



申請日期	91.3.27
案號	91106075
類別	F08K3/00

91106075

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	經填充之熱塑性組成物
	英文	FILLED THERMOPLASTIC COMPOSITION
二、發明人	姓名	(1)湯姆斯 D. 特勞哥特 Thomas D. Traugott (2)李歐 R. 諾瓦克 Leo R. Novak
	國籍	美國 USA
三、申請人	住、居所	(1)美國密西根州聖福市綠草巷1999號 1999 Greenmeadow Court, Sanford, Michigan 48657, USA (2)美國德州傑克森湖市箭木209號 209 Arrow Wood, Lake Jackson, Texas 77566, USA
	姓名 (名稱)	美商·陶氏全球科技股份有限公司 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.
三、申請人	國籍	美國 USA
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·華盛頓街1790號大樓 Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, USA
三、申請人	代表人 姓名	葛拉漢 E. 泰勒 GRAHAM E. TAYLOR

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國 ( 地 區 ) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 2001,4,19 案 號 ： 09/838,476 ，  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)

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 )

本發明係有關經填充之熱塑性組成物及其製備物件。

包含熱塑性聚合物之模製或擠塑物件發現廣泛用於大量之各種不同應用，例如，於汽車、船、摩托雪車、個人式船舶、所有地形用之交通工具、家庭用具、電子產品外殼、家俱、地板覆蓋物、牆壁覆蓋物、腳部穿著物(諸如，鞋子、靴子、滑雪靴及溜冰鞋)。

此等物件之物理性質需求係被改變且依應用而定。此項技藝已知係熱塑性聚合物可含有非聚合之材料作為填料，以改變其某些性質。因此，各種不同之礦物性或無機之填料可被使用以改變熱塑性聚合物之一或多種機械性質，諸如，線性熱膨脹係數；模量；衝擊性(特別是低溫衝擊性)；抗張強度；撓性強度及彈性。例如，參見US-A-4,528,303，其係揭示一種包含藉由黏土之燒結而製得之填料之聚合物基質，其係用以使性質性能達最佳，偶合劑之使用。

一種重要性質，特別是對於物件表面，係抗擦痕性，有時稱為抗刮痕性及表面抗損性。“擦痕”係二表面間之滑動接觸形成表面或“擦痕”標記而造成之表面變形。例如，當用於真空清潔器外殼、汽車保險桿托板、地板覆蓋物或滑雪靴之熱塑性材料具有低的抗擦痕性，當真空清潔器外殼或保險桿偶爾碰撞其它物件時或當人們行走於地板上或當右滑雪靴接觸左滑雪靴時，擦痕變得可見到。此等擦痕記號係高度非所欲的。

因此，本發明之主要目的係提供一種具有此項技藝先

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

錄

## 五、發明說明 ( 2 )

前未知之於擠塑或模製之物件內之機械性質(諸如,加工處理性、硬挺性、韌性及抗擦痕性)平衡之經填充之熱塑性組成物。

本發明之經填充之熱塑性組成物包含(a)熱塑性聚合物, (b)未燒結之填料, (c)具有少於2.5微米之平均顆粒尺寸及等於或少於13微米之最大顆粒尺寸之燒結填料, 選擇性之(d)衝擊改質劑及選擇性之(e)滑動劑。

於另一方面, 本發明係包含自上述經填充之熱塑性組成物製備(例如, 擠塑或模製)物件之方法。

於另一方面, 本發明包含上述之經填充之熱塑性組成物之製備(例如, 擠塑或模製)物件。

本發明之經填充之熱塑性組成物係特別用於製備模製物件, 值得注意係藉由射出成型技術製得之需要強度及韌性之良好平衡及良好之抗刮痕性及表面抗損性之具有大表面之物件。此等性質對於汽車應用(諸如, 內裝、保險桿、保險桿托板、柱子及儀表板); 摩托雪車、個人式船舶及所有地形用之交通工具應用(諸如, 飛機引擎罩、擋板、面板及主體覆蓋物); 船; 電及電設備裝置之外殼及覆蓋物; 及其它家用及個人之物件(包含, 例如, 器具之外殼, 諸如, 真空清潔器之外殼、家庭用具、冷凍容器及板條箱); 草地及花園用之家俱; 建築物及結構之片材(包含地板覆蓋物及牆覆蓋物); 腳部穿著物(諸如, 鞋子、靴子及滑雪靴、及直排輪鞋及溜冰鞋之外殼)之製備物件係特別所欲的。

本發明之經填充之熱塑性組成物之組份(a)係熱塑性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

錄

## 五、發明說明 ( 5 )

於100重量%，較佳係少於或等於90重量%，更佳係少於或等於80重量%，且最佳係少於或等於70重量%，其係以聚丙烯之重量為基準計。

用於本發明之聚丙烯之熔融流速率(MFR)一般係等於或大於1克/10分鐘(g/10 min)，較佳係等於或大於5克/10分鐘，更佳係等於或大於10克/10分鐘，更佳係等於或大於15克/10分鐘，且最佳係等於或大於20克/10分鐘。此間使用之聚丙烯之熔融流速率一般係等於或少於100克/10分鐘，較佳係等於或少於75克/10分鐘，更佳係等於或少於65克/10分鐘，更佳係等於或少於50克/10分鐘，且最佳係等於或少於35克/10分鐘。除非其它表示，熔融流速率係依據ASTM D 1238且於230°C及2.16公斤(kg)之施加载重決定。

若多於一種聚丙烯組份被使用，較佳係具有具1至20克/10分鐘之MFR之第一聚丙烯組份，及具20至100克/10分鐘之第二聚丙烯組份，其中形成之聚丙烯具有15至75且較佳係20至65克/10分鐘之範圍之MFR。

