(甲基)-丙烯酸酯、聚酯二(甲基)-丙烯酸
酯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、三聚氰酸三乙烯基酯、
三聚氰酸三烯丙基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、馬來酸
10 二烯丙基酯、反丁烯二酸二烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯
及酞酸二烯丙基酯。

較佳的交聯單體為甲基丙烯酸烯丙基酯、乙二醇
二甲基丙烯酸酯、酞酸二烯丙基酯及含至少三個乙烯系
不飽和基團之雜環化合物。

15 於藉由整體或溶液或整體懸浮聚合反應製備之情形
中，經橡膠修飾的接枝聚合物 B 係藉由 50 至 99，較佳為
65 至 98，更佳為 75 至 97 重量份之混合物(其係於 1 至
50，較佳為 2 至 35，更佳為 2 至 15，最佳為 2 至 13 重量
份之橡膠成分 B.2 存在下，為 50 至 99，較佳為 60 至 95
20 重量份符合 B.1.1 之單體與 1 至 50，較佳為 5 至 40 重量
份符合 B.1.2 之單體之混合物)之接枝聚合反應而製得。

接枝橡膠顆粒之平均粒徑 d_{50} 一般具數值為 0.05
至 10 微米，較佳為 0.1 至 5 微米，最佳為 0.2 至 1 微
米。

25 藉由整體或溶液或整體懸浮聚合反應製得之所生成

五、發明說明 (11)

接枝橡膠顆粒的平均粒徑 d_{50} (係藉由計數電子顯微照相而測定) 通常在 0.5 至 5 微米之範圍內，較佳為 0.8 至 2.5 微米。

成分 B 可單獨地含接枝共聚合物或以彼此任何所欲
5 混合物存在。

根據本發明之聚合物組成物可含成分 B 之用量為 0.5 至 50 重量份，較佳為 1 至 40 重量份，更佳為 1 至 35 重量份。

適用於本發明之極細分散的礦物顆粒(成分 C)係為具
10 各向異性顆粒幾何者。根據本發明，應瞭解具各向異性顆粒幾何之極細分散的礦物顆粒代表長徑比(即最大對最小顆粒維度之比例)大於 1，較佳為大於 2 且更佳為大於約 5 之顆粒。至少以最廣義而言，此類顆粒為板狀或纖維狀。此類材料包含例如特殊的滑石及具薄層狀或纖維幾何之特
15 殊的(鋁)矽酸鹽，例如膠狀黏土、矽礦石、雲母物質(雲母)、高嶺土、水滑石、鋰蒙脫石或蒙脫石。

較佳使用具薄片或板狀特性之無機材料，例如滑石、雲母/白土層材料、蒙脫石(後者亦以親有機形式藉由離子交換修飾)、高嶺土及蛭石。

20 滑石係為最佳。應瞭解"滑石"代表天然生成或人工製備之滑石。純滑石組成物具化學組成 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，因而具 31.9 重量%之 MgO 含量，63.4 重量%之 SiO_2 含量，及 4.8 重量%之化學結合水含量。其係為具有薄層結構之矽酸鹽。

25 具高純度之滑石類型為較佳。這些包含例如 28 至 35

五、發明說明 (12)

重量%(較佳為 30 至 33 重量%，更佳為 30.5 至 32 重量%)之 MgO 含量，及 55 至 65 重量%(較佳為 58 至 64 重量%，更佳為 60 至 62.5 重量%)之 SiO₂ 含量。再者，較佳的滑石類型之差異處在於 Al₂O₃ 含量<5 重量%(更佳為<1 重量%，特別地為<0.7 重量%)。

細磨形式滑石之使用係以平均粒度 d_{50} <10 微米，較佳<5 微米，更佳<2.5 微米，最佳≤1.5 微米分類。使用平均粒度 d_{50} 為 350 毫微米至 1.5 微米之滑石為最佳。

本發明本文中之粒度及粒徑代表藉由超離心量測法 (根據 W. Scholtan 等人，Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972)，第 782-796 頁之方法)測定之平均粒徑 d_{50} 。

