

300242

公告本

申請日期	85.2.9
案 號	85101625
類 別	1081 7/00

A4

961-2849T

C4

Int. Cl.⁶

(以上各欄由本局填註)

300242

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	樹脂補強材用粒狀複合材料，其製法及混合有其 之補強樹脂組成物
	英 文	COMPOSITE PARTICULATE MATERIAL FOR RESIN REINFORCEMENT, PRODUCTION THEREOF, AND REINFORCED RESIN COMPOSITION INCORPORATED THEREWITH
二、發明 人 創作	姓 名	1. 山中 亨 2. 外川 三成 3. 中島 忍
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1. 〒458愛知縣名古屋市綠區池上台1-82, B-2-1 2. 〒476愛知縣名古屋市瑞穂區八勝通2-33-1 東レ瑞穂寮 3. 〒457愛知縣名古屋市南區天白町2-2-10
三、申請人	姓 名 (名稱)	東麗股份有限公司 (東レ株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋室町2丁目2番1號
	代 表 人 姓 名	前田勝之前

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：

日 本 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權
① 1994 年 8 月 11 日 特 願 平 6-189719 號
② 1995 年 5 月 10 日 特 願 平 7-111374 號

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

五、發明說明(/)

發明背景

對具有改良之性能之工程塑膠的需求已日益增加，且因此已試圖改良熱塑性材料之特性。例如在 Polymer, 26, 1855(1985)中報導當尼龍-66 併用呈微細分散形態之彈性體成份時，其顯示出高耐衝擊強度。此外，樹脂材料併用無機填充劑會改良耐熱性和硬挺性是熟知的。不幸的是此等改質通常會削弱彼等之特性。例如併用彈性體以改良耐衝擊強度可能削弱耐熱性和硬挺性；相反地併用無機填充劑或補強材料以及改良耐熱性和硬挺性可能削弱懸臂樑式耐衝擊強度和抗穿刺衝擊(puncture impact)強度。因此，欲全部一次改良耐衝擊強度、耐熱性和硬挺性是極端困難的。

藉由併用纖維狀補強材料例如玻璃纖維是可改良懸臂樑式耐衝擊強度(具缺口)和硬挺性與耐熱性也是眾所皆知的。然而，以此方式所獲得之改良會被比並未進行補強之個例減低更多之抗穿刺衝擊強度和懸臂樑式耐衝擊強度(並無缺口)而抵銷。此外，以纖維狀補強材料之補強具有減低伸長度、翹曲度(warpage)和纖維狀補強材料之各向異性(anisotropy)機械性質之難題。此等難題是等工程材料有害的。

在另一方面，已經作許多研究以防止當塑膠材料併用並不是呈纖維形態之無機填充劑時會發生減低耐衝擊強度。例如日本專利公開公報第36340/1986號揭述一種以數量為少於1重量%之塗覆劑(例如矽烷化合物或氟碳

五、發明說明 (>)

化合物)塗覆玻璃微珠之製法。經塗覆之玻璃微珠是能有效防止耐衝擊強度之減低；無論如何所獲得之經填充之材料之耐衝擊強度是比未經填充之材料差。除此之外，其結果所描述之步驟並未提供足夠之在斷裂時之伸長度和抗穿刺衝擊強度。

發明摘述

本發明之目的是提供一種樹脂補強用之粒狀複合材料，其製法，和與其併用之補強樹脂組成物。根據本發明，其能獲得一種補強樹脂組成物，不像傳統之工程塑膠，其具有改良之相互矛盾的性質例如耐衝擊強度、斷裂伸長度、耐熱性和硬挺性，而且其能產生具有機械性質之各向異性減低最低之模製品。

本發明之第一觀點是屬於一種樹脂補強用之粒狀複合材料，其係包含：無機材料(A)和具有玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低而且也具有能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物(B)，該成份(A)和(B)分別佔彼等總量之50-99重量%和50-1重量%。

本發明之第二觀點是屬於一種樹脂補強用之粒狀複合材料，其係包含：無機粒狀材料(A)和具有玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低且能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物(B)，該成份(A)和(B)分別佔彼等總量之50-99重量%和50-1重量%，該製法係包含將作為彈性聚合物(B)之原料在無機粒狀材料(A)之存在下進行聚合。

五、發明說明(3)

本發明之第三觀點是屬於一種補強之樹脂組成物，其係包含：樹脂補強用之粒狀複合材料(C)和熱塑性樹脂(D)，該粒狀複合材料(C)係包含：無機粒狀材料(A)和具有玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低而且也能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物(B)，該成份(A)和(B)分別佔彼等總量之50-99重量%和50-1重量%。

發明之詳細敘述

根據本發明，成份(C)是樹脂補強用之粒狀複合材料，其含有無機粒狀材料(A)作為其組成份。雖然成份(A)並無特殊之限制，其較佳為應該是選自下列種類之一種：

- 矽酸鹽類例如矽酸鈣、絹絲雲母、高嶺土、黏土、雲母、滑石粉和蒙脫土。
- 金屬氧化物例如矽石、氧化鋁(礬土)、氧化鎂、氧化鋯和氧化鈦。
- 碳酸鹽類例如碳酸鈣、碳酸鎂和白雲石。
- 硫酸鹽類例如硫酸鈣、硫酸鎂和硫酸鋇。
- 玻璃微珠、玻璃片、氮化硼、氮化矽和鈦酸鉀。雖然此等粒狀材料可呈中空形態，像玻璃微氣球、Shirasu氣球、和碳氣球，彼等較佳為應該呈板和／或顆粒之形態。彼等之較佳的實例包括：矽石、氧化鋁、玻璃微珠、碳酸鈣、滑石粉、雲母、黏土和高嶺土。

無機粒狀材料應該具有平均粒徑為0.1-10微米，較佳

五、發明說明(4)

為平均粒徑為0.5-2微米。術語平均粒徑是意謂藉由沈降法在50%累積所測得之粒徑。

無機粒狀材料較佳為其表面應該以矽烷型或鈦酸鹽型偶合劑或任何其表面處理法加以處理。較佳的偶合劑是矽烷化合物。

作為偶合劑之矽烷化合物之較佳的實例包括下列： γ -縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺乙基)胺基- γ 丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三甲氧基矽烷、和乙烯基三甲氧基矽烷。在此等實例中，較佳的是甲基丙烯丙基三甲氧基矽烷和乙烯基三甲氧基矽烷。

根據本發明，作為樹脂補強用之粒狀複合材料之一組成份之成份(B)是一種玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低且能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物。術語「化學鍵」包括共價鍵、離子鍵和氫鍵，其能產生比范德瓦爾斯力更強之相互作用。若成份(B)並不與將被補強之樹脂類形成此等化學鍵，所獲得之樹脂補強用之粒狀複合材料將不會容易地均勻分散入熱塑性樹脂。即使雖然均勻分散是可能的，所獲得之產品將不會顯示吾所欲得之機械性質。

因此，術語「官能基」是意謂能經由化學反應與熱塑性樹脂(D)形成共價鍵，能與熱塑性樹脂(D)之分子形成離子鍵或氫鍵、或能在熱塑性樹脂(D)強烈作用之該

五、發明說明(5)

官能基。此等官能基包括：該等能與熱塑性樹脂末端羥基、羧基和胺基形成化學鍵者；構成熱塑性樹脂之主鏈之酯鍵聯、醯胺鍵聯、醯亞胺鍵聯和醚鍵聯；和碳氫化合物基與芳族環。彼等可選自：羧基、羥基、胺基、酸酐基、環氧基、異氰酸酯基和酯基。

根據本發明，作為成份(B)之彈性聚合物應該具有玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低，所以使得與本發明之粒狀複合材料併用之樹脂組成物顯示改良之耐衝擊強度。此玻璃轉移溫度是藉由差示掃描量熱計以溫度升高速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 所測得者。

在本發明中作為用於粒狀複合材料之成份(B)之較佳的彈性聚合物實例是其100%模數(在 23°C)為低於 100MPa ，較佳為低於 50MPa 者。順便一提的是，若本發明之粒狀複合材料是藉由在作為成份(A)之無機粒狀材料之存在下聚合作用所製得，其是不可能評估作為成份(B)呈自由形態之彈性聚合物之機械性質。在此種情況下，所需要之測定是在藉由(在相同條件下)在不含無機粒狀材料(A)下之聚合作用所獲得之試樣上進行。

作為成份(B)之彈性聚合物較佳的是應該由兩種結構單元所組成者，其中之一單元(b1)和另一單元(b2)。單元(b1)是從至少一在單體分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和至少一能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基所形成。單元(b2)是從一種能與形成單元(b1)之單體經由共聚合作用形成結構單元之單體所形成。形成單元

五、發明說明 (6)

(b1)和(b2)之單體數量較佳的是應該分別作為成份(B)之彈性聚合物之數量之0.1-50重量%，更佳為1-20重量%，和99.9-50重量%，更佳為99-80重量%。

形成單元(b1)之單體，除了碳-碳鍵以外，可具有官能基，其可與與被補強之熱塑性樹脂經由化學反應形成共價鍵，或與熱塑性樹脂之分子形成離子鍵或氫鍵（用於強相互作用）。此等官能基包括：其能與熱塑性樹脂之末端羥基、羧基和胺基形成化學鍵者；構成熱塑性樹脂之主鏈之酯鍵聯、醯胺鍵聯、醯亞胺鍵聯和醚鍵聯；和碳氫化合物基與芳族環。彼等可選自：羧基、羥基、胺基、酸酐基、環氧基、異氰酸酯基和酯基。此等官能基可能需要一種用於彼等之反應之觸媒。