本發明聚丙烯之部份或全部可被接枝改質。聚丙烯之較佳接枝改質係藉由除至少一乙烯不飽和基(例如，至少一雙鍵)外另含有至少一羰基(-C=O)且將接枝至如上所述之聚丙烯之任何不飽和有機化合物達成。含有至少一羰基之不飽和有機化合物之代表性例子係羧酸、酐、酯及其鹽，為金屬性及非金屬性。較佳地，有機化合物含有與羰基共軛之乙烯不飽和基。代表性之化合物包含馬來酸、福馬酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、-甲基丁烯酸，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

錄

## 五、發明說明 ( 6 )

肉桂酸及其酐、酯及鹽衍生物，若有的話。馬來酸酐係較佳之含有至少一乙烯不飽和基及至少一羰基之不飽和有機化合物。

含有至少一羰基之不飽和有機化合物可藉由任何已知技術接枝至聚丙烯，諸如，US-A-3,236,917；US-A-5,194,509及US-A-4,905,541中教示者。

接枝聚丙烯之不飽和有機化合物含量係至少0.01重量%，較佳係至少0.1重量%，且最佳係至少0.5重量%，其係以聚丙烯及有機化合物之結合重量為基準計。不飽和有機化合物之最大含量可依方便性改變，但典型上，其係不超過10重量%，較佳地，其係不超過5重量%，且最佳係不超過2重量%，其係以聚丙烯及有機化合物之結合重量為基準計。

一般，(a)熱塑性聚合物係以至少40份重量(較佳係至少45份重量，更佳係至少50份重量，最佳係至少55份重量)之量使用，其係以總組成物之重量為基準計。一般，熱塑性聚合物係以少於或等於95份重量(較佳係少於或等於90份重量，更佳係少於或等於80份重量，更佳係少於或等於70份重量，且最佳係少於或等於65份重量)之量使用，其係以總組成物之重量為基準計。

本發明中之組份(b)係一或多種未燒結之填料，諸如，碳酸鈣、滑石、高嶺土、雲母、鈣矽石、中空玻璃珠、氧化鈦、矽石、碳黑、玻璃纖維、鈦酸鉀或單層之陽離子交換層狀矽酸鹽材料，諸如，蒙脫石、直閃石(bidelite)、皂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

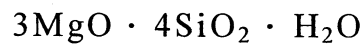
訂

錄

## 五、發明說明 ( 7 )

石及鋰蒙脫石。較佳未燒結填料係碳酸鈣、滑石、高嶺土、雲母、鈣矽石或其組合物。參見，例如，US-A-5,091,461；US-A-3,424,703；EP 639,613 A1及EP 391,413，其中此等材料及其作為聚合物樹脂之未燒結填料之適當性被普遍描述。較佳之未燒結填料係滑石。

較佳之未燒結滑石具有非常低之自由金屬氧化物含量。最適合之礦物滑石係水合矽酸鎂，其一般係以理論化學式表示：



滑石之組成物可依所採礦之位置而些微改變。

未燒結填料於維持自此樹脂製得之模製物件之較佳性質(例如，韌性及硬挺性)之適當性已被發現係填料顆粒之平均之長度對厚度比例(L/T)之函數，其一起獲得均一之小顆粒尺寸之填料。較佳之未燒結填料具有1至30之平均L/T。更佳係併入具有平均L/T(依據下述技術測量)係至少1(較佳係至少1.5，更佳係至少2，更佳係至少3，且最佳係至少4)之填料之組成物。關於L/T之最大量，已發現所欲地係具有最高達及包含30(較佳係最高達及包含25，更佳係最高達及包含20，更佳係最高達及包含15，且最佳係最高達及包含12)之值。

為決定L/T比例，填料長度(或最長尺寸，諸如，板狀顆粒之直徑)及其厚度(可測量之二維之最短尺寸)可藉由製備填料改質之聚合物樹脂樣品及自藉由後散射電子顯像產生之數位化影像且使用掃瞄式電子顯微鏡測量分散顆粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

錄

## 五、發明說明 ( 8 )

之顆粒尺寸及於影像分析器內分析數位化影像而測量。較佳地，影像尺寸係至少最大顆粒尺寸之尺寸之至少10倍。

包含於本發明範圍內之經填充之熱塑性組成物一般使用具少於或等於10微米( $\mu\text{m}$ )(較佳係少於或等於 $3\mu\text{m}$ ，更佳係少於或等於 $2\mu\text{m}$ ，更佳係少於或等於 $1.5\mu\text{m}$ ，且最佳係少於或等於 $1.0\mu\text{m}$ )之數平均顆粒尺寸(其係藉由沈降方法測量，其係測量於已知性質之液體內之不同尺寸顆粒之由重力誘發之沈降速率)之未燒結填料。一般，若可獲得，等於或大於 $0.001\mu\text{m}$ (較佳係等於或大於 $0.01\mu\text{m}$ ，更佳係等於或大於 $0.1\mu\text{m}$ ，或最佳係等於或大於 $0.5\mu\text{m}$ )之較小平均顆粒尺寸可非常適合地被使用。包含於本發明範圍內之經填充之熱塑性組成物一般使用具最大顆粒尺寸(有時稱為極大顆粒尺寸)係少於或等於 $13\mu\text{m}$ (較佳係少於或等於 $12\mu\text{m}$ ，更佳係少於或等於 $10\mu\text{m}$ ，且最佳係少於或等於 $8\mu\text{m}$ )之未燒結填料。

較佳地，顆粒尺寸之決定係於可得自Micromeritics之SEDIGRAPH™5100(使用以WINDOWS™為主之軟體程式)施行。測試樣品係藉由使3克之滑石懸浮於25毫升之0.1%之Daxad 30溶液及其後添加2毫升之異丙基醇而製備。混合物被攪拌。另外25毫升之0.1%之Dadax 30溶液被添加，然後，樣品被聲處理分析。下列報告選擇被選擇：累積分率表、累積圖及頻率圖。

