

公 告 本

申請日期	84.11.7
案 號	84111764
類 別	008 L 29/04

A4
C4

[Int. Cl]⁶

314537

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含有聚(乙烯醇)之熔態加工摻合物
	英 文	MELT-PROCESSED BLENDS CONTAINING POLY(VINYL ALCOHOL)
二、發明 人	姓 名	(1)珍瑪麗布拉笛 (2)察利克利斯汀庫洛迪岱滋
	國 籍	(1)美國 (2)法國
	住、居所	(1)美國新澤西州哈密頓市泰拉賓巷27號 (2)法國羅葛浮德雷士賓榭門杜布伊西德士115號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城獨立路100號
	代 表 人 姓 名	威廉丹波

裝

訂

線

314537

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

法 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1994/10/20 案 號 : 94 12553 , ☐ 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱： 含有聚(乙烯醇)之熔態加工摻合物)

含有高百分比乙烯醇單元之聚合物，難以將它加工製成薄片、薄膜、射出成型物品、或纖維。若將某些核心/外殼(cere/shell)共聚物予以混合，則此種熔態加工即可獲得大幅改善，此共聚物擁有橡膠質的交聯核心，主要係由丁二烯及/或烷基丙烯酸酯衍製之單元所形成，或擁有非交聯核心，主要係由烷基丙烯酸酯衍製之單元所形成，且亦擁有主要由甲基丙烯酸甲酯衍製之單元所形成之外殼。這些共聚物中並不需有會與聚(乙烯醇)的羟基相反應之功能基存在。

英文發明摘要(發明之名稱： MELT-PROCESSED BLENDS CONTAINING POLY(VINYL ALCOHOL))

Polymers containing a high percentage of vinyl alcohol units are difficult to process into sheet, film, injection-molded objects, or fibers. Such melt-processing is greatly enhanced by admixing certain core/shell copolymers having either a rubbery, crosslinked core mainly of units derived from butadiene and/or an alkyl acrylate, or a non-cross-linked core derived mainly of units derived from an alkyl acrylate, and an outer shell mainly of units derived from methyl methacrylate. Such copolymers do not require the presence of functional groups capable of reaction with the hydroxyl groups of the poly(vinyl alcohol).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

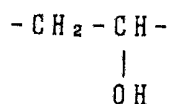
訂

線

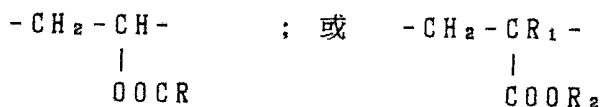
六、申請專利範圍

1. 一種熔態加工摻合物，包含：

(a) 80至98份之至少一種第一聚合物，它含有至少80莫耳%，之下述結構單元



且可含有一種或更多種下述結構之單元



式中，R代表甲基，R₁代表H或CH₃，而R₂代表亞烷氧基；以及

(b) 2至20份之核心/外殼改良劑(core/shell modifier)，包含：

(b-1) 一種經過交聯的核心/外殼改良劑，包含

(1) 60至90份的橡膠質交聯核心，包含

(i) 至少75份重量%之由丁二烯或烷基丙烯酸酯中之至少一者衍製之單元，其中，烷基係含有2至8個碳原子者；

(ii) 亦可含有最多25重量%之由烷基丙烯酸酯(其中之烷基係含有1至8個碳原子)、苯乙烯、或丙烯腈

六、申請專利範圍

中之至少一者衍製的單元；

(iii) 亦可含有最多5重量%之由丁二烯除外之至少一種聚不飽和單體衍製之單元；

(2) 亦可含有最多15份之一種或更多種中間體外殼，包含：

(i) 至少51重量%之由苯乙烯衍製之單元；

(ii) 亦可含有最多49重量%之由至少一種烷基(甲基)丙烯酸酯衍製之單元，其中，烷基係含有1至8個碳原子；

(iii) 亦可含有最多5重量%之由至少一種聚不飽和單體衍製之單元；

(3) 10至40份之最終外殼，包含：

(i) 至少51重量%之由甲基丙烯酸甲酯衍製之單元；

(ii) 亦可含有最多49重量%之由苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯除外之烷基(甲基)丙烯酸酯中之至少一者衍製之單元，其中烷基係含有1至8個碳原子；