所以作為成份(B)之彈性聚合物是一種能直接地與將被補強作為成份(D)之熱塑性樹脂反應是吾所欲得的。術語「直接地」意謂反應是在成份(B)與成份(D)之間不含一層聚合物（譬如一種玻璃轉移溫度為低於-10℃者）下發生。

形成單元(b1)之單體之較佳的實例包括：不飽和羧酸酯類及其衍生物，其在分子中含有一個或更多之碳-碳雙鍵。此等不飽和羧酸類之實例為：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、分解烏頭酸、檸檬酸、丁烯二甲酸和四氫酞酸。彼等之衍生物之實例包括：芳基酯類、縮水甘油基酯類、酸酐類和醯亞胺類。形成單元(b1)之單體之類別是不包括：

五、發明說明(7)

不具有不飽和羧酸之官能基之烷基酯類，因為彼等並不會與普通的熱塑性樹脂類反應。除此之外，形成單元(b1)之單體之類別是不包括：在分子中具有一個或更多碳-碳雙鍵和二-或三-烷氧基之該等單體，因為彼等會優先地與普通的無機填充劑反應。形成單元(b1)之單體之較佳的實例包括：酸酐類（例如順丁烯二酸酐、分解烏頭酸酐、和四氫酞酸酐）和縮水甘油基酯類（例如甲基丙烯酸縮水甘油酯）。

形成構成彈性聚合物(B)之單元(B2)之另一單體是一種能與上述形成單元(b1)之單體共聚合作用者。其並無特殊的限制；無論如何其應該選自能使得由單體單元(b1)和(b2)所組成之彈性聚合物(B)是玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低。

結構單元(b2)之較佳的實例包括該等由一種或更多之選自：乙烯、 α -烯烴類（具有3個或更多碳原子）、非-共軛二烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、 α, β -不飽和羧酸之烷基酯類、共軛二烯單體、和芳族乙烯基碳氫化合物單體之組份所形成者。

具有3個或更多碳原子之 α -烯烴類之實例包括：丙烯、丁烯-1、3-甲基-戊烯-1和十八烯-1。在此等之中，較佳的是丙烯和丁烯-1。

非-共軛二烯之實例包括：原冰片烯（例如5-次甲基(methylenidene)-2-原冰片烯、5-乙烯基-2-原冰片烯、5-丙烯基-2-原冰片烯、5-異丙烯基-2-原冰片烯、5-巴

五、發明說明(8)

豆基-2-原冰片烯、5-(2-甲基-2-丁烯基)-2-原冰片烯、5-(2-乙基-2-丁烯基)-2-原冰片烯、和5-甲基-5-乙烯基-原冰片烯、二環戊二烯、甲基四氫節、4,7,8,9-四氫節、1,5-環辛二烯、1,4-己二烯、異戊二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、和11-乙基-1,11-三癸二烯。在此等實例之中較佳的是：5-次甲基-2-原冰片烯、5-次乙基-2-原冰片烯、二環戊二烯和1,4-己二烯。

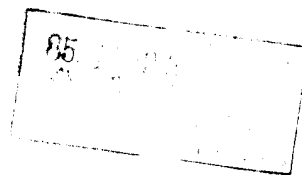
α , β -不飽和羧酸之烷基酯之實例包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、分解烏頭酸、檸檬酸和丁烯二羧酸之烷基酯類。

共軛二烯單體之實例包括：1,3-丁二烯、異戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯和1,3-戊二烯。

芳族乙烯基碳氫化合物單體之實例包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯和乙烯基萘。此等之中，較佳的是苯乙烯。

在從上述實例中選擇彈性聚合物(B)之結構單元(b2)時必須注意重要的是所獲得之彈性聚合物(B)之玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低。

形成構成彈性聚合物(B)之單元(b2)之單體之較佳的實例包括：丙烯酸和/或甲基丙烯酸之烷基酯類，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正-丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正-丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正-己酯、丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸正-癸酯、甲基丙烯



五、發明說明(9)

酸正-丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸正-己酯、甲基丙烯酸正-癸酯和甲基丙烯酸月桂酯。彼等可單獨或以與另一種之組合形態來使用。在此等之中較佳的是丙烯酸正-丙酯、丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸正-丙酯、甲基丙烯酸正-丁酯、丙烯酸正-己酯和甲基丙烯酸正-己酯。此等之中，特佳為丙烯酸正-丁酯。

上述單元(b1)和(b2)在彈性聚合物(B)中之較佳使用量應為：結構單元(b1)佔0.1-50重量%，更佳為1-20重量%；結構單元(b2)佔99.9-50重量%，更佳為99-80重量%。除此之外，應該選擇結構單元和彼等之心率使得所獲得之彈性聚合物(B)之玻璃轉移溫度為-10℃或更低。

在本發明中之結構單元(b2)可為主要由兩種結構單元所組成。第一種是衍生自至少一選自：乙烯、 α -烯烴類(具有3個或更多碳原子)、非-共軛二烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、 α, β -不飽和羧酸、共軛二烯單體、和芳族乙烯基碳氫化合物單體之單體。第二種是一種從在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和二-或三-烷氧基矽烷基之單體所形成之單元。在彈性聚合物(B)中，第二種應該視需要地使用數量為0-20重量%。選擇性的單元之實例包括： γ -甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷和乙烯基三甲氧基矽烷。

如上所述，本發明之粒狀複合材料是由：(A)無機粒

五、發明說明 (10)

狀材料和 (B) 玻璃轉移溫度為 -10°C 或更低和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物。重要的是此等成份 (A) 和 (B) 是彼此組成使得彼等具有相互的鍵結界面。彼等之「組成」較佳的應該是使得成份 (A) 是以成份 (B) 加以塗覆。在彼等之間的界面之完全鍵結提供高硬挺性和高耐衝擊強度。

介於無機粒狀材料 (A) 與彈性聚合物 (B) 之間的最大鍵結強度是可藉由彼等之間的共價鍵方法來達到。達到此目的有數種方法：

- 介於 (A) 與 (B) 之間經由前者之表面官能基之直接反應。
- 一種能與 (A) 之表面官能基反應之步驟之聚合作用，所獲得之產物是本發明之粒狀複合材料。
- 將官能基引介到 (A) 之表面和後續的 (A) 與 (B) 之反應。
- 一種能與官能基反應之單體之聚合作用 (藉由偶合劑引入)。

所獲得之產物是本發明之粒狀複合材料。偶合劑是一種有效的方法以提高鍵結強度；且此是當無機粒狀材料 (A) 是先前以上述列舉之矽烷偶合劑之任何一種加以處理過之情況。在彼等之中，較佳的是： γ -甲基烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷和 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷。

評估鍵結強度之一方法是測量利用適當的溶劑在適當的條件下從粒狀複合材料所萃取之彈性聚合物 (B) 之數

五、發明說明(11)

量。若多於60重量% (較佳為70重量%)之彈性聚合物(B)殘留未被萃取出是建議為令人滿意的鍵結強度。萃取是可藉由利用索可勒(Soxhlet)萃取器設備和在萃取溫度下對100克之溶劑能提供溶解度為多於1克之彈性聚合物之溶劑來完成。

無機粒狀材料(A)對彈性聚合物(B)在彼等之總量中之比率應該為50-99重量%至50-1重量%，較佳為70-99重量%至30-1重量%。

製造補強~~補強~~用之粒狀複合材料之方法並無特殊之限制。製法之一實例是將無機粒狀材料(A)之表面以在熔融狀態之彈性聚合物(B)加以塗覆。另一實例是將無機粒狀材料(A)以在溶劑中之彈性聚合物(B)加以塗覆。此外對吾所欲得之鍵結強度和塗覆結構之另一製法是將一種用於彈性聚合物(B)之單體在已經或未經偶合劑處理過之無機粒狀材料(A)之存在下進行聚合作用。若無機粒狀材料(A)是呈微細顆粒之形態，其需要在分散介質(較佳為水)中進行聚合作用，其中此等微細顆粒是均勻地分散。尤其是指較佳為乳化聚合作用。所提及之乳化聚合作用是在一種用於彈性聚合物(B)之單體，在含有無機粒狀材料(A)之可乳化水性介質中來進行。

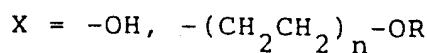
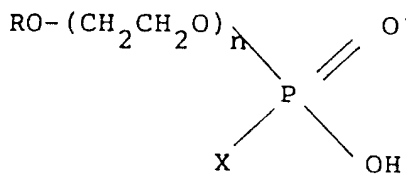
視其特性和表面處理而定，無機粒狀材料(A)可具有親水性表面或疏水性表面二者之一。在後者之情況下，適當的是使用乳化劑用於穩定之乳化作用且分散於水性介質中。在此等用於製造樹脂補強用之粒狀複合材料之

五、發明說明(12)

製法中，最佳的是乳化聚合作用，其是在一種用於彈性聚合物(B)之單體上，在含有已經以偶合劑處理過之無機粒狀材料(A)之可乳化之水性介質中來進行。

用於此目的之乳化劑是可選自非離子性、陰離子性或陽離子性表面活性劑，其常用於乙烯型單體之乳化聚合作用。較佳的是首先之兩種。彼等可組合在一起使用。

非離子性界面活性劑之較佳的實例包括：聚氧基乙烯烷基醚、聚氧基乙烯烷基酚醚、聚氧基乙烯單-脂肪酸酯、聚氧基乙烯二-脂肪酸酯、磷酸之單聚氧基乙烯酯、和磷酸之二聚氧基乙烯酯。陰離子性界面活性劑之較佳的實例包括：烷基硫酸鈉(例如月桂基硫酸鈉)、聚氧基乙烯烷基硫酸鈉(例如聚氧基乙烯月桂基醚硫酸鈉)、脂肪酸皂、烯烴磺酸鹽、和烷基芳基磺酸鹽。在此等實例中，磷酸酯型(以下面化學式所代表)和金屬鹽類(藉由將磷酸基以鹼加以中性以所形成)之非離子性界面活性劑和烷基硫酸鈉之陰離子性界面活性劑和脂肪酸之金屬鹽類之陰離子性界面活性劑。



