

申請日期	85. 4. 9.
案 號	85104160
類 別	B29C 45/03

86 3 13

A4

C4

修正頁(86年3月)

318808

318808

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備增韌熱塑性塑膠之方法及由其獲得之增韌熱塑性模製材料
	英 文	PROCESS FOR THE PREPARATION OF TOUGHENED THERMOPLASTICS AND TOUGHENED THERMOPLASTIC MOLDING MATERIAL OBTAINED THEREFROM
二、發明 創作人	姓 名	1.諾伯特·高瑟伯格 2.喬根·賀夫曼 3.西瑪·歐里格 4.艾瑪·曼拉恩 5.克洛斯·布斯 6.伯哈德·諾德納 7.史文·葛拉波斯基
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1.德國史派爾市納契汀格倫威格44號 2.德國來恩河勞域沙芬市慕恩雪布奇威格30C 3.德國凱瑟史洛登市蘭迪爾街60號 4.德國渥姆市菲洛索芬街29e 5.德國凱瑟史洛登市菲德瑞奇-英吉爾斯一街54號 6.德國賀奇伯格市坎培倫威格34號 7.德國來恩河勞域沙芬市法茲葛拉芬街53號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
三、申請人	代 表 人 姓 名	1.卡爾-菲得里契·班格 2.克勞斯·狄特·藍芬

裝

訂

線

318808

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1995.3.27. 案號：195 11 143.5 ☐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

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種製備經增韌熱塑性塑膠之新穎方法，其係將含有至高60重量%殘留水之水濕性彈性體成份A與熱塑性聚合體B及另一種聚合體C以及添加劑D，在壓出機中混合，並將彈性體成份A以機械脫水。

本發明係進一步關於所述方法之特殊具體實施例，其包括使用某些成份A、B及C，及關於藉此方法所製成之模製材料，以及此等模製材料於製造薄膜、纖維及模製品上之用途。

微粒狀橡膠，其可經接枝或未經接枝，係經常作為使熱塑性塑膠或其他塑膠增韌之彈性體成份使用。此種橡膠經常在含水系統中製備，例如藉乳化或懸浮聚合。在懸浮聚合中所形成，或在乳化聚合中藉由添加凝聚沈澱劑所沉澱之粒子，通常係以水洗滌，並藉適當脫水方法脫水，譬如篩濾、過濾、傾析、離心或在提高溫度下部份乾燥，例如利用流動乾燥機或噴霧乾燥機。在每一情況中均獲得部份脫水產物。

經常使用之接枝橡膠，係為例如以苯乙烯 / 丙烯腈共聚物(SAN)接枝之聚丁二烯，及以此種共聚物接枝之聚丙烯酸正-丁酯，或由丁二烯、苯乙烯、丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸甲酯及 / 或丙烯腈為基礎之多個接枝階層所組成之橡膠。

在部份脫水後所獲得橡膠之殘留水含量，為至高60重量%，且經常藉耗能源之乾燥方式移除。最後將以粉末形式獲得之乾燥橡膠，於熔解下摻入以粉末或顆粒形式存在之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

熱塑性塑膠中，則形成最終產物。使橡膠與基質聚合體一起沉澱及乾燥之方法，亦為已知的。此橡膠粉末於乾燥及摻入熱塑性塑膠中之期間，由於微細粉塵含量，故有進行自發性燃燒之傾向。

根據 DE-A-20 37 784 中所述之提案，可將部份脫水之接枝橡膠引進 SAN 熔融體中，並蒸發水，則可獲得含有此接枝橡膠之熱塑性塑膠。此方法需要使用相對較大量電能。

EP-A 534 235 描述一種製備經增韌熱塑性塑膠之方法，其方式是在高於該熱塑性塑膠之軟化點下，以機械方式摻入經部份脫水之橡膠至該熱塑性塑膠中，此摻入作業係在主要壓出機中達成，而橡膠之部份脫水係在關於該主要壓出機以側面方式定位之副壓出機中進行。留在橡膠中之殘留水，係在摻入作業期間，以水蒸汽經過存在於進料點前後之脫揮發份孔口移除。

此方法之缺點是必須操作兩個壓出機，以製備耐衝擊熱塑性塑膠。再者，橡膠在副壓出機中之脫水並不完全，以致必須在主要壓出機中蒸發大水量。

美國專利 5,151,026 描述一種壓出機，其中係使經粉碎並經洗滌之塑膠廢料脫水，該廢料之水含量係至高 50 重量%。在其他方面係以常用方式具有右旋螺紋之壓出機，為達此項目的，係含有具左旋螺紋之短區段。源自此美國專利公告之申請案 US 5 232 649 係描述其相應方法。

日本專利公告 JP 22 86 208 係描述一種用以使熱塑性模製材料脫水之雙螺桿壓出機，其右旋螺桿各具有兩個區段，此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

區段具有左旋螺紋。水係以液體經過 Seiher 圓筒 - 在壓出機圓筒中之似篩網插入物 - 及以水蒸汽經過脫揮發份孔口出現。但是，Seiher 圓筒易因露出之聚合體材料而變得阻塞，例如在關於使合成橡膠脫水之 DE 15 79 106 中所述者。

JP 1-202 406 同樣描述一種方法，其中係將潮濕橡膠狀聚合體，首先在壓出機中具有 Seiher 圓筒之區帶中部份脫水，然後於大氣壓力下在脫揮發份區帶中，及於減壓下在三個隨後之脫揮發份區帶中，移除殘留水。除了敏感的 Seiher 圓筒之外，此方法亦包括一個於減壓下之複雜化脫揮發份區帶。

美國專利 4,802,769 描述一種壓出機，其中係處理橡膠聚合體與苯乙烯 / 丙烯腈共聚物之含水漿液，而得熱塑性塑膠。水係以液體經過 Seiher 圓筒，及以水蒸汽經過三階段脫揮發份作用而出現。除了 Seiher 圓筒會變得阻塞之外，其缺點是具有 Seiher 圓筒之壓出機區段係被加熱，以及在脫揮發份作用區段中，由於阻滯元件而發生多重壓力積聚，其結果是聚合體材料受到相當可觀之熱及機械應力之作用。

DE 30 26 842 係描述一種供熱塑性塑膠脫揮發份用之雙螺桿壓出機，於其脫揮發份與排放區帶中，其螺桿根部係比緊接於前之區帶，具有較小直徑，且雙螺桿圓筒具有較大直徑。添加少量水至此熱塑性塑膠中，於減壓下操作之較寬廣脫揮發份區帶中，水蒸汽係隨著熱塑性塑膠之發泡一起形成，並運送欲被移除之殘留單體。由於熱塑性塑膠熔融體發泡之結果，故造成在減壓下之操作，相對較容易失

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

誤。

本發明之一項目的，係為提供一種未具有上述缺點之方法。特定言之，係意欲提供一種方法，其允許以技術上簡易之方式，儘可能在一個處理步驟中，自水濕性彈性體成份與熱塑性易碎聚合體，製備耐衝擊熱塑性塑膠。再者，此方法必然會使聚合體材料受到極少熱與機械應力。

吾人已發現此項目的係藉本文開頭所定義之方法達成，其中係將成份A、B、C及D餵至雙螺桿壓出機中，此壓出機具有共同旋轉之螺桿，且基本上在輸送方向上包括

- 至少一個計量區段，其中係將彈性體成份A藉計量裝置餵至壓出機，
- 至少一個擠壓區段，其係用於使成份A脫水，並含有至少一個阻滯元件，及在各情況中含有至少一個有關聯之脫水孔口，
- 至少一個區段，於其中將熱塑性聚合體B以熔融體引進壓出機中，
- 至少一個區段具有混合、捏合及/或其他塑化元件，
- 至少一個脫揮發份區段，其具有至少一個脫揮發份孔口，且其中殘留水係以水蒸汽移除，及
- 一個排放區帶，

自脫揮發份孔口出現之水，係部份或完全以液相存在，且成份C及/或D，係一起或彼此分開地，餵至一或多個所述之壓出機區段中，其係與成份A及/或B一起，或與A及B分開地加入。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

