申請日期： P2.3.14	IPC分類
申請案號： 92105542	C08K5/13

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200400995

一、發明名稱	中 文	聚合物系統用之安定化組成物
	英 文	Stabilizing compositions for polymer systems
二、發明人(共1人)	姓 名(中文)	1.賀伯特
	姓 名(英文)	1.Herbert EICHENAUER
	國 籍(中英文)	1.
	住居所(中 文)	1.德國多門根城蓋斯特漢曼街3號
	住居所(英 文)	1.Gustav-Heinemann-Str. 3, 41539 Dormagen, Germany
三、申請人(共1人)	名稱或姓 名(中文)	1.德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或姓 名(英文)	1.Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍(中英文)	1.德國 DE
	住居所(營業所)(中 文)	1.德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所(營業所)(英 文)	1.D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人(中文)	1.白羅夫 2. 羅勞斯
	代表人(英文)	1.Dr. Rolf Braun 2. Dr. Klaus Reuter

92060(9BAYER).ptd

0547

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/03/15	10212120.6	有
德國 DE	2002/03/15	10212119.2	有
德國 DE	2002/03/15	10212118.4	有

二、□主張專利法第二十五條之一第一項優先權:

申請案號:

無

日期:

三、主

日期:

四、□有

寄存國家:

寄存機構:

無

寄存日期:

寄存號碼:

□有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構):

寄存機構:

寄存日期:

無

寄存號碼:

□熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

五、發明說明（1）

發明領域

本發明係有關於安定化組成物，與藉此組成物安定化之熱塑性模製組成物。

發明總論

本發明係揭示一種安定化組成物，其包含一種抗氧化物，其分子結構中具有至少一種立體位置干涉之酚與一種水溶性無機磷酸鹽，此種組成物適合對多種聚合物樹脂提供安定性。本發明亦揭示一種方法，用於製造具熱安定性之接枝橡膠聚合物與包含此類接枝物之模製組成物，此種模製組成物之特徵在於加工後具有改良的氣味性能。

發明背景

合成聚合物，特別是其分子鏈中具有未飽和鍵者，會由於氧化劑(如:氧、臭氧)、熱、或光之作用而分解，而使其性能遭到破壞，並於實際使用由此聚合物製造之模製物件時產生困擾。

為了防止此種分解，已有許多供聚合物用之安定劑被敘述(參見如:EP-A 669367 與其中所引述之文獻)。

本發明所針對之特殊難題與首要目的為:在水性分散液、水性乳液、或水性懸浮液中製造聚合物之初期，即予以有效地安定化。

令人驚訝地發現:安定化組成物包含之抗氧化物，其具有立體位置干涉之酚基團與特殊水溶性無機磷化合物者，

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0551

五、發明說明（2）

對於水性分散液中製得聚合物之安定化特別有效。

接枝橡膠聚合物，特別是接枝橡膠之應用領域如：聚合物系統所用之衝擊性改進劑，常經由水性乳液聚合反應法製得，通常其最後一個處理(working-up)步驟必須是乾燥程序。

特別是接枝橡膠聚合物中所包含之橡膠部份，對於具有氧化效應之試劑(如：過氧化物、氧、臭氧)顯示敏感性，通常會於處理與乾燥程序中表露負面的效果，對於分子鏈中具有未飽和部份之橡膠，如：聚丁二烯，此種敏感性特別顯著。

因此由水性乳液聚合反應製得之接枝橡膠聚合物，其處理時之一個特殊難題為需要儘速保護橡膠，以防止其遭到氧化分解或其他氧化性的破壞。

雖然文獻中已敘述許多安定接枝橡膠聚合物之方法(參見如：Gächter/Müller:合成添加物，Carl Hanser 出版社，慕尼黑，維也納，1979 年)，但是這些方法之缺點為無法於水相中充分保護聚合物以對抗氧化性試劑，以及因此必須添加大量的一級與二級抗氧化物(通常為立體位置干涉之酚類與硫二丙酸之酯類，與/或其他含硫化合物)，其涉及高花費並會導致其他困擾，例如：揮發性物質之比率過高(散發問題)，或不欲之物性變化(如：彈性模數之降低)。

因此，本發明目的為進一步提供乳液接枝橡膠，其已於較早階段予以高度安定化，使用儘可能少量之有機化合物形態存在的一級抗氧化物，與/或選擇地亦儘可能少量之

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0552

五、發明說明（3）

對應的二級抗氧化物。

已發現以乳液聚合反應製得之接枝橡膠聚合物，欲改良其於處理及乾燥程序中之安定性，可藉在處理步驟前，加入一種安定劑組成物，其包含一種水性配製液形態之化合物，具有至少一種立體位置干涉之酚基團與一種特殊亞磷酸之水溶性鹽。

ABS模製組成物為兩相塑膠，包括一種熱塑性可生成樹脂單體，如:苯乙烯與丙烯腈，之共聚物，其中苯乙烯可整體地或部份地被α-甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯所取代，此種共聚物，亦被稱為SAN樹脂或母體樹脂，可生成外部相，與至少一種接枝聚合物，其可在一種橡膠，如:丁二烯均聚物或共聚物(“接枝基質”)之存在下，將一種或多種可生成樹脂單體，如:前述之單體，進行聚合反應獲得，此接枝聚合物(“彈性體相”或”接枝橡膠”)可生成母體樹脂中之分散相。

理論上前述聚合物可由習知方法，如:乳液、溶液、本體、懸浮、或沉澱聚合反應製得，或由這些方法之組成物製得。

在這些ABS聚合物之操作過程中，常會產生不欲之氣味，特別是於高操作溫度下，這些本性之氣味，可導致模製部件於特殊應用(如:於汽車內部)時之困擾。

為了解決這些困擾，已建議於混料階段，尤其是添加氧化鋅與/或氧化鎂之特殊組成物，與包含環氧化物基團之化合物(參見EP-B 849317)。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0553

五、發明說明（4）

然而模製組成物之彈性模數性能與散發性能，可能會因添加包含環氧化物基團之化合物產生不利的影響，此外，氧化鋅與氧化鎂亦可能對色澤性能具有負面影響。

因此本發明之另外一個目的為製造經衝擊性改良的熱塑性模製組成物，特別是 ABS 聚合物模製組成物，其於加工成模製部件後未具有任何不欲之氣味，同時其他性能亦未受到負面影響。

已發現此目的之達成，可使用包含特殊接枝橡膠之熱塑性模製組成物，做為衝擊性改進劑。

發明詳述

本發明提供一種安定化組成物，其包含:

a) 1 至 99 重量份，以 10 至 99 重量份為較佳，並以 20 至 80 重量份為最佳，之至少一種抗氧化物，其為具有至少一種立體位置干涉之酚基團之化合物形態，與

b) 99 至 1 重量份，以 90 至 10 重量份為較佳，並以 80 至 20 重量份為最佳，之至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括:次磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3 與 HPO_2)。

適合的依組份 a)抗氧化物為化合物，其包含至少一種立體位置干涉之酚基團。

此類化合物之實例為:2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、2-第三丁基-4,6-二甲基酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基酚、2,6-二-第三丁基-4-正丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-異丁基酚、