R = 脂族基

若乳化聚合作用是用於製造根據本發明之樹脂補強用之粒狀複合材料時，其需要將無機粒狀材料(A)均勻地

五、發明說明 (3)

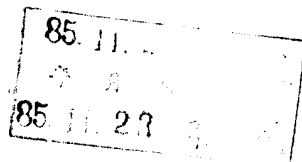
分散到預先具有界面活性劑輔助之水中。分散較佳的應該是藉由利用任何熟知的均化器來完成。在乳化聚合作用之前，無機粒狀材料(A)之乳化分散液應該藉由調整系統在 23°C 之 pH 為4-11，較佳為 pH 5-10，最佳為 pH 6-10以保持穩定。應該避免極端鹼性或酸性。

在進行上述之乳化聚合作用時，可將游離基起始劑添加到聚合系統中。若用於彈性聚合物(B)之單體是選自(甲基)丙烯酸酯類和在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵之不飽和羧酸類(及其衍生物)之一種或更多種單體時，需要將熟知的游離基起始劑(較佳為水溶性者)添加到聚合系統中。將被選擇之游離基起始劑是視界面活性劑之種類而定。若聚合系統是由水作為介質和非離子性或陰離子性界面活性劑作為乳化劑時，游離基起始劑之較佳的實例是：(鈉、鉀和氨之)過硫酸鹽類。

上述乳化聚合作用，以通常之方法(或添加硫酸或電解質)在凝聚時提供一種乳液，產生粒狀複合材料(C)。所獲得之凝聚物可原狀回數以易於處理。因此所獲得之粒狀複合材料(C)在乾燥之後或呈濕狀態而可併用熱塑性樹脂(C)中。即使當呈凝聚形態使用時，粒狀複合材料(C)在後續的混合階段中由於優良之相容性和彼等之間的反應性而將會均勻地分散入熱塑性樹脂(D)中。

在分散到熱塑性樹脂(D)中後，粒狀複合材料(C)會大大地改良前者之機械和熱性質。

在製造樹脂組成時，將被併用(藉由分散)粒狀複合材



五、發明說明(14)

料(C)到熱塑性樹脂(D)中之數量應該為彼等總量之1-70重量%，較佳為10-50重量%。

用於製造樹脂組成物之熱塑性樹脂(D)較佳的應該為一種其熔點高於150℃(若其具有熔點)或玻璃轉移溫度高於100℃(若其並不具有熔點)者。除此之外，其較佳的應該為一種根據ASTM D790在23℃所測得之撓曲模數高於1.5GPa(較佳為高於2.0GPa)。

熱塑性樹脂(D)之典型實例包括：聚縮醛樹脂、聚碳酸酯樹脂、改質之聚苯醚樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚亞芳基(polyarylene)硫化物樹脂、氟聚合物、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚醚醚酮樹脂、和聚醚醯亞胺樹脂。在此等實例中，特佳為聚酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、和聚亞芳基硫化物樹脂。彼等可單獨使用或彼此組合使用。

將被使用於本發明之熱塑性樹脂將更詳細地說明於下。

術語「聚酯樹脂」是表示任可熱塑性聚酯，其包括具有芳族環之鏈段。通常其是一種均聚物或共聚物，其係藉由主要從芳族二羧酸(或其形成酯之衍生物)或二醇(或其形成酯之衍生物)和/或羥基羧酸之縮合反應所獲得。除此之外，其可為或可並不為液體-結晶型。

芳族二羧酸之實例包括：對苯二甲酸、異苯二甲酸、鄰苯二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、3,3'-二苯基二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、4,4'-二苯基甲烷二甲酸、4,4'-二苯基砜二甲酸、4,4'-二苯基異亞丙基二甲酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-4,4'-二甲酸、

85.11.23

A7

B7

年 月

五、發明說明 (15)

2,5-噁二甲酸、4,4'-對-三聯苯基-二甲酸、和2,5-吡啶二甲酸。在此等實例中，較佳的是對苯二甲酸。彼等可彼此組合使用或少量(少於20莫耳%)之脂族二羧酸(例如己二酸、壬二酸、癸二酸和十二碳二酸)或脂環族二羧酸(例如環己烷二甲酸)在一起使用。

二醇之實例包括：脂族二醇類(例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊基二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二甘醇、三甘醇、和癸二醇)；脂環族二醇類(例如1,4-環己烷二甲醇)；芳族二醇類(例如雙酚A、雙酚S、雙酚F、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯基醚、氫醌、2,6-二羥基苯、和2,7-二羥基苯)；及彼等混合物。彼等可與少量之一種或多種長鏈二醇類(具有分子量為400至6,000)共聚合，該二醇類例如聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、和聚丁二醇。

羥基羧酸之實例包括：對-羥基苯甲酸、間-羥基苯甲酸、6-羥基-2-萘甲酸、和4'-羥基-聯苯基-4-甲酸。

聚酯樹脂之實例包括：聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸己二酯、聚2,6-萘二甲酸乙二酯、聚2,6-萘二甲酸丁二酯、聚1,2-雙(芳氧基)乙烷-4,4'-二甲酸乙二酯，和聚酯類之共聚物(例如聚異苯二甲酸/對苯二甲酸乙二酯、聚異苯二甲酸/對苯二甲酸丁二酯、聚異苯二甲酸/對苯二甲酸丁二酯、聚異苯二甲酸/癸二甲酸丁二酯、聚4,4'-二甲酸/對苯二甲酸乙二酯、對-氧基苯甲酸/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 (c b)

對苯二甲酸乙二酯、和對-氧基苯甲酸 / 6-氧基-2-萘甲酸。在此等實例中，考慮彼等之機械和可模製性之平衡，較佳的是聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚2,6-萘二甲酸乙二酯、和聚2,6-萘二甲酸丁二酯。

聚對苯二甲酸丁二酯較佳的應該是在25℃，在0.5重量%之鄰-氯酚溶液中所測得之固有黏度為0.8-1.9，尤其是指1.0-1.5。聚對苯二甲酸乙二酯較佳的應該是在上述相同條件下所測得之固有黏度為0.36-1.60，尤其是指0.52-1.35。

聚醯胺樹脂之實例包括：環狀內醯胺之開環聚合、胺基羧酸之縮聚合、和二羧酸與二胺之縮聚合。彼等之實例是：脂族聚胺類（例如尼龍-6、尼龍-4,6、尼龍-6,6、尼龍-6,10、尼龍-6,12、尼龍-11、和尼龍-12）、脂族-芳族聚醯胺類（例如聚己二醯間苯二甲胺、聚對苯二甲己醯二胺、聚間苯二甲醯己二胺、和聚間苯二甲醯丁二胺）、及其共聚物和混合物。在此等聚醯胺樹脂類中，較佳的是尼龍-6和尼龍-6,6。

聚亞芳基硫化物樹脂類可為交聯化型或線型二者之一。較佳的實例是聚苯撐硫化物。

將被分散於熱塑性樹脂(D)中之粒狀複合材料(C)應該構成如此使得無機粒狀材料(A)和彈性聚合物(B)具有用於彼等之鏈結之共同的界面。換句話說，多於50%（較佳為多於80%）之彈性聚合物(B)應該是與無機粒狀材料(A)相接觸。

五、發明說明(17)

此種界面之存在是可藉由利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察樹脂組成物之極薄部分來證實。此觀察是在領域中具有至少十個顆粒(A)進行,且將彈性聚合物(B)與顆粒(A)相接觸之面積與彈性聚合物(B)之總面積相比較。

本發明樹脂組成物之一特徵是屬於可製得具有高耐衝擊強度和高硬挺性兩者之模製品。欲使樹脂組成物能產生其所欲得之效果,其需要其特性能滿足下列不等式:

$$Mc > Mo \quad (\text{公式 1})$$

$$Mc > 0.07 * Sc - 1.6 \quad (\text{公式 1})$$

其中Sc是根據ASTM D256所測得之缺口之懸臂樑式耐衝擊強度(1/8"厚,表示為焦耳/公尺),Mc是根據ASTM D790所測得之撓曲模數(表示GPa),且Mc是根據ASTM D790所測得之熱塑性樹脂(D)之射出成形模製試樣片之撓曲模數(表示GPa)。所有的測量皆是在23℃下進行。

關於本發明之補強樹脂組成物應該具有抗穿刺衝擊強度(總斷裂能量)較佳為比樹脂組成物(其僅由無機粒狀材料(A)和熱塑性樹脂(D)所組成,或其中彈性聚合物(B)是以相同數量之熱塑性樹脂(D)加以取代)之抗穿刺衝擊強度多200%。抗穿刺衝擊強度是根據ASTM D3763所測得,例外的是使用2-毫米厚之試樣片。

本發明之一特徵是其藉由併用上述用於補強之粒狀複合材料(C)能改良熱塑性樹脂(D)之耐衝擊強度。本發明之樹脂組成物之具缺口之懸臂樑式耐衝擊強度較佳應該為與無機粒狀材料(A)之含量具有如下所示不等式之

五、發明說明 (8)

係：

$$Sc > 1.65 * XA + S0 \quad (\text{公式 3})$$

$$\text{較佳為 } Sc > 1.65 * XA + 1.2 * S0 \quad (\text{公式 4})$$

$$\text{更佳為 } Sc > 1.65 * XA + 1.5 * S0 \quad (\text{公式 5})$$

其中 XA 是所添加之無機粒狀材料 (A) 之數量 (表示為重量 %), Sc 是射出成形模製試樣片之缺口之懸臂樑式耐衝擊強度 (1/8" 厚, 表示為焦耳 / 公尺), 且 S0 是單獨熱塑性樹脂 (D) 之試樣片之缺口之懸臂樑式耐衝擊強度 (1/8" 厚, 表示為焦耳 / 公尺)。缺口之懸臂樑式耐衝擊強度之測量是根據 ASTM D256 在 23℃ 進行。