(iii) 亦可含有最多5重量%之由至少一種聚不飽和單體衍製之單元；及/或

(b.2) 一種非交聯核心/外殼聚合物，包含：

(1) 10至60份之非交聯核心，包含至少75重量%之由至少一種烷基丙烯酸酯衍製之單元，其中之烷基係含有2個至8個碳原子；

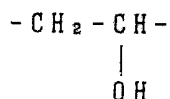
(2) 40至90份之一種或更多種外殼，包含至少70重

六、申請專利範圍

量%之由甲基丙烯酸甲酯衍製之單元；

其中，核心/外殼改良劑之核心或外殼成份均不含有由能與第一聚合物之羟基產生反應之功能性單體衍製之單元，且其中之核心/外殼改良劑的核心或外殼成份，亦均不含有由帶有醯胺或環狀醯胺基之可共聚合單體衍製之單元者。

2. 如申請專利範圍第1項之熔態加工摻合物，其中之第一聚合物含有至少88莫耳%之下述結構單元



其中，第一聚合物之4%水溶液，其粘度至少為4 mPa，且其中之第一聚合物，其醋酸酯含量係低於0.88%者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

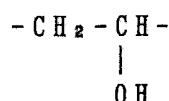
裝

訂

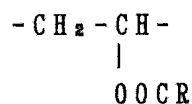
五、發明說明()

本發明關於熔態加工聚合物摻合物，其中含有高百分比的乙烯醇單元，並摻合某些非功能性、非反應性的核心/外殼共聚物。本發明亦關於這些聚合物之熔態加工摻合物，而製成薄片、薄膜、射出成型物品、纖維、及其他成型物品之型態者。

所有的合成聚合物之中，被視為具有有用的氣體滲透性質之物質，例如能防止氧、二氧化碳、水等之通過者，聚(乙烯醇)(PVOH)這種由以下結構單元製成之聚合物。



以及通常由醋酸乙烯或相關的乙烯基酯的均聚物經由完全水解所製成者，起始聚合物如以下結構單元所示



式中R代表烷基，亦即含有1至8個碳原子，較理想者為甲基，此種物質對小分子的通過最具防透性。PVOH因擁有高的內聚能密度及羥基之極性，故能具有此項性質。羥基網之存在具有相伴效應(concomitant effect)，能使聚合物(PVOH)不滲透氣體，但對水份具有敏感性。由於-OH功能基之高極性導致強的分子內作用，會使熔融溫度提高至PVOH之分解溫度附近。因此，熔融係伴隨着分解同時進行。分解的情況十分嚴重，PVOH本身無法被熔融擠壓

五、發明說明()

或射出成型。

上述諸多限制可藉由以下 LaFleur 專利所述之各種方式，予以某種程度的克服，但這些方式均具有相伴效應，它能大之地提高樹脂對小分子的滲透性，同時也降低樹脂的剛度(stiffness)及熱變形溫度。於是，目前需要研究一些方法，它能將高乙烯醇含量的聚合物予以熔態加工。例如，將乙烯基酯經過完全水解或高度水解的聚合物予以熔態加工製成有用的物品，而仍然維持高乙烯醇含量之聚合物原擁有之大部份氣密性(barrier properties)。此外，亦需要研究一些加成聚合物，它能與高乙烯醇含量之聚合物相摻合，以提高其製成薄膜及塗層之能力，而這些薄膜或塗層係具有改良性質，且氣密性不致大幅喪失者。

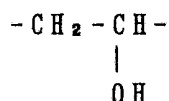
在最近的美國專利第 5,189,097 號及歐洲專利申請案第 567,327 號中，LaFlour 及共同研究人員已敘述較少量的功能化“丙烯酸酯”添加物對聚(乙烯醇)之熔態加工產生的意外效應。雖然 LaFleur et al 的改良劑已解決聚(乙烯醇)加工上面臨的許多問題，但仍需要對不同組成及分子量的各種聚(乙烯醇)之熔態加工作進一步的改進。再者，在某些條件下，功能化的核心/外殼改良劑會使熔體流動指數(即，使摻合物變得更粘且更難以加工及擠壓)降低。

本案發明人已發現能夠符合這些需求的方法，它係使聚(乙烯醇)與某些核心/外殼聚合物予以熔態摻合，所使用之這些聚合物並不含有酸功能性(或會與聚(乙烯醇)相

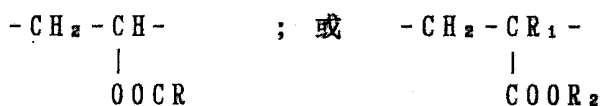
五、發明說明()