依據本發明之經填充之熱塑性組成物內之未燒結填料係以至少1份重量之量存在，較佳係至少2份重量，更佳

(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 )

係至少3份重量，更佳係至少4份重量，且最佳係至少6份重量，其係以組成物之總重量為基準計。一般，已發現充分地使用最高達且包含30份重量之未燒結填料之量，較佳係最高達且包含25份重量，更佳係最高達且包含20份重量，且最佳係最高達且包含15份重量，其係以組成物之總重量為基準計。

於本發明中之組份(c)係一或多種之燒結填料，較佳係滑石、高嶺土或其組合物。參見，例如，US-A-4,528,303，其中此等材料及其作為聚合物樹脂之燒結填料之適當性一般被描述。燒結滑石係較佳之燒結填料。

燒結處理係由使選定之礦物加熱至至少800°C之溫度所組成，此方法係於大氣壓、於氮氬圍下或於潮濕空氣氛圍下完成；其可於靜式或動態之爐內完成此方法。一方面，此燒結作用造成礦物之去羥基反應，其將包含其高於800°C之結構水，且另一方面，其起始結晶結構之轉化反應，其將產生頑輝石及矽石之緻密之於原處之混合物。混合物基本上係頑輝石及矽石，但亦可含有小量之與礦床性質有關之礦物雜質，其不會構成問題。加熱時間不重要，且可於廣泛極限改變，例如，數秒(於閃式燒結之情況)至10小時(於批式旋轉爐內燒結之情況)之範圍。當然，此時間於所有情況皆需足以施行上述之結晶轉化。

依據本發明較佳被使用之燒結滑石係由於900°C至1300°C之溫度之靜式或旋轉式爐內加熱30分鐘至5小時範圍之時間所組成。

(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 )

滑石之燒結百分率可藉由下列方程式決定：

$$\text{燒結百分率} = 100 \times [1.0 - (\text{調整之LOI} / \text{總理論重量損失})]$$

其中點火損失(LOI)係藉由使滑石樣品稱重(較佳係1.5至2克之樣品)於預先點火、預先稱重(W1)之鉑製坩鍋內而決定。將其移轉至爐，於200°C乾燥10分鐘且於乾燥器內冷卻。冷卻之樣品及坩鍋被稱重(W2)，移轉至馬弗(muffle)爐，於1000°C燒結30分鐘，且於乾燥器內冷卻。冷卻之樣品及坩鍋被稱重(W3)且重量損失(LOI)依下述計算：

$$\text{重量損失率} = [(W2 - W3) / (W2 - W1)] * 100$$

LOI被調整以考量LOI測量中包含之任何殘質或加工品(調整之LOI)。調整之LOI與總理論重量損失(其係100%之滑石燒結)比較，典型上係4.4%。例如，具0.0022克之調整LOI之1克樣品係具有95%之燒結：

$$95\% \text{燒結率} = 100 \times [1.0 - (0.0022 \text{克} / 0.044 \text{克})]$$

較佳地，本發明之燒結滑石具有等於或大於80之燒結率，更佳係等於或大於85%且最佳係等於或大於90%，其係藉由LOI測量。

較佳地，本發明之燒結滑石具有等於或大於60之杭特(Hunter)L\*乾亮度值，更佳係等於或大於65，且最佳係等於或大於70，其係藉由ASTM E 1347測試方法測量。

包含於本發明範圍內之經填充之熱塑性組成物一般係使用具少於2.5 μm(較佳係少於或等於2.4 μm，更佳係少於或等於2.2 μm，更佳係少於或等於2 μm，且最佳係少於或等於1.5 μm)之數平均顆粒尺寸(藉由上述沈降方法測量)

(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 )

之燒結填料。一般，若可獲得，等於或大於 $0.1 \mu\text{m}$ (較佳係等於或大於 $0.3 \mu\text{m}$ ，更佳係等於或大於 $0.5 \mu\text{m}$ ，或最佳係等於或大於 $0.6 \mu\text{m}$ )之較小平均顆粒尺寸將非常適合被使用。包含於本發明範圍內之經填充之熱塑性組成物一般係使用具少於或等於 $13 \mu\text{m}$ (較佳係少於或等於 $12 \mu\text{m}$ ，更佳係少於或等於 $10 \mu\text{m}$ ，更佳係少於或等於 $8 \mu\text{m}$ ，更佳係少於或等於 $6 \mu\text{m}$ ，且最佳係少於或等於 $4 \mu\text{m}$ )之最大顆粒尺寸之燒結填料。

依據本發明之經填充之熱塑性組成物內之燒結填料係以至少1份重量之量存在，較佳係至少2份重量，更佳係至少3份重量，更佳係至少4份重量，且最佳係至少6份重量，其係以組成物之總重量為基準計。一般，已發現充分使用最高達且包含30份重量之燒結填料量，較佳係最高達且包含25份重量，更佳係最高達且包含20份重量，且最佳係最高達且包含15份重量，其係以組成物之總重量為基準計。

本發明之經填充之熱塑性組成物可進一步包含(d)衝擊改質劑。較佳之衝擊改質劑係具有等於或少於 $0^{\circ}\text{C}$ (較佳係等於或少於 $-10^{\circ}\text{C}$ ，更佳係等於或少於 $-20^{\circ}\text{C}$ ，且最佳係等於或少於 $-30^{\circ}\text{C}$ )之 $T_g$ 之彈性體或橡膠質之材料。 $T_g$ 係聚合物材料顯示其物理性質(包含，例如，機械強度)突然改變時之溫度或溫度範圍。 $T_g$ 可藉由差式掃描量熱術決定。