其相信包含於粒狀複合材料 (C) 中之彈性聚合物 (B) 是主導改良之耐衝擊強度。耐衝擊強度之改良效果是高於藉由聚合物摻合法所獲得之普通的高-耐衝擊塑膠。本發明之樹脂組成物之缺口之懸臂樑式耐衝擊強度較佳應該為與彈性聚合物 (B) 之含量具有如下所示不等式之關係：

$$Sc > 0.86 * XB + 1.3 * S0 \quad (\text{公式 6})$$

$$\text{較佳為 } Sc > 4.5 * XB + 1.3 * S0 \quad (\text{公式 7})$$

$$\text{更佳為 } Sc > 4.5 * XB + 1.8 * S0 \quad (\text{公式 8})$$

其中 XB 是彈性聚合物 (B) 之數量 (表示為重量 %), Sc 是射出成形模製試樣片之缺口之懸臂樑式耐衝擊強度 (1/8" 厚, 表示為焦耳 / 公尺), 且 S0 是單獨熱塑性樹脂 (D) 之試樣片之缺口之懸臂樑式耐衝擊強度 (1/8" 厚, 表示為焦耳 / 公尺)。具缺口之懸臂樑式耐衝擊強度之測量是根

五、發明說明(19)

據 ASTM D256 在 23℃ 進行。

製造本發明之樹脂組成物之方法並無特殊之限制。較佳的製法是包含將熱塑性樹脂(D)與先前已經製備之粒狀複合材料(C)熔融-混合。熔融-混合是可藉由利用任何熟知的混合機例如單或雙螺桿擠製機、班伯利混合機、捏合機和混合羅拉來完成。

順便一提的是若本發明之樹脂組成物是對每 100 重量份之樹脂組成物併用 1-70 重量份之纖維狀補強劑，則其硬挺性將提高且韌性損失最小。

此外，若本發明之塑膠組成物在熔融混合時併用具有官能基能與熱塑性樹脂(D)形成化學鍵之化合物(E)時，則其將具有優良之延展性。此種化合物(E)之實例是構成彈性聚合物(B)之成份(b1)。成份(b1)是一種在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵且能與用於補強之樹脂形成化學鍵之單體。較佳的實例包括：酸酐類(例如順丁烯二酸酐、分解烏頭酸酐、和四氫苯二甲酸酐)和縮水甘油酯類(例如甲基丙烯酸縮水甘油酯)。

所使用化合物(E)之數量對 100 重量份之粒狀複合材料(C)而言，較佳應該為 0.1-10 重量份，更佳為 0.5-5 重量份。

化合物(E)較佳應該為與游離基起始劑(F)組合使用，尤其是指呈有機過氧化物之形態者。化合物(F)之較佳的實例包括：2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、第三丁基異丙苯基過氧化物、二-異丙基苯氫過

五、發明說明 (50)

氧化物、二-第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷-3、異丙苯氧過氧化物、和第三丁基氫過氧化物。彼等之選擇是視熔融混合之條件而定。

上述游離基起始劑(F)之使用數量對每100重量份之粒狀複合材料(C)而言,較佳應該為0.01-1重量份,較佳為0.05-0.5重量份。

本發明之樹脂組成物可併用至少一種之常用添加劑,例如抗氧化劑、熱穩定劑、紫光吸收劑、難燃劑、潤滑劑、脫模劑、著色劑(染料和顏料)和晶核生成劑,其數量並不會傷害到本發明之效果。

本發明之補強樹脂組成物是可容易地以慣用方法例如射出成形模製法加以模製。所獲得之模製品具有優良之耐衝擊性、耐熱性和硬挺性。除此之外,彼等具有優良之外觀和減至最小之翹曲和各向異性。因此,彼等適用於各種不同之工程零件和結構材料。

實施例

本發明將參考下列實施例作更詳細之敘述。

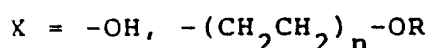
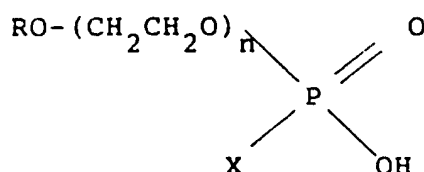
實施例 1 (塑膠補強用之粒狀複合材料之製備)

將1公斤之平均粒徑為1.4微米之滑石粉(LMS300獲自Fuji Talc Industry Co., Ltd.)以100克之含有14.25克 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷(SZ-6030獲自Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.)和0.75克DBU(1,8-二氮(diaza)-雙環-[5.4.0]-7-十二烯)作為觸媒之甲醇溶液均勻地加以噴敷。藉由使用漢斯爾混

五、發明說明(2)

合器將滑石粉攪拌為期30分鐘，且將所獲得之混合物在130℃加以熱處理為期12小時。因此獲得表面處理過之滑石粉(A-1)。

藉由利用機械均化器("Ultra-Turrax T-50"獲自JANKE & KUNKEL GMBH & Co. KG)為期5分鐘在6,000 rpm和額外的5分鐘在10,000 rpm而將240克之表面處理之滑石粉(A-1)分散到900克之含有30克10重量%非離子性界面活性劑水溶液("Phosphanol RS-640"獲自Toho Chemical Industry Co., Ltd.)具有如下結構化學式之純水(去離子水)中。可獲得低黏度均勻經乳化之分散液具有pH6.39在23℃。



R = 脂族基

將此乳化分散液放置入配備有攪拌器和點滴輸入器之聚合反應器中。將單體混合物和聚合起始劑進料到反應器中為期約2小時，溫度維持在70℃且將內含物以約300 rpm加以攪拌。單體混合物是由54克丙烯酸丁酯和6克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成。起始劑是15克之10重量%過硫酸鉀水溶液。在進料之後，繼續攪拌在70℃為期約1小時。

將所獲得之反應產物在連續攪拌下傾倒入2,000克之

五、發明說明 (22)

0.75重量% 硫酸鋁水溶液中，以引起凝聚。將凝聚物加以過濾並重複清洗，且最後在70℃抽真空乾燥為期12小時。因此獲得樹脂補強用之粒狀複合材料(C-1)。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法(Thermogravimetry)發現在固體中含有16.5%之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物(B)之轉化率為約79%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約75%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-50℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例 2

重複與實施例1相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-1)，例外的是：用於彈性聚合物(B)之單體混合物是以一種由48克丙烯酸丁酯和12克順丁烯二酸酐所組成者。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有16.6%之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物(B)之轉化率為約80%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約73%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-40℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例 3

重複與實施例1相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-3)，例外的是：非離子性界面活性劑是以36克之10重量%月桂基硫酸鈉(一種陰離子界面活性劑，"Emal 10"獲自Kao Corp.)水溶液加以取代。經乳化之分散液在乳化聚合之前之pH為9.48在23℃。

五、發明說明(23)

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有16.9%之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物(B)之轉化率為約85%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約86%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為 -50°C (藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例4

將1公斤之平均粒徑為0.8微米之呈球狀形態之合成砂石("Adomafine SO-25R"獲自Tatsumori Ltd.)以100克含有14.25克 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷和0.75克DBU(1,8-二氮雙環-[5.4.0]-7-十二烯)作為觸媒之甲醇溶液均勻地加以噴敷。藉由使用漢斯爾混合器將砂石攪拌為期30分鐘，且將所獲得之混合物在 130°C 加以熱處理為期12小時。因此獲得表面處理過之砂石(A-2)。

藉由利用機械均化器("Ultra-Turrax T-50"獲自JANKE & KUNKEL GMBH & Co. KG)為期5分鐘在6,000 rpm和額外的5分鐘在10,000 rpm而將240克之表面處理之砂石(A-2)分散到900克之含有9克10重量%月桂基硫酸鈉水溶液(陰離子性界面活性劑,"Emal10"獲自Kao Corp., 如在實施例3中所使用者)之純水(去離子水)中。可獲得低黏度均勻經乳化之分散液具有pH 7.19在 23°C 。

將此乳化分散液放置入配備有攪拌器和點滴輸入器之聚合反應器中。將單體混合物和聚合起始劑進料到反應

五、發明說明 (24)

器中為期約2小時，溫度維持在70℃且將內含物以約300rpm加以攪拌。單體混合物是由54克丙烯酸丁酯和6克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成。起始劑是15克之10重量%過硫酸鉀水溶液。在進料之後，繼續攪拌在70℃為期約1小時。

將所獲得之反應產物在連續攪拌下傾倒入2,000克之0.75重量%硫酸鋁水溶液中，以引起凝聚。將凝聚物加以過濾並重複清洗，且最後在70℃抽真空乾燥為期12小時。因此獲得樹脂補強用之粒狀複合材料(C-4)。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有19.6%之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物(B)之轉化率為約98%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約85%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-50℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例5

將1公斤之平均粒徑為0.8微米之高嶺土("Satintone 5"獲自Engelhard Corp.)以100克含有14.25克γ-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷和0.75克DBU(1,8-二氮雙環-[5.4.0]-7-十二烯)作為觸媒之甲醇溶液均勻地加以噴敷。藉由使用漢斯爾混合器將高嶺土攪拌為期30分鐘，且將所獲得之混合物在130℃加以熱處理為期12小時。因此獲得表面處理過之高嶺土(A-3)。