再者，礦物顆粒可以有機分子修飾表面(例如經矽烷化)，以獲致與聚合物更佳的相容性。親油或親水表面亦可依此方式製得。

揭示於美國專利第 5,714,537 及 5,091,461 號之無機材料為亦適用於根據本發明組成物之具各向異性顆粒幾何之極細分散的礦物顆粒。這些材料包含滑石、白土或具數均粒度≤10 微米且平均直徑對厚度比(D/T)為 4 至 30 之類似類型材料。數種滑石及白土填料已證實是適合的。

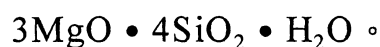
如美國專利第 5,091,461 號所述，相較於纖維狀或球形填料，具所述小顆粒之縱向或板形材料特別適合。這些組成物較佳為含有具平均直徑/厚度比(D/T)(係以美國專利第 5,714,537 號所述之方法測量)至少為 4，較佳為至少為 6，更佳為至少為 7 之顆粒。關於比例 D/T 的最大值，發現必須具數值為至多且包含 30，較佳為至多且包含

五、發明說明 (13)

24, 更佳為至多且包含 18, 甚至更佳為至多且包含 13, 且最佳為至多且包含 10。

較佳使用之礦物顆粒係為已知的滑石種類及白土種類之礦物, 具極低含量自由金屬氧化物之未鍛燒的滑石種類及白土為特佳。滑石種類及白土種類係為通常供許多聚合樹脂用之已知的填料。這些材料及其作為聚合樹脂填料之適用性通常述於美國專利第 5,091,461 及 3,424,703 號及歐洲專利 EP-A 391 413。

最適合的礦物滑石種類為水合的矽酸鎂, 例如以以下理論式表示者:



滑石種類之組成可稍微隨著採礦的位置而變。例如自蒙大拿州(Montana)之滑石種類相當地符合此理論組成。此類礦物滑石之種類可以 Microtalc MP 25-38 及 Microtalc MP 10-52 市購於 Pfizer。

最適合的白土種類係為鋁矽酸鹽類型之含水化合物, 其通常係以下式表示:



適合的白土材料為購自 Anglo American Clay 公司之 Tex 10R 種類之白土。

這些礦物材料較佳係具有數均粒徑(以 Coulter 計數器

五、發明說明 (14)

測量)小於或等於 10 微米(μm)，更佳為小於或等於 2 微米，甚至更佳為小於或等於 1.5 微米，最佳為小於或等於 1.1 微米。取決於研磨或製備本性而定，此類填料可具有數均粒徑為至少 0.05 微米，較佳為至少 0.1 微米，且更佳為至少 0.5 微米。

再者，這些礦物顆粒通常具最大粒度為小於或等於 50 微米，較佳為小於或等於 30 微米，更佳為小於或等於 25 微米，甚至更佳為小於或等於 20 微米，最佳為小於或等於 15 微米。

10 另一具體載明較佳用於實際完成本發明礦物顆粒所需之均勻小粒度及粒度分布之方法包含指定於最終混合物中至少 98 重量%，較佳為至少 99 重量%之此等顆粒具有當量球體積直徑小於 44 微米，較佳為小於 20 微米。具此直徑之填料顆粒的重量百分比同樣地可藉由粒度分析而測得(以 Coulter 計數器)。

15 礦物顆粒可為粉末、糊劑、溶膠、分散液或懸浮液形式。粉末可藉由沉澱作用自分散液、溶膠或懸浮液製得。

藉由習用方法，例如藉由直接捏和或擠壓模塑組成物與極細分散的無機粉末，材料可合併於熱塑性模塑組成物中。較佳的方法為例如於防燃添加劑及至少一種根據本發明模塑組成物之成分(於單體或溶劑中)中製備母體混合物，或共沉澱熱塑性成分及極細分散的無機粉末，例如共沉澱水性乳液及極細分散的無機粉末(視情況以極細分散的無機粉末之分散液、懸浮液、糊劑或溶膠形式)。

五、發明說明 (15)

根據本發明可較佳用作礦物顆粒之物質的實例為市售自 Quarzwerke GmbH (Frechen, 德國)之 Tremin[®] 939-300EST(具平均針徑 3 微米之塗胺基矽烷的矽礦石)、市售自 Omya GmbH (Cologne, 德國)之 Finntalc[®] M30SL(具平均粒度 $d_{50}=8.5$ 微米之未塗佈的滑石)、市售自 Omya GmbH (Cologne, 德國)之 Wicroll[®] 40PA(具平均粒度 $d_{50}=1.3$ 微米之矽烷化的矽礦石)及市售自 Omya GmbH (Cologne, 德國)之 Burgess[®] 2211(具平均粒度 $d_{50}=1.3$ 微米之塗胺基矽烷的矽酸鋁)、Naintsch A3(請看實例之成分 C)。