吾人亦已發現此方法之特殊具體實施方式，關於壓出機及所使用成份A、B及C之形式，藉此方法所製備之熱塑性模製材料，及此等模製材料於製造薄膜、纖維及模製品上之用途。

此方法之原理及此方法之較佳具體實施例，係描述於下文，被定義為區段或區帶之壓出機組件，未必與用以組裝壓出機之個別組件相同，譬如圓筒配件與螺桿片段。一個區段或區帶通常是由多個組件所組成。文中所述與區段或區帶有關聯之編號，係關於圖1。

含有至高60重量%殘留水之水濕性彈性體成份A，例如一種彈性體成份，係藉由接枝橡膠之沉澱作用所形成，該接枝橡膠係藉由乳化聚合獲得，並經部份脫水至殘留水含量至高60重量%-其中部份脫水可藉由例如過濾、傾析、離心或熱乾燥達成-將其餵至壓出機之計量區段2，此計量區段通常包括一個自動計量裝置及實際計量孔口。此計量裝置係呈例如輸送螺桿之形式，其會輸送或強制物料進入計量孔口。亦可將成份A藉適當重量的或體積的計量裝置進行計量，並在重力之作用下計量至壓出機之進料孔口。利用計量區段中之適當螺桿幾何形狀，確保成份A被拉入及除氣。

在一較佳具體實施例中，除氣區段1係位於上游，逆向對著壓出機之輸送方向。典型上，其具有一或多個通氣孔口，陷入之空氣可經過其中逃逸。

在一較佳具體實施例中，成份C及/或成份D，係經計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

量進入該通氣孔口或進入一或多個經排列在除氣區段中之其他孔口。若將兩種成份C與D均餵入，則其可共同地經過一個孔口或經過不同孔口(對C與D各一個)達成。

在另一個較佳具體實施例中，係將成份C及/或成份D計量進入計量區段之計量孔口中，或進入一或多個經排列在計量區段中之其他孔口中。其亦可在其他計量區段2'中達成，其係接在第一個計量區段2之後，且對區段2所作之陳述基本上亦適用於此區段。

可將成份C及D，與A分開地或與A一起餵入壓出機之計量區段中，以下列組合之一進行： $A+C+D$ 、 $A/C+D$ 、 $A+C/D$ 、 $A+D/C$ 或 $A/C/D$ (其中/係意謂分開地，各利用個別孔口，而+係意謂一起經過一個共同孔口)。

在所述之兩種具體實施例中，關於成份C及/或D之計量裝置，可為例如輸送螺桿，猶如在將彈性體成份A計量時之情況，泵或壓出機，依C與D之聚集狀態而定。

在計量區段之區域中，及於存在時之除氣區段中，壓出機螺桿通常係呈習用輸送螺桿之形式。對本申請案之目的而言，習用輸送螺桿係為具有陶土混合器剖面之元件(完全自動清除)、具有推力邊緣之元件、具有梯形剖面之元件及具有矩形剖面之元件，及此等元件之組合，且與擠壓區段之螺紋數目大為不同，此螺桿亦可裝有較少或較大數目之螺紋。此處，雙重螺紋與單一螺紋之螺桿元件亦可使用。輸送螺桿之螺桿元件，在所述區段中，可相同或不同。

五、發明說明(7)

水濕性彈性體成份係往下游輸送進入第一個擠壓區段。

在第一個擠壓區段3中，包含在彈性體成份中之相當大部份之殘留水，係以機械方式移除。物料係對著阻滯元件輸送，該元件係充作障礙物，且通常係存在於擠壓區段之末端。這會造成壓力積聚，其會迫使水離開彈性體成份。依橡膠之流變行為而定，此壓力可藉螺桿元件、捏合元件或其他阻滯元件之不同排列而建立。原則上，會積聚壓力之所有市售元件，均可行。

可行的阻滯元件之實例，係為

- 推送、輸送螺桿元件
- 具有螺距與輸送方向相反之螺桿元件
- 具有不同寬度之非輸送捏合圓盤之捏合板塊
- 具有逆輸送螺距之捏合板塊
- 具有輸送螺距之捏合板塊
- 圓柱形圓盤、凸輪及自其配置成之板塊
- 中性流量限制器
- 可以機械方式調整之流量限制器(滑動罩殼、徑向流量限制器、中央流量限制器)。

亦可將兩個或多個阻滯元件互相合併。再者，阻滯作用可藉由個別阻滯元件長度與強度之調整而適合特定彈性體。

在第一個擠壓區段中，壓出機之所有結構特徵及所有操作參數，較佳係互相配合，其方式是致使在所選擇之螺桿速度下，彈性體材料係被輸送及壓縮，但被塑化或部份熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

解，若有也僅達較小程度，且並未完全被溶解。

壓出機之擠壓區段3，較佳係含有下述元件以積聚壓力，具有螺距與輸送方向相反之螺桿元件及 / 或相應之捏合板塊。

在擠壓區段中被強迫離開彈性體材料之水，係以液相而非以水蒸汽離開壓出機。在一並非較佳之具體實施例中，於此區段中被移除之水中之至高20重量%，係以水蒸汽出現。

擠壓區段係具有一或多個脫水孔口，其通常係在大氣壓或超大氣壓下。其較佳係大致上位在擠壓區段之中間，且通常是在壓出機之頂部。再者，脫水孔口較佳係具有一種裝置，其會防止被輸送之彈性體A脫出，其通常是在超大氣壓下。保持螺桿係特佳地供此項目的使用。

所露出水之溫度，通常是從20至50℃，較佳是從25至40℃，在出口度量。

在第一個擠壓區段中，通常係移除最初存在的殘留水重量之10至90%，較佳為20至80%，依彈性體成份及依最初存在之殘留水含量而定。

在一較佳具體實施例中，壓出機並未在計量區段中及在擠壓區段中加熱。

將已部份脫水之彈性體成份A，經由阻滯區帶輸送離開，並進入下一個壓出機區段。

在一較佳具體實施例中，於剛才所述之第一個擠壓區段3之後，係為第二個擠壓區段3'，其依次包括輸送區段及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

充作障礙物之阻滯區帶。基本上，關於第一個擠壓區段3所作之相同陳述，可適用於此區段。

在第二個擠壓區段中，係使彈性體成份進一步脫水，再一次移除最初存在的水(於壓出之前)重量之至高80，較佳為至高65%。由於藉旋轉壓出機螺桿所引進機械能之結果，故造成彈性體成份之溫度，於第二個擠壓區段中增加至大致上為至高250°C之數值。

於此區段中所移除水之20至99重量%，係以液體出現，而100重量%之其餘部份，係以水蒸汽出現。但是，脫水孔口較佳係經設計，其方式是致使以液體形式出現之水量，係為70重量%或更多，而不管高物料溫度為何。為達此項目的，壓出機螺桿及保持螺桿之幾何形狀係經設計，其方式是使水仍然保持主要呈液體形式，例如由於壓力積聚在出口區帶中之結果或利用其他措施達成。

通常，在出口之水溫係為40至130°C，較佳為50至99°C。

在一特定具體實施例中，至少一個有關聯之脫水孔口，係在至少一個擠壓區段中，於超大氣壓下操作。第二個擠壓區段3'與隨後(於存在時)之擠壓區段之脫水孔口，較佳係在超大氣壓下操作。在此具體實施例中，通常係建立至高20巴之絕對壓力。外部壓力可藉下述方式產生，例如藉特殊脫揮發份圓頂，其具有排水溝與水移除裝置及去壓閥，或一種緊密地相互嚙合反向旋轉之保持螺桿。

於第二個擠壓區段3'結束時，經部份脫水之彈性體成份，可能已被溶解至很大程度或已完全溶解，並可以大的溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明 (10)