藉由利用機械均化器("Ultra-Turrax T-50"獲自JANKE & KUNKEL GMBH & Co. KG)為期5分鐘在6,000

五、發明說明 (5)

rpm 和額外的 5 分鐘在 10,000rpm 而將 240 克之表面處理之高嶺土 (A-3) 分散到 900 克之含有 39 克 10 重量 % 月桂基硫酸鈉水溶液 (陰離子性界面活性劑, "Emal 10" 獲自花王公司, 如在實施例 3 中所使用者) 純水 (去離子水) 中。可獲得低黏度均勻經乳化之分散液具有 pH 5.29 在 23℃。

將此乳化分散液放置入配備有攪拌器和點滴輸入器之聚合反應器中。將單體混合物和聚合起始劑進料到反應器中為期約 2 小時, 溫度維持在 70℃ 且將內含物以約 300rpm 加以攪拌。單體混合物是由 54 克丙烯酸丁酯和 6 克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成。起始劑是 15 克之 10 重量 % 過硫酸鉀水溶液。在進料之後, 繼續攪拌在 70℃ 為期約 1 小時。

將所獲得之反應產物在連續攪拌下傾倒入 2,000 克之 0.75 重量 % 硫酸鋁水溶液中, 以引起凝聚。將凝聚物加以過濾並重複清洗, 且最後在 70℃ 抽真空乾燥為期 12 小時。因此獲得樹脂補強用之粒狀複合材料 (C-5)。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有 16.4% 之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物 (B) 之轉化率為約 82%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期 10 小時之後, 再將試樣進行熱解重量分析。其發現約 88% 之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外, 彈性聚合物 (B) 發現玻璃轉移溫度為 -50℃ (藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例 6

藉由利用機械均化器 ("Ultra-Turrax T-50" 獲自

五、發明說明(26)

JANKE & KUNKEL GMBH & Co. KG) 將 240 克之平均粒徑為 1.4 微米之滑石粉 ("LMS300", 未經表面處理過之, 獲自 Fuji Talc Industry Co., Ltd.), 與在實施例 1 所使用者相同, 分散到 900 克之純水中。可獲得低黏度均勻經乳化之分散液具有 pH8.99 在 23℃。

將此乳化分散液放置入聚合反應器中。將單體混合物和聚合起始劑進料到反應器中為期約 2 小時, 溫度維持在 70℃ 且將內含物以約 300rpm 加以攪拌。單體混合物是由 54 克丙烯酸丁酯和 6 克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成。單體混合物含有 4 克之 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷溶解於其中。起始劑是 15 克之 10 重量% 過硫酸鉀水溶液。在進料之後, 繼續攪拌在 70℃ 為期約 2 小時。

將所獲得之反應產物在連續攪拌下傾倒入 2,000 克之 0.75 重量% 硫酸鋁水溶液中, 以引起凝聚。將凝聚物加以過濾並重複清洗, 且最後在 70℃ 抽真空乾燥為期 12 小時。因此獲得樹脂補強用之粒狀複合材料 (C-6)。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有 14.5% 之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物 (B) 之轉化率為約 73%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期 10 小時之後, 再將試樣進行熱解重量分析。其發現約 65% 之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外, 彈性聚合物 (B) 發現玻璃轉移溫度為 -40℃ (藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例 7

重複與實施例 3 相同之步驟以製造樹脂補強用之粒狀複合材料 (C-7), 例外的是: γ -甲基丙烯氧基丙基三

五、發明說明(27)

甲氧基矽烷(作為偶合劑)以14.25克之乙烯基三甲氧基矽烷("SZ-6300"獲自Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.)加以取代。經乳化之分散液在乳化聚合之前具有pH9.52在23℃。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有15.3%之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物(B)之轉化率為約77%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後,再將試樣進行熱解重量分析。其發現約81%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外,彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-35℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例8

重複與實施例7相同之步驟以製造樹脂補強用之粒狀複合材料(C-8),例外的是:滑石粉是以鍛燒之高嶺土(使用於實施例5)加以取代。經乳化之分散液在乳化聚合之前具有pH5.61在23℃。

粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有16.4%之彈性聚合物。此含量表示彈性聚合物(B)之轉化率為約84%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後,再將試樣進行熱解重量分析。其發現約87%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外,彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-50℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

參考例1(不含無機顆粒之彈性聚合物(B)之製備)

此實施例例證不含無機粒狀材料(A)之彈性聚合物(B)之製備(聚合作用),不像在實施例1中,其粒狀複合材料用之彈性聚合物(B)係藉由在無機粒狀材料(A)之存在下之聚合作用所製得。

五、發明說明 (一八)

將 30 克之 10 重量 % 磷酸型非離子性界面活性劑水溶液 (與使用於實施例 1 者相同) 和 9 克之 10% 過硫酸鉀水溶液 (作為聚合起始劑) 添加到 900 克純水 (去離子水) 中。將所獲得之混合物和單體混合物緩慢地輸入聚合反應器中為期 2 小時, 在這期間將內含物維持在 70℃ 且在約 300rpm 連續地攪拌。單體混合物是由 270 克丙烯酸丁酯和 30 克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成。在進料之後, 在 70℃ 繼續攪拌為期約 1 小時。

將所獲得之反應產物在連續攪拌下傾倒入 2,000 克之 0.75 重量 % 硫酸鋁水溶液中, 以引起凝聚。將凝聚物加以過濾並重複清洗, 且最後在 70℃ 抽真空乾燥為期 12 小時。因此獲得彈性聚合物 (B-1)。聚合作用之產率為約 85%。當在 100 克甲苯中在 100℃ 加熱時, 1 克之彈性聚合物 (B-1) 完全被溶解。

除此之外, 彈性聚合物 (B-1) 發現玻璃轉移溫度為約 -50℃ (藉由差示掃描量熱計所測得)。

參考例 2

重複與參考例 1 相同之步驟以製備彈性聚合物 (B-2), 例外的是: 單體混合物是以由 240 克丙烯酸丁酯和 60 克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成者加以取代。聚合作用之產率為約 70%。當在 100 克甲苯中在 100℃ 加熱時, 1 克之彈性聚合物 (B-2) 完全被溶解。

除此之外, 彈性聚合物 (B-2) 發現玻璃轉移溫度為約 -40℃ (藉由差示掃描量熱計所測得)。

五、發明說明(29)

參考例 3

重複與參考例 1 相同之步驟以製備彈性聚合物(B-3)，例外的是：單體混合物是以由 300 克丙烯酸丁酯所組成者加以取代。聚合作用之產率為約 70%。當在 100 克甲苯中在 100℃ 加熱時，1 克之彈性聚合物(B-3) 完全被溶解。

除此之外，彈性聚合物(B-3) 發現玻璃轉移溫度為約 -54℃ (藉由差示掃描量熱計所測得)。

比較例 1

重複與比較例 1 相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-9)，例外的是：由丙烯酸丁酯和順丁烯二酸酐所組成之單體混合物是單獨以 60 克之丙烯酸丁酯加以取代。所獲得之粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有 17.3% 之聚丙烯酸丁酯。此含量表示聚合物之轉化率為約 76%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期 10 小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約 86% 之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B) 發現玻璃轉移溫度為 -54℃ (藉由差示掃描量熱計所測得)。

比較例 2

重複與實施例 1 相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-10)，例外的是：由丙烯酸丁酯和順丁烯二酸酐所組成之單體混合物是以由 54 克甲基丙烯酸甲酯和 6 克順丁烯二酸酐溶解於前所組成者加以取代。所獲得之粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有 18.0% 之彈性聚合物。此含量表示彈性共聚物之轉化率為約 90%。

五、發明說明(30)

在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約81%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為115℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

參考例4

重複與參考例1相同之步驟，例外的是：單體混合物是以甲基丙烯酸甲酯和順丁烯二酸酐之比率變更為9/1者加以取代。所獲得之聚合物發現玻璃轉移溫度為115℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

比較例3

重複與實施例1相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-11)，例外的是：表面經處理過之滑石粉(A-1)是變更為120克且單體混合物是以由162克丙烯酸丁酯和18克順丁烯二酸酐溶解於前者所組成者加以取代。所獲得之粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有55.0%之彈性聚合物。此含量表示彈性共聚物之轉化率為約92%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約30%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-52℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

比較例4

重複與實施例3相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-12)，例外的是：由丙烯酸丁酯和順丁烯二酸酐所組成之單體混合物是單獨以60克丙烯酸丁酯加以取代。所獲得之粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有17.0%之彈性聚合物。此含量表示彈性共聚物之轉化

五、發明說明(3)

率為約82%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約88%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-54℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

比較例5

重複與實施例5相同之步驟以製造粒狀複合材料(C-13)，例外的是：由丙烯酸丁酯和順丁烯二酸酐所組成之單體混合物是單獨以60克丙烯酸丁酯加以取代。所獲得之粒狀複合材料藉由熱解重量分析法發現在固體中含有16.8%之彈性聚合物。此含量表示彈性共聚物之轉化率為約81%。在利用索司勒萃取器設備以甲苯萃取為期10小時之後，再將試樣進行熱解重量分析。其發現約86%之彈性聚合物殘留在無機顆粒上未被萃取出。

除此之外，彈性聚合物(B)發現玻璃轉移溫度為-54℃(藉由差示掃描量熱計所測得)。

實施例9(熱塑性樹脂以粒狀複合材料之補強)

樹脂組成物係從18重量份之粒狀複合材料(C-1)(獲自實施例1)和82重量份之尼龍-6($n_r = 2.70$)藉由雙螺桿擠製機在圓筒溫度為250℃擠製所製得。將擠出物製成酯粒(p-1)。

在乾燥之後，將酯粒射出成形模製成條(rod)測試片(1/2"×5"×1/8"厚)、懸臂樑式耐衝擊測試片(1/8"厚)、和平板(70毫米平方和2毫米厚)，其圓筒溫度為250℃且模具溫度為80℃。