根據本發明之組成物中可含有成分 C 礦物顆粒之用量為 0 至 30 重量份，較佳為 0 至 20 重量份，更佳為 0.4 至 13 重量份。

具極性基團之熱塑性聚合物較佳用作相容劑。

根據本發明使用之聚合物係包含：

D.1 乙烯基芳族單體，

D.2 至少一種選自由甲基丙烯酸 C_2 至 C_{12} -烷基酯、丙烯酸 C_2 至 C_{12} -烷基酯、甲基丙烯腈及丙烯腈所組成之群之單體，及

D.3 含 α,β -不飽和成分之二羧酸酐。

苯乙烯較佳作為乙烯基芳族單體 D.1。

丙烯腈較佳作為成分 D.2。

馬來酸酐較佳作為含 α,β -不飽和成分之二羧酸酐

D.3。

五、發明說明 (16)

所述單體之三元聚合物較佳係用作成分 D.1、D.2 及 D.3。因此，較佳使用苯乙烯、丙烯腈及馬來酸酐之三元聚合物。這些三元聚合物尤提供朝機械性質(例如拉伸強度及破裂點伸長量)改良。三元聚合物中之馬來酸酐用量可於廣泛界限內變化。較佳用量為 0.2 至 5 莫耳%。介於 0.5 及 1.5 莫耳%之用量為更佳。在此範圍中，可獲致有關抗伸強度及破裂點伸長量之特佳的機械性質。

三元聚合物可以任何已知的方法製備。適合的方法為在適合的溶劑(例如甲基乙基酮(MEK))中分解三元聚合物之單體成分(例如苯乙烯、馬來酸酐或丙烯腈)。一種或視需要選用多種化學引發劑可添加至溶液中。適合的引發劑包含過氧化物。接著，使混合物在高溫下聚合數小時。接著，以已知的方法除去溶液及未反應的單體。

在三元聚合物中，介於成分 D.1(乙烯基芳族單體)及成分 D.2(例如丙烯腈單體)間之比例較佳係介於 80:20 及 50:50 之間。為了改良三元聚合物與接枝共聚合物 B 之可混溶性，乙烯基芳族單體 D.1 用量較佳係選用相當於在接枝共聚合物 B 中乙烯基單體 B.1 之用量。

根據本發明可使用之相容劑之的實例係揭示於歐洲專利 EP-A 785 234 及 EP-A 202 214。述於歐洲專利 EP-A 785 234 之聚合物為較佳。

成分 D 可單獨地含有相容劑或以彼此任何所欲混合物存在。

較佳作為相容劑之另一物質為含 1 莫耳%馬來酸酐之苯乙烯與丙烯腈(重量比為 2.1:1)之三元聚合物。

五、發明說明 (17)

在根據本發明之聚合物組成物中之成分 D 的用量較佳為介於 0.5 及 30 重量份間，特別地介於 1 及 20 重量份間，更佳為介於 2 及 10 重量份間。介於 3 及 7 重量份間之用量為最佳。

5 成分 E 包含一或多種熱塑性乙烯基(共)聚合物。

供成分 E 用之適合的乙烯基(共)聚合物為至少一種由乙烯基芳族化合物、乙烯基氰類(不飽和腈)、(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)-烷基酯、不飽和羧酸及不飽和羧酸的衍生物(例如酸酐及鹽亞胺)所組成之群之聚合物。特別適合者為以

10 下成分之(共)聚合物：

E.1 50 至 99、較佳為 60 至 80 重量份之乙烯基芳族化合物及/或於核上經取代的乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯或對-氯苯乙烯及/或甲基丙烯酸(C_1-C_8)-烷基酯，例如甲基丙烯酸甲酯

15 或甲基丙烯酸乙酯，及

E.2 1 至 50、較佳為 20 至 40 重量份之乙烯基氰類(不飽和腈)，例如丙烯腈及甲基丙烯腈，及/或(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)-烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸第三丁酯)及/或不飽和羧酸之鹽亞胺(例如 N-苯基馬來鹽亞胺)。