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0554

五、發明說明（5）

2,6-二-環戊基-4-甲基酚、2-(α-甲基環己基)-4,6-二甲基酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基酚、2,4,6-三環己基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲氧基甲基酚、2,6-二-壬基-4-甲基酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)-酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)-酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)-酚、2,2'-伸甲基-雙-(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-伸甲基-雙-(6-第三丁基-4-乙基酚)、2,2'-伸甲基-雙-[4-甲基-6-(α-甲基環己基)-酚]、2,2'-伸甲基-雙-(4-甲基-6-環己基酚)、2,2'-伸甲基-雙-(6-壬基-4-甲基酚)、2,2'-伸甲基-雙-(4,6-二-第三丁基酚)、2,2'-亞乙基-雙-(4,6-二-第三丁基酚)、2,2'-亞乙基-雙-(6-第三丁基酚-4-異丁基酚)、2,2'-伸甲基-雙-[6-(α-甲基苄基)-4-壬基酚]、2,2'-伸甲基-雙-[6-(α，α-二甲基苄基)-4-壬基酚]、4,4'-伸甲基-雙-(2,6-二-第三丁基酚)、4,4'-伸甲基-雙-(6-第三丁基-2-甲基酚)、1,1-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-丁烷、2,6-雙-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苄基)-4-甲基酚、1,1,3-三-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-丁烷、1,1-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷、乙二醇雙-[3,3-雙-(3'-第三丁基-4'-羥基苯基)-丁烷]、雙-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)-二環戊二烯、雙-[2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苄基)-6-第三丁基-4-甲基苯基]-對苯二甲酸酯、1,1-雙-(3,5-二甲基-2-羥基苯基)-丁烷、2,2-雙-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙烷、4,4'-亞丁基-雙-(2-第三丁基-5-甲基酚)、2,2'-異亞丁基-雙-4,6-二甲基酚)、2,2-雙-(5-第三丁基-4-羥

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

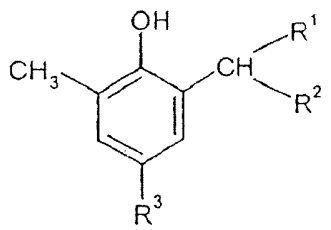
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297 公釐）

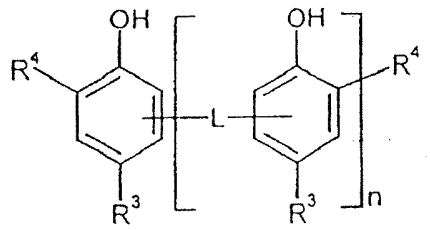
0555

五、發明說明（6）

基-2-甲基苯基～)-4-十二烷基硫丁烷、1,1,5,5-四-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-戊烷、三乙二醇-雙-3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)-丙酸酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基乙酸與一元或多元醇之酯類，醇類如:甲醇、乙醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三-(羥基)乙基異氰脲酸酯、N,N'-雙-(羥基乙基)-草酸二醯胺、3-硫十一烷醇、3-硫十五烷醇、三甲基己二醇、三甲基醇丙烷、4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧二環-[2.2.2]-辛烷，例如：十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯、1,6-己二醇-雙-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯、或四[伸甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯]-甲烷、下者之混合 C_{13-15}-烷基酯：3,5-雙-(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯丙酸、2,2-硫-雙-(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-硫-雙-(4-辛基酚)、4,4'-硫-雙-(6-第三丁基-3-甲基酚)、4,4'-硫-雙-(6-第三丁基-2-甲基酚)、4,4'-硫-雙-(3,6-二-第二戊基酚)、4,4'-雙-(2,6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物，以及具有通式(I)之化合物或通式(II)之化合物



(I)



(II)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297 公釐）

0556

五、發明說明（7）

其中 R^1 = C_1-C_2-烷基

R^2= C_2-C_{30}-烷基

R^3 = C_1-C_4-烷基

R^4= 第三丁基，環己基

L = $-CH_2-$，三環[5,2,1,$0^{2,6}$]癸-3,8-基烯基，與

n ≧1。

及其任意的混合物。

較佳之抗氧化物 a)為:2,2'-伸甲基-雙-(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-伸甲基-雙-(6-第三丁基-4-乙基酚)、三乙二醇-雙-3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)-丙酸酯、十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯、化合物(I)，其中 R^1 = CH_3，R^2 =n-$C_{14}H_{29}$ 與 R^3 = CH_3，化合物(II)，其中 R^3 = CH_3，R^4 =t-C_4H_9，L=三環[5,2,1,$0^{2,6}$]癸-3,8-基烯基，與 n ≦1。

適合的依組份 b)水溶性鹽類為次磷酸(H_3PO_2)或亞磷酸 (H_3PO_3 與 HPO_2)鹽類。

關於此點，"水溶性"表示其溶解度於 100 公克之水中至少溶解 1 公克鹽類，以 100 公克之水中至少溶解 2 公克鹽類為較佳，並以 100 公克之水中至少溶解 5 公克鹽類為最佳(各案例皆於 50℃)。

此類化合物之實例包括:次磷酸鈉、次磷酸鉀、次磷酸鎂、次磷酸鈣、亞磷酸鈉、亞磷酸鉀、亞磷酸鈣，及其混合物。

較佳之化合物 b)為次磷酸鈉與亞磷酸鈉。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0557

五、發明說明（8）

依本發明之安定化組成物可另外包含組份c)之有機非水溶性含磷安定劑，例如：三苯基亞磷酸酯、二苯基烷基亞磷酸酯、苯基二烷基亞磷酸酯、三-(壬基苯基)-亞磷酸酯、三-十二烷基亞磷酸酯、三-十八烷基亞磷酸酯、二硬脂酸基季戊四醇亞磷酸酯、三-(2,4-二-第三丁基苯基)-亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、雙-(2,4-二-第三丁基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯、雙-(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯、雙-異癸基氧季戊四醇二亞磷酸酯、雙-(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯、雙-(2,4,6-三-第三丁基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯、三-硬脂酸基-山梨糖醇三亞磷酸酯、四-(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-二苯二亞膦酸酯、6-異辛基氧-2,4,8,10-四-第三丁基-12 氫-二苯[d,g]-1,3,2-二噁-磷、6-氟-2,4,8,10-四-第三丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-二噁-磷、雙-(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)-甲基亞磷酸酯、雙-(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)-乙基亞磷酸酯，及其混合物，相對於 100 重量份之 a)+b)，其用量至多為 50 重量份。

較佳之化合物 c)為三-(2,4-二-第三丁基苯基)-亞磷酸酯、雙-(2,4-二-第三丁基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯，與三-(壬基苯基)-亞磷酸酯。

此外，依本發明安定化組成物可包括含硫化合物 d)，亦即含硫安定劑，例如：β-硫二丙酸之酯類(如：二-十二烷基硫二丙酸酯、二硬脂酸基硫二丙酸酯、二-十四烷基硫二丙酸酯、三癸基硫二丙酸酯)、巰苄基咪唑、2-巰苄基咪唑

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0558

五、發明說明（9）

之鋅鹽、二-十八烷基二硫化物、季戊四醇-四-(β-十二烷基巯)-丙酸酯，與乙烯基單體，如:苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯，於硫醇存在下，進行聚合反應獲得之化合物(參見如:EP-PS 195918)，及其混合物，相對於100重量份之a)+b)，其用量至多為50重量份。較佳之化合物d)為二-十二烷基硫二丙酸酯、二硬脂酸基硫二丙酸酯，與乙烯基單體，如:苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯，於硫醇存在下，進行聚合反應獲得之化合物。

依本發明之安定化組成物適合用做安定聚合物之試劑，特別是由水性分散液，例如:水性乳液(乳液聚合反應)或水性懸浮液(懸浮液聚合反應)製得之聚合物，用以防止氧化性分解，或由氧的作用所導致之其他變化。

因此本發明亦提供依本發明安定化組成物，其於聚合物安定化之用途。

可藉添加依本發明混合物予以安定化之聚合物如:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三聚物(ABS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三聚物(MBS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、α-甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚苯乙烯、耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、聚氯丁二烯、聚異戊二烯、丙烯酸酯橡膠、乙烯-乙酸乙烯酯橡膠、乙烯基吡啶-丁二烯橡膠、乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯橡膠、乙烯基吡啶-丙烯腈-丁二烯橡膠，以及羧化橡膠。

