



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93126069

※申請日期：93年08月30日

※IPC分類：

C08L33/10

一、發明名稱：

(中) 包含消光劑之模塑組成物

(英) Moulding composition, comprising a matting agent

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 羅恩有限兩合公司

(英) ROHM GMBH & CO. KG

代表人：(中) 1. 雷納 塔伯納 2. 沙賓娜 華納

(英) 1. TEUBNER, RAINER 2. WERNER, SABRINA

地 址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 索思登 格達克

(英) GOLDBACKER, THORSTEN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 安德雷亞斯 史比斯

(英) SPIESS, ANDREAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 維諾 米耶樂

(英) MUELLER, REINER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 克勞斯 舒特

(英) SCHULTES, KLAUS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 巫 鈕瑞其
(英) NUMRICH, UWE
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/11/20 ; 10354379.1 ☒ 有主張優先權

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 巫 鈕瑞其
(英) NUMRICH, UWE
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/11/20 ; 10354379.1 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種包含消光劑的模塑組成物。本發明進一步有關從該模塑組成物製成的模塑體，且也有關彼等的用途。

【先前技術】

EP 0 342 283 A1 述及由一熱塑性基體聚合物構成的熱塑性聚合物組成物，包括多層消光劑，其中具有由交聯丙烯酸酯橡膠構成的核心及與該基體相容的外殼。

根據 EP 0 342 283 A1 的消光劑具有一相較地軟核心，其結果為由從表面突出的粒子所構成之消光結構體變成非常軟且不具有特別良好的抗磨蝕性。此外，聯結到該基體所需之施加外殼用之聚合作用也在程序中添加另一步驟，其在此處所含大型乳膠粒子的情況中特別困難且常導致非合意的新粒子之形成。於該專利申請中的核心粒子本身係透過根據 US 4,186,120 的多階段膨脹程序而製備者。於此，一單體擴散經過水相進入乳膠粒子且將彼等膨脹成為彼等的起始體積之四倍。然後使一油溶性起始劑擴散到該材料內，並起始聚合反應。此方法的一項缺點在於粒子的明顯擴大需要大量必須擴散到粒子內的單體。此過程非常緩慢且通常不完全，而殘留單體因此會導致在後續聚合中產生顯著量的凝結物質。

EP 0 528 196 A1 述及可包括由下列構成的熱塑性聚

(2)

合物所組成的消光劑之消光膜：

b1) 從 50 至 99.5 重量 % (以 B 為基準) 的，適當時，分支或環狀之甲基丙烯酸 C₁-C₆-烷基酯。

b2) 從 0.5 至 10 重量 % 具有二或多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體。

b3) 適當時，能夠進行自由基聚合的其他烯鍵式不飽和單體。

舉例而言，將直徑為約 3 微米，由等份數的甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸異丁酯所構成，且與 5% 二醇二（甲基丙烯酸酯）交聯過之消光劑以 20 重量 % 與由聚甲基丙烯酸甲酯構成的經衝擊改質基體相摻合。對於，例如，根據 EP 0 528 196 A1 製成的膜，其根據 DIN 4768 的表面粗糙做為具有 $R_a=0.3$ 微米， $R_z=1.7$ 微米且 $R_{max}=2.2$ 微米之粗糙度值。

根據 EP 0 528 196 A1 製成的模塑組成物經觀察到在後續熱塑性加工中具有相當差的熱穩定性。

目標與目標的達成

對於適合用來製造消光模塑體，特別是膜的模塑組成物有其需要存在著。

從 EP 0 342 283 A1 和 EP 0 528 196 A1 起始，目標即經視為提供一模塑組成物，其可用來製造消光模塑體，特別是膜，具有令人愉快的感覺之絲狀消光表面。該消光劑也預期具有相較地簡單構造且能夠容易地製備，且導致

(3)