條測試片以撓曲(flexural)試驗發現撓曲模數為3.6 GPa。其也發現懸臂樑式耐衝擊值(具有缺口)高至140焦耳/公尺。此外，其發現在455kPa之低荷重下扭變

五、發明說明 (32)

(distortion)溫度為 203℃。

將平板試樣片 (2 毫米厚) 利用穿刺尖端半徑為 5/8" 且衝擊速度為 2.5 公尺 / 秒之高速抗穿刺衝擊試驗機 ("Servopulser" EHF-20L, 製自 SHIMADZU Corporation) 測試其在 23℃ 之抗穿刺衝擊性。發現試樣片之平均總穿刺能量為 6.0 焦耳和平均最大偏移為 15 毫米。

將平板試樣片測量其在 MD 方向 (平行於樹脂流動) 和 TD 方向 (垂直於樹脂流動) 之收縮。其發現模製收縮率在 MD 和 TD 兩方向為 0.92%。此表示試樣是二維各向同性。

從樹脂組成物製備一極薄剖面 (section) 且在穿透式電子顯微鏡 (TEM) 下觀察。其發現僅少部分 (少於約 10%) 之彈性聚合物 (B) 是存在呈各自獨立之顆粒。換句話說, 大部分 (多於約 90%) 之彈性聚合物 (B) 是與滑石粉顆粒相接觸。

比較例 6

樹脂組成物係從 18 重量份之在與實施例 1 相同條件下以偶合劑處理過之滑石粉 (A-1)、3 重量份之丙烯酸丁酯 / 順丁烯二酸酐共聚物 (B-1) (獲自參考例 1)、和 82 重量份之尼龍-6 ($\eta_r = 2.70$) 藉由雙螺桿擠製機在圓筒溫度為 250℃ 擠製所製得。將擠出物製成酯粒。酯粒之組成物是實質地與獲自實施例 9 之酯粒相同。

從樹脂組成物製備一極薄剖面且在穿透式電子顯微鏡 (TEM) 下觀察。其發現大部分之共聚物是在整個尼龍-6 中存在呈顆粒分散之形態。換句話說, 僅少部分 (少於

五、發明說明(33)

10%之面積)之共聚物是與滑石粉顆粒相接觸。

在乾燥之後，在與實施例9相同之條件下，將酯粒射出成形模製成條測試片(1/2"×5"×1/8"厚)、懸臂樑式耐衝擊測試片(1/8"厚)、和平板(70毫米平方和2毫米厚)。

條測試片以撓曲試驗發現撓曲模數為4.0GPa。其也發現懸臂樑式耐衝擊值(具有缺口)為65焦耳/公尺，其係低於實施例9者。此外，其發現在455kPa之低荷重下之扭變溫度為198℃。

將平板試樣片(2毫米厚)在23℃下進行高速穿刺衝擊試驗。試樣片顯示平均總穿刺能量為2.2焦耳和平均最大偏移為7.8毫米。此結果建議試樣片是比在實施例9者更易碎的。

模製收縮在MD方向為1.08%且在TD方向為1.12%，TD/MD比率為1.04。其必須注意到試樣片是二維幾乎各向同性，但是絕對收縮值是高於實施例9者。

比較例7

樹脂組成物係從15重量份之在與實施例1相同條件下以偶合劑處理過之滑石粉(A-1)、和88重量份之尼龍-6($n = 2.70$)藉由雙螺桿擠製機在圓筒溫度為250℃擠製所製得。將擠出物製成酯粒。

在乾燥之後，在與實施例9相同之條件下，將酯粒射出成形模製成條測試片(1/2"×5"×1/8"厚)、懸臂樑式耐衝擊測試片(1/8"厚)、和平板(70毫米平方和2毫米

五、發明說明(34)

厚)。

條測試片以撓曲試驗發現撓曲模數為4.0GPa。其也發現懸臂樑式耐衝擊值(具有缺口)為72焦耳/公尺,其係低於實施例9者。此外,其發現在455kPa之低荷重下之扭變溫度為204℃。

將平板試樣片(2毫米厚)在23℃下進行高速穿刺衝擊試驗。試樣片顯示平均總穿刺能量為1.3焦耳和平均最大偏移為6.5毫米。此結果建議試樣片是比在實施例9者更易碎的。

模製收縮在MD方向為0.81%且在TD方向為0.88%, TD/MD比率為1.10。其必須注意到試樣片是二維幾乎各向異性,雖然絕對收縮值是低於實施例9者。

實施例10至18和比較例9至21

各種不同樹脂組成物是根據如表1所示之配方,從在實施例2-8和比較例1-6所製得之粒狀複合材料(C)、熱塑性樹脂(D)、和無機粒狀材料(A)(例如滑石粉、高嶺土、矽石、和玻璃纖維)所製得。各樹脂組成物是在與實施例9相同之條件下所模製得,且將模製之試樣片測試其物理性質。所獲得之結果展示於表2。

實施例19

樹脂組成物係從含有18重量份之粒狀複合材料(C-1)(獲自實施例1)、82重量份之尼龍-6($\eta_r = 2.70$)和10重量份之切碎玻璃纖維之預混合物藉由雙螺桿擠製機在圓筒溫度為250℃擠製所製得。將擠出物製成酯粒。

五、發明說明 (35)

在乾燥之後，以圓筒溫度為 250°C 和模具溫度為 80°C 將酯粒射出成形模製成條測試片($1/2'' \times 5'' \times 1/8''$ 厚)、懸臂樑式耐衝擊測試片($1/8''$ 厚)、和平板(70毫米平方和2毫米厚)。

條測試片以撓曲試驗發現撓曲模數為 5.8GPa 。其也發現懸臂樑式耐衝擊值(具有缺口)為98焦耳/公尺。其發現在 455kPa 之低荷重下之扭變溫度為 211°C 。

將平板試樣片(2毫米厚)在 23°C 下利用速穿刺尖端半徑為 $5/8''$ 且衝擊速度為2.5公尺/秒之高速度穿刺衝擊試驗("Servopulser" EHF-U2H-20L, 製自SHIMADZU Corporation)測試其穿刺衝擊性。發現試樣片之平均總穿刺能量為2.2焦耳和平均最大偏移為9.3毫米。

將平板試樣片測量其在MD方向(平行於樹脂流動)和TD方向(垂直於樹脂流動)之收縮。其發現模製收縮率在MD方向為0.61%且在TD方向為1.10%，TD/MD比率為1.8。其建議試樣片是比在含有單獨15重量%之玻璃纖維之比較例13較少各向異性。

實施例 20

樹脂組成物係從含有18重量份之粒狀複合材料(C-1)(獲自實施例1)、82重量份之尼龍-6($n_r = 2.70$)、0.3重量份之順丁烯二酸酐*、和0.03重量份之游離基起始劑**之預混合物藉由雙螺桿擠製機在圓筒溫度為 250°C 擠製所製得。將擠出物製成酯粒。

* 順丁烯二酸酐是用作為在分子中具有能與樹脂形

五、發明說明(36)

成化學鍵之官能基之化合物(E)。

* * 游離基起始劑是2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧基)己烷。

將酯粒在與實施例9相同條件下模製，且將模製之物品測試其物理性質。所獲得之結果展示如下：

懸臂樑式耐衝擊強度(具有缺口)， 1/8"厚	150焦耳/公尺
撓曲模數	3.5GPa
扭變溫度(在455kPa之荷重下)	192℃
高速穿刺耐衝擊試驗(總穿刺能量)	7.2焦耳
高速穿刺耐衝擊試驗(穿刺偏移)	15.3毫米
在MD和TD方向之模製收縮率	0.92和0.92%
模製收縮，TD/MD比率	1.00

將平板試樣片(70毫米平方，2毫米厚)在23℃下利用穿刺尖端半徑為5/8"且衝擊速度為2.5公尺/秒之高速穿刺衝擊試驗機("Servopulser" EHF-U2H-20L，製自SHIMADZU Corporation)測試其穿刺衝擊性。發現試樣片之平均總穿刺能量為6.1焦耳和平均最大偏移為15.3毫米。在所測試之10試樣片中，9片經歷延展性破裂且僅1片經歷易碎性破裂。

其已經顯示本發明之樹脂組成物提供模製品具有平衡之耐熱性、硬挺性、和耐衝擊強度及少量各向異性。

五、發明說明(37)

表 1-1

實施例	複合粒狀材料(C)	熱塑性樹脂(D)	無機粒狀材料(A)	彈性聚合物(B)	組成物(D)/(C)	組成物(D)/(A)(B)	製備樹脂組成物之方法
實施例 10	(C-2)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	熔融混合複合粒狀材料和熱塑性樹脂
實施例 11	(C-3)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
實施例 12	(C-4)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
實施例 13	(C-5)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
實施例 14	(C-6)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
實施例 15	(C-1)	PBT(D-2)	-	-	82/18	-	同上
實施例 16	(C-7)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
實施例 17	(C-8)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
實施例 18	(C-1)	尼龍-6(D-1)	-	-	70/30	-	同上

五、發明說明(38)