反應之其他功能性)，且亦不含有昂貴的可共聚合之醯胺單體。此一發現提供製成以聚(乙烯醇)為主韌化熔態加工摻合物的另一種且成本較低的方法。因而，本案發明人發現之熔態加工摻合物包含：

(a) 80至98份之至少一種第一聚合物，它含有至少80莫耳%，較理想的情形是含有至少88莫耳%之下述結構單元



且可含有選自以下一種或更多種結構之單元



式中，R代表甲基，R₁代表H或CH₃，而R₂代表亞烷氧基(alkyleneoxy group)，較理想的情形是，其中第一聚合物之4%水溶液的粘度，至少為4 mPa，而以達到至少8 mPa更為理想，且第一聚合物之醯酸酯含量直低於0.88%；以及

(b) 2至20份之核心/外殼改良劑，包含：

(1) 60至90份的橡膠質、交聯核心，它含有

(i) 至少75重量%之由丁二烯或烷基丙烯酸酯衍

五、發明說明(4)

製之單元，其中，烷基係含有2至8個碳原子，而較理想的情形是，其中的烷基為正丁基；

(ii) 亦可含有最多25重量%之至少由一種烷基丙烯酸酯(其中，烷基係含有1至8個碳原子)、苯乙烯、或丙烯腈衍製之單元；

(iii) 亦可含有最多5重量%之至少由丁二烯以外之聚不飽和單體衍製之單元；

(2) 亦可含有最多大約15份之一種或更多種中間體外殼，包含：

(i) 至少51重量%之由苯乙烯或另一種乙烯基芳族單體衍製之單元；

(ii) 亦可含有最多49重量%之由至少一種烷基(甲基)丙烯酸酯衍製之單元，其中烷基係含有1至8個碳原子者；

(iii) 亦可含有最多5重量%之由至少一種聚不飽和單體衍製之單元；

(3) 10至40份之最終外殼(final shell)，包含：

(i) 至少51重量%之由甲基丙烯酸甲酯衍製之單元；

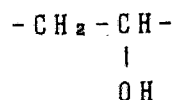
(ii) 亦可含有最多49重量%之由苯乙烯、或甲基丙烯酸甲酯除外之其他的烷基(甲基)丙烯酸酯中之至少一者所衍製之單元，其中烷基係為含有1至8個碳原子者；

(iii) 亦可含有最多5重量%之由至少一種聚不飽和單體衍製之單元；

五、發明說明(5)

其中，核心/外殼改良劑中並無核心或外殼成份係含有由能與第一聚合物之羥基相反應之功能性單體所衍製之單元，且其中核心/外殼改良劑並無任何核心或外殼成份係由含有醯胺或環狀醯胺基之可共聚合單體所衍製之單元者。

甚至更理想的情形是，第一聚合物中含有至少95莫耳%之“乙烯醇”結構單元，即



且更理想的情形則是含有98%或更多的這種單元。在乙烯醇共單體中可含有的單元，係以由乙烯或醋酸乙烯衍製者為宜。

第一聚合物中亦顯示低的醋酸根離子含量，如醋酸鈉。鈉含量(或一般的鹽含量)可由Varian AA 300 原子吸收光譜儀或類似的裝置予以測定之。自供應商取得時，其含量即可予降低，或者，可將第一聚合物清洗使其降低，或利用磷酸處理以降低醋酸根含量，如美國專利第3,425,979號所揭示者，它係將醋酸鹽轉化為醋酸，而在熔態加工期間予以排出。

在核心/外殼改良劑中，橡膠質的交聯核心宜含有至少75重量%，較理想的情形是含有至少95重量%之由丁二烯或丙烯酸丁酯衍製之單元。由其他烷基丙烯酸酯、苯乙烯或丙烯腈衍製的單元，宜在5重量%的水準或更低。通常，宜有丁二烯除外之一種或更多種聚不飽和單體存在，

五、發明說明(6)

且其含量宜介於0.5至2重量%之間。聚不飽和單體可擁有反應性相當的二個或更多個不飽和位置，舉如乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二乙烯基苯等，或者可擁有反應性不相等的二個或更多個位置，舉如甲基丙烯酸烯丙酯、馬來酸二烯丙酯等。

並不需要有一種或更多種中間體外殼存在，但某些市面上現有的核心/外殼耐衝擊改良劑設計用於改良聚(氯乙烯)或聚(乙二醇對苯二酸酯)等其他熱塑性塑膠者，可能會含有這種中間體外殼。