適當之衝擊改質劑包含諸如丙烯酸酯橡膠之聚合物，特別是於烷基具有4至6個碳之烷基丙烯酸酯之同聚物

(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 )

及共聚物。適當之衝擊改質劑亦可為丁二烯之接枝同聚物或共聚物，其係以苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之聚合物接枝。某些較佳之此型式之含橡膠之材料係已知之甲基丙烯酸甲酯、丁二烯及苯乙烯型(MBS-型)之芯/殼接枝共聚物，其具有等於或少於 $0^{\circ}\text{C}$ 之 $T_g$ 及大於40%(典型上係大於50%)之橡膠含量。其一般係藉由於共軛二烯聚合物橡膠芯(較佳係丁二烯之同聚物或共聚物)存在中使苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯及/或等化單體接枝聚合而獲得。接枝單體可同時或依序添加至反應混合物，且當依序添加時，層狀、殼狀或疣狀之附屬物可於基材膠乳或芯部周圍集結。單體可以各種不同比例彼此添加。

聚合形成之包含一或多種 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{20}$   $\alpha$ -烯烴之聚烯烴彈性體係較佳之衝擊改質劑。選為本發明聚烯烴彈性體之聚合物形式之例子包含 $\alpha$ -烯烴之共聚物，諸如，乙烯及丙烯、乙烯及1-丁烯、乙烯及1-己烯或乙烯及1-辛烯之共聚物，及乙烯、丙烯及二烯共單體(諸如，己二烯或或亞乙基降冰片烯)之三元聚合物。

較佳之聚烯烴彈性體係實質線性之乙烯聚合物或線性乙烯聚合物(S/LEP)或一或多種之每一者之混合物。實質線性乙烯聚合物及線性乙烯聚合物皆係已知。實質線性乙烯聚合物及其製備方法係完全描述於US-A-5,272,236及US-A-5,278,272。線性乙烯聚合物及其製備方法係完全揭示於US-A-3,645,992；US-A-4,937,299；US-A-4,701,432；US-A-4,937,301；US-A-4,935,397；US-A-5,055,438；EP

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

錄

## 五、發明說明 ( 13 )

129,368 ; EP 260,999 及 WO 90/07526 。

於此使用時，“線性乙烯聚合物”係指具線性主幹(即未交聯)、無長鏈分支、窄的分子量分佈及，對於 $\alpha$ -烯烴共聚物，窄組成分佈之乙烯同聚物或乙烯與一或多種 $\alpha$ -烯烴共單體之共聚物。再者，於此使用時，“實質線性乙烯聚合物”係指具線性主幹、特定及有限含量之長鏈分支、窄分子量分佈及，對於 $\alpha$ -烯烴共聚物，窄組成分佈之乙烯同聚物或乙烯及一或多種 $\alpha$ -烯烴共單體之共聚物。

線性共聚物內之短鏈分支係自有意添加之 $C_3$ 至 $C_{20}$  $\alpha$ -烯烴共單體之聚合反應時形成之側烷基產生。窄組成分佈有時亦稱為均質短鏈分支。窄組成分佈及均質短鏈分支係指 $\alpha$ -烯烴共單體係無規地分佈於乙烯及 $\alpha$ -烯烴共單體之特定共聚物內且實質上所有共聚合物分子具有相同之乙烯對共單體之比例。組成分佈之窄度係藉由組成分佈分支指數(CDBI)或有時稱為短鏈分支分佈指數值指示。CDBI係定義成具有50%之中等莫耳共單體含量內之共單體含量之聚合物分子之重量百分率。CDBI可，例如，藉由使用溫度上升洗提分級(如Wild於聚合物科學期刊，聚合物物理編輯，第20冊，441頁(1982)或US-A-4,798,081所述)而輕易計算。本發明中之實質線性乙烯共聚物及線性乙烯共聚物之CDBI係大於30%，較佳係大於50%，且更佳係大於90%。

實質線性乙烯聚合物內之長鏈分支係非短鏈分支之聚合物分支。典型上，長鏈分支係藉由經生長聚合物鏈內之 $\beta$ -水合物去除而於原位產生寡聚 $\alpha$ -烯烴而形成。形成

(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 )

物種係相對較高分子量之乙烯基終端之烴，其於聚合反應時產生大的側烷基。長鏈分支可進一步定義成具有大於 $n-2$ 個碳之鏈長度之聚合物主幹之烴分支，其中 $n$ 係故意添加至反應器之最大 $\alpha$ -烯烴共單體。乙烯同聚物或乙烯及一或多種 $C_3$ 至 $C_{20}$   $\alpha$ -烯烴共單體之共聚物內之較佳長鏈分支具有至少20個碳至最高係更佳地達該分支所側接之聚合物主幹內之碳數。長鏈分支可單獨使用 $^{13}C$ 核磁共振光譜或以凝膠滲透色譜分析術-激光散射(GPC-LALS)或相似分析技術分辨。實質上線性乙烯聚合物含有至少0.01長鏈分支/100個碳，且較佳係0.05長鏈分支/100個碳原子。一般，實質線性乙烯聚合物含有少於或等於3長鏈分支/1000個碳，且較佳係少於或等於1長鏈分支/1000個碳。

較佳之實質線性乙烯聚合物係藉由使用以茂金屬為主之催化劑(其能於處理條件下輕易地聚合高分子量之 $\alpha$ -烯烴共聚物)製備。於此使用時，共聚物係指二或更多種之故意添加共單體之聚合物，例如，諸如藉由使乙烯與至少一其它之 $C_3$ 至 $C_{20}$ 共單體聚合製備者。較佳之線性乙烯聚合物可以相似方式且使用，例如，以茂金屬或鈳為主之催化劑於不會使非故意添加至反應器之單體聚合之條件下製備。實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物之其它基本特性包含低殘質含量(即，其間之低濃度之用以製備聚合物之催化劑，未反應共單體及於聚合反應期間製得之低分子量之寡聚物)，及受控制之分子結構，其提供良好之加工處理性，即使分子量分佈相對於傳統烯烴聚合物係更窄。