依本發明混合物對於安定ABS聚合物、MBS聚合物、

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0559

五、發明說明（10）

與橡膠聚合物特別有效。

本發明亦提供一種聚合物安定化之方法，其特徵在於具有一種安定化組成物，其包含：

a) 1至99重量份，以10至99重量份為較佳，並以20至80重量份為最佳，之至少一種抗氧化物，其為具有至少一種立體位置干涉之酚基團之化合物形態，與

b) 99至1重量份，以90至10重量份為較佳，並以80至20重量份為最佳，之至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括：次磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3與HPO_2)。

或者將此安定化組成物之個別組份，一同地或個別地於一種水性溶液、或水性分散液、或水性乳液之形態，或為任何這些形態之併合，加至以水性乳液或水性懸浮液形態存在之聚合物材料中，隨後依習知方法加以處理。

習知的處理方法包括如：藉添加電解質，如：鹽類或酸類，使乳膠聚合物沉澱、或藉強力冷卻、乳液之噴霧乾燥、或於懸浮液聚合物之案例，藉過濾或離心將聚合物分離。

依本發明安定化組成物用於安定化之量，相對於100重量份之待安定化聚合物，為0.1至10重量份，以0.2至8重量份為較佳，並以0.5至5重量份為最佳。

本發明另外提供安定化聚合物材料，其可獲自一種方法，其包括於處理前添加0.1至10重量份，以0.2至8重量份為較佳，並以0.5至5重量份為最佳(每個案例皆相對於100重量份聚合物)，之一種安定化組成物，其包含：

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0560

五、發明說明（11）

a) 1至99重量份，以10至99重量份為較佳，並以20至80重量份為最佳，之至少一種抗氧化物，其為具有至少一種立體位置干涉之酚基團之化合物形態，與

b) 99至1重量份，以90至10重量份為較佳，並以80至20重量份為最佳，之至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括：次磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3與HPO_2)。

關於此點，可將一種水性溶液、或水性分散液、或水性乳液之形態，或為這些水性形態之併合，之安定劑混合物，加至以水性乳液或水性懸浮液形態存在之待安定化聚合物材料中，亦可將不同水性形態安定化混合物之個別組份，加至聚合物中。

使用依本發明方法獲得之安定化聚合物材料，較佳者為由乳液聚合反應製得之接枝橡膠聚合物，其包含：

I) 至少一種橡膠，其具有玻璃態轉移溫度≦10℃，做為接枝基質，與

II) 至少一種接枝相，其為在橡膠存在下，至少一種乙烯基單體進行聚合反應得到之產物。

適合的橡膠I)為以乳液形態存在之橡膠，其具有玻璃態轉移溫度≦10℃，此類橡膠之實例包括：丁二烯聚合物，例如：聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物，以具有苯乙烯含量3至40重量%為較佳、丁二烯-丙烯腈共聚物，以具有丙烯腈含量3至20重量%為較佳、丁二烯，苯乙烯與丙烯腈之三聚物、丁二烯與其他乙烯基單體，如：丙烯酸、甲基

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0561

五、發明說明（12）

丙烯酸、乙烯基吡啶，之共聚物或三聚物、C_{1-8}-丙烯酸酯，如:丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、C_{1-8}-甲基丙烯酸酯，如:甲基丙烯酸甲酯，以及 C_{1-8}-烷基丙烯酸酯之均聚物與共聚物，如:聚丙烯酸正丁酯。

較佳的橡膠I)為聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物。

最佳者為聚丁二烯與丁二烯-苯乙烯共聚物。

製造依本發明方法之接枝橡膠聚合物，橡膠可便利地以乳液形態存在。用於製造接枝橡膠聚合物之橡膠膠乳，具有平均粒徑50至1000奈米，以80至800奈米為較佳，並以100至600奈米為最佳，關於此點，可使用單模式、雙模式、三模式，與多模式之橡膠膠乳。

用於建構接枝相II)之合適的乙烯基單體，為在一種橡膠膠乳存在下，可於水性乳液中聚合之單體，此類單體之實例為:乙烯基芳族化合物，例如:苯乙烯或α-甲基苯乙烯、未飽和腈類，例如:丙烯腈或甲基丙烯腈、C_{1-8}-丙烯酸酯類與 C_{1-8}-甲基丙烯酸酯類，例如:丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁基酯、或甲基丙烯酸甲酯，以及N-取代之馬來醯亞胺，例如:N-苯基馬來醯亞胺。

特別適合的單體混合物如:苯乙烯/丙烯腈混合物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯混合物、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯混合物、苯乙烯/丙烯腈/ N-苯基馬來醯亞胺混合物，最佳之乙烯基單體為苯乙烯、丙烯腈，及其混合物。

依本發明之接枝橡膠聚合物，相對於I)與II)，具有橡

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0562

五、發明說明（13）

膠含量 10 至 90 重量%，以 30 至 80 重量%為較佳，並以 40 至 75 重量%為最佳。

依本發明之接枝橡膠聚合物，其特徵在於處理與乾燥之過程中，具有改良的安定性，甚至使用甚少總量之有機安定劑，即足以達成改良產物之熱安定性。

依本發明之接枝橡膠聚合物，適合用於如：熱塑性樹脂用之衝擊性改進劑，此類熱塑性樹脂包括：聚乙烯基氯化物、聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/丙烯腈共聚物、α-甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物、聚醯胺、聚對苯二甲酸乙烯酯、聚對苯二甲酸丁烯酯、芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯，以及選自這些熱塑性樹脂之併合物。

因此本發明亦提供熱塑性模製組成物，其包含：

A) 至少一種接枝橡膠，其製自至少一種乙烯基單體之自由基乳液聚合反應，較佳之單體為苯乙烯與丙烯腈，重量比率為 90:10 至 50:50，其中苯乙烯與/或丙烯腈可全部地或部份地被α-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、或 N-苯基馬來醯亞胺所取代，最佳者為苯乙烯與丙烯腈進行聚合反應，存在至少一種膠乳形態之橡膠，其玻璃態轉移溫度低於 0℃，以膠乳形態之丁二烯橡膠為較佳，以聚丁二烯為最佳，於純化前將一種如下述之安定化組成物加至此液中：

a) 至少一種抗氧化物，其為具有至少一種立體位置干涉之酚基團之化合物形態，與

b) 至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括：次

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

8563

五、發明說明（14）

磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3與HPO_2)，於一種水性溶液或分散液之形態，與

B) 至少一種熱塑性未含橡膠之聚合物，其得自至少一種可生成樹脂之乙烯基單體之聚合反應，較佳之單體為苯乙烯與丙烯腈，重量比率為 90:10 至 50:50，其中苯乙烯與/或丙烯腈可全部地或部份地被α-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、或 N-苯基馬來醯亞胺所取代。

通常依本發明模製組成物可包含任何數量之接枝橡膠A)與熱塑性未含橡膠之乙烯基聚合物 B)，典型地於範圍為 5 至 95 重量份之 A)與 95 至 5 重量份之 B)，以 10 至 60 重量份之 A)與 90 至 40 重量份之 B)為較佳，並以 15 至 50 重量份之 A)與 85 至 50 重量份之 B)為最佳。

此外，依本發明模製組成物可另外包含非由乙烯基單體建構之未含橡膠熱塑性樹脂，其用量至多為 1000 重量份，以至多 700 重量份為較佳，並以至多 500 重量份為最佳(每個案例皆相對於 100 重量份之 A+B)。

製造接枝橡膠 A)，藉聚合 20 至 70 重量份，以 25 至 60 重量份為最佳，之至少一種乙烯基單體，以一種苯乙烯與丙烯腈之混合物為較佳，其中苯乙烯與/或丙烯腈可全部或部份地被α-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、或 N-苯基馬來醯亞胺所取代，於一種橡膠膠乳之存在下，其以 30 至 80 重量份為較佳，以 40 至 75 重量份為最佳(每個案例皆相對於固體量)。