為使大多數呈粉末狀的核心/外殼聚合物予以分離，通常在核心/外殼聚合物中需要有至少10重量%的最終外殼(final shell)存在，而最終外殼的存在量一般介於20至40重量%之間。在本發明的加成分中亦可存在更高的含量，但要獲得所欲的熔融加工性以及稀釋改良劑使摻合物韌化之能力，並不需如此。為便於分離，最終外殼的主要成份宜為甲基丙烯酸甲酯，但在最終外殼中若有其他共單體存在，會使熔態摻合作業具有較佳的熔融效果。

在某些配方中，特別是沒有可塑劑存在的情形下，添加物能以乳化狀態予以加入，水份則在配料過程藉蒸發或真空去揮發等方式予以去除。

若需加入少量的可塑劑，例如甘油，粉末宜藉Henschel混合器或Banbury混合器等裝置予以預混，以獲得完全混合。雖然甘油會使最終摻合物的玻璃化溫度降低，但它有助於使兩種成份獲得較佳混合，故可避免凝膠存在亦無需

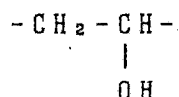
五、發明說明(7)

進一步予以熔融混合。

如以上所述，在本發明中使用之核心/外殼改良劑之核心或外殼，並不含有由帶有醯胺或環狀醯胺功能性之可共聚合單體所衍製之單元，故改良劑中並不含有例如，由乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基乙醯胺等衍製之單元。再者，核心/外殼改良劑中亦不帶有反應功能性，此即，它並不含有由能與第一聚合物之羟基引起反應之功能性單體，例如由甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、馬來酐等所衍製之單元。

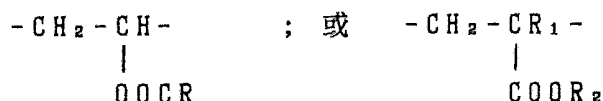
本案發明人亦發現某些核心/外殼聚合物，即習知之可作為聚(氯乙烯)之加工助劑者，十分適用於獲得熔態加工之聚(乙烯醇)。這些核心/外殼聚合物有別於前述之核心/外殼耐衝擊改良劑，其中之核心係為：(a) 未經交聯；(b) 本質上不需呈橡膠質；(c) 存在量較少，通常佔全部改良劑之10至60重量%，而在耐衝擊改良劑中，核心則佔全部改良劑之60-90重量%。具體地說，本案發明人已發現一種熔態加工摻合物，包含：

(a) 80至98份之至少一種第一聚合物，它含有至少88莫耳%之下述結構單元



且可含有由一種或更多種下述結構衍製的單元

五、發明說明(8)



式中，R 代表甲基，R₁代表H 或CH₃，而R₂代表亞烷氧基；以及

(b) 2 至 20 份之核心/外殼改良劑，包含：

(1) 10至60份之非交聯核心，它包含至少75重量%之由至少一種烷基丙烯酸酯衍製之單元，其中之烷基係含有2至8個碳原子者；

(2) 40至90份之一種或更多種外殼，它包含至少70重量%之由甲基丙烯酸甲酯衍製之單元；

其中，核心/外殼改良劑中並無任何核心或外殼成份含有由會與第一聚合物之羥基相反應的功能性單體衍製而成的單元，且其中核心/外殼改良劑中亦無任何核心或外殼成份含有由帶有醯胺或環狀醯胺基之可共聚合單體衍製而成之單元者。

典型的這些聚合物，可藉由習知的單體分級添加技術，在不形成新的顆粒以及使第二或“外殼”聚合物於核心顆粒表面鄰近形成的條件下，依乳化合成法製成之。例舉之這些改良劑為50-60份聚(丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯(78/18/4)核心//40-50份甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/苯乙烯(92/4/4)之核心/外殼聚合物，其中核

五、發明說明(9)

心之分子量係藉着正十二烷硫醇之存在，使它維持在 300,000 道爾頓 (dalton) 以下；這些聚合物揭示於 Carty et al. 美國專利第 4,096,296 號。例舉之屬於這些改良劑之第二種類型的聚合物為聚(丙烯酸乙酯 25 份核心 // 75 份甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸乙酯 (75/25) 外殼，外殼之分子量為 700,000 道爾頓，而第一級之玻璃化溫度宜低於 60℃，如 Grochowski et al. 美國專利第 3,833,688 號所揭示者。但這些專利皆未提及或建議以這些核心 / 外殼聚合物用於製造聚(乙烯醇)之熔態加工摻合物。