表 1-2

比較例	複合粒狀材料(C)	熱塑性樹脂(D)	無機粒狀材料(A)	彈性聚合物(B)	組成物(D)/(C)	組成物(D)/(A)/(B)	製備樹脂組成物之方法
9	-	尼龍-6(D-1)	-	-	-	-	單獨熱塑性樹脂
10	-	PBT(D-2)	-	-	-	-	同上
11	-	尼龍-6(D-1)	滑石粉(A-1)	BA/MAH(B-1)	-	82/15/3	混合熱塑性樹脂、和無機粒狀材料、和彈性聚合物
12	-	尼龍-6(D-1)	-	BA/MAH(B-1)	-	97/0/3	混合熱塑性樹脂和彈性聚合物
13	-	尼龍-6(D-1)	玻璃纖維	-	-	85/15/0	熔融混合熱塑性樹脂和玻璃纖維
14	-	尼龍-6(D-1)	矽石(A-2)	BA/MAH(B-1)	-	82/15/3	混合熱塑性樹脂、和無機粒狀材料、和彈性聚合物
15	(C-9)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	熔融混合熱塑性樹脂和複合粒狀材料
16	(C-10)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
17	(C-11)	尼龍-6(D-1)	-	-	82/18	-	同上
18	-	尼龍-6(D-1)	滑石粉(A-1)	-	-	85/15/0	熔融混合熱塑性樹脂和無機粒狀材料
19	-	PBT(D-2)	滑石粉(A-1)	-	-	85/15/0	同上
20	-	尼龍-6(D-1)	滑石粉(A-5)	BA/MAH(B-1)	-	85/15/3	熔融混合熱塑性樹脂、和無機粒狀材料、和彈性聚合物
21	-	尼龍-6(D-1)	高嶺土(A-3)	BA/MAH(B-1)	-	82/15/3	同上

五、發明說明(39)

表 2-1

實施例	具 缺 口 懸臂樣式 耐衝擊強度 (焦耳/公尺) 1/8" 厚	撓曲模數 (GPa)	在荷重下 扭變溫度 (°C)	高速穿孔衝擊試驗		模製收縮 (%) MD/TD	模製收縮 TD/MD 比
				穿孔 能量 (焦耳)	穿孔 偏移 (毫米)		
實施例 10	133	3.4	203	7.2	16.3	0.95/0.98	1.03
實施例 11	151	3.7	204	6.6	15.8	0.89/0.89	1.00
實施例 12	90	3.2	199	3.0	12.4	0.98/1.00	1.02
實施例 13	129	3.2	191	6.3	24.0	0.88/0.90	1.02
實施例 14	103	3.2	192	5.8	15.0	1.02/1.06	1.04
實施例 15	93	3.3	198	2.1	13.6	1.80/1.93	1.07
實施例 16	122	3.4	193	6.4	23.0	0.88/0.81	0.92
實施例 17	139	3.4	186	6.9	28.0	0.96/0.97	1.01
實施例 18	98	3.8	195	6.8	22.0	0.88/0.88	1.00

五、發明說明(4°)

表 2-2

比較例	具 缺 口 懸臂標式· 耐衝擊強度 (焦耳/公尺) 1/8" 厚	撓曲模數 (GPa)	在荷重下 扭變溫度 (°C)	高速穿孔試驗 穿孔 能量 (焦耳)	穿孔 偏移 (毫米)	模製收縮 (%) MD/TD	模製收縮 TD/MD 比
9	50	2.8	185	10.0	25.0	1.67/1.64	0.98
10	36	2.5	170	4.2	13.0	2.17/2.00	0.92
11	68	4.1	199	2.8	8.6	1.16/1.20	1.03
12	72	2.5	180	12.6	26.0	1.80/1.82	1.01
13	66	5.2	210	0.3	6.5	0.47/1.26	2.68
14	34	3.3	190	0.8	7.2	1.08/1.11	1.03
15	78	2.9	191	2.4	8.0	0.96/0.97	1.01
16	63	3.6	204	2.0	6.0	0.99/0.99	1.00
17	126	2.2	178	4.6	10.3	1.27/1.30	1.02
18	72	4.0	204	1.3	6.5	0.81/0.88	1.09
19	65	3.9	208	0.6	8.0	2.18/2.42	1.11
20	100	4.0	202	1.8	7.0	0.88/0.90	1.02
21	68	3.4	190	1.6	7.2	0.96/0.99	1.03

(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： 樹脂補強材用粒狀複合材料，其製
法及混合有其之補強樹脂組成物

一種樹脂補強用之粒狀複合材料，其係藉由將作為彈性聚合物(B)之原料之單體在無機粒狀材料(A)之存在下進行聚合所獲得，且係包含：(A)無機粒狀材料和(B)玻璃轉移溫度為 -110°C 至 -10°C 、且具有也能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物，該成份(A)和(B)分別佔彼等總量之50-99重量%和50-1重量%，其中該無機粒狀材料(A)係至少一種選自矽酸鹽、金屬氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、玻璃微珠、玻璃片、氮化硼、碳化矽、氮化矽、鈦酸鉀、玻璃微氣球、矽酸衍生物之中空球及碳氣球；該彈性聚合物(B)是由從至少一種在單體分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之單體所形成之第一單元(b1)，該化學鍵係選自共價鍵、離子鍵和氫鍵之任一種，和從能與該單元(b1)共聚合之另一種單體所形成之第二單元(b2)所組成者，該單元(b1)和(b2)分別佔彈性聚合物(B)之數量之0.1-50重量%和99.9-50重量%。一種製造該粒狀複合材料之方法。樹脂補強組成物是與該粒狀複合材料併用。樹脂組成物製得具有改良之相互矛盾之性質(亦即，耐衝擊強度vs.硬挺性和斷裂伸長度vs.耐熱性)，且其具有較少各向異性之機械性質。其能提供幾乎不能藉由傳統之工程塑膠材料所達到之優良特性。

四、英文發明摘要(發明之名稱：)

COMPOSITE PARTICULATE MATERIAL FOR RESIN REINFORCEMENT,
PRODUCTION THEREOF, AND REINFORCED RESIN COMPOSITION
INCORPORATED THEREWITH

A composite particulate material for resin reinforcement which is obtained by polymerizing a monomer as a raw material of the elastic polymer (B) in the presence of the inorganic particulate material (A), and comprises an inorganic particulate material (A) and an elastic polymer (B) having a glass transition temperature of -110°C to -10°C and also having functional groups capable of forming chemical bonds with resins to be reinforced, said components (A) and (B) accounting for 50-99 wt% and 50-1 wt%, respectively, of their total amount, wherein said inorganic particulate material (A) is at least one selected from silicates, metal oxides, carbonates, sulfates, glass beads, glass flake, boron nitride, silicon carbide, silicon nitride, potassium titanate, glass balloon, shirasu balloon and carbon balloon, the elastic polymer (B) is one which is composed of a first unit (b1) formed from at least one kind of monomer having in the molecule at least one carbon-carbon double bond and functional groups capable of forming chemical bonds with resins to be reinforced, said chemical bonds being any one kind selected from covalent bond, ionic bond, and hydrogen bond, and a second unit (b2) formed from another monomer capable of copolymerization with said unit (b1), said units (b1) and (b2) accounting for 0.1-50 wt% and 99.9-50 wt%, respectively, of the amount of the elastic polymer (B). A process for producing said composite particulate material. A reinforced resin composition incorporated with said composite particulate material. The resin composition yields molded articles which are improved in mutually contradicting properties (that is, impact strength vs. stiffness and elongation at break vs. heat resistance) and which have mechanical properties with less anisotropy. It offers good characteristic properties which are hardly attained by conventional engineering plastic materials.

六、申請專利範圍

第 85101625 號「樹脂補強材用粒狀複合材料，其製法及混合有其之補強樹脂組成物」專利案

(85年 11月23 日 修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種樹脂補強用之粒狀複合材料，其係藉由將作為彈性聚合物(B)之原料之單體在無機粒狀材料(A)之存在下進行聚合所獲得，且係包含：(A)無機粒狀材料和(B)玻璃轉移溫度為 -110°C 至 -10°C 、且具有也能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物，該成份(A)和(B)分別佔彼等總量之50-99重量%和50-1重量%，其中該無機粒狀材料(A)係至少一種選自矽酸鹽、金屬氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、玻璃微珠、玻璃片、氮化硼、碳化矽、氮化矽、鈦酸鉀、玻璃微氣球、矽酸衍生物之中空球及碳氣球；該彈性聚合物(B)是由從至少一種在單體分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之單體所形成之第一單元(b1)，該化學鍵係選自共價鍵、離子鍵和氫鍵之任一種，和從能與該單元(b1)共聚合之另一種單體所形成之第二單元(b2)所組成者，該單元(b1)和(b2)分別佔彈性聚合物(B)之數量之0.1-50重量%和99.9-50重量%。
2. 如申請專利範圍第1項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中無機粒狀材料(A)是具有平均粒徑為0.1-10微米者。

六、申請專利範圍

- 3.如申請專利範圍第1項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中無機粒狀材料(A)是呈板狀和／或顆粒之形態。
- 4.如申請專利範圍第1項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中無機粒狀材料(A)是以偶合劑加以處理過者。
- 5.如申請專利範圍第4項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中無機粒狀材料(A)是以矽烷化合物加以處理過者。
- 6.如申請專利範圍第1項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中彈性聚合物(B)是能直接與將被補強之樹脂類反應者。
- 7.如申請專利範圍第1項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中彈性聚合物(B)之單元(b2)是一種從至少一種選自：乙烯、 α -烯烴類(具有3個或更多碳原子)、非共軛二烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、 α, β -不飽和羧酸之烷基酯、共軛二烯、和芳族乙烯基碳氫化合物之單體所形成者。
- 8.如申請專利範圍第7項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中彈性聚合物(B)之單元(b2)是一種從至少一種選自：丙烯酸和／或甲基丙烯酸之烷基酯類之單體所形成者。
- 9.如申請專利範圍第7項之樹脂補強用粒狀複合材料，其中彈性聚合物(B)是一種含有從一種在分子中具有碳-碳雙鍵和二-或三-烷氧基矽烷基之單體所形成之單元者，該單元佔彈性聚合物(B)之數量之0-20重量%。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第1項之樹脂補強用粒狀複合材料，
其中無機粒狀材料(A)是一種鍵結到彈性聚合物(B)者，
介於彼等之間具有界面。
11. 如申請專利範圍第10項之樹脂補強用粒狀複合材料，
其中彈性聚合物(B)之特徵為：當粒狀複合材料是利用對每100克分離出之彈性聚合物(B)之組成份在萃取溫度下顯示溶解度高於1克之溶劑加以萃取時，多於60重量%之其組成份殘留在無機粒狀材料(A)上並未被萃取出。
12. 一種製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法，該粒狀複合材料包含(A)無機粒狀材料和(B)具有玻璃轉移溫度為 -110°C 至 -10°C ，且也具有能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物，該成份(A)和(B)分別佔彼等之總量之50-99重量%和50-1重量%，其中該無機粒狀材料(A)係至少一種選自矽酸鹽、金屬氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、玻璃微珠、玻璃片、氮化硼、碳化矽、氮化矽、鈦酸鉀、玻璃微氣球、矽酸衍生物之中空球及碳氣球；該彈性聚合物(B)是由從至少一種在單體分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之單體所形成之第一單元(b1)，該化學鍵係選自共價鍵、離子鍵和氫鍵之任一種，和從能與該單元(b1)共聚合之另一種單體所形成之第二單元(b2)所組成者，該單元(b1)和(b2)分別