這些接枝聚合反應所使用之單體，以苯乙烯與丙烯腈

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0564

五、發明說明（15）

之混合物，其重量比率於 90:10 至 50:50 之間者為較佳，以重量比率於 80:20 至 65:35 者為最佳。

適合製造接枝橡膠 A)之以膠乳形態存在的橡膠，理論上可為所有的具有玻璃態轉移溫度低於 0℃之橡膠聚合物。

此類橡膠聚合物之實例為:聚二烯，如:聚丁二烯與聚異戊二烯、以丙烯酸 C_{1-8} 烷基酯為基質之丙烯酸烷酯橡膠，如:聚丙烯酸正丁酯、聚矽氧烷橡膠，如:以聚二甲基矽氧烷為基質之產物。

用於製造接枝橡膠 A)之較佳橡膠為丁二烯聚合物膠乳，其可由丁二烯與選擇地共單體，經乳液聚合反應製得，此聚合方法為習知，敘述於如:Houben-Weyl，有機化學之方法，大分子材料，部份 1，第 674 頁(1961 年)，Thieme 出版社，Stuttgart。

用做共單體，可使用至多 50 重量%(相對於製造丁二烯聚合物之總單體用量)之一種或多種可與丁二烯共聚合之單體，此類單體之較佳實例為:異戊二烯、氯戊二烯、丙烯腈、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、C_1-C_4-烷基苯乙烯、丙烯酸 C_1-C_8-烷基酯、甲基丙烯酸 C_1-C_8-烷基酯、烯類乙二醇二丙烯酸酯、烯類乙二醇二甲基丙烯酸酯，與二乙烯苯，丁二烯以單獨使用為較佳。

用於製造接枝橡膠 A)之橡膠，能以具有單模式、雙模式、三模式、或多模式之膠乳形態存在，其較佳者為具有單模式、雙模式、或三模式顆粒尺寸分佈之橡膠膠乳。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0565

五、發明說明（16）

用於製造接枝橡膠 A)之單模式、雙模式、三模式或多模式之橡膠膠乳，其平均粒徑(d_{50} 值)可於廣大範圍內變化，適合之平均粒徑如:於 50 至 600 奈米之間，以於 80 至 550 奈米之間為較佳，並以於 100 至 500 奈米之間為最佳。

用於製造具有雙模式、三模式或多模式顆粒尺寸分佈之橡膠膠乳，較佳者為將具有不同平均顆粒尺寸與窄顆粒尺寸分佈之單模式橡膠膠乳相互混合。

於本發明文中，具有窄顆粒尺寸分佈之單模式橡膠膠乳被明瞭意指那些膠乳，其具有之顆粒尺寸分佈寬度(以整體顆粒尺寸分佈之 d_{90}-d_{10} 測定)為 30 至 150 奈米，以 35 至 100 奈米為較佳，並以 40 至 80 奈米為最佳。

製造具有窄顆粒尺寸分佈之單模式橡膠膠乳，較佳者為使用適合的單體，經乳液聚合反應製得，以包含丁二烯之單體混合物為較佳，以使用丁二烯為最佳，經由所謂的接種聚合反應技術得到，其中首先製成晶種膠乳，其為一種微粒聚合物，以橡膠聚合物為較佳，以丁二烯聚合物為最佳，隨後再與可生成橡膠之單體作用進行聚合，以含有丁二烯之單體為較佳，可生成較大顆粒(參見如:Houben-Weyl，有機化學之方法，大分子材料，部份 1，第 339 頁(1961 年)，Thieme 出版社，Stuttgart)。

關於此點，以使用接種批次法或接種進料法為較佳。

當製造橡膠膠乳時，亦可首先使用習知方法製造細粒丁二烯聚合物，而後以習知方法將此聚合物凝集，以調整至所需之顆粒尺寸，相關技術敘述於如:EP-A 0029613、

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0566

五、發明說明（17）

EP-A 0007810、DD-A 144415、DE-A 1233131、DE-A 1258076、DE-A 2101650、GB-A 1379391。

橡膠膠乳理論上亦可於水性介質中，由乳化細粒之橡膠聚合物製得(參見 JP-A 55-125102)。

較佳的雙模式、三模式、或多模式顆粒尺寸分佈之製造，用做混合物之橡膠膠乳，其平均粒徑之差異(d_{50} 值與整體顆粒尺寸分佈值之差異)為至少 30 奈米，以至少 60 奈米為為較佳，並以至少 80 奈米為最佳。

用以製造接枝橡膠 A)之橡膠膠乳，其凝膠含量通常並非十分關鍵，可於廣大範圍中變化，其正常值介於約 30% 與 98 %之間，以於 40 與 95 %之間為較佳。

橡膠膠乳之凝膠含量，理論上可依習知方法予以調整，藉使用適宜的反應條件(如:高反應溫度與/或進行聚合反應至高轉化率，以及選擇地添加交聯物質，以達到高凝膠含量，或如:低反應溫度與/或在發生過度交聯前終止聚合反應，以及選擇地添加分子量調節劑，如:正-十二烷基硫醇或第三-十二烷基硫醇，以達成低凝膠含量)。

可使用之乳化劑為習知的陰離子乳化劑，如:烷基硫酸鹽、烷基磺酸鹽、芳烷基磺酸鹽、飽和或未飽和脂肪酸之皂類、以及鹼性歧化或氫化之松香酸或妥爾油酸，以使用具有羧基基團之乳化劑(如:C_{10}-C_{18} 脂肪酸、歧化的松香酸、氫化的松香酸等之鹽類、依 DE-A 3639904 與 DE-A 3913509 之乳化劑)為較佳。

平均粒徑 d_{50} 以及 d_{10} 與 d_{90} 值之測定可使用超離心測

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0567

五、發明說明（18）

量(參見:W. Scholtan，H. Lange，Kolloid Z. u. Z. Polymere 250，第 782 至 796 頁(1972 年))。

所陳述之凝膠含量值係依金屬絲籠法於甲苯中測定(參見:Houben-Weyl，有機化學之方法，大分子材料，部份 1，第 307 頁(1961 年)，Thieme 出版社，Stuttgart)。

製造接枝橡膠 A)所進行之接枝聚合反應，可依下法進行:將單體混合物部份地或連續地加至橡膠膠乳，隨後予以聚合，關於此點，以維持特殊之單體:橡膠比率為較佳。

製造接枝橡膠 A)所進行之接枝聚合反應，可依下法添加單體:於單體添加總時間之前半期，將接枝聚合反應所使用單體總量之 55 至 90 重量%計量加入，以 60 至 80 重量%為較佳，並以 65 至 75 重量%為最佳，剩餘部份之單體則於單體添加總時間之後半期計量加入，以將單體均勻連續地計量加至橡膠膠乳為較佳。

接枝聚合反應可另外使用分子量調節劑，其用量以 0.05 至 2 重量%為較佳，以 0.1 至 1 重量%之用量為最佳(每個案例皆相對於接枝聚合反應階段之單體總量)。適合的分子量調節劑如:烷基硫醇，例如:正-十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇，以及二聚的 α-甲基苯乙烯或萜品油烯。

用於製造依本發明接枝橡膠 A)之適合引發劑，包括無機與有機過氧化物，例如:過氧化氫、二-第三丁基過氧化物、枯烯氫過氧化物、二環己基過碳酸酯、第三丁基氫過氧化物、對-甲烷氫過氧化物，偶氮引發劑，如:偶氮雙異丁基腈，無機過酸鹽類，如:銨、鈉、或鉀之過硫酸鹽、過

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0568

五、發明說明（19）

磷酸鉀、過硼酸鈉，以及氧化還原系統。氧化還原系統原則上包括一種有機氧化劑與一種還原劑，其反應介質中可另外存在重金屬離子(參見 Houben-Weyl，有機化學之方法，第 14/1 冊，第 263 至 297 頁)。