在這些摻合物中之第一聚合物可為含有乙烯醇單元之一種以上聚合物之摻合物，而彼等均擁有不同的分子量。含有乙烯醇單元之第一聚合物，可藉清洗或以酸(如磷酸)中和之，以去除殘留的醋酸鈉，如美國專利第 3,425,979 號所述。這些習知技術指出，醋酸鈉在經過共聚合之醋酸乙烯的鹼性水解中，一旦將含有乙烯醇單元的聚合物加熱至其熔融溫度範圍內數度的程度，會加速共軛成份及化學交聯的形成。藉清洗使醋酸鈉含量降至低於大約 0.1 重量%，或以酸(如磷酸)予以處理，由於其鈉鹽對含有乙烯醇單元之聚合物不致破壞其分解，故形成之聚合物具有較佳的熱安定性，因此，在可熔態加工之摻合物中，對丙烯酸酯添加物摻合條件的選擇可更具彈性。在使用酸處理時，形成之醋酸係於擠壓過程中藉適當的排放予以去除。在兩者處理中，幾乎所有的醋酸鈉皆被去除，因此，對含有乙烯醇之聚合物而言，醋酸鈉之含量會低於大約 0.1 重量%。

五、發明說明 (10)

兩種聚合物之摻合，最簡單的方式係在利用單螺桿或雙螺桿擠壓機作熔態混合前，先對細碎顆粒的聚合物顆粒予以乾氏混合。在乾氏摻合法中，可將少量的添加物加入顆粒混合物內，以改良摻合物之物理性質。例舉之添加物包括一種或更多種下列化合物：抗氧化劑，紫外光吸收劑，可塑劑，抗靜電劑，助滑劑，着色劑，填料，及其他化合物。再者，揮發性可塑劑(fugitive plasticizer)，例如水，可依大約3%的用量予以加入，以助於摻合物之混合及加工。

含有非交聯丙烯酸酯添加物之摻合物，亦可由乳化型態的添加物聚合物——若乳化聚合為製成添加物聚合物之可行方式——與呈固體型態之聚(乙烯醇)至相混合，再於通風擠壓機內予以擠壓，直接加工並去除水份而製得，或者，將粉末摻合物予以真空乾燥，然後再與基質聚合物(matrix polymer)摻合而製得。

在摻合物中亦可含有少量的甘油。雖然，甘油可能會使最終摻合物的玻璃化溫度降低，但它有助於獲得兩種成份之較佳混合，故能避免凝膠存在或另需進一步予以熔態混合。

此外，在摻合物中亦可含有業界習知之經過功能化的耐衝擊改良劑，例如，擁有聚(丙烯酸酯)第一級或聚丁二烯第一級，以及甲基丙烯酸酯或苯乙烯第二級之多級聚合物(multistage polymer)，它可能會有外殼或單獨的分域(domain)存在於核心內，且其中至少一級會含有酸功能

五、發明說明(11)

基，或其他反應性基團例如縮水甘油基。

本發明之摻合物可被視為含有乙烯醇單元且以加工助劑予以改良之聚合物，因為丙烯酸酯共聚物添加物可使聚(乙烯醇)在較不致於產生熱分解的情形下予以熔態加工，且有助於形成可熔態加工之物品或可熔態加工之中間體，如顆粒。

所有的上述熔態加工摻合物均可在許多應用場合使用。當乙烯醇聚合物可溶於水時，摻合物製成的薄膜，可在水中破裂而迅速予以丟棄處理。這些呈薄膜型態的摻合物亦可作為毒性、腐蝕性、或皮膚敏感性化學品之容器，這些化學品乃欲在水中使用者，例如，待作噴灑處理之農藥。呈薄膜型態(例如吹膜)之摻合物，可作成良好的不透氣膜，作為包裝用，特別是食品包裝。摻合物作成的薄膜可在基材(substrate)上層壓形成可用於阻擋夾雜物之阻擋結構或用於包裝食品或飲料。呈容器型態之摻合物，例如薄膜、瓶子等，可用於摒除氣體如氧氣，或用於盛裝氣體如二氧化碳、具有較佳熱變形性質之摻合物，可用於熱罐裝包裝或用於可蒸餾或可殺菌之容器包裝。摻合物或層壓物亦可用於博物館或需要具有透明度及長期保存在惰性大氣之其他玻璃窗(glazing)。摻合物且可用於醫療洗衣袋，且薄膜層壓製成紙。本發明之摻合物可用以製成可用之纖維。摻合物可由熔態或由溶劑膨脹凝膠予以加工。可熔態加工之摻合物，可令它通過適當的模具，使它形成長纖維，再予分股製成各種厚度之單股或多股纖維。然後，這