相應的模塑組成物沒有，或最多沒有實質地損害，及對其所產生的模塑體所具抗磨蝕性沒有，或最多沒有質質地減損。

此目標係由一模塑組成物所達成，其包括

a) 50 至 99.9 重量%由熱塑性聚合物所構成的基體和

b) 從 0.1 至 50 重量%之分散在該基體內成（甲基）丙烯酸酯共聚物形式之消光劑，該組成物的特徵在於該消光劑為從下列單體製備成的（甲基）丙烯酸酯共聚物，

b1) 從 50 至 95 重量%的甲基丙烯酸甲酯

b2) 從 5 至 50 重量%的丙烯酸 C₁-C₆-烷基酯

b3) 從 0.01 至低於 0.5 重量%的具有二或多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體及/或接枝聯結劑

b4) 從 0 至 20 重量%的一或多種能夠進行自由基聚合的其他非交聯性烯鍵式不飽和單體，

其中組成份 b1) 和 b2) 與，適當時之 b3) 及/或 b4)，的整體構成 100 重量%，且該消光劑的玻璃轉化溫度 T_g 為至少 20℃。

本發明模塑組成物包括一以（甲基）丙烯酸酯為基底的消光劑，其具有非常低的相對交聯水平。該消光劑較佳者係沒有調節即製成者，所以，其分子量相較地係高者，即使在未交聯狀態也一樣。電子顯微鏡顯示出該消光劑在

(4)

聚合物基體內失去其初始球體形狀且呈現為伸長橢球體。該消光劑於此呈現至少到某些程度地溶解在熱塑性基體內或經膨脹到此基體內。與具有相當高交聯水平的先前技藝消光劑在聚合物基體內保持球形因而造成粗消光效應之情況不相同者，本發明模塑組成物可給出具有相當細絲狀消光表面構造之模塑體。除此之外，機械性質，例如張力強度或撕扯傳播抗性（tear-propagation resistance）都獲得改良。檢驗表面感覺的人都發現其極為令人喜悅。

【實施方式】

發明說明

本發明係有關一種模塑組成物，其包括

- a) 50 至 99.9 重量%，較佳者從 75 至 95 重量%，特別者從 80 至 90 重量%由熱塑性聚合物所構成的基體和
- b) 從 0.1 至 50 重量%，較佳者從 5 至 25 重量%，特別者從 10 至 20 重量%之分散在該基體內成（甲基）丙烯酸酯共聚物形式之消光劑。

基體 a)

該基體 a) 可由聚甲基丙烯酸甲酯、經衝擊改質之聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物（ASA）、苯乙烯-丙烯腈（SAN）、聚酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、經二

(5)

醇改質之聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PETG)、聚對苯二甲酸丁二醇酯塑膠 (PBT)、聚氯乙烯塑膠 (PVC)，聚烯烴塑膠、環烯烴共聚物 (COC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 或多種熱塑性塑膠的混合物 (摻合物) 所構成。

聚甲基丙烯酸甲酯塑膠

聚甲基丙烯酸甲酯塑膠為至少 80 重量%的甲基丙烯酸甲酯和，適當時，高達 20 重量%的可與甲基丙烯酸甲酯共聚合的其他單體所構成。聚甲基丙烯酸甲酯塑膠特別者係包括 80 至 100 重量%，較佳者從 90 至 99.5 重量%的經自由基聚合的甲基丙烯酸甲酯單位和，適當時，從 0 至 20 重量%，較佳者從 0.5 至 10 重量%的可自由基聚合的其他單體，例如 (甲基) 丙烯酸 C₁-C₄-烷基酯，特別者。丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、或丙烯酸丁酯。該基體的平均莫耳質量 M_w (重量平均) 較佳者係在從 90 000 至 200 000 克/莫耳，特別者從 100 000 至 150 000 克/莫耳的範圍之內 (利用膠透層析術以作為校準標準的聚甲基丙烯酸甲酯參比而測定者)。舉例而言，該莫耳質量 M_w 可經由膠透層析術或經由光散射法測定出 (參看，例如，B. H. F. Mark et al., *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edition, Vol. 10, pp. 1et seq., J. Wiley, 1989)。