聚合反應之溫度一般於 25℃至 160℃，以 40℃至 90℃為較佳。接枝聚合反應可於正常的溫度條件下進行，例如:等溫地，然而，接枝聚合反應之較佳進行方式為反應起始與結束之溫度差距至少為 10℃，以至少 15℃為較佳，並以 20℃為最佳。

適合之乳化劑如:習用之陰離子乳化劑，例如: 烷基硫酸鹽、烷基磺酸鹽、芳烷基磺酸鹽、飽和或未飽和脂肪酸之皂類、以及鹼性歧化或氫化之松香酸或妥爾油酸，以使用具有羧基基團之乳化劑(如:C_{10}-C_{18} 脂肪酸、歧化的松香酸、氫化的松香酸等之鹽類、依 DE-A 3639904 與 DE-A 3913509 之乳化劑)為較佳。

製造接枝橡膠 A)時，較佳者為在純化前，於接枝橡膠乳液添加一種安定化組成物，其包含:

a) 至少一種抗氧化物，於其分子結構中包含至少一種立體位置干涉之酚基團之化合物形態，

與

b) 至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括:次磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3 與 HPO_2)。

如同前述，於水性溶液或分散液之形態。

安定化組成物 a)與 b)之用量，一般為 0.1 至 10 重量

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0569

五、發明說明（20）

份，以 0.2 至 8 重量份為較佳，並以 0.5 至 5 重量份為最佳(每個案例皆相對於 100 重量份之待安定化接枝橡膠)。

可選擇地另外使用之化合物 c)，其用量一般為 0.1 至 5 重量份，以 0.2 至 3 重量份為較佳，並以 0.4 至 2 重量份為最佳(每個案例皆相對於 100 重量份之待安定化接枝橡膠)。

可選擇地另外使用之化合物 d)，其用量一般為 0.2 至 7 重量份，以 0.3 至 6 重量份為較佳，並以 0.4 至 5 重量份為最佳(每個案例皆相對於 100 重量份之待安定化接枝橡膠)。

於處理前添加組成物 a)與 b)，及選擇地另外的 c)與/或 d)，係於水性配製液形態進行，其可使用水性溶液、水性分散液、水性乳液、水性懸浮液、或前述水性系統之併合，添加化合物時，可一同地或個別地於前述之水性系統形態進行。

較佳者為純化前未添加含硫化合物至接枝橡膠乳液。

未含橡膠之共聚物 B)，以使用重量比率 95:5 至 50:50 之苯乙烯與丙烯腈共聚物為較佳，其中苯乙烯與/或丙烯腈可全部地或部份地被 α-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、或 N-苯基馬來醯亞胺所取代。

共聚物 B)以具有丙烯腈部份低於 30 重量%者為最佳。

較佳之共聚物，其具有重量平均分子量($\overline{M_w}$)為 20,000 至 200,000，與本性黏度[η]為 20 至 110 毫升/公克(25℃於二甲基甲醯胺中測定)。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

0570

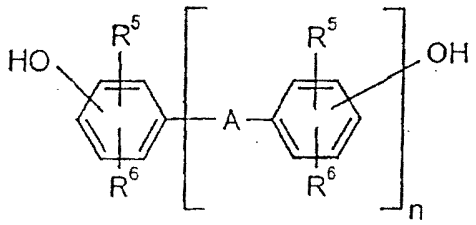
裝 訂 線

五、發明說明（21）

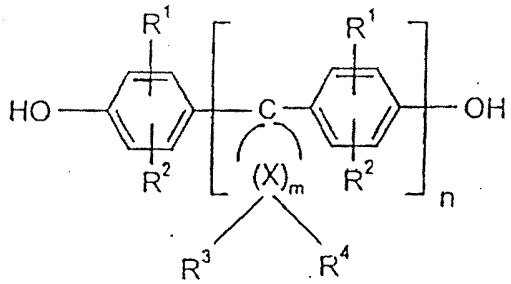
有關製造這些樹脂之細節敘述於如:DE-A 2420358 與 DE-A2724360。由本體聚合反應或溶液聚合反應製造之乙烯基樹脂已証實特別適用，共聚物可單獨地或以任意之混合物添加。

除了由乙烯基單體構成之熱塑性樹脂外，亦可使用聚縮合反應之產物，如:芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯、聚酯、聚醯胺，用做依本發明模製組成物中未含橡膠之共聚物。

適合的熱塑性聚碳酸酯與聚酯碳酸酯為習知(參見如:DE-A 1495626、DE-A 2232877、DE-A 2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610、DE-A 3832396、DE-A 3077934)，並可由如:具式(III)與(IV)之二酚



(III)



(IV)

其中

A 代表一單鍵，C_1-C_5-伸烷基、C_2-C_5-亞烷基、C_5-C_6-環

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

0571

五、發明說明（22）

亞烷基、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$或-CO-，

R^5與R^6各自獨立地代表氫、甲基或鹵素，特別是氫、甲基、氯或溴，

R^1與R^2各自獨立地代表氫、鹵素，以氯或溴為較佳、C_1-C_8之烷基，較佳者為甲基、乙基、C_5-C_6之環烷基，以環己基為較佳、C_6-C_{10}之芳基，以苯基為較佳、或C_7-C_{12}之芳烷基，以苯基-C_1-C_4-烷基為較佳，特別是苄基，

m　為4至7之整數，以4或5為較佳，

n　為0或1，

R^3與R^4可個別選取每個X，並各自獨立地代表氫或C_1-C_6之烷基，與

X　代表碳，

與碳酸鹵化物，以光氣為較佳，與/或與芳族二羧酸二鹵化物，以苯二羧酸二鹵化物為較佳，進行反應，藉相界面聚縮反應或與光氣進行均相聚縮反應(所謂的吡啶法)製得，其中分子量可以習知方法，使用適量的習用鏈終止劑予以調整。

適合的具式(III)與(IV)之二酚，包括如:氫醌、間苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷、2,4-雙-(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、2,2-雙-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙-(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙-(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙-(4-羥基苯

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝　訂　線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0572

五、發明說明（23）

基)-3,3-二甲基環己烷、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5,5-四甲基環己烷，或1,1-雙-(4-羥基苯基)-2,4,4-三甲基環戊烷。

較佳之具式(III)二酚為 2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷與1,1-雙-(4-羥基苯基)環己烷，而較佳具式(IV)之酚為 1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。

亦可使用二酚之混合物。

適合的鏈終止劑，包括如:酚、對-第三丁基酚、長鏈之烷基酚，例如:依 DE-A 2842005 之 4-(1,3-四甲基丁基)酚、單烷基酚，依 DE-A 3506472，二烷基酚之烷基取代基具有總數 8 至 20 個碳原子者，如:對-壬基酚、2,5-二-第三丁基酚、對-第三辛基酚、對-十二烷基酚、2-(3,5-二甲基庚基)酚與 4-(3,5-二甲基庚基)酚。鏈終止劑之需用量，相對於二酚(III)與(IV)之總量，一般為 0.5 至 10 莫耳%。

適合的聚碳酸酯與/或聚酯碳酸酯可為直鏈或分枝，分枝產物之獲得，相對於加入二酚之總量，以加入 0.05 至 2.0 莫耳%之三官能化或高於三官能化之化合物，如那些具有三個或多於三個酚之 OH 基團者。

適合的聚碳酸酯與/或聚酯碳酸酯可包含與芳族鍵結之鹵素，以溴與/或氯為較佳，但以未含鹵素者為較佳。

藉如:超離心或光散色法測定，聚碳酸酯/聚酯碳酸酯具有平均分子量($\overline{M}_w$，重量平均)10,000 至 200,000，以 20,000 至 80,000 為較佳。