五、發明說明(12)

些纖維可進一步加工製成適當的產品，如包裝材料、水溶性免洗布如尿布等。纖維可於成型後利用不溶解聚(乙烯醇)之化學品予以後處理(post-treated)，得到的纖維則予加工製成吸水性高但不溶於水之物品。再者，聚合物可藉固態法予以防絲，其中，纖維係於固態予以定向，以製成具有非常高拉伸模數(tensile modulus)之纖維。

本發明摻合物製成的薄膜，可予以層壓、共擠壓、或共射出成型，以形成透明度、韌性、及氣密性質組合良好之層壓結構。例如，摻合物能將它與聚(乙二醇對苯二酸酯)(PET)、與聚(甲基丙烯酸甲酯)、與聚(氯乙烯)、或與聚碳酸酯共擠壓、以形成各層之間粘着性良好的連續層壓薄膜。與PET形成的共擠壓薄膜，可予熱成型製成有用的物品而不產生層離(delamination)。多層層壓物亦可予以製成。

摻合物亦可藉射出成型製成有用的物品。必須注意的是，在添加物含量低於6份時，任何外部潤滑劑如聚乙烯蠟，應避免使用或較研磨混合或壓光配方的情形減少用量，俾於射出成型前的擠壓機混合過程中得到適當的熔化。

摻合物亦適合藉壓光(calendering)、輪廓擠壓(profile extrusion)、泡沫擠壓(foam extrusion)、及擠壓吹模(extrusion blow molding)，將它製成有用的物品，即薄膜或較厚的物品。

實施例

一般：

五、發明說明(13)

下述聚(乙烯醇)係用於試驗研究。粘度測定係以 DIN 1342 利用毛細管粘度計 DIN 52562 及 DIN 53012 為之。

商品名稱	代 號	供 應 商	%PVOH	粘度, 4%	MP, °C
				mPas	
Mowiol	010-98	Hoechst	98	7.7	226
ELVANOL	9050	DuPont	98	12.4	226
AIRVOL	107	Air Products	98	5.23	223
AIRVOL	710	Air Products	98	8.2	220
AIRVOL	6108	Air Products	88	6.9	175
Rhodoviol	008/20	Rhone Poulenc	88	3.53	177
Rhodoviol	004/125	Rhone Poulenc	98	8.64	220

以下添加物係用於試驗研究：

添加物 A：丁二烯/苯乙烯 95/5 橡膠(含 1% 二乙烯基苯)//苯乙烯//甲基丙烯酸甲酯/丁二醇二甲基丙烯酸酯(99/1)之核心/外殼(75//12.5//12.5)聚合物；藉阻滯酚抗氧化劑及三(壬酚基)亞磷酸酯之混合物予以安定化。此添加物係屬於本發明之範圍。

添加物 B：丁二烯/苯乙烯 95/5 橡膠(含 1% 二乙烯基苯)//甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(60/30/10)之核心/外殼(70//30)聚合物；藉阻滯酚抗氧化劑之混合物予以安定化，如美國專利第 5,164,434 號所揭示者。此添加物非屬於本發明之範圍。

五、發明說明(14)

添加物 C: 甲基丙烯酸甲酯 55/丙烯酸乙酯 10/N-乙烯基吡咯烷酮 25/甲基丙烯酸 2 之四聚物, 分子量約為 50,000, 依類似於美國專利第 5,189,097 號實施例 37 之方法製成。此添加物非屬於本發明之範圍。

添加物 G: 丙烯酸丁酯/三羥甲基丙烷三丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯 (99/0.5/0.5) 橡膠//甲基丙烯酸甲酯 (100) 內含 1% 硬脂酸鈣塗覆之碳酸鈣的一種核心/外殼 (80//20) 聚合物。此添加物係屬於本發明之範圍。

其他成份:

石蠟 D: 聚乙烯蠟

H₃PO₄: 85% 濃度

加工助劑 E: 丙烯酸丁酯/苯乙烯 (82/18)//甲基丙烯酸甲酯核心/外殼 (50/50) 聚合物, 非交聯者。

抗氧化劑 F: 四(甲撐(3,5-二-第三丁基-4-羥基氫肉桂酸酯)) 甲烷。

試驗步驟: 以 Brabender Plasticorder 用於混合。典型的混合條件為 70 RPM 速度, 210°C 調定溫度, 利用不同的混合時間。呈粉末狀態之 PVCH 及添加物的預混合物, 將它置入混合碗內。熔化係依顏色顯現情況予以目視判斷之。

將數種配方放入雙棍研磨機內予以研磨, 以觀察熔化、分散、顏色及粘着狀況。

取若干配方置於 Werner-Pfleiderer 雙螺桿擠壓機予以測試之, D=30MM, L=26×D。熔體流動指數值係利用

五、發明說明(15)

CEAST 熔體流動指數(MFI)裝置，於240℃或270℃予以測定之，而負荷為2.16公斤，模具大小為3.1mm。結果以克/10分鐘為單位予以記錄。

在Werner-Pfleiderer 混合的某些配方，再利用Arburg 50T 射出成型機予以射出成型。使用為結晶性樹脂設計之模子，它擁有7個模孔，包括大小為8×10×0.32 cm之平板(plaque)。筒體溫度為230℃，而模子溫度為100℃。

實施例1

本實施例例示添加物A會使摻有聚(乙烯醇)之摻合物熔化，形成與LaFleur et al 所述極為相似之功能化添加物，且在這些條件下較LaFleur et al 所稱甚為有效的四聚物組成物具有更佳的熔化結果。熔體流動速率係於加工1分鐘及2分鐘後予以記錄。流動溫度為270℃，值得注意的是添加物A之流動情形顯然優於經過功能化的核心/外殼共聚物(添加物B)。

配 方	實施例1A	實施例1B	實施例1C	實施例1D
Mowiol 10-98	97.8	88.1	87.4	87.5
添加物A		9.8		
添加物B			9.7	
添加物C				9.7
石蠟D	1.6	1.6	2.3	
加工助劑E	0.6	0.6	0.6	0.6
H ₃ PO ₄				0.6
熔化	無	有	有	無
詳論	白色	非常好	非常好	黃色
MF1, 1 分鐘	15	6.5	1.2	1
MF1, 2 分鐘	8	2.5	0.6	0.4

五、發明說明(16)

實施例 2

本實施例例示核心/外殼添加物(A)之軋輥加工(mill roll processing)所得到之顏色及粘附情形,優於 LaFleur et al 所揭示之添加物。

配 方	實施例 2A	實施例 2B	實施例 2C	實施例 2D
Mowiol 10-98	98.8	92.6	88.9	88.9
添加物 A		5.3		
添加物 B			9.9	
添加物 C				10
石蠟 D	1.2	2.1	1.2	
加工助劑 E	0.6			
H ₃ PO ₄				0.1
熔化	有	有	有	有
詳論	粘附	無粘附	無粘附	粘附
輥溫℃	230	230	230	230
顏色	可	非常好	好	可

實施例 3

本實施例利用雙螺桿擠壓機對 LaFleur 氏揭示之添加物聚合物之予以加工之改進情形。在所有的擠壓過程中,產品均以空氣冷卻之,擠壓機之 RPM 為 150 RPM,在五個區設定的溫度為(℃) 235/230/225/225/245,進料速率為 7

五、發明說明 (17)

公斤/小時。先對配方 3-A 進行測試。結果會產生熔化及白色產品。在生成白色顆粒時，最後一區的溫度可降至 225℃。

配方 3-B 在 235/230/225/225/225 進行測試時，可得到良好的熔化。配方 3-C 在整個加工條件下，並不產生熔化，但在類似實施例 3-B 的條件下進行的另一試驗，則可觀察到熔化現象。無再現性的原因並不知曉。

配 方	實施例 3A	實施例 3B	實施例 3C
Mowiol 10-98	87.9	9.8	87
添加物 A	9.9	6	
添加物 C			10.3
石蠟 D	1.6	1.7	
加工助劑 E	0.6	0.6	
H ₃ PO ₄			0.06
抗氧化劑 F			0.54
甘油			10

實施例 4

本實施例例示在分子量及水解度相似的 PVOH 中，添加物 A 較添加物 B 更不易產生良好的熔化及避免燃燒，但含有較高的殘酸含量，而它與 LaFleur 氏揭示之添加物 C 則具有相當的有效性。必須注意的是這些配方（實施例 B 及 C）含有相當高的蠟含量。雖然它可預防粘附，但也造成