較佳者為由 90 至 99.5 重量%的甲基丙烯酸甲酯和從 0.5 至 10 重量%的丙烯酸甲酯所構成的共聚物。其 Vicat

(6)

軟化點 VSP (ISO 306-B50) 可在至少 90°C, 較佳者 95-112°C 的範圍之內。

聚甲基丙烯酸甲酯的衝擊改質劑

基體 a) 可為一經衝擊改質的聚甲基丙烯酸甲酯, 其包括具有二或三層結構的衝擊改質劑。

聚甲基丙烯酸甲酯的衝擊改質劑係熟知者。例如, EP-A 0 113 924、EP-A 0 522 351、EP-A 0 465 049 和 EP-A 0 683 028 都述及經衝擊改質的聚甲基丙烯酸甲酯模塑組成物之製備與構造。

聚甲基丙烯酸酯基體

耐衝擊模塑組成物的從 70 至 99 重量%係由一基體所構成, 該基體包括 80 至 100 重量%, 較佳者從 90 至 98 重量%的經自由基聚合的甲基丙烯酸甲酯單位和, 恰當者, 從 0 至 20 重量%, 較佳者從 2 至 10 重量%的可自由基聚合的其他單體, 例如(甲基)丙烯酸 C₁-C₄-烷基酯, 特別者, 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、或甲基丙烯酸丁酯。該基體的平均莫耳質量 M_w 較佳者係在從 90 000 至 200 000 克/莫耳, 特別者從 100 000 至 150 000 克/莫耳的範圍之內。

衝擊改質劑

於聚甲基丙烯酸基體內含有從 1 至 30 重量%, 較佳

(7)

者從 2 至 20 重量%，特別較佳者從 3 至 15 重量%，特別者從 5 至 12 重量%之衝擊改質劑，其係為由交聯聚合物粒子構成的彈性體相。該衝擊改質劑係以已知方式通過珠粒聚合或乳液聚合而得者。

於最簡單的情況中，該材料包括利用珠粒聚合得到的交聯粒子，具有在從 50 至 500 微米，較佳者從 80 至 120 微米範圍內的中間粒度。這些材料通常由 40 重量%，較佳者從 50 至 70 重量%甲基丙烯酸甲酯，從 20 至 40 重量%，較佳者從 25 至 35 重量%的丙烯酸丁酯，及從 0.1 至 2 重量%，較佳者從 0.5 至 1 重量%交聯性單體，例如多官能性（甲基）丙烯酸酯，如甲基丙烯酸烯丙基酯，及，適當時，其他單體，例如從 0 至 10 重量%，較佳者從 0.5 至 5 重量%的甲基丙烯酸 C₁-C₄-保護膜酯，如丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯，較佳者丙烯酸甲酯，或能夠乙烯性聚合的其他單體，如苯乙烯等所構成。

較佳的衝擊改質劑為其核心-殼結構具有二層，特別較佳者具有三層的聚合物粒子，且其可通過乳液聚合而得（參看，例如，EP-A 0 113 924，EP-A 0 522 351，EP-A 0 465 049 和 EP-A 0 683 028）。此等乳液聚合物的典型粒度為在從 100 至 500 奈米，較佳者從 200 至 400 奈米的範圍內）。

具有三層或三相，包括一核心和二殼的結構體可按下述而產生。例如，最內的（硬）殼基本上可由甲基丙烯酸甲酯，小比例的共單體，如丙烯酸乙酯，及一比例的交聯

(8)

劑，如甲基丙烯酸烯丙酯，所構成。中間（軟）殼可由，例如丙烯酸丁酯和，適當時，苯乙烯所構成，而最外（硬）殼基本上大部份係對應於基體聚合物，因而促成對基體的相容性與良好鍵聯。衝擊改質劑中的聚丙烯酸丁酯含量對於耐衝擊性具有決定性，且較佳者係在從 20 至 40 重量%的範圍內，特別較佳者在從 25 至 35 重量%的範圍內。