融黏聚物之形式存在。

此壓出機可在第二個擠壓區段3'之下游含有其他擠壓區段，特別是當彈性體成份A之最初殘留水含量很高時。

在通過最後擠壓區段後，彈性體成份已被除去主要部份之殘留水(成份A')，並進入區段4中，於其中存在供熱塑性聚合體B用之一或多個進料孔口。若聚合體B係以其熔融體之形式引進，則其是有利的。若此區段含有多個進料孔口，則可將其進行排列，例如在壓出機之縱向上沿著假想軸串聯，環狀地沿著壓出機圓周或沿著假想螺旋線環繞壓出機。

聚合體B之熔融體，可利用壓出機餵入，但較佳係藉技術上簡易之輸送裝置，譬如熔解泵或計量螺桿。

於上述區段4中，除了熱塑性聚合體B之熔融體以外，亦可將成份C及 / 或成份D引進壓出機中。此等成份可以熔融體或液體存在，且於此情況中通常係使用輸送裝置，以及亦用以餵入聚合體B之熔融體，或若此成份呈液體形式，則使用液體泵。在固體成份C及 / 或D之情況中，計量作業通常係按成份A情況中所述之方式達成。

可將成份C及D，與B分開地或與B一起餵入壓出機中，以下列組合之一進行：B+C+D、B/C+D、B+C/D、B+D/C、B/C/D(其中 / 係意謂分開地，各利用個別孔口，而+係意謂一起經過一個共同孔口)。

亦可將成份C及 / 或D，在區段4或在已經描述之區段1與2處，利用正向輸送元件餵入壓出機，其係呈未經熔解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

或未經完全溶解之形式。此種計量元件為，例如一種具有相互嚙合反向旋轉螺桿之雙螺桿壓出機。

於區段4之區域中，其中係引進熱塑性聚合體B之熔融體，及若需要則引進成份C及 / 或D，其螺桿可有利地呈輸送螺桿之形式，其能夠使彈性體成份A與熱塑性塑膠B熔融體之混合物，及若需要而引進之成份C及 / 或D，僅均化達小程度。關於輸送螺桿之設計，對計量區段所作之陳述亦適用之。

於欲被餵入熱塑性熔融體B及若需要而引進之成份C及 / 或D之區段後，係為區段5，其具有混合元件、捏合元件及 / 或其他塑化元件(塑化區段)。

塑化元件會使聚合體混合物均化，且同時溶解已脫水之彈性體成份A'及若需要而引進之成份C及 / 或D。

適當塑化元件為熟諳此藝者所熟悉之組件，例如在輸送方向上具有小螺距之螺桿元件，具有狹窄或寬廣、輸送或非輸送捏合圓盤之捏合板塊，具有螺距與輸送方向相反之螺桿元件，或此等元件之組合。於塑化區段中之塑化元件，關於其類型、數目及尺寸之選擇，係依聚合體混合物之成份而定，特別是依其黏度與軟化溫度，及依諸成份之溶混性而定。

若例如混合物之均化及溶解作用在第一個塑化區段中不完全，則此壓出機可於所述之塑化區段後，具有一或多個其他塑化區段5'。

關於第一個塑化區段所作之陳述，可適用於其他塑化區

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

段(一或多個)。

可將成份C及 / 或成份D餵入至少一個塑化區段中，此等成份係彼此分開地經過不同孔口餵入，或經過共同孔口一起餵入。

在一較佳具體實施例中，熱塑性聚合體B之熔融體，及若需要而引進之成份C及 / 或D，係在塑化區段開始時被餵至壓出機中。在此具體實施例中，供熱塑性進料用之區段4，因此係與塑化區段5之開始處一致。

在此壓出機之另一個特定具體實施例中，係在引進熱塑性聚合物熔融體之區段4之前，意即在最後擠壓區段下游，存在一或多個其他塑化區段。在此塑化區段5"中，係將極實質上經脫水之彈性體成份A'，例如橡膠粉末，首先單獨均化及塑化。

因此，在此項具體實施例中，係將熱塑性聚合體B之熔融體，及若需要而使用之成份C及 / 或D，引進彈性體成份A'之黏稠熔融體中。於此情況中，在熔融體B與成份C及 / 或D混合(區段4)後之塑化區段5，係僅用以使已經以可塑性狀態存在之成份混合物均化，且因此通常比已描述之塑化區段含有較少混合元件。

關於所述餵入熔融體B及選用成份C及 / 或D方法之變異方式，意即：

- 進入塑化區段上游之輸送區段中，
- 在塑化區段開始處，
- 進入兩個塑化區段間之輸送區段中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

其係依欲被混合成份A、B、C及D之物理與化學性質而作選擇。僅以舉例方式指出該性質係為，彈性體成份A'與熱塑性聚合體B及(若被計量進入壓出機之此部份中)成份C及/或D之熔融體之黏度，諸成份之軟化溫度，其熱安定性或在相對較高溫度下分解之傾向，以諸成份之溶混性或可濕性為觀點之相容性，包含彈性體成份A'與熱塑性聚合體B及若需要時使用之成份C與D之聚合體混合物之殘留水含量，及在微粒狀成份之情況中，為其粒子大小與粒子大小分佈。

於最後塑化區段之後，係為一或多個脫揮發份區段6與6'，其每一個均具有一或多個脫揮發份孔口。在此等脫揮發份區段中，未在擠壓區段中以機械方式移除之其餘殘留水，係被部份或完全移除。由於聚合物熔融體之溫度通常係高於100°C，故水通常完全以水蒸汽出現。使水蒸發所需要之能量，係被引進塑化區段中。

此脫揮發份孔口，較佳係存在於壓出機之頂部。但是，其他排列亦可行；關於此點，可參閱有關熱塑性聚合物熔融體B之進料孔口位置所作之陳述，其在適當觀點上亦適用於脫揮發份孔口。

脫揮發份孔口可在大氣壓、減壓或超大氣壓下操作，且所有脫揮發份孔口可在相同壓力下或在不同壓力下。於減壓之情況中，絕對壓力通常為100至500毫巴；於超大氣壓下進行脫揮發份作用之情況中，其絕對壓力通常被升至壓力至高20巴。但是，較佳係在大氣壓下操作此等脫揮發份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明(14)

區段。

脫揮發份區段之數目，及脫揮發份孔口之數目、配置與尺寸，係依進入脫揮發份區段之聚合體之水含量，及依最終產物所要之水含量而定。在一較佳具體實施例中，係使用具有兩個脫揮發份區段之壓出機。

脫揮發份區段之脫揮發份孔口，可具有例如保持螺桿之裝置，其會防止被輸送之物料自壓出機經過孔口露出。

在包含於彈性體成份A中之大量殘留水，已在擠壓區段3與3'中被移除後，只有約10至60，較佳為20至50重量%之殘留水包含在彈性體成份A中，在壓出之前，將其所有脫揮發份區段6與6'中一起移除。

在脫揮發份區段之區域中，壓出機螺桿通常係呈習用輸送螺桿之形式，如已對計量區段所述者。

壓出機之最後區段係為排放區帶7。其包括一個輸送螺桿，及一個密閉罩殼配件，其末端為一個被限定之排放孔。

在一特殊具體實施例中，成份C及/或成份D，係使用上述計量元件再一次或首次餵入壓出機，於至少一個脫揮發份區段中，或於最後脫揮發份區段後之排放區帶中。於此情況中，壓出機之脫揮發份區段及/或排放區帶，可有利地具有以舉例方式在塑化區段5說明文中所述之混合、捏合及/或塑化元件。成份C及/或D可經過至少一個進料孔口一起添加，或經過多個進料孔口個別地添加。

較佳係使用呈例如模板或模條形式之模頭，作為排放孔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

，且此模口可為圓形(碎料板)、槽縫狀或另一種設計。被排放作為壓出物之產物，在模板之情況中，係以常用方法冷卻，例如在水中，及被造粒。造粒而獲得立方體是可能的，尤其是當使用槽縫模時。

在一特定具體實施例中，係使用下游水中造粒之特殊模頭，以替代上述模條，其在其他方面具有壓出物取出裝置、水浴及製粒機之一般組合。聚合物熔融體係通過具有圓形孔洞之模板，該孔洞較佳係以圓圈排列，並藉旋轉刀切斷及在水中冷卻，使聚合體固化成有點圓形之珠狀粒子。但是，在孔洞之排列上，圓形以外之排列，及圓形以外之孔洞形狀，亦為常用。

在另一個具體實施例中，係使用熱表面切割程序，以替代經由模條排放、水浴冷卻及造粒，自模頭露出之聚合物熔融體並未被液體冷卻，但自模頭露出後，係在短暫空氣冷卻後，趁仍在熱狀態下被粉碎(被粒化)。然後，將所形成之顆粒進一步冷卻，或若必須進一步加工，則於加工期間冷卻。在熱狀態下進一步加工，或直接壓出薄片、薄膜、管件及異形物是可能的。

於另一個較佳具體實施例中，排放區帶7係具有一個用以過濾來自壓出機之熔融體之裝置，該裝置係存在於模頭之上游。此種供連續熔融體過濾之裝置，係為熟諳此藝者所已知的，且係市購可得。若必要，可將輸送元件，例如溶解泵或螺桿輸送機安裝在排放區帶與熔融體過濾處之間，以在熔融體中積聚通過過濾器單元所需要之壓力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

河

五、發明說明 (16)

將自過濾裝置出現之熔融體造粒，或藉如上述之另一種方法進一步處理。

所排放聚合體之水含量(壓出物水份含量)通常為0.05至1.5重量%，以此聚合體為基準。自排放孔出現之聚合物熔融體，其溫度通常為180至350℃，依所使用聚合體之類型而定。

正如一般已知的，壓出機之不同區帶，可被個別地加熱或冷卻，以沿著螺旋軸建立最適宜溫度分佈。再者，壓出機之個別區段通常可具有不同長度之事實，係為熟諳此藝者所熟悉的。

於特定情況中選擇之個別區段之溫度與長度，係不相同，依上文以舉例方式所指出之諸成份之化學與物理性質，及依其比例而定。

此相同陳述亦適用於螺桿速度，其可在廣範圍內改變。可於此處以舉例方式指出，壓出機螺桿之速度係從50至500分鐘⁻¹。從100至350分鐘⁻¹之速度係為較佳。

可有利地以下述方式設計及操作壓出機，以致在螺桿速度為100至350分鐘⁻¹下，於擠壓區段之區域中建立180至220秒⁻¹之平均剪切速率。但是，依所使用成份之類型、數量及性質而定，可有利地在此範圍外之平均剪切速率下操作。

正如一般之情況，此兩個壓出機螺桿之直徑，可於整個螺桿之長度上為恒定。但是，在一較佳具體實施例中，此等螺桿係由兩個具不同直徑之區段所組成，第二個(下游)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明 (17)

區段具有較大直徑。

於螺桿直徑上之改變，可以是突然的，意即在螺桿之極短區域內，或是逐漸的。其係發生在區段4末端後之區域中，熱塑性聚合體B之熔融體係於區段4中餵入，以及發生在第一個脫揮發份區段6開始前之區域中。於直徑上之增加，較佳係為突然的，且較佳係直接發生在第一個脫揮發份區段開始之前。

通常，第二個螺桿區段之直徑，係為第一個螺桿區段之直徑之1.02至1.20倍，較佳為1.04至1.15倍。圓筒直徑係以相應於螺桿直徑之方式改變。

在一較佳具體實施例中，於螺桿直徑上之改變，係伴隨著螺桿之螺紋數目上之改變。具較小直徑之前方螺桿區段，較佳係具有三重螺紋，而具較大直徑之後方區段，則通常具有兩重螺紋。但是，此螺桿亦可具有單一螺紋區段。

具有彈性體性質且可被餵至壓出機中之任何聚合體，均可作為彈性體成份A使用。亦可使用不同彈性體成份A之混合物。

特別是使用微粒狀橡膠作為成份A，如在本文開頭中所述者。具有由其他一般非彈性聚合體所形成接枝殼層之橡膠，係為特佳的。在本發明之一個較佳具體實施例中，以部份脫水材料被餵至壓出機中之接枝橡膠類型，係含有至高50，特佳為25至40重量%之殘留水。

本發明之一項具體實施例，係包括一種方法，其中所使用之彈性體成份係為接枝橡膠，其係由兩個或多個階層所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

組成，且其中彈性體基料或接枝階層，係經由一或多種單體，丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯、苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯酸或甲基丙烯酸之 C_1-C_{10} -烷基酯，及少量其他單體，包括交聯用單體，進行聚合反應而獲得，且其中硬接枝階層係經由將一或多種苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯之單體聚合而獲得。

含有以丁二烯 / 苯乙烯 / 丙烯腈、丙烯酸正-丁酯 / 苯乙烯 / 丙烯腈、丁二烯 / 丙烯酸正-丁酯 / 苯乙烯 / 丙烯腈、丙烯酸正-丁酯 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯、丁二烯 / 苯乙烯 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酸甲酯及丁二烯 / 丙烯酸正-丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯 / 苯乙烯 / 丙烯腈為基礎之聚合體之接枝粒子A，係為較佳的。可將至高10重量%帶有官能基之極性單體，摻入核芯及 / 或殼層中，作為聚合單位。

在此具體實施例中，苯乙烯 / 丙烯腈(SAN)共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙炔或此等聚合體之混合物，均可作為熱塑性聚合體B使用。

SAN聚合體、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或此等聚合體之混合物，係為較佳的。

聚碳酸酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯硫、聚砜、聚醚砜及聚醯胺，以及此等熱塑性塑膠之混合物，亦可作為熱塑性聚合體B使用。

其他適當成份B係為以下述單體為基礎之共聚物，苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

烯 / 順丁烯二酐、苯乙烯 / 鹽亞胺酸化順丁烯二酐、苯乙烯 / 順丁烯二酐 / 鹽亞胺酸化順丁烯二酐、苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯 / 順丁烯二酐、甲基丙烯酸甲酯 / 鹽亞胺酸化順丁烯二酐、苯乙烯 / 鹽亞胺酸化甲基丙烯酸甲酯、鹽亞胺酸化 PMMA 或此等聚合體之混合物。

在全部所述熱塑性聚合體 B 之情況中，一部份或全部苯乙烯可被 α -甲基苯乙烯或在核中烷基化之苯乙烯取代。

在最後所述之聚合體 B 中，以 α -甲基苯乙烯 / 丙烯腈、苯乙烯 / 順丁烯二酐、苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯為基礎者，及具有鹽亞胺酸化之順丁烯二酸酐之共聚物，係為較佳的。

彈性體成份 A 之已知實例，係為共軛二烯之聚合體，該共軛二烯譬如丁二烯，其具有以乙烯基芳族化合物為基礎之外部接枝殼層，例如 SAN 共聚物。亦已知者為下述接枝橡膠，其係以丙烯酸之 C_1 - C_{10} -烷基酯之交聯聚合體為基礎，而以乙烯基芳族化合物為基礎之聚合體接枝，譬如 SAN 共聚物，該丙烯酸酯譬如丙烯酸正-丁酯或丙烯酸乙己酯。下述接枝橡膠亦常使用，其基本上含有共軛二烯與丙烯酸 C_1 - C_{10} -烷酯之共聚物，例如丁二烯 / 丙烯酸正-丁酯共聚物，及含有 SAN 共聚物、聚苯乙烯或 PMMA 之外部接枝階層。

藉習用方法，特別是藉乳化或懸浮聚合，製備此種接枝橡膠，係為已知的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

以 SAN-接枝聚丁二烯為基礎之接枝橡膠，係描述於例如 DT 24 27 960 及歐洲專利 EP-A 258 741 公告中，而以 SAN-接枝之聚丙烯酸正-丁酯為基礎者，則描述於德國公告申請案 DE-AS 12 60 135 及德國特許公開申請案 DE-OS 3,149,358 中。關於 SAN-接枝聚(丁二烯 / 丙烯酸正-丁酯)混合橡膠之進一步細節，係示於 EP-A 62 901 中。

在上一段落中所提及接枝橡膠之情況中，係使用苯乙烯與丙烯腈之共聚物，作為熱塑性聚合體 B。其係為已知，且其中一部份亦為市購可得，且通常具有黏度值 VN(根據 DIN 53 726，在 25°C 下，作成 0.5 重量 % 濃度之二甲基甲醯胺溶液進行測定)為 40 至 160 毫升 / 克，其係相應於平均分子量為約 40000 至 200000。

熱塑性聚合體 B 較佳係藉連續團塊或溶液聚合製備，將所獲得之熔融體連續直接餵入壓出機中，例如藉熔解泵，若必要則於溶劑移除後進行。但是，藉乳化、懸浮或沉澱聚合製備亦可行，於其他操作中使聚合體與液相分離。

製備程序之細節，係描述於例如 Kunststoff-handbuch, 編輯者 R. Vieweg 與 G. Daumiller, 第 V 卷, Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, 第 118 頁及其後文。

若彈性體成份 A 為 SAN-接枝聚丁二烯，則 SAN 之摻入會獲得一種稱為 ABS(丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯)之模製材料。若使用 SAN-接枝之丙烯酸烷酯作為成份 A，則形成 ASA 模製材料(丙烯腈 / 苯乙烯 / 丙烯酸酯)。

於另一項具體實施例中，係使用具有殘留水含量至高 60

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

重量 % 並以聚二烯及 / 或聚丙烯酸烷酯與 SAN 及 / 或 PMMA 為基礎之接枝橡膠，其係由大於兩個接枝階層所組成。

此種多階層接枝粒子之實例，係為下述粒子，其係包含聚二烯及 / 或聚丙烯酸烷酯作為核芯，聚苯乙烯或 SAN 聚合體作為第一個殼層，及具有不同苯乙烯 / 丙烯腈重量比之另一個 SAN 聚合體作為第二個殼層，或下述粒子，其含有聚苯乙烯核芯、聚甲基丙烯酸甲酯核芯或 SAN 聚合體核芯，聚二烯及 / 或聚丙烯酸烷酯之第一個殼層，及聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或 SAN 聚合體之第二個殼層。其他實例為包含聚二烯核芯、一或多個聚丙烯酸烷酯殼層及一或多個聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或 SAN 聚合體殼層之接枝橡膠，或具有類似組成並含有丙烯酸酯核芯及聚二烯殼層之接枝橡膠。

具有多階層核芯-殼層形態學，並包含經交聯之丙烯酸烷酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及一個 PMMA 外殼之共聚物，亦常使用。

此種多階層接枝橡膠係描述於例如德國特許公開申請案 DOS 3,149,046 中。以丙烯酸正-丁酯 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯為基礎並具有 PMMA 殼層之接枝橡膠，係描述於例如 EP-A 512 333 中，且此種接枝橡膠亦可具有任何相應於先前技藝之其他結構。

此種橡膠係作為聚氯乙炔且較佳為耐衝擊 PMMA 之衝擊改質劑使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明 (22)

所述 SAN 共聚物及 / 或 PMMA 亦較佳地作為熱塑性聚合體 B 使用。

若彈性體成份 A 為一種由多個殼層所組成，且以丙烯酸正-丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯為基礎之核芯 / 殼層聚合體，及聚合體 B 為 PMMA，則因此獲得耐衝擊 PMMA。

此微粒狀接枝橡膠之直徑為 0.05 至 20 微米。若其為小直徑之一般已知接枝橡膠，則其直徑較佳為 0.08 至 1.5 微米，特佳為 0.1 至 0.8 微米。

在有利地藉懸浮聚合製備之大粒狀接枝橡膠之情況中，其直徑較佳為 1.8 至 18 微米，特別是 2 至 15 微米。此種大直徑接枝橡膠係描述於例如德國特許公開申請案 DOS 4,443,886 中。

在此具體實施例中，較佳成份 B 亦為所述之 SAN 共聚物、聚苯乙烯及 / 或 PMMA。

成份 C 為熱塑性聚合體。其可由與熱塑性聚合體 B 相同之單體或其他單體所組成。若組成聚合體 B 與 C 之單體相同，則成份 B 與 C 之不同點，通常在於其單體之量，例如聚合體 B 與 C 可為苯乙烯 / 丙烯腈共聚物，其不同點在於苯乙烯 / 丙烯腈之比例。若單體之量亦相同，則聚合體 B 與 C 之差異在於其不同之平均分子量 $M_w(B)$ 與 $M_w(C)$ ，其可以例如不同黏度數 $VN(B)$ 與 $VN(C)$ 度量而得。

除了所述單體苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯及氯乙炔作為製備 C 用之單體外，下述其他化合物亦可作為必要成份使用：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

- α -甲基苯乙烯與苯乙烯，或於核上被 C_1 - C_8 -烷基取代之 α -甲基苯乙烯，
- 甲基丙烯腈，
- 丙烯酸與甲基丙烯酸之 C_1 - C_{20} -烷基酯，
- 順丁烯二酸、順丁烯二酐及順丁烯二醯亞胺，
- 乙烯基醚、乙烯基甲醯胺。

成份C之實例為以 α -甲基苯乙烯 / 丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸烷酯為基礎之聚合體，及丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯與苯乙烯或丙烯腈或苯乙烯與丙烯腈之共聚物。

此等聚合體之製備，係為熟諳此藝者已知的。

再者，成份C基本上可由 C_2 - C_8 -烷類，譬如乙烯、丙烯及丁烯，與下列單體之共聚物所組成：

- 乙烯基芳族化合物，
- 極性共單體，譬如丙烯酸與甲基丙烯酸，丙烯酸與甲基丙烯酸之 C_1 - C_{10} -烷基酯，
- 其他單-或多官能性乙烯系不飽和酸，譬如順丁烯二酸、順丁烯二酐、反丁烯二酸、分解烏頭酸及其酯類，特別是縮水甘油酯、與 C_1 - C_8 -烷醇之酯及與芳基取代之 C_1 - C_8 -烷醇之酯，
- 一氧化碳，
- 非芳族乙烯基化合物，譬如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及乙烯基烷基醚，
- 鹼性單體，譬如丙烯酸羥乙酯、丙烯酸二甲胺基乙酯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

乙烯基吡啶、乙烯基苯胺、乙烯基己內醯胺、乙烯基四氫吡咯酮、乙烯基咪唑及乙烯基甲醯胺，
- 丙烯腈、甲基丙烯腈，
其共聚物係以一般已知方法製備。

在一較佳具體實施例中，係使用一種聚合體 C，其可製自 40-75 重量 % 乙烯、5-20 重量 % 一氧化碳及 20-40 重量 % 丙烯酸正-丁酯 (可以 Elvaloy® HP-4051 市購得自 DuPont 公司)，或一種聚合體，其可製自 50-98.9 重量 % 乙烯、1-45 重量 % 丙烯酸正-丁酯及 0.1-20 重量 % 一或多種選自包括丙烯酸、甲基丙烯酸及順丁烯二酐之化合物。

最後提及之具體實施例之製備，係經常藉自由基聚合進行，並描述於美國專利 2,897,183 與 5,057,593 中。

再者，丁二烯或經取代之丁二烯與苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈之共聚物，係為適合的，例如腈橡膠 (NBR) 或苯乙烯 / 丁二烯橡膠 (SBR)。

其他適當成份 C 為具有嵌段結構之丁二烯與苯乙烯之共聚物。其較佳係藉陰離子聚合方法，在溶液中製備，使用有機金屬化合物，譬如第二-丁基鋰，線性嵌段橡膠，例如形成具有苯乙烯 / 丁二烯 (二嵌段) 或苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (三嵌段) 組成。此等嵌段可藉由具有無規則分佈之聚合體而互相分隔，且再者此等嵌段亦可含有少量個別其他單體之單位。

當除了引發劑之外，存在少量醚，特別是四氫呋喃 (THF) 時，其結果是聚合體鏈之形成，係自富含丁二烯之最初鏈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

段開始，其具有漸增之苯乙烯含量沿著此鏈，及最後結束於均聚苯乙烯末端鏈段。製備方法之細節，係描述於 DE-A 31 06 959 中。具有此種組成之聚合體 C 亦適合。

其他適當成份 C 為具有星狀結構之聚合體，其係經由多官能性分子連結多個聚合體鏈而獲得，該聚合體鏈主要是苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯型之三嵌段聚合體。適當連結方式，係為例如聚環氧化物，譬如環氧化亞麻油，聚異氰酸酯類，譬如 1,2,4-三異氰酸基苯，聚酮類，譬如 1,3,6-己三酮，及聚酐類，以及二羧酯類，譬如己二酸二乙酯，及鹵化矽，譬如 SiCl_4 ，金屬鹵化物，譬如 TiCl_4 ，及聚乙烯基芳族化合物，譬如二乙烯基苯。關於製備此等聚合體之進一步細節，係示於例如 DE-A 26 10 068 中。

除了彈性體成份 A 及聚合體 B 與 C 之外，藉此新穎方法所製成之模製材料，可含有添加劑，作為其他成份 D，例如蠟類、增塑劑、潤滑劑與脫模劑、顏料、染料、防燃劑、抗氧化劑、光安定劑與熱安定劑、纖維狀與粉狀填料及補強劑與抗靜電劑，以此等藥劑之常用量使用。

可將聚合體 C 與添加劑 D 餵至壓出機中之一或多個所述壓出機區段中。在一較佳具體實施例中，係將成份 C 及 D，與彈性體成份 A 及熱塑性聚合體 B，分開地引進壓出機之脫揮發份區段 1 及 / 或區段 4 中，於其中將聚合體 B 餵至壓出機中。可將成份 C 與 D 計量進入一個相同區段或多個相同區段中，或可將其各計量進入不同壓出機區段中，以及亦可將兩種 C 與 D 之總量餵入壓出機之一個區段中或分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明 (26)

佈在多個區段上。

C與D進料之實際形式，係依所述成份A至D之物理與化學性質，及依其比例而定。例如，可將具有極少熱抵抗性之添加劑D，僅餵至壓出機中之排放區帶，其結果是物質D之熱降解作用，係實質上被防止。

藉此方法所製成之熱塑性模製材料，可藉習用方法加工處理成模製品。可舉例指出者為壓出(對管件、異形物、纖維、薄膜及薄片而言)、射出成型(對所有種類之成形物件而言)及壓延與輥壓(對薄片與薄膜而言)。

此新穎方法之實質優點為，存在於經部份脫水彈性體成份A中之相當大部份之殘留水，係早在擠壓區帶中以機械方式移除，以致在隨後壓出機區段中僅必須使用極少熱能，即可蒸發其餘水。造成實質上節約能源。

此新穎方法之另一項優點為，與例如根據歐洲專利EP-A 534 235中所述之方法相較，此壓出機可在較低溫度下操作，以致彈性體成份A及包含成份A、B、C及D之聚合體，係以較溫和方式進行處理。再者，通常能夠免除使用在脫揮發份配件中會使壓力增加之螺桿元件，該元件會使聚合體受到頗大之熱與機械應力。

經由將部份脫水之彈性體成份A摻入熱塑性聚合體B之熔融體中，並混合另一種聚合體C與添加劑D，則在假設彈性體成份與其他成份有相容性或至少部份相容性，及足夠熱安定性下，可製備具不同型式並含有各種添加劑之經橡膠改質之熱塑性模製材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泓

五、發明說明 (27)

與先前技藝方法比較，此新穎方法進一步具有之優點是，未使用容易阻塞之 Seiher 圓筒。

壓出機之此種新穎配置，可根據基準原理，藉助於市售壓出機組件，以經濟方式組裝。此種組件可以不同構造之螺桿區段及伴隨的圓筒區段之形式取得，該區段意即發射段，並允許壓出機對特定摻配問題作精密調節。

實例

a) 壓出機

使用一種得自 Werner 與 Pfeiderer (Stuttgart) 之 ZSK53 型雙螺桿壓出機，其包括 14 個發射段。其排列如下述，以下游方向表示(於說明文中所使用之壓出機區段之名稱，係敘述於括弧中)：

發射段 0：長度 $3D_v$ ，未經加熱，於頂部具有通氣孔，其具有得自 Werner 與 Pfeiderer 之 ESB 45 計量裝置，其係餵入另一種聚合體 C (除氣區段 1)。

發射段 1：長度 $3D_v$ ，未經加熱，於頂部具有計量孔口，其具有 ESB 45 計量裝置 (供彈性體成份 A 用之計量區段 2)。

發射段 2：長度 $3D_v$ ，未經加熱，於頂部具有脫水孔口，其具有保持螺桿 (第一個擠壓區段 3，前方部份)。

發射段 3：長度 $3D_v$ ，未經加熱，未具有孔口，包含阻滯元件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

(第一個擠壓區段3，後方部份)。

發射段4：長度 $3D_v$ ，未經加熱，未具有孔口，具有輸送螺桿

(第二個擠壓區段3'，前方部份)。

發射段5：長度 $3D_v$ ，未經加熱，於頂部具有脫水孔口，其具有保持螺桿

(第二個擠壓區段3'，中間部份)。

發射段6：長度 $3D_v$ ，未經加熱，未具有孔口，包含阻滯元件及具有捏合板塊之螺桿區段

(第二個擠壓區段3'，後方部份)。

發射段7：長度 $3D_v$ ，經加熱至 240°C ，具有孔口，經過其間引進添加劑D，具有輸送螺桿

(區段4，於其中餵入熱塑性聚合體B之熔融體，前方部份)。

發射段8：長度 $3D_v$ ，經加熱至 240°C ，具有側面孔口，利用熔解泵，經由管線經過該孔口引進聚合體B之熔融體，及其他孔口，經過其間引進另一種聚合體C及添加劑D

(區段4，於其中餵入熱塑性聚合體B之熔融體，後方部份)

及螺桿區段，其包含捏合板塊

(第一個塑化區段5)。

發射段9：長度 $3D_v$ ，經加熱至 240°C ，未具有孔口，具有包含捏合板塊之螺桿區段

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (29)

(第二個塑化區段5')。

發射段10：長度 $3D_H$ ，經加熱至 240°C ，於頂部具有脫揮發份孔口，及具有輸送螺桿，於大氣壓下操作

(第一個脫揮發份區段6)。

發射段11：長度 $3D_H$ ，經加熱至 240°C ，於頂部具有脫揮發份孔口，及具有輸送螺桿，於大氣壓下操作

(第二個脫揮發份區段6')。

發射段12：長度 $3D_H$ ，經加熱至 240°C ，未具有孔口，具有輸送螺桿

(排放區帶7，前方部份)。

終止段：具有圓柱形孔洞之模條

(排放區帶7，後方部份)。

於螺桿之前方區域中-發射段0至9-螺桿直徑 D_v 係為53毫米，且螺桿為三重螺紋設計。於螺桿之後方區段中-發射段10至12-螺桿直徑 D_H 係為57毫米，且螺桿為雙重螺紋螺桿。於各情況中，螺桿一詞係表示雙螺桿排列，意即兩支螺桿。

b) 所使用之聚合體成份

使用下述接枝橡膠作為彈性體成份A：

A-1：聚丁二烯(核芯)/苯乙烯/丙烯腈(殼層)型之接枝橡膠

丁二烯係於乳化液中聚合，並將所獲得之乳膠黏聚，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (30)

而得具有平均粒子大小 d_{50} 為 238 毫微米之乳膠，然後使用苯乙烯與丙烯腈之混合物，使其接受接枝聚合。進一步細節係示於德國公告之申請案 DE-AS 2,427,960，第 6 欄第 17 行至第 7 欄第 27 行，但係將已沉澱之接枝聚合體使用抽氣過濾，並利用氣動乾燥機脫水至殘留水含量為 28 至 30 重量% (依批次而定)。

A-2：聚丙烯酸丁酯 (核芯) / 苯乙烯 (第一階層) / 苯乙烯-丙烯腈 (第二階層) 型之接枝橡膠

將丙烯酸正-丁酯使用丙烯酸二氫雙環戊二烯酯作為交聯劑，在乳化液中聚合，在兩個步驟中獲得一種具有平均粒子直徑 d_{50} 為 410 毫微米之乳膠。將包含聚苯乙烯之第一階層及包含苯乙烯 / 丙烯腈共聚物之第二階層，藉聚合反應接枝至此乳膠上。關於其細節，可參考德國特許公開申請案 DE-OS 3,149,358，第 15 頁第 12 行至第 16 頁第 24 行，利用氣動乾燥機達成乾燥。殘留水含量為 34.4 重量%。

藉連續溶液聚合方法，製備一種包含 65 重量% 苯乙烯與 35 重量% 丙烯腈之共聚物，作為熱塑性聚合體 B，按 *Kunststoff-Handbuch*, 編輯者 R. Vieweg 與 G. Daumiller, 第 V 卷, *Polystyrol*, Carl-Hanser-Verlag Munich 1969, 第 122 至 124 頁中所述進行。製備兩種具有不同聚合度之聚合體 B-1 與 B-2。其黏度值 VN (根據 DIN 53 726，於 25°C 下，在 0.5 重量% 濃度之二甲基甲醯胺溶液中測定) 為 80 毫升 / 克 (聚合體 B-1) 或 60 毫升 / 克 (聚合體 B-2)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

成份 A-1 與 B 獲得模製材料，一般將其稱為 ABS (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯)。得自成份 A-2 與 B 之產物，係為熟悉之 ASA 模製材料 (丙烯腈 / 苯乙烯 / 丙烯酸酯)。

使用下述聚合體作為另一種聚合體 C：

C-1： α -甲基苯乙烯 / 丙烯腈之共聚物

按關於聚合體 B 所述製備 70 重量 % α -甲基苯乙烯與 30 重量 % 丙烯腈之共聚物。其黏度值 VN 為 56 毫升 / 克 (關於度量條件，參閱聚合體 B)。

C-2：乙烯 / 丙烯酸正-丁酯 / 一氧化碳之共聚物

使用一種包含約 55 重量 % 乙烯、約 15 重量 % 一氧化碳及約 30 重量 % 丙烯酸正-丁酯之共聚物，該共聚物可以 Elvaloy® HP-4051 市購得自 DuPont。

C-3：具有星狀結構之丁二烯與苯乙烯之共聚物

藉陰離子聚合方法製備苯乙烯與丁二烯之共聚物。然後藉多官能性偶合劑，使所形成之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物鏈，連結成具有主要為星狀結構之聚合體。所獲得之聚合體含有 22 重量 % 丁二烯單位，及 78 重量 % 苯乙烯單位。關於製備 C-3 之細節，可參考 DE-A 26 10 068。

使用下列物質作為添加劑 D：

D-1：亞磷酸參(壬基苯基)酯 (TNPP)。使用 Irgafo® TNPP 產品 (得自 Ciba-Geigy)。

D-2：雙(硬脂鹽基)乙二胺。

D-3：3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸十八基酯。使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

表

實 例	1	2
彈性體成份 A		
類 型	A-1	A-1
水含量[重量%]*	28.0	30.0
進料[公斤/小時]**	32.0	57.0
發射段編號	1	1
熱塑性聚合體 B		
類 型	B-2	B-2
進料[公斤/小時]	77.0	22.0
發射段編號	8	8
另一種聚合體 C		
類 型	-	C-1
進料[公斤/小時]		44.0
發射段編號		8
添加劑 D		
類 型	D-1 D-2/3/4 ³⁾	-
進料[公斤/小時]	0.3 4.5 ⁴⁾	
發射段編號	7 8	
壓出機速度[分鐘] ⁻¹	300	300
第一個擠壓區段		
水排放[公斤/小時] ¹⁾	4.31=48%	4.96=29%
橡膠排放[公斤/小時] ²⁾	0.21=<1%	0.09=<1%
第二個擠壓區段		
水排放[公斤/小時] ¹⁾	2.33=26%	4.11=24%
橡膠排放[公斤/小時] ²⁾	0.16=<1%	0.19=<1%
脫揮發份區段		
水蒸汽排放[公斤/小時] ¹⁾	2.33=26%	8.04=47%
壓出物水含量[重量%]	0.2	0.3

1) 以管線*=100為基準之百分比

2) 以管線**=100為基準之百分比

3) D-2、D-3及D-4之混合物

4) 混合物進料，相應於1.2公斤/小時D-2；0.3公斤/小時D-3；3.0公斤/小時D-4

五、發明說明 (34)

表 (續)

實例	3	4
彈性體成份 A		
類型	A-2	A-2
水含量 [重量 %] *	34.4	34.4
進料 [公斤 / 小時] **	57.0	86.8
發射段編號	1	1
熱塑性聚合體 B		
類型	B-1	B-1
進料 [公斤 / 小時]	18.0	8.8
發射段編號	8	8
另一種聚合體 C		
類型	C-2	C-3
進料 [公斤 / 小時]	4.8	8.8
發射段編號	0	0
添加劑 D		
類型	-	-
進料 [公斤 / 小時]		
發射段編號		
壓出機速度 [分鐘] - 1	300	300
第一個擠壓區段		
水排放 [公斤 / 小時] 1)	11.17=57%	17.30=58%
橡膠排放 [公斤 / 小時] 2)	2.85=5%	3.80=4%
第二個擠壓區段		
水排放 [公斤 / 小時] 1)	0.20=1%	0.33=1%
橡膠排放 [公斤 / 小時] 2)	0.02=<1%	0.02=<1%
脫揮發份區段		
水蒸汽排放 [公斤 / 小時] 1)	8.24=42%	12.2=41%
壓出物水含量 [重量 %]	0.2	0.2

1) 以管線 * = 100 為基準之百分比

2) 以管線 ** = 100 為基準之百分比

此實例顯示最初包含在來自離心機之濕橡膠中之殘留水重量之 50 至 73 %，係早在第一個擠壓區段中以液體水移除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

。另外1-26重量%係以液體形式在第二個擠壓區段中逐出。僅26至47重量%，意即較少部份之殘留水，係以水蒸汽在脫揮發份區段中排放。

橡膠排放量很小，在第一個擠壓區段中為<1至5重量%之濕橡膠量，而在第二個擠壓區段中低於1重量%。

此等實例証實此方法之彈性。個別成份之流量，可在廣範圍內改變，而不必實質上改變壓出機型態(例如螺桿之幾何形狀及發射段之順序)：在所述之實例中，係將成份A在32.0至86.8公斤/小時之速率下餵至壓出機，成份B在8.8至77.0公斤/小時之速率下，及成份C在4.8至44.0公斤/小時之速率下。

成份C與D係個別在發射段0與8，及7與8餵至壓出機。因此，C與D進料之位置可同樣地改變。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

四、中文發明摘要(發明之名稱：製備增韌熱塑性塑膠之方法及由其獲得之增韌熱塑性模製材料)

經增韌之熱塑性塑膠係以下述方式製備，將含有至高 60 重量% 殘留水之水濕性彈性體成份 A 與熱塑性聚合體 B 及另一種聚合體 C 以及添加劑 D，在壓出機中混合，並將彈性體成份 A 以機械脫水，於所採用之方法中，係將成份 A、B、C 及 D 餵至雙螺桿壓出機中，此壓出機具有共同旋轉之螺桿，且基本上在輸送方向上包括

- 至少一個計量區段，其中係將彈性體成份 A 藉計量裝置餵至壓出機，
- 至少一個擠壓區段，其係用於使成份 A 脫水，並含有至少一個阻滯元件，及在各情況中含有至少一個有關聯之脫水孔口，

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR THE PREPARATION OF TOUGHENED THERMOPLASTICS AND TOUGHENED THERMOPLASTIC MOLDING MATERIAL OBTAINED THEREFROM)

Toughened thermoplastics are prepared by mixing a water-moist elastomer component A containing up to 60 % by weight of residual water with a thermoplastic polymer B and further polymers C and additives D in an extruder with mechanical dewatering of the elastomer component A, by a process in which the components A, B, C and D are fed to a twin-screw extruder which has corotating screws and essentially comprises, in the transport direction,

- at least one metering section in which the elastomer component A is fed to the extruder by a metering means,
- at least one squeeze section which serves for dewatering the component A and contains at least one retarding element and in each case at least one associated dewatering orifice,
- at least one section in which the thermoplastic polymer B is introduced as a melt into the extruder,

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

- 至少一個區段，於其中將熱塑性聚合體B以熔融體引進壓出機中，
- 至少一個區段具有混合、捏合及 / 或其他塑化元件，
- 至少一個脫揮發份區段，其具有至少一個脫揮發份孔口，且其中殘留水係以水蒸汽移除，及
- 一個排放區帶，

自脫揮發份孔口出現之水，係部份或完全以液相存在，且成份C及 / 或D，係一起或彼此分開地，餵至一或多個所述之壓出機區段中，其係與成份A及 / 或B一起，或與A及B分開地加入。

英文發明摘要(發明之名稱:)

- at least one section provided with mixing, kneading and/or other plasticating elements,
- at least one devolatilization section which is provided with at least one devolatilization orifice and in which the residual water is removed as steam, and
- a discharge zone,

the water emerging from the devolatilization orifices being present partially or completely in the liquid phase, and the components C and/or D, together or separately from one another, being fed to one or more of the stated extruder sections, either together with the components A and/or B or separately from A and B.

六、申請專利範圍

1. 一種製備增韌熱塑性塑膠之方法，其係將含有至高60重量%殘留水之水濕性彈性體成份A與熱塑性聚合體B及另一種聚合體C以及添加劑D，在壓出機中混合，並將彈性體成份A以機械脫水，其中係將成份A、B、C及D餵至雙螺桿壓出機中，此壓出機具有共同旋轉之螺桿，且基本上在輸送方向上包括
 - 至少一個計量區段，其中係將彈性體成份A藉計量裝置餵至壓出機，
 - 至少一個擠壓區段，其係用於使成份A脫水，並含有至少一個阻滯元件，及在各情況中含有至少一個有關聯之脫水孔口，
 - 至少一個區段，於其中將熱塑性聚合體B以熔融體引進壓出機中，
 - 至少一個區段具有混合、捏合及 / 或其他塑化元件，
 - 至少一個脫揮發份區段，其具有至少一個脫揮發份孔口，且其中殘留水係以水蒸汽移除，及
 - 一個排放區帶，
 自脫揮發份孔口出現之水，係部份或完全以液相存在，且成份C及 / 或D，係一起或彼此分開地，餵至一或多個所述之壓出機區段中，其係與成份A及B一起，或與A及B分開地加入。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中雙螺桿壓出機具有除氣區段，其具有一或多個除氣孔口，位在(第一個)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

計量區段之前。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中排放區帶係以模頭作為其末端，及熔融體過濾裝置位在此模頭上游。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中壓出機係在排放區帶中加熱。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中壓出機並未在計量區段及擠壓區段中加熱。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中壓出機具有至少一個下述區段，其具有混合元件、捏合元件及/或其他塑化元件，位於最後擠壓區段與餵入熱塑性聚合體B熔融體之區段之間。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中壓出機在最後擠壓區段與第一個脫揮發份區段之間，係具有至少一個供熱塑性聚合體B之熔融體用之進料孔口，及至少一個混合區段接在此進料孔口之後，及若需要則有至少一個混合區段緊接於此進料孔口之前。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中成份C或D係在脫氣區段中餵入壓出機。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中成份C或D係在計量區段中餵入壓出機。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中成份C或D係在將熱塑性聚合體B引進壓出機之區段中餵入壓出機。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中兩個壓出機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

螺桿各由兩個區段所組成，前方區段具有較小直徑及包含三重螺紋，而後方區段具有較大直徑及包含雙重螺紋，且螺桿幾何形狀係在第一個塑化區段開始處與第一個脫揮發份區段開始處之間改變，該第一個塑化區段開始處係位在熱塑性聚合體B之進料孔口後方。

12. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中係使用至少一種具有殘留水含量至高60重量%之接枝橡膠，作為彈性體成份A。
13. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中係使用一種接枝橡膠作為彈性體成份A，此接枝橡膠係由兩個或多個階層所組成，並含有一種基料，此基料包含一或多種下述單體，丁二烯、苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯及少量其他單體，包括交聯用單體，且一個接枝階層係包含苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或此等單體之混合物，及使用苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯或此等聚合體之混合物作為熱塑性聚合體B。
14. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中係使用一種接枝橡膠作為彈性體成份A，該接枝橡膠係以聚丁二烯或聚丙烯酸烷酯作為基料及以苯乙烯與丙烯腈之共聚物作為接枝階層為基礎，以及使用苯乙烯-丙烯腈共聚物作為熱塑性聚合體B。
15. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中接枝橡膠係由兩個或多個階層所組成，且基本上包含聚丙烯酸烷酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

及苯乙烯與丙烯腈之共聚物，此接枝橡膠係作為彈性體成份A使用，及苯乙烯-丙烯腈共聚物作為熱塑性聚合體B使用。

16. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中成份C為

- 一種熱塑性聚合體，其係以用來製備熱塑性聚合體B之單體為基礎，其具有相同實驗式組成，但具有不同平均分子量 M_w ，或含有不同量之單體，或
- 一種藉由 C_2 - C_8 -烯類與乙烯基芳族化合物、與極性共單體、與一氧化碳、與非芳族乙烯基化合物或與鹼性單體之共聚合所獲得之聚合體，或
- 一種以 α -甲基苯乙烯 / 丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸烷酯為基礎之聚合體，或
- 一種以丁二烯橡膠為基礎之聚合體，或
- 一種包含丁二烯與苯乙烯並藉陰離子聚合所製成之聚合體。

17. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中接枝橡膠具有0.05至20微米之直徑。

18. 一種經增韌之熱塑性模製材料，其可藉由根據申請專利範圍第1或2項之方法獲得。

19. 一種根據申請專利範圍第1或2項之模製材料於製造薄膜、纖維及模製品上之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

Irganox® 1076 產品 (Ciba-Geigy) 。

D-4 : 著色劑母批料，含有 20 重量 % 二氧化鈦及 80 重量 % 苯乙烯-丙烯腈共聚物成份 B-1 。

將以濕粉末存在之成份 A，經由固體計量裝置 ESB-45 餵至壓出機，並利用熔解泵餵入熱塑性聚合體 B 之熔融體。成份 C 係以粉末或顆粒存在，且同樣地經由 ESB-45 計量裝置引進壓出機。將液體成份 D-1 利用泵餵入。

一種含有 26 重量 % D-2、7 重量 % D-3 及 67 重量 % D-4 之混合物，係製自成份 D-2、D-3 及 D-4。將此混合物同樣地藉 ESB-45 計量裝置，添加至壓出機。

c) 度量

度量第一個與第二個擠壓區帶中之排水量及橡膠排放量，及露出的最終產物之壓出物水含量。此等度量係以重量分析方式進行。

以水蒸汽出現之水量，係藉由計算最初殘留水含量與所排放之全部液體水間之差異而測得。

將以公斤 / 小時表示之水、水蒸汽及橡膠之排放量，轉化成百分比。所述之百分比均為重量比，且對水與水蒸汽而言，係以被餵入壓出機之橡膠之水含量為基準(以 * 標示之管線)，其係設定為 100，及對橡膠而言，係以濕橡膠之通過量為基準(以 ** 標示之管線)，其係設定為 100。壓出物之水含量，係以所獲得之最終產物為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

318808

815104160

圖1.