六、申請專利範圍

估彈性聚合物(B)之數量之0.1-50重量%和99.9-50重量%,該製法係包含將作為彈性聚合物(B)之原料之單體在無機粒狀材料(A)之存在下進行聚合。

13.如申請專利範圍第12項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法,其中作為彈性聚合物(B)之原料之單體之聚合作用是在水中進行,其中無機粒狀材料(A)已經加以分散。

14.如申請專利範圍第12項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法,其中作為彈性聚合物(B)之原料之單體之聚合作用是乳化聚合作用,其係在無機粒狀材料(A)之存在下進行。

15.如申請專利範圍第14項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法,其中乳化聚合作用是在無機粒狀材料(A)已經以偶合劑處理過後,在作為彈性聚合物(B)之原料之單體上進行。

16.如申請專利範圍第15項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法,其中乳化聚合作用是在經偶合劑處理過之無機粒狀材料(A)已經在界面活性劑之存在下加以乳化之後,在作為彈性聚合物(B)之原料之單體上進行。

17.如申請專利範圍第12項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法,其中作為彈性聚合物(B)之原料之單體之聚合作用是在游離基起始劑之存在下進行。

18.如申請專利範圍第12項之製造樹脂補強用粒狀複合材

六、申請專利範圍

料之方法，其中聚合作用是在無機粒狀材料(A)之存在下，在至少一種單體和另一種能與其共聚合之單體上進行，該第一種單體在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基。

19.如申請專利範圍第18項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法，其中聚合作用是在無機粒狀材料(A)之存在下，在至少一種單體和另一種能與其共聚合之單體上進行，該第一種單體在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基，該化學鍵是選自共價鍵、離子鍵和氫鍵之任何一種。

20.如申請專利範圍第18項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法，其中聚合作用是在無機粒狀材料(A)之存在下，在至少一種單體和另一種單體上進行，該第一種單體在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基，該第二種單體是選自乙烯、 α -烯烴類(具有3個或更多碳原子)、非-共軛二烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、 α, β -不飽和羧酸之烷基酯、共軛二烯、和芳族乙烯基碳氫化合物。

21.如申請專利範圍第20項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法，其中另一種單體進一步包括：在分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和二-或三-烷氧基矽烷基之單體，使得從該單體所形成之單元佔彈性聚合物(B)之數量之0-20重量%。

六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第12項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法，其中無機粒狀材料(A)是一種鍵結到彈性聚合物(B)者，介於彼等之間具有界面。
23. 如申請專利範圍第12項之製造樹脂補強用粒狀複合材料之方法，其中粒狀複合材料是呈凝聚物之形態加以回收。
24. 一種經補強樹脂組成物，其係包含：(C)樹脂補強用粒狀複合材料和(D)熱塑性樹脂，該粒狀複合材料(C)係包含(A)無機粒狀材料和(B)具有玻璃轉移溫度為 -110°C 至 -10°C ，而且也具有能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之彈性聚合物，該成份(A)和(B)分別佔彼等之總量之50-99重量%和50-1重量%，該成份(C)和(D)分別佔彼等之總量之1-70重量%和99-30重量%，其中該無機粒狀材料(A)係至少一種選自矽酸鹽、金屬氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、玻璃微珠、玻璃片、氮化硼、碳化矽、氮化矽、鈦酸鉀、玻璃微氣球、矽酸衍生物之中空球及碳氣球；該彈性聚合物(B)是由從至少一種在單體分子中具有至少一個碳-碳雙鍵和能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之單體所形成之第一單元(b1)，該化學鍵係選自共鍵、離子鍵和氫鍵之任一種，和從能與該單元(b1)共聚合之另一種單體所形成之第二單元(b2)所組成者，該單元(b1)和(b2)分別佔彈性聚合物(B)之數量之0.1-50重量

六、申請專利範圍

%和 99.9-50 重量%，該熱塑性樹脂 (D) 是一種其熔點為 150℃ 至 350℃ (若其具有熔點) 或玻璃轉移溫度為 100℃ 至 240℃ (若其並不具有熔點) 者，且係至少一種選自聚縮醛樹脂、聚碳酸酯樹脂、改質之聚苯醚樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚亞芳基硫化物樹脂、氟聚合物、聚樹脂、聚醚樹脂、聚醚醚酮樹脂和聚醚醯亞胺樹脂。

25. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其中熱塑性樹脂 (D) 是一種具有根據 ASTM D790 在 23℃ 所測得之撓曲模數高於 1.5 GPa。

26. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其中熱塑性樹脂 (D) 是選自聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、和聚亞芳基硫化物樹脂之至少一種。

27. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其滿足下列兩不等式，其代表介於補強塑膠組成物之撓曲模數 M_c (表示為 GPa) 和熱塑性樹脂 (D) 之撓曲模數 M_0 (表示為 GPa) 之間的關係，兩者皆是在 23℃ 根據 ASTM D790 所測得，且具缺口懸臂樑式衝擊強度 S_c (1/8" 厚，表示為焦耳 / 公尺) 是在 23℃ 根據 ASTM D256 所測得：

$$M_c > M_0 \quad (\text{公式 1})$$

$$M_c < 0.07 * S_c - 1.6 \quad (\text{公式 2})$$

28. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其抗穿刺衝擊強度 (總穿刺能量) (根據 ASTM D3763 所測得，例外

六、申請專利範圍

的是使用 2-毫米厚之試樣片)是高於若其實質地僅由熱塑性樹脂(D)和無機粒狀材料(A)所組成之補強塑膠組成物所具有者(其意謂包含於樹脂補強用之粒狀複合材料(C)中之彈性聚合物(B)是以相同數量之熱塑性樹脂(D)加以取代)。

- 29.如申請專利範圍第24項之補強樹脂組成物，其滿足下列不等式，其代表在樹脂組成物中之介於無機粒狀材料(A)之數量XA(重量%)、塑膠組成物在23℃之缺口懸臂樑式衝擊強度Sc(1/8"厚，表示為焦耳/公尺)、和根據ASTM D256所測得之熱塑性樹脂(D)在23℃之缺口懸臂樑式衝擊強度S0(1/8"厚，表示為焦耳/公尺)之間的關係：

$$Sc > 1.65 * XA + S0 \quad (\text{公式 3})$$

- 30.如申請專利範圍第24項之補強樹脂組成物，其滿足下列不等式，其代表在樹脂組成物中之介於包含在樹脂組成物中之具有玻璃轉移溫度為-110℃至-10℃之彈性聚合物(B)之數量XB(重量%)、樹脂組成物在23℃之缺口懸臂樑式衝擊強度Sc(1/8"厚，表示為焦耳/公尺)、和根據ASTM D256所測得之熱塑性樹脂(D)在23℃之缺口懸臂樑式衝擊強度S0(1/8"厚，表示為焦耳/公尺)之間的關係：

$$Sc > 0.86 * XB + 1.3 * S0 \quad (\text{公式 4})$$

- 31.如申請專利範圍第24項之補強樹脂組成物，其滿足下

六、申請專利範圍

列不等式，其代表在樹脂組成物中之介於包含在樹脂組成物中之具有玻璃轉移溫度為 -110°C 至 -10°C 之彈性聚合物 (B) 之數量 XB (重量%)、塑膠組成物根據 ASTM D256 在 23°C 所測得之缺口懸臂樑式衝擊強度 S_c ($1/8$ " 厚，表示為焦耳/公尺)、和熱塑性樹脂 (D) 根據 ASTM D256 在 23°C 所測得之具缺口懸臂樑式衝擊強度 S_0 ($1/8$ " 厚，表示為焦耳/公尺) 之間的關係：

$$S_c > 4.5 * XB + 1.3 * S_0 \quad (\text{公式 5})$$

32. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其進一步包含纖維狀補強劑，對每 100 重量份之樹脂組成物而言，其數量為 1-70 重量份。
33. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其係藉由將樹脂補強用粒狀複合材料 (C) 和熱塑性樹脂 (D) 連同具有能與將被補強之樹脂類形成化學鍵之官能基之化合物 (E) 進行熔融混合所形成。
34. 如申請專利範圍第 33 項之補強樹脂組成物，其中化合物 (E) 是在分子中具有碳-碳雙鍵者。
35. 如申請專利範圍第 24 項之補強樹脂組成物，其係藉由將樹脂補強用粒狀複合材料 (C)、熱塑性樹脂 (D)、和化合物 (E) 連同游離基起始劑 (F) 進行熔融混合所形成。