(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 )

雖然用以實施本發明之實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物包含實質線性乙烯同聚物或線性乙烯同聚物，較佳地，實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物包含50至95重量%間之乙烯及5至50(且較佳係10至25)重量%之至少一 $\alpha$ -烯烴共單體。實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物中之共單體含量一般係以添加至反應器之量為基準計算，且可使用依據ASTM D-2239方法B之紅外線光譜術測量。典型上，實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物係乙烯與一或多種 $C_3$ 至 $C_{20}$   $\alpha$ -烯烴之共聚物，較佳係乙烯與一或多種 $C_3$ 至 $C_{10}$   $\alpha$ -烯烴共單體之共聚物，且更佳係乙烯與一或多種之選自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯及1-辛烯所組成之族群之共單體之共聚物。最佳地，共聚物係乙烯與1-辛烯之共聚物。

此等實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物之密度係等於或大於 $0.850 \text{ g/cm}^3$ ，較佳係等於或大於 $0.855 \text{ g/cm}^3$ ，更佳係等於或大於 $0.857 \text{ g/cm}^3$ ，且最佳係等於或大於 $0.858 \text{ g/cm}^3$ 。一般，此等實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物之密度係少於或等於 $0.935 \text{ g/cm}^3$ ，較佳係少於或等於 $0.900 \text{ g/cm}^3$ ，更佳係少於或等於 $0.872 \text{ g/cm}^3$ ，更佳係少於或等於 $0.868 \text{ g/cm}^3$ ，且最佳係少於或等於 $0.863 \text{ g/cm}^3$ 。

若多於一種實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物化合物被使用，較佳係具有具 $0.855$ 至 $0.864 \text{ g/cm}^3$ 密度之第一實質線性乙烯聚合物組份或線性乙烯聚合物組份，及具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

0.865至0.872 g/cm<sup>3</sup>密度之第二實質線性乙烯聚合物組份或線性乙烯聚合物組份，其中形成之實質線性乙烯聚合物、實質線性乙烯聚合物或其組合物具有0.857至0.870 g/cm<sup>3</sup>之密度，且最佳係0.858至0.868 g/cm<sup>3</sup>。

實質線性乙烯聚合物之熔融流比例(以I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>測量)係大於或等於5.63，較佳係6.5至15，且更佳係7至10。I<sub>2</sub>係依據ASTM編號D 1238且使用190°C及2.16公斤("kg")質量測量。I<sub>10</sub>係依據ASTM編號D 1238且使用190°C及10.0kg質量測量。

實質線性乙烯聚合物之分子量分佈(Mw/Mn)係重量平均分子量(Mw)除以數平均分子量(Mn)。Mw及Mn係藉由凝膠滲透色譜術(GPC)測量。對於實質線性乙烯聚合物，I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>比例指示長鏈分支度，即，I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>比例愈大，愈多長鏈分支存在於聚合物內。於較佳之實質線性乙烯聚合物，Mw/Mn係與I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>以方程式： $Mw/Mn \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 呈相互關係。一般，實質線性乙烯聚合物之Mw/Mn係至少1.5，且較佳係至少2.0，且係少於或等於3.5，更佳係少於或等於3.0。於最佳具體例中，實質線性乙烯聚合物亦由單一差式掃描量熱術(DSC)熔融波峰定其特性。

此等實質線性乙烯聚合物或線性乙烯聚合物之較佳I<sub>2</sub>熔融指數係0.1克/10分鐘至100克/10分鐘，更佳係0.5克/10分鐘至20克/10分鐘，且最佳係0.5克/10分鐘至10克/10分鐘。

若多於一種實質線性乙烯聚合物組份或線性乙烯聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 17 )

合物組份被使用，較佳係具有具0.4至0.9克/10分鐘之 $I_2$ 熔融指數之第一實質線性乙烯聚合物組份或線性乙烯聚合物組份，及具1至10克/10分鐘之 $I_2$ 熔融指數之第二實質線性乙烯聚合物組份或線性乙烯聚合物組份。

衝擊改質劑係以足以提供所欲之加工處理性及抗衝擊性平衡之量用於本發明之經填充之熱塑性組成物。一般，衝擊改質劑係以至少1份重量(較佳係至少5份重量，更佳係至少10份重量，且最佳係至少15份重量，其係以總組成物之重量為基準計)之量使用。一般，衝擊改質劑係以少於或等於40份重量(較佳係少於或等於35份重量，更佳係少於或等於30份重量，更佳係少於或等於25份重量，且最佳係少於或等於20份重量，其係以總組成物重量為基準計)之量使用。

本發明之經填充之熱塑性組成物選擇性含有組份(e)滑動劑。較佳地，滑動劑係離子性，更佳地，滑動劑係非離子性。離子性滑動劑之例子係芳香族或脂族之烴油之鹽衍生物，諸如，硬脂酸鎂、硬脂酸鈣或硬脂酸鋅。

有用之非離子性滑動劑包含，例如，芳香族或脂族之烴油，及此等油之酯、醯胺、醇及酸，例如，礦物油。環烷油、甘油單硬脂酸酯、季戊四醇單油酸酯、硬脂醯胺、飽和脂肪酸醯胺或乙撐雙(醯胺)、不飽和脂肪酸醯胺或乙撐雙(醯胺)、己二酸、癸二酸、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯、天然油(諸如，蓖麻油、玉米油、棉花籽油、橄欖油、油菜籽油、黃豆油、葵花油、其它蔬菜油及動物油)，及此等油之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