適合的熱塑性聚酯，較佳者為聚對苯二甲酸烯酯，亦即，反應產物製自芳族二羧酸或其反應衍生物(如:二甲基

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0573

五、發明說明（24）

酯類或酐類)與脂肪族、環脂肪族或芳脂肪族二醇，與此類反應產物之混合物。

較佳之聚對苯二甲酸烯酯可使用習知方法，製自對苯二甲酸(或其反應衍生物)與具有2至10個碳原子之脂肪族或環脂肪族二醇(合成材料手冊，第VIII冊，第695頁起，Carl Hanser出版社，慕尼黑，1973年)。

於較佳的聚對苯二甲酸烯酯中，其80至100莫耳%，以90至100莫耳%為較佳，之二羧酸游離基為對苯二甲酸游離基，與80至100莫耳%，以90至100莫耳%為較佳，之二醇游離基為乙二醇與/或1,4-丁二醇游離基。

較佳的聚對苯二甲酸烯酯中，除乙二醇與/或1,4-丁二醇游離基外，亦包含0至20莫耳%其他具有3至12個碳原子之脂肪族二醇或6至12個碳原子之環脂肪族二醇之游離基，例如下者之游離基:1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊基乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、3-甲基-1,3-戊二醇、3-甲基-1,6-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二(β-羥基乙氧基)苯、2,2-雙-(4-羥基環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙-(3-β-羥基乙氧基苯基)丙烷與 2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)丙烷(DE-A 2407647，2407776，2715932)。

如DE-A 1900270與US-A 3,692,744所敘述，聚對苯二甲酸烯酯可藉加入相對少量的三羥基-或四羥基醇或三鹼基-或四鹼基羧酸予以分枝。較佳分枝劑之實例包括:苯

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

0574

裝 訂 線

五、發明說明（25）

均三酸、偏苯三酸、三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷與季戊四醇，建議相對於酸組份，勿使用高於 1 莫耳%之分枝劑。

最佳的聚對苯二甲酸烯酯為那些製自純粹的對苯二甲酸與其反應衍生物(如:其二烷基酯)與乙二醇與/或 1,4-丁二醇，與這些聚對苯二甲酸烯酯之混合物。

較佳的聚對苯二甲酸烯酯亦可為共聚酯類，其製自至少兩個前述之醇組份:最佳的共聚酯為聚(乙二醇-1,4-丁二醇)對苯二甲酸酯。

較佳適用的聚對苯二甲酸烯酯通常具有本性黏度 0.4 至 1.5 dl/公克，以 0.5 至 1.3 dl/公克為較佳，以 0.6 至 1.2 dl/公克為最佳，每個案例皆在 25℃下於酚/鄰-二氯苯(1:1 重量份)中測定。

適合的聚醯胺為習知的均聚醯胺、共聚醯胺、與這些聚醯胺之混合物，其可為部份結晶與/或無定形聚醯胺。

適合的部份結晶聚醯胺為聚醯胺 6、聚醯胺 6,6、這些組份之混合物與相對共聚物。亦適合者為部份結晶聚醯胺，其酸組份包括整體或部份的對苯二甲酸與/或間苯二甲酸與/或辛二酸與/或癸二酸與/或壬二酸與/或己二酸與/或環己烷二羧酸，其二胺組份包括整體或部份的間-苯二甲基二胺與/或對-苯二甲基二胺與/或己二胺與/或 2,2,4-三甲基己二胺與/或 2,2,4-三甲基己二胺與/或異佛爾酮二胺，其組成理論上為習知。

亦值得一提之聚醯胺為整體或部份地製自環上包含 7 至 12 個碳原子之內醯胺，選擇地連同使用一個或多個前

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0575

五、發明說明（26）

述之起始組份。

最佳的部份結晶聚醯胺為聚醯胺 6 與聚醯胺 6,6 與其混合物。習知產物可用做無定形聚醯胺，其可由下列之二胺與二羧酸經聚縮合反應獲得，二胺如:乙二胺、己二胺、癸二胺、2,2,4-三甲基己二胺、與/或 2,4,4-三甲基己二胺、間-與/或對-苯二甲基二胺、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(4-胺基環己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺、2,5-與/或 2,6-雙(胺基甲基)原冰片烷與/或 1,4-二胺基甲基環己烷，二羧酸如:草酸、己二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、十七烷二羧酸、2,2,4-與/或 2,4,4-三甲基己二酸、間苯二甲酸與對苯二甲酸。

亦適用者為由數個單體經聚縮反應獲得之共聚物，以及共聚物藉添加胺基羧酸，如:ε-胺基己酸、ω-胺基十一烷酸或ω-胺基十二烷酸或其內醯胺，製得者。

特別適合的無定形聚醯胺為聚醯胺製自:間苯二甲酸、己二胺與其他二胺，如: 4,4'-二胺基二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、2,2,4-與/或 2,4,4-三甲基己二胺、2,5-與/或 2,6-雙(胺基甲基)原冰片烯，或自間苯二甲酸、4,4'-二胺基二環己基甲烷與ε-己內醯胺，或自間苯二甲酸、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷與十二烷內醯胺，或自對苯二甲酸與2,2,4-與/或2,4,4-三甲基己二胺之異構混合物。

除了純粹的 4,4'-二胺基二環己基甲烷外，亦可使用位置異構的二胺基二環己基甲烷之混合物，其組成為:

70 至 99 莫耳%之 4,4'-二胺基異構物

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0576

五、發明說明（27）

10 至 30 莫耳%之 2,4'-二胺基異構物

0 至 2 莫耳%之 2,2'-二胺基異構物，與

選擇地適合的縮合度較高之二胺，其可由氫化工業級品質之二胺二苯基甲烷獲得，至多 30%之間苯二甲酸可被對苯二甲酸取代。

聚醯胺以具有相對黏度(在 25℃下，於 1 重量%之間-甲酚溶液中測定)2.0 至 5.0 為較佳，以 2.5 至 4.0 為最佳。

依本發明模製組成物之製造，係藉混合組份 A)與 B)，以及選擇地其他組份，於習用之混合單元中進行(以於多輥磨機、或混料擠塑機、或內部捏合機為較佳)。

本發明因此亦提供一種製造依本發明模製組成物之方法，其中將組份 A)與 B)與選擇地其他組份混合，隨後於較高溫度下，一般於溫度 150℃至 300℃，進行混料與擠塑。

可將必須或有利的其他添加物，如:紫外線安定劑、抗靜電劑、潤滑劑、脫模劑、阻燃劑、填料或強化劑(玻璃纖維、碳纖維等)與著色劑，於製程、處理、進一步加工，與最後成型時，加至依本發明之模製組成物。

最後成型可於已商業化的加工單元中進行，包括如:注射模塑加工、板片擠塑，選擇地接著進行熱成型、冷成型、管件與型材之擠塑，或壓延成型。

本發明進一步提供依本發明模製組成物之用途，用於製造模製部件，以及其本身之模製部件。

實例

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0577

五、發明說明（28）

本發明更詳細地敘述於下列實例，所指示之份皆為重量份，並於每個案例中皆相對於固體組份與/或可聚合之組份。

關於安定化聚合物之熱安定性實例

安定性之測定，藉於放熱反應到達最高點時，使用差示掃瞄量熱計(DSC)測量其溫度(T_m)。

所有的 DSC 測定，皆使用 Perkin-Elmer 公司製造之 DSC-2 量熱計測量(以氧做為沖洗氣體，氧流量為 60 毫升/分鐘)，動態測量之加熱速率固定為 20K/分鐘。

使用下者做為聚合物:

聚合物 I (接枝橡膠得自:於 59 重量份聚丁二烯膠乳之存在下，將 41 重量份苯乙烯/丙烯腈=73:27 之混合物進行聚合反應)。

聚合物 II (聚丁二烯製自乳液聚合反應)，與

聚合物 III (丁二烯/丙烯腈=64:36 之聚合物，製自將一種對應的丁二烯/丙烯腈混合物，進行乳液聚合反應)。

使用下列物質進行敘述於後之測試:

A) 十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯 (Irganox® 1076，汽巴公司出品，Basel，瑞士)。

B1) 次磷酸鈉

B-2)亞磷酸鈉

進行表 1 所示安定劑或安定劑組成物之添加，係將存在於水溶液或水性分散液之安定劑組份(Irganox® 1076 之

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0578

五、發明說明（29）

25%水性分散液，得自將歧化之松香酸鈉鹽、次磷酸鈉、與亞磷酸鈉分散成 10%之水性溶液)，加至以乳液形態存在之聚合物中。

處理之進行係使用一種硫酸鎂/乙酸=1:1 混合物，於 1%水溶液之形態，予以凝集，經水清洗，並於 40℃之真空加以乾燥。

表 1

實例	聚合物	安定劑(每 100 重量份聚合物中之重量份)	以 DSC 測定之熱安定性 T_m (分鐘)
1	I	1A+1B-1	229
2	I	1A+1B-2	231
3 (比較)	I	1A	226
4 (比較)	I	1B-1	204
5 (比較)	I	--	204
6	II	1A+1B-1	215
7 (比較)	II	1A	201
8 (比較)	II	1B-1	190
9 (比較)	II	--	195
10	III	1A+1B-1	268
11 (比較)	III	1A	260
12 (比較)	III	1B-1	214
13 (比較)	III	--	212

由表 1 顯示之結果，確實得知:添加依本發明安定劑組成物之聚合物，可使其熱安定性明顯地改善，此特別令人驚訝，因為僅使用組份 B-1 與 B-2 時，並未顯示任何安定效應。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0579

五、發明說明（30）

關於安定化接枝橡膠之熱安定性實例

使用下列物質進行下述測試:

接枝橡膠係使用一種混合物，其包括第一種接枝橡膠膠乳I(於50重量份聚丁二烯膠乳，其具有平均顆粒尺寸 d_{50} 為125奈米，之存在下，將50重量份苯乙烯/丙烯腈混合物(73:27)進行聚合反應獲得)，與第二種接枝橡膠膠乳II(於59重量份聚丁二烯膠乳，其具有平均顆粒尺寸 d_{50} 為345奈米，之存在下，將41重量份苯乙烯/丙烯腈混合物(73:27)進行聚合反應獲得)，接枝橡膠I與接枝橡膠II之重量比率為1:1。

將下列安定劑加至接枝橡膠，其用量顯示於表2:

A) 十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯(Irganox® 1076，汽巴公司出品，Basel，瑞士)

B) 次磷酸鈉

C) 三-(2,4-二-第三丁基苯基)-亞磷酸鹽(Irgafos® 168，汽巴公司出品，Basel，瑞士)

D-1) 二-十二烷基硫丙酸酯(Irganox® PS 800，汽巴公司出品，Basel，瑞士)

D-2) 苯乙烯，丙烯腈與第三-十二烷基硫醇之含硫聚合物，以膠乳形態存在。

D-2之製備依照下列程序:將3.06份苯乙烯，1.19份丙烯腈，與0.75份第三-十二烷基硫醇，在氮氣下乳化於68份水中，連同0.08份歧化之松香酸鈉鹽，隨後於其中加入0.3份過硫酸鉀(溶解於24份水中)，並將混合物加熱至65

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格（210 x 297公釐）

0580

五、發明說明（31）

℃。將 58.14 份苯乙烯，22.61 份丙烯腈，與 14.25 份第三-十二烷基硫醇之混合物，以及 1.92 份歧化松香酸鈉鹽於多於 25 份水之溶液中，於 4 小時之期間計量加入，而且將反應溫度維持於 65℃。在進行次級反應期間後，將膠乳於冷的硫酸鎂/乙酸溶液中凝集，並於 70℃之真空下乾燥，獲得之聚合物，其產率為 97%，具有硫含量為 2.3%，與極限黏度為 6.7 毫升/公克(於 25℃之甲基甲醯胺中)。

添加安定劑之達成，可將以水性溶液或水性分散液形態存在之物質加至接枝橡膠膠乳中。

於各案例中，處理係藉與一種硫酸鎂與乙酸比率為 1:1 之混合物，於 1%水溶液形態，進行沉澱，經水清洗，並於 40℃之真空下乾燥。

接枝橡膠之熱安定性測定，係藉使用一 Matrastat PSD 260 試驗系統(製造者:PSD-Prüfgeräte-Systeme Dr. Stapfer GmbH， Düsseldorf)，測定其氧化變色。接枝橡膠粉末儲存於特殊溫度之空氣下，並測量變色發生之時間，此係模擬於乾燥期間所施加之熱應力。

各種安定化接枝橡膠之安定性測定，係藉測量於 180℃下，生成褐色變色之時間。

由表 2 顯示之結果，明顯得知:依本發明之接枝橡膠，具有非常良好的熱安定，其於產品中甚至使用非常微量之有機安定劑總量，即可達成改良的或可比擬的熱安定性。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0581

五、發明說明（32）

表 2

實例	安定劑(每 100 重量份接枝橡膠中之重量份)					有機安定劑總量(每 100 重量份接枝橡膠中之重量份)	Matrastat 試驗(至開始變色之時間，分鐘)
	A	B	C	D-1	D-2		
14	0.75	0.5			1.75	2.50	220
15(比較)	0.75				2.65	3.40	100
16	0.75	0.5		0.6		1.35	210
17(比較)	0.75			0.9		1.65	205
18	0.75	0.5	0.8			1.55	140
19	1.0	0.5	0.8			1.80	150
20(比較)	1.0		0.8			1.80	135

關於安定化模製組成物氣味性能之實例

所使用之組份：

接枝橡膠 A1:

一種混合物，其包括第一種接枝橡膠膠乳 I (於 50 重量份聚丁二烯膠乳，其具有平均顆粒尺寸 d_{50} 為 125 奈米，之存在下，將 50 重量份之苯乙烯/丙烯腈=73:27 混合物進行聚合反應獲得)，與第二種接枝橡膠膠乳 II (於 59 重量份聚丁二烯膠乳，其具有平均顆粒尺寸 d_{50} 為 345 奈米，之存在下，將 41 重量份之苯乙烯/丙烯腈=73:27 混合物進行聚合反應獲得)，接枝橡膠 I 與接枝橡膠 II 之重量比率為 1:1，將一種水性分散液形態之安定劑組成物 K1，於處理前加至接枝橡膠。

接枝橡膠 A2:

與 A1 類似之接枝橡膠，其中將一種水性分散液形態

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

0582

五、發明說明（33）

之安定劑組成物 K2，於處理前加至接枝橡膠。

接枝橡膠 A3:

與 A1 類似之接枝橡膠，其中將一種水性分散液形態之安定劑組成物 K3，於處理前加至接枝橡膠。

接枝橡膠 A4:

與 A1 類似之接枝橡膠，其中將一種水性分散液形態之安定劑組成物 K4，於處理前加至接枝橡膠。

接枝橡膠 A5:

與 A1 類似之接枝橡膠，其中將一種水性分散液形態之安定劑組成物 K5，於處理前加至接枝橡膠。

接枝橡膠 A6:

與 A1 類似之接枝橡膠，其中將一種水性分散液形態之安定劑組成物 K6，於處理前加至接枝橡膠。

接枝橡膠 A7:

與 A1 類似之接枝橡膠，其中將一種水性分散液形態之安定劑組成物 K7，於處理前加至接枝橡膠。

所使用之安定化組成物(於每個案例中皆相對於 100 重量份之接枝橡膠):

K1: 0.75 份十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯(Irganox® 1076，汽巴公司出品，Basel，瑞士)，0.8 份三-(2,4-二-第三丁基酚)-亞磷酸鹽(Irgafos® 168，汽巴公司出品，Basel，瑞士)，0.5 份次磷酸鈉