五、發明說明(18)

較差的混合，並造成較差的熔化。

配 方	實施例 4A	實施例 4B	實施例 4C	實施例 4D
AIRVOL 710	97	87.1	87.1	93
添加物 A		9.9		
添加物 B			9.9	
添加物 C				4
石蠟 D		2.4	2.4	
加工助劑 E		0.6	0.6	
抗氧化劑 F	0.5			0.5
甘油	2			2
H ₃ PO ₄	0.6			0.6
熔化	無	不佳	有	不佳
詳論		燃燒		黃色

實施例 5-8

在與添加物 B 及 C 類似的配方中，就各種 PVOH 分出下述相對等級。A107-E 係指含有幾乎相等重量的 AIRVOL 107 及 ELVANOL PVOH。欲界定 1-4 等級（非常好的熔化/顏色；良好的熔化/顏色；若干熔化若干顏色；不良的熔化及/或顏色），詳請參照實施例 1 及 4。所有的樣品均利用 Brabender 依實施例 1 的方式試驗之。

五、發明說明(19)

實施例	商品名稱	代 號	添加物 A	添加物 B	醋酸酯含量
1	Mowiol	010-98	1	1	0.11
5	AIRVOL	6108	2	1	0.8
6	Rhodoviol	004/125	2	2	0.13
7	A107-E	mix	3	2	1.1
4	AIRVOL	710	4	2	1.17
8	Rhodoviol	008/20	4	2	0.88

同樣地，在這些含有非功能化添加物的摻合物中，相信降低石蠟含量及/或添加足以使醋酸酯中和的磷酸，會使摻合物的熔化情形獲得改進。

實施例 9

本實施例例示擁有非交聯核心之核心/外殼聚合物，它與聚(乙烯醇)結合形成可熔態加工之摻合物的能力。令含有大約相等重量之 ELVANOL 9050 及 AIRVOL 107 (80份) 之 PVOH 摻合物，與 10 份的甘油及 10 份的丙烯酸酯核心-外殼改良劑相混合，其核心為聚(丙烯酸乙酯) 25 份，並含有 75 份外殼即甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯 (75/25)，外殼之分子量為 700,000 道爾頓，此係依美國專利第 3,833,686 號揭示之方法製成之乳化液，隨之再藉噴霧乾燥予以分離。

摻合物可藉單級 Killion 擠壓機，一種單螺桿 Killion 擠壓機等設備，於 200-216℃ 之溫度予以加工，以製成可熔態加工之摻合物，可將它予以造粒。得到的摻合物可利用裝有適當模具的類似擠壓機以及吹脹設備予以再加工，

五、發明說明(20)

而製成粘聚性薄膜。

實施例 10

本實施例例示含有烷基丙烯酸酯橡膠之交聯核心的核心/外殼聚合物，其形成可熔態加工之摻合物的能力。在此使用實施例 1-B 之配方，但以添加物 G 取代添加物 A。粉末混合物利用設定在 230℃ 之雙軋棍 (two-mill roll) 予以混合物，45 秒後產生熔化。經過熔態加工之摻合物，可迅速自研磨機內以薄膜的型態取出。由類似薄膜的經驗，可完全預料到，形成的薄膜可利用傳統的設備予以壓光，製成厚度均勻的實用色裝膜。

實施例 11-12

這些實施例例示經過熔態加工之摻合物可被模製成實用物品。將實施例 11 及 12 之摻合物利用雙螺桿擠壓機予以摻合，然後依前述方式予以射出成型，以製成外觀良好的模製物品。

配 方	實施例 11	實施例 12
Mowiol 10-98	90	94
添加物 A	10	6
石蠟 D	1.6	1.6
加工助劑 E	0.6	0.6

實施例 13

本實施例例示含有丙烯酸丁酯橡膠質核心之核心/外

五、發明說明 (21)

殼聚合物。將含有 Mowiol 10-98 聚(乙烯醇) 90份、添加物 G 10份、石蠟 D 2.4 份、及加工助劑 E 0.72 份之摻合物，利用雙棍研磨機在棍溫 230℃ 及 26 rpm 的速度下予以摻合。熔化時間為 30-45 秒。棍斜邊相當光滑，能有效地阻止粘附在研磨機上，且摻合物顏色為白色。由目視觀察，可知熔體強度適宜作進一步加工，例如壓光。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