酯、醇及酸，聚醚多元醇或蠟，諸如，聚乙烯蠟，但不限於此。

較佳之非離子性滑動劑係二醇或含氟之聚合物。更佳之非離子性滑動劑係矽酮聚合物，較佳係矽酮油。最佳之非離子性滑動劑係不飽和脂肪酸醯胺，例如，油酸醯胺、芥子酸醯胺、亞油酸醯胺及其混合物。

一般，滑動劑之較佳濃度係0份重量至0.5份重量之範圍，較佳係0.1份重量至0.4份重量，且最佳係0.2份重量至0.3份重量，其係以總組成物之重量為基準計。

再者，所請求之經填充之熱塑性組成物亦可選擇性地含有一或多種一般用於此型式之熱塑性組成物之添加劑。此型之較佳添加劑包含抗燃添加劑、安定劑、著色劑、抗氧化劑、抗靜電劑、流動促進劑、成核劑，包含澄清劑等，但不限於此。添加劑之較佳例子係抗燃添加劑，諸如，鹵化烴、鹵化碳酸酯寡聚物、鹵化二縮水甘油醚、有機磷化合物、氟化烴、氧化銻及芳香族硫之金屬鹽或其混合物可被使用，但不限於此。再者，使熱塑性組成物安定以對抗藉由，例如，熱、光及氧或其混合(但不限於此)造成之降解之化合物可被使用。

依添加劑及所欲功效而定，此等添加劑可以至少0.01份重量(較佳係至少0.1份重量，更佳係至少1份重量，更佳係至少2份重量，且最佳係至少5份重量，其係以組成物總重量為基準計)之量存在。一般，添加劑係以少於或等於25份重量(較佳係少於或等於20份重量，更佳係少於或等於15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

份重量，更佳係少於或等於12份重量，且最佳係少於或等於10份重量，其係以組成物總重量為基準計)之量存在。

本發明之經填充之熱塑性組成物之製備可藉由此項技藝已知之任何適合混合裝置完成，包含乾式摻合個別組份及其後熔融混合，其可於用以製備完成物件(例如，汽車零件)之擠塑器內直接為之，或於個別擠塑器(例如，Banbury混合器)內預先混合。組成物之乾燥摻合物亦可於無熔融混下直接射出成型。

當藉由施加熱而軟化或熔融時，本發明之經填充之熱塑性組成物可使用傳統技術(諸如，壓縮成型、射出成型、氣體輔助射出成型、壓延、真空成型、熱成型、擠塑及/或吹製成型，其可單獨或結合使用)製成物件。經填充之熱塑性組成物亦可被成形、紡製或拉製成薄膜、纖維、多層層合物或擠塑片材，或可與一或多種之有機或無機之物質於任何適於此目的之機器化合。本發明之經填充之熱塑性組成物較佳係被射出成型。

為例示說明本發明之實施，較佳具體例之例子係如下所示。但是，此等例子非以任何方式限制本發明範圍。

### 範例

範例 1 及比較例 A 與 B 之組成物係於 Werner and Pfleiderer ZSK-30 之 30 毫米 (mm) 雙螺桿擠塑器化合。組份、聚合物及填料之緻密混合物係經由單一振動供料器添加。擠塑器輸出量係 44 磅/小時 (lb/h)。下列係 ZSK-30 擠塑器之化合條件：套筒溫度分佈：169°C，181°C，192°C，及

(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 )

度，5克/10分鐘之熔融流速率(於190°C及2.16公斤之施加承重決定)，2.1之分子量分佈，及大於50之CBDI；

“S/LEP-2”係可得自陶氏化學公司之AFFINITY™ EG 8180之實質線性乙烯/辛烯共聚物，其具有約0.863g/cm<sup>3</sup>之密度，5克/10分鐘之熔融流速率(於190°C及2.16公斤之施加承重決定)，及大於50之CBDI；

“滑石1”係具有1.2 μm之中等顆粒尺寸及7 μm之最大顆粒尺寸之燒結礦物滑石；

“滑石2”係具有1.8 μm之中等顆粒尺寸及13 μm之最大顆粒尺寸之燒結礦物滑石；

“滑石3”係可購自Luzenac之STEAPLAST™ 9502之燒結礦物滑石，其具有2.5 μm之中等顆粒尺寸及12 μm之最大顆粒尺寸；

“滑石4”係可購自Luzenac之JETFIL™ 700C之未燒結礦物滑石，其具有1.5 μm之中等顆粒尺寸及10至12 μm之最大顆粒尺寸；

“芥子酸醯胺”係可得自Witco之KEMAMIDE™之化學式為C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>CONH<sub>2</sub>之不飽和脂肪醯胺；及

“IRGANOX™B 225 FF”係可得自Ciba Geigy之薄片形式之IRGANOX 1010及三(2,4-二-三丁基苯基亞磷酸鹽抗氧化劑1:1混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

第1表

範例 比較例	1	A	B	2	3	C
組成						
PP-1	57.5	57.5				
PP-2			10.5			
PP-3			40.2	24.5	24.5	24.5
PP-4				24.5	24.5	24.5
PP-5				1.5	1.5	1.5
SLEP-1	9	9				
SLEP-2	9	9	24	25	25	25
滑石-1	12	24			12	
滑石-2				12		
滑石-3						12
滑石-4	12		25	12	12	12
芥子酸醯胺	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3
IRGANOX B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

下列測試對範例1至3及比較例A至C操作，且此等測試之結果係顯示於第2表：

“MFR”熔融速率係依據ISO 1133且於230℃及2.16公而之施加承重操作之Kaymess裝置決定；

“撓性正切模量”係依據ISO 178決定。測試係使用聯合(United)機械測試器施行；

“齒形懸樑臂”係依據ISO 180/1A且於23℃決定；

“灰(Ash)”係使用微波馬弗爐MAS-7000決定；

“密度”係依據ISO 1183測量；

“抗張強度”係依據ISO R527為之。測試係使用聯合機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