經衝擊改質的聚甲基丙烯酸酯模塑組成物

衝擊改質劑及基體聚合物可在擠壓機內混合到熔融體內而得經衝擊改質的聚甲基丙烯酸酯模塑組成物。通常將材料排放物斬切而得丸粒。此丸粒可利用擠壓或射出成形進一步加工而得模塑體，如片材或射出成形零件。

缺口衝擊強度及流動性（先前技藝）

由市售經衝擊改質聚甲基丙烯酸酯模塑組成物構成的模塑體具有在從 3.0 至 5.0 仟焦/平方米 (kJ/m^2) 範圍內的夏皮缺口衝擊強度 (charpy notched impact strengths) (NISs) (ISO 179 /1eA)。

市售經衝擊改質聚甲基丙烯酸酯模塑組成物具有根據 ISO 1133 的流動性 MVR (230°C /3.8 仟克) 為在從 0.4 至 8.1 立方厘米/10 分的範圍內。經衝擊改質的聚甲基丙烯酸酯模塑組成物所具流動性要為射出成形程序而特別最大化。經針對流動性而最佳化的聚甲基丙烯酸酯模塑組成物

(9)

可達到在至高約 10.0 立方厘米 / 10 分區內的 MVR 值 (230 °C / 3.8 仟克 , ISO 1133) 。根據 EP 0 528 196 A1 的兩相衝擊改質劑。

較佳者 , 特別是對於膜製造 , 但不限於此者 , 使用原則上係得知自 EP 0 528 196 A1 的基體 a) , 其為由下列所構成的兩相、經衝擊改質的聚合物 :

a1) 從 10 至 95 重量 % 內聚性硬質相 , 其玻璃轉化溫度 T_g 為高於 70 °C , 其係由下列所構成者

a11) 從 80 至 100 重量 % (以 a1 為基準) 的
甲基丙烯酸甲酯

和

a12) 從 0 至 20 重量 % 的一或多種能夠進行自由基聚合的其他烯鍵式不飽和單體 , 及

a2) 從 90 至 5 重量 % , 經分散在硬質相內且具有低於 -10 °C 的玻璃轉化溫度 T_g 之堅韌相 , 其係由下列所構成者

a21) 從 50 至 99.5 重量 % 的丙烯酸 C_1-C_{10} -烷基酯 (以 a2 為基準)

a22) 從 0.5 至 5 重量 % 的具有二或多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體

a23) 適當時 , 能夠進行自由基聚合的其他烯鍵式不飽和型單體

其中至少 15 重量 % 的該硬相 a1) 具有鍵結至該堅韌相的

(10)

共價鍵結。

該兩相衝擊改質劑可通過在水中的二階段乳液聚合方法製成，如在 DE-A 38 42 796 中所述者。於第一階段中，製成堅韌相 a)，係由至少 50 重量%，較佳者超過 80 重量%的丙烯酸低碳數烷基酯所構成者，此相的所得玻璃轉化溫度 T_g 為低於 -10°C 。所用交聯性單體 a22) 為二醇類的 (甲基) 丙烯酸酯，例如乙二醇二 (甲基丙烯酸酯) 或 1,4-丁二醇二 - (甲基丙烯酸酯)；具有二個乙烯基或烯丙基的芳族化合物，例如二乙烯基苯，或具有能自由基聚合的兩個烯鍵式不飽和基之他種交聯劑，例如甲基丙烯酸烯丙基酯，作為接枝聯結劑。具有三或更多個能自由基聚合的不飽和基，例如烯丙基或 (甲基) 丙烯基，的交聯劑之例子中可提及者為氰尿酸三烯丙基酯，三甲醇基丙烷三 - (丙烯酸酯) 和三甲醇基丙烷三 - (甲基丙烯酸酯)，以及季戊四醇四 - (丙烯酸酯) 和季戊四醇四 - (甲基丙烯酸酯)。對此，US 4,513,118 有給出其他例子。

舉例而言，在 a23) 下提及且能自由基聚合的烯鍵式不飽和單體可為丙烯