20

(共)聚合物 E 係為樹脂性、熱塑性及不含橡膠的。

E.1 苯乙烯與 E.2 丙烯腈之共聚物為較佳。

(共)聚合物 E 係為已知，且可藉由自由基聚合反應製

25 備，特別是藉由乳液、懸浮液、溶液或整體聚合反應製

五、發明說明 (18)

備。(共)聚合物較佳具平均分子量 M_w (重量平均，係藉由光散射或沉降作用決定)為介於 15,000 及 200,000 間。

成分 E 可單獨地含有乙烯基(共)聚合物或以彼此任何所欲混合物存在。

- 5 聚合物組成物含有成分 E 之用量為 0 至 30 重量份，較佳為 0 至 25 重量份，更佳為 0 至 20 重量份，特別為 0.5 至 10 重量份。

- 根據本發明之聚合物組成物可含習用的添加劑(成分 F)，例如防燃劑、抗滴劑、極細分散的無機化合物(與成分 D 不同)、潤滑劑及脫模劑、成核劑、抗靜電劑、安定劑、填料及增強物質以及染料及顏料。

- 根據本發明之組成物通常可含有 0.01 至 20 重量%(以總組成物為基準)之防燃劑。可藉由實例提及之防燃劑包含有機鹵化合物(例如十溴雙苯基醚及四溴雙酚)、無機鹵化合物(例如溴化鉍)、氮化合物(例如三聚氰胺及三聚氰胺-15 甲醛樹脂)、無機氫氧化合物(例如 Mg-Al 氫氧化物)、無機化合物(例如氧化鋁、二氧化鈦、氧化銻、偏硼酸鉍、羥銻酸鹽、氧化鋇、氫氧化鋇、氧化鉍、鉍酸鉍、硼酸錫、硼酸鉍、偏硼酸鉍及氧化錫)以及矽氧烷化合物。

- 20 磷化合物，例如揭示於歐洲專利 EP-A 363 608、EP-A 345 522 及/或 EP-A 640 655 中者，亦可用作防燃化合物。

- 可能的其他填充及增強物質為相異於成分 E 者。適合的材料為例如玻璃纖維(視情況經切割或研磨)、玻璃珠、玻璃球、高嶺土、滑石物質、雲母物質、矽酸鹽、石
- 25

五、發明說明 (19)

英、滑石、二氧化鈦、矽礦石、雲母、碳纖維或其混合物。經切割或研磨之玻璃纖維係較佳用作增強材料。較佳的填料(亦可具有增強作用)包含玻璃球、雲母物質、矽酸鹽、石英、滑石、二氧化鈦及矽礦石。

5 根據本發明之組成物係以已知的方法，藉著混合特殊的組份，且於習用設備中(例如內捏和器、擠壓機及雙螺桿擠壓機)，於溫度 200°C 至 300°C 下，使混合物熔融調配及熔融擠壓而製備，其中脫模劑係以凝結混合物形式使用。

10 個別組分之混合，可以已知的方法，相繼地或同時地，且特別地在約 20°C(室溫)及在高溫下進行。

根據本發明之聚合物組成物可用以製造所有類型的模塑物。特別地，可藉由射出成形製造模塑物。模塑物之實例包含所有類型的殼體元件，例如供家用設備(例如電
15 刮鬍刀、平板篩、監視器、印表機、影印機)用者，或供建築部門用之蓋板，及供汽車及鐵道車輛用之元件。再者，其可用於電氣工程領域中，因為其具極佳的電氣性質。

再者，根據本發明之聚合物組成物可用以例如製造
20 以下模塑物：

供鐵道車輛、船舶、巴士、其他汽車及航空器用之內部修整元件，供含小型變壓器之電器設備用之殼蓋、殼體，供資料傳播及傳送用之設備的殼體，平壁元件，供安全裝置用之殼體，供汽車用之尾擾流板(rear spoiler)及其他
25 他汽車本體元件，熱絕緣的運輸容器，供欄住或照料小動

五、發明說明 (20)

物用之裝置，供覆蓋通風口用之網柵，供涼亭及花棚用之模塑物，供花園裝置用之殼體。

本發明包含藉著自前述製得之板片或薄膜熱成形而製備之模塑物。

- 5 因此，本發明亦提供根據本發明組成物之用途，以俾製造任何類型的模塑物。

基於極佳的線上可塗漆性，本發明亦提供經線上塗漆之模製物，較佳為汽車外部元件，例如車輪防護裝置、擋泥板、鏡片外蓋等。

- 10 以下實施例係用以進一步說明本發明。

實例

根據表 1 之數據，製造組合物，進一步處理為試樣以及測試。

15

成分 A：

聚醯胺 6,6(Radipol® A45, Chimica SPA, Cologno, Mouzese)。

- 20 成分 A2：

Noryl® GTX 974(General Electric Plastics, Bergen op Zoomen, 荷蘭)。

成分 B：

- 25 40 重量份苯乙烯與丙烯腈(比例為 73:27)共聚合物接

五、發明說明 (21)

枝於 60 重量份聚丁二烯橡膠(以微粒形式交聯)上之接枝聚合物(平均粒徑 $d_{50}=0.28$ 微米),係藉由乳液聚合反應製備。

5 成分 C:

Naintsch A3(Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, 奧地利)滑石,根據製造商,係具平均粒徑(d_{50})為 1.2 微米。

10 成分 D:

含 1 莫耳%馬來酸酐之苯乙烯與丙烯腈(重量比為 2.1:1)之三元聚合物。

成分 E:

15 具苯乙烯/丙烯腈重量比為 72:28 及限制黏度為 0.55 dl/克(在 20°C 下之二甲基甲醯胺中測定)之苯乙烯/丙烯腈共聚合物。

成分 F

20 添加劑,請看表 1。

根據本發明模塑組成物之製備及測試

於 3 升內捏和器中進行組成物成分之混合。成型物件係在 260°C 之 Arburg 270E 類型之射出成形機製得。

25 熱畸變溫度 HDT 係根據 ISOR 75 決定。

五、發明說明 (22)

縱向膨脹係數($\text{pm} \times \text{K}^{-1}$)係根據 ASTM E 831 決定。

為了決定光學收縮測量值，在材料溫度為 260°C 、壓力為 500 巴及模具溫度為 80°C 下，射出成形 $60 \times 60 \times 2$ 毫米之板片。接著立即於縱向及橫向測量此板片，接著在 5 80°C 下熱處理 1 小時，且接著再度測量。長度測量值之差異係以長度或寬度收縮率之%表示。重複此程序五次，並且表明平均值。

個別試驗之結果摘錄於表 1 中。

10

表 1

實例		C1	1	2
成分				
A1	聚醯胺 6,6		65.91	62.62
A2	Noryl® GTX 974	100		
B	接枝聚合物		20.00	19.05
C	滑石		9.42	8.95
D	相容劑			4.92
E	苯乙烯/丙烯腈共聚合物		3.01	2.86
F1	脫模劑		0.25	0.25
F2	安定劑		1.41	1.35
性質：				
$a_n(\text{RT})$	$[\text{kJ/m}^2]$	n.b. ¹⁾	66.3 b ²⁾	n.b. ¹⁾
E 模量	$[\text{GPa}]$	2,150	3,000	3,200
HDT B	$[^{\circ}\text{C}]$	180	186	194
收縮率	$[\%]$	1.3	-	0.95
熱膨脹係數	$10^{-4}/\text{K}$	0.76	0.76	0.75
表面		OK ³⁾		OK

1) n.b. = 未破裂
2) b = 脆破裂性質

五、發明說明（23）

3) OK = 適當的(等級A)

於線上塗漆過程，實例(2)之材料通過全部的塗漆線。接續的試驗得到較C1之例中更佳的韌度，同樣良好的表面以及更佳的收縮性質。

雖然為了說明之目的，本發明已於以上詳述，然而應瞭解此細節僅用以說明之目的且本案得由熟悉本技藝之人士施以變化，然皆不脫本發明之精神及範圍，其僅受限於如附申請專利範圍。

裝
訂
線

10

四、中文發明摘要（發明之名稱：

經衝擊性修飾的聚合物組成物

本發明關於一種經衝擊性修飾的聚醯胺組成物及適合線上塗漆之依此所製的模塑物，以及關於經線上塗漆之模塑物的製法。

英文發明摘要（發明之名稱： Impact-modified polymer compositions

The invention relates to impact-modified polyamide compositions and molding produced therefrom which are suitable for on-line lacquering, and the production of moldings which have been subjected to on-line lacquering.

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

專利申請案第 91121535 號
 ROC Patent Appln. No. 91121535
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
 (民國 92 年 9 月 7 日送呈)
 (Submitted on September 7, 2003)

5

1. 一種經衝擊性修飾的聚醯胺組成物，係包含：

- A) 55 至 90 重量份之聚醯胺，
- 10 B) 0.5 至 50 重量份之接枝聚合物，及
- C) 0.1 至 30 重量份具各向異性顆粒幾何之礦物
顆粒，
- D) 0 至 50 重量份之熱塑性聚合物作為相容劑，
其包
- 15 D.1 乙烯基芳族單體，
- D.2 至少一種單體選自包含 C_2 至 C_{12} -烷基甲
基丙烯酸酯、 C_2 至 C_{12} -烷基丙烯酸酯、
甲基丙烯腈及丙烯腈之組群，及
- D.3 $\alpha \beta$ -不飽和成份包含二羧酸二酐，及
- 20 E) 0 至 30 重量份乙基(共)聚合物，含有至少一
種單體選自包含乙基芳族、乙基氰化物、(甲
基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯、不飽和羧酸及不
飽和羧酸之衍生物之組群，

25 其中該接枝聚合物非以乙烯-丙烯橡膠或以乙烯-
丙烯及非共軛二烯為基底之橡膠為基底作為接枝
基劑，且

其中所有成分之重量份總和經標準化為 100。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，係含有 0.5 至

六、申請專利範圍

50 重量份之成分 D。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該礦物顆粒具長徑比為大於 1。
4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該礦物顆粒具長徑比為大於 2。
5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中該礦物顆粒具長徑比為大於 5。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該礦物顆粒係為板狀或纖維狀。
- 10 7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該礦物顆粒為具薄層或纖維狀幾何之滑石、矽酸鹽或鋁矽酸鹽。
8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中該礦物顆粒為膠狀黏土、矽礦石、雲母、高嶺土、水滑石、鋰蒙脫石或蒙脫石。
- 15 9. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中該滑石具氧化鎂含量為 28 至 35 重量%及二氧化矽含量為 55 至 65 重量%。
10. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中該滑石具平均粒度 d_{50} 為 < 10 微米。
- 20 11. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該接枝聚合物於至少一種接枝基劑上具至少一種乙烯基單體且具玻璃轉變溫度 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 。
12. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中具至少一

六、申請專利範圍

種單體之該接枝聚合物係為

B.1.1) 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、於核上經鹵素或
烷基取代之苯乙烯及(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -
烷基酯，及

5 B.1.2) 不飽和腈、(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯及
不飽和羧酸之衍生物，係接枝於具玻璃轉
變溫度 $\leq 10^\circ\text{C}$ 之接枝基劑上。

13. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該接枝基
劑係選自至少一種由二烯橡膠、二烯橡膠之共聚
10 合物、丙烯酸酯橡膠、聚胺基甲酸酯橡膠、矽酮
橡膠、氯丁二烯橡膠及乙烯/醋酸乙烷基酯所組
成之群之橡膠。

14. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該接枝
基劑為二烯橡膠、二烯與乙烷基單體之共聚合物
15 或其混合物。

15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，尚含有(乙烷基)
共聚合物、防燃劑、抗滴劑、填料、異於成分 C
之增強物質或添加劑。

16. 一種模塑物，其係藉含有以下成分之組成物製得
20 A) 55 至 90 重量份之聚醯胺，
B) 0.5 至 50 重量份之接枝聚合物，及
C) 0.1 至 30 重量份具各向異性顆粒幾何之礦物
顆粒，

其中該接枝聚合物非以乙烯-丙烯橡膠或以乙烯-

六、申請專利範圍

丙烯及非共軛二烯為基底之橡膠為基底作為接枝基劑，且

其中所有成分之重量份總和經標準化為 100。

17. 如申請專利範圍第 16 項之模塑物，其為汽車外部元件，其中該元件係經線上塗漆。
- 5
18. 如申請專利範圍第 16 項之模塑物，該模塑物係經線上塗漆。

裝

訂

線