械測試器施行；

“HDT”承重下之熱變形係於Ceast HDT 300 Vicat機器且依據ISO 75決定，其間測試樣本係未被退火處理，且係於0.45 Mpa之施加壓力下測試；

“Dart”儀器衝擊係依據ASTM D 3763且使用MTS 810儀器衝擊測試器且於15哩/小時(MPH)衝擊下決定。測試結果係於0°C決定。樣本被檢測且以脆化或延展破裂判定，測試結果係以具延展失敗之樣品數報告；

“硬度”肖氏D硬度係依據ISO 868測量；及

“抗刮痕”程度係依據福特實驗室測試方法(Ford Lab Test Method, FLTM BN108-13)決定。裝置係由接連至5個橫樑(250mm長)之可移動之平台所組成。刮擦針係附接至每一橫樑之一端。於每一針之尖部上係高度拋光之硬化鋼球(1.0 +/- 0.1mm之直徑)。每一針係承重對測試板表面產生力量之重量。4個力量程度被選擇以作此研究：15牛頓(N)，10N及7N與3N。藉由壓縮空氣趨動，橫樑迫使針橫互板材表面，其產生刮痕。約100 mm/s之滑動速率被保持。所有測試係於室溫時對測試板材(其係於測試前於25°C調節超過24小時)施行。不會產生刮痕之最大力量值被報告。

(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 )

第II表

範例 比較例	1	A	B	2	3	C
性質						
230°C/kg時之MFR， 克/10分鐘	23	24	14	8.5	8	7.9
撓性正切模量，Mpa	1900	1600	2200	2020	2020	1950
齒形懸樑臂，ft-lb/in	36.1	36.9	35	43.2	42.6	37.9
灰，%	24.1	24.2	24.4	23.4	23.6	23.4
密度，g/cm <sup>3</sup>	1.079	1.08	1.077	1.069	1.067	1.065
抗張屈服，psi	20.2	19.8	21	22.8	22.1	22.9
0.45 Mpa之HDT，°C	111.6	104.2	119	108	112.9	108
Dart，0°C 5個中之延展 破裂數	5	5	5	5	5	3
硬度(肖氏D)	68.3	67.8	68.2	42.1	41.7	41
抗刮痕，N	15	15	7	10	10	10

當使用本發明之經填充之熱塑性組成物時之保持衝擊性質、撓性模量及抗刮痕性之改良藉由與對照組比較而變明顯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

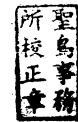
線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 經填充之熱塑性組成物 )

於擠塑或模製之物件中證明改良之抗擦痕性之具加工處理性、硬挺性及韌性之改良性結合之經填充之熱塑性組成物係藉由混合熱塑性聚合物、未燒結之填料及燒結之填料而製得。

## 英文發明摘要 (發明之名稱： FILLED THERMOPLASTIC COMPOSITION )

A filled thermoplastic composition having improved combinations of processability, stiffness and toughness which demonstrates improved scuff resistance in extruded or molded articles is prepared by admixing a thermoplastic polymer, an uncalcined filler and a calcined filler.



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



五、發明說明( )  
4

96.12.18 修正  
年 月 日 補充

-1-己烯、三甲基-1-戊烯、3-甲基-1-己烯、二甲基-1-己烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、甲基乙基-1-戊烯、三甲基-1-庚烯、二甲基辛烯、乙基-1-辛烯、甲基-1-壬烯、乙烯基環戊烯、乙烯基環己烯及乙烯基降冰片烯，其中烷基分支位置未特定，其一般係於烯之3或更高之位置。

較佳地，本發明之聚丙烯係具有高結晶度之同排立構聚丙烯。決定聚丙烯之結晶度之較佳方法係藉由差式掃描量熱術(DSC)。聚丙烯之小樣品(毫克尺寸)被密封於鋁DSC盤內。樣品被置於25公分/分鐘之氮氣清除之DSC測定單元內，並冷卻至-100°C。標準之熱歷史藉由以10°C/分鐘加熱至225°C而對樣品建立。然後，樣品被冷卻至-100°C，且以10°C/分鐘重新加熱至225°C。第二次掃描所觀察之熔融熱( $\Delta H_{\text{觀察}}$ )被記錄。所觀察之熔融熱係與以聚丙烯樣品之重量為基準之重量百分率計之結晶度呈如下方程式所定之關係：

$$\text{結晶度, \%} = \frac{\Delta H_{\text{觀察}}}{\Delta H_{\text{同排立構}}} \times 100$$

其中同排立構聚丙烯之熔融熱( $\Delta H_{\text{同排立構}}$ )，如B. Wunderlich之巨分子物理，第3冊，結晶熔融，Academic Press, New York, 1980,第48頁所報導，係165焦耳/克(J/g)之聚合物。

如此間所界定，高結晶度(藉由DSC決定)係至少62重量%，更佳係至少64重量%，更佳係至少66重量%，更佳係至少68重量%，且最佳係至少70重量%，其係以聚丙烯之重量為基準計。以DSC決定之聚丙烯之結晶度係少於或等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

經濟部中央標準局員工消費合作社印製  
智慧財產局

五、發明說明 ( )  
3

聚合物。此熱塑性聚合物可為同聚物或共聚物。較佳地，熱塑性聚合物係聚烯烴(PO)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚苯撐氧化物(PPO)、苯乙烯及丙烯腈之共聚物(SAN)、丙烯腈、丁二烯及苯乙烯之共聚物(ABS)、聚酯、聚醯胺(例如，耐綸)、熱塑性聚氨基甲酸酯(TPU，例如，PELLATHANE™或ISOPLAST™，其係由陶氏化學公司製造)，或其摻合物(例如，PC/ABS、PC/聚酯、PPO/PS、耐綸/PPO、耐綸/PO及PO/PS)。一般，最常使用之聚烯烴係聚乙烯(PE)及聚丙烯(PP)，其係藉由齊格勒-那塔型或茂金屬催化劑製得。聚丙烯係最佳。