K2: 1.0 份 Irganox® 1076，0.8 份 Irgafos® 168，0.5 份次

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0583

五、發明說明（34）

磷酸鈉

K3: 1.0 份 Irganox® 1076，0.8 份 Irgafos® 168

K4: 0.75 份 Irganox® 1076，1.75 份同前述 D2 之苯乙烯，丙烯腈與第三-十二烷基硫醇聚合物，0.5 份次磷酸鈉

K5: 0.75 份 Irganox® 1076，2.65 份同前述 D2 之苯乙烯，丙烯腈與第三-十二烷基硫醇聚合物

K6: 0.75 份 Irganox® 1076，0.6 份 Irganox® PS 800(汽巴公司出品，Basel，瑞士)，0.5 份次磷酸鈉

K7: 0.75 份 Irganox® 1076，0.9 份 Irganox® PS 800。

樹脂組份 B:

由游離基溶液聚合反應獲得之無規苯乙烯/丙烯腈共聚物(苯乙烯/丙烯腈之重量比率為 72:28)，具有 $\overline{M}_w$ 約 85,000 與 $\overline{M}_w/\overline{M}_n-1 \leqq 2$。

模製組成物

將前述聚合物諸組份依表 3 所示之比率，與 2 重量份乙二胺二硬脂酸醯胺，與 0.1 重量份矽油，於內部揉捏機中混合，經造粒後，在加工溫度 240℃下，藉注射模製予以加工成模製物件。

氣味性能之評估係依照 Verband der Automobilindustrie e.V.(VDA)所推薦，用於測定使用於車輛內部材料之氣味性能，其日期為 1992 年 10 月(VDA 270 C3 小型試驗，參見 Kraftfahrwesen e.V.(DKF)使用說明書，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0584

五、發明說明（35）

Ulrichstrasse 14，Bietigheim-Bissingen)。

依照 VDA 270 評估氣味之評估等級

分數 1: 未能感測

分數 2: 可感測，未令人不悅

分數 3: 可明顯地感測，但仍未令人不悅

分數 4: 令人不悅

分數 5: 令人非常不悅

分數 6: 令人無法忍受

依照 ASTM Norm 1925(光之種類:C，觀測者:2°，測量開度:大面積值)測定發黃指數(YI)，及依照 DIN 5033 之方程式 YI=(128X-106Z)/Y，其中 X，Y，Z=顏色座標，其結果亦顯示於表 3。

由表 3 之結果，明顯得知:依本發明模製組成物具有改良的發黃值，特別是具有改善的氣味性能，可使其氣味至一程度，不再被認為令人不悅。

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0585

五、發明說明（36）

表 3: 模製組成物之組成與測試值

實例	A1 重量份	A2 重量份	A3 重量份	A4 重量份	A5 重量份	A6 重量份	A7 重量份	B 重量份	Y1	氣味評估(依照 VDA 270 C3)
21	30	--	--	--	--	--	--	70	30	2.5
22	--	30	--	--	--	--	--	70	31	2.5
23 (比較)	--	--	30	--	--	--	--	70	34	3.5
24	--	--	--	30	--	--	--	70	34	3
25 (比較)	--	--	--	--	30	--	--	70	36	4.5
26	--	--	--	--	--	30	--	70	33	3
27 (比較)	--	--	--	--	--	--	30	70	35	4.5

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0586

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：聚合物系統用之安定化組成物）

本發明係揭示一種安定化組成物，其包含一種抗氧化物，其分子結構中具有至少一種立體位置干涉之酚與一種水溶性無機磷酸鹽，此種組成物適合對多種聚合物樹脂提供安定性。本發明亦揭示一種方法，用於製造具熱安定性之接枝橡膠聚合物與包含此類接枝物之模製組成物，此種模製組成物之特徵在於加工後具有改良的氣味性能。

英文發明摘要（發明之名稱：Stabilizing compositions for polymer systems）

A stabilizing composition that contains as an antioxidant a compound having in its molecular structure at least one sterically hindered phenol and a water-soluble inorganic salt of a phosphorus acid is disclosed. The composition is suitable for providing stability to a variety of polymeric resins . Also disclosed is a process for the production of thermally stable graft rubber polymers and molding compositions containing such grafts. The molding compositions are characterised by improved odoriferous behavior after processing.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0548

裝 訂 線

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1. 一種安定化組成物，其包括：

a) 1 至 99 重量份之至少一種抗氧化物，其為一種化合物形態，其分子結構中包括至少一種立體位置干涉之酚，與

b) 99 至 1 重量份之至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括次磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3 與 HPO_2)。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之安定化組成物，其另外包括至多 50 重量份，其包含至少一種非水溶性含磷有機化合物，之組份 c)。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之安定化組成物，其另外包括至多 50 重量份，其包含至少一種含硫化合物，之組份 d)。

4. 一種用於安定化一種聚合物樹脂之方法，其包括摻合聚合物樹脂與根據申請專利範圍第 1 項之安定化組成物。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中安定化組成物或其個別組份，可於一種水性溶液、或水性分散液、或水性乳液之形態，或為這些水性形態之併合，一同地或個別地加至水性乳液或水性懸浮液形態之聚合物樹脂材料中。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中每 100 重量份聚合物樹脂，安定化組成物之用量為 0.1 至 10 重量份。

7. 一種用於安定化聚合物樹脂之方法，其包括摻合一種安定化組成物或其個別組份，其於水性溶液、或水性分散

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0587

裝 訂 線

六、申請專利範圍

液、或水性乳液之形態，或為這些水性形態之併合，與一種水性乳液或水性懸浮液形態之聚合物樹脂，該安定化組成物包含 a) 1 至 99 重量份之至少一種抗氧化物，其為一種化合物形態，其分子結構中包括至少一種立體位置干涉之酚，與 b) 99 至 1 重量份之至少一種水溶性之酸無機鹽，其酸選自群組包括次磷酸(H_3PO_2)與亞磷酸(H_3PO_3 與 HPO_2)，a)與 b)之總量為 100 重量份。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該 a)為十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯，與其中該 b)為次磷酸鈉。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中安定化組成物另外包含至少一種非水溶性含磷有機化合物之組份 c)。

10. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中安定化組成物另外包含至少一種含硫化合物之組份 d)。

11. 一種安定化聚合物樹脂，其係使用根據申請專利範圍第 4 項之方法製備。

12. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中聚合物樹脂為一種橡膠聚合物。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中橡膠聚合物為至少一個成員，選自群組包括 ABS 橡膠與 MBS 橡膠。

14. 一種安定化接枝橡膠，其包含:

I) 至少一種橡膠，其具有玻璃態轉移溫度≦10℃，做為接枝基質，與

II)至少一種接枝相，其為在橡膠存在下，至少一種乙

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

0588

六、申請專利範圍

烯基單體進行聚合反應得到之產物，與根據申請專利範圍第 1 項之安定化組成物。

15.根據申請專利範圍第 14 項之安定化接枝橡膠，其中橡膠含量，相對於 I)與 II)之總重，為自 10 至 90 重量%。

16.一種模製組成物，其包括根據申請專利範圍第 14 項之安定化接枝橡膠，其中 I)之比率為 5 至 95 重量份，與 II)之比率為 95 至 5 重量份。

17.根據申請專利範圍第 16 項之模製組成物，其中橡膠 I)為聚丁二烯。

18.根據申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其中該 a)為十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯。

19.根據申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其中 b)為次磷酸鈉或亞磷酸鈉。

20.根據申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其另外包含一個成員，選自群組包括芳族聚碳酸酯，芳族聚酯碳酸酯，聚酯，與聚醯胺。

21.一種模製物件，其包括根據申請專利範圍第 20 項之模製組成物。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格（210 x 297 公釐）

0589

裝 訂 線

(一)、本案指定代表圖爲：第____圖 無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無