適用於本發明之聚丙烯係文獻已知且可藉由已知技術製備。一般，聚丙烯係同排立構(isotactic)形式，即使其它形式亦可被使用(例如，對排立構(syndiotactic)或亂排立構(atatic)形式)。用於本發明之聚丙烯較佳係聚丙烯之同聚物或丙烯及 $\alpha$ -烯烴(較佳係 $C_2$ 或 $C_4$ 至 $C_{20}$ 之 $\alpha$ -烯烴)之共聚物(例如，無規或嵌段之共聚物)。 $\alpha$ -烯烴係以不多於20莫耳%(較佳係不多於15%，更佳係不多於10%，且最佳係不多於5莫耳%)之量存在於本發明之聚丙烯內。

用以構成丙烯及 $\alpha$ -烯烴之共聚物之 $C_2$ 及 $C_4$ 至 $C_{20}$ 之 $\alpha$ -烯烴之例子包含乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯、4-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯、二乙基-1-丁烯、三甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、乙基-1-戊烯、丙基-1-戊烯、二甲基-1-戊烯、甲基乙基-1-戊烯、二乙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明 ( )  
20

96. 12. 18

修正  
補充

208°C；模具溫度：217°C；熔融溫度：225°C；螺桿速率：250轉/分鐘(rpm)；壓力：32磅/平方英吋(psi)及轉矩：21英吋-磅。擠塑物係以鑄帶條形式冷卻且細分成顆粒。顆粒被用以於具有下列模製條件之90噸Toyo射出成型機上製備測試樣本：熔融溫度：200°C；模具溫度：43°C；後壓力：500 psi及周期時間：41秒。

範例1至3及比較例A至C之配方物含量係於下列第1表中以總組成物之重量份數表示。於第1表：

“PP-1”係包含3.4重量%乙烯之同排立構聚丙烯共聚物，其具有0.903g/cm<sup>3</sup>之密度，於230°C及2.16公斤承重時為65之熔融流速率；

“PP-2”係可得自陶氏化學公司之C712-50RNSA陶氏丙烯之同排立構聚丙烯/乙烯共聚物，其具有0.90g/cm<sup>3</sup>之密度，於230°C及2.16公斤承重時為50之熔融流速率；

“PP-3”係得自Amoco之AMOCO 9934之同排立構聚丙烯同聚物，其具有14.8之分子量分佈，0.91g/cm<sup>3</sup>之密度，於230°C及2.16公斤承重時為35之熔融流速率；

“PP-4”係得自Amoco之AMOCO 9433之同排立構聚丙烯同聚物，其具有19.8之分子量分佈，0.91g/cm<sup>3</sup>之密度，於230°C及2.16公斤承重時為12之熔融流速率；

“PP-5”係得自Eastman Chemical之EPOLENE™ E43P之馬來酸酐接枝聚丙烯；

“S/LEP-1”係可得自陶氏化學公司之AFFINITY™ EG 8200之實質線性乙烯/辛烯共聚物，其具有約0.87g/cm<sup>3</sup>之密

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

製

## 六、申請專利範圍

第 091106075 號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：96年12月

1. 一種經填充之熱塑性組成物，包含：

(a)40至95份重量之同排立構(iostatic)聚丙烯，其以該同排立構聚丙烯重量為基準計具有等於或大於62重量%之藉由差式掃瞄量熱術決定之結晶相；

(b)1至30份重量之未燒結之滑石；

(c)1至30份重量之燒結滑石，其具有少於2.5微米之平均顆粒尺寸及等於或少於13微米之最大顆粒尺寸，及

(d)1至40份重量之實質線性乙烯聚合物、線性乙烯聚合物或其組合物，其中該實質線性乙烯聚合物及線性乙烯聚合物之特徵在於具有：

(i)少於 $0.93 \text{ g/cm}^3$ 之密度；

(ii)少於3.0之分子量分佈， $M_w/M_n$ ；及

(iii)大於30%之組成分佈分支指數；

其中重量份數係以該總經填充之熱塑性組成物之重量為基準計。

2. 一種擠塑如申請專利範圍第1項之經填充之熱塑性組成物成製備物件之方法。

3. 一種模製如申請專利範圍第1項之經填充之熱塑性組成物成製備物件之方法。

4. 如申請專利範圍第2或3項之方法，其中該製備物件係汽車之內裝、保險桿、保險桿托板、柱子及儀表板；摩托雪車之引擎罩或主體覆蓋物；個人式船舶之引擎罩或主

## 六、申請專利範圍

- 體覆蓋物；及所有地形用之交通工具之引擎罩、擋板、面板或主體覆蓋物；電設備裝置之外殼；器具之外殼；冷凍容器；草地及花園用之家俱；建築物及結構之片材；鞋子；外滑雪靴外殼；或外溜冰鞋之外殼。
5. 如申請專利範圍第1項之經填充之熱塑性組成物，其係呈製備物件之形式。
  6. 如申請專利範圍第5項之經填充之熱塑性組成物，其中該製備物件係車之內裝、保險桿、保險桿托板、柱子及儀表板；摩托雪車之引擎罩或主體覆蓋物；個人式船舶之引擎罩或主體覆蓋物；所有地形用之交通工具之引擎罩、擋板、面板或主體覆蓋物；電設備裝置之外殼；器具之外殼；冷凍容器；草地及花園用之家俱；建築物及結構之片材；鞋子；外滑雪靴外殼；或外溜冰鞋之外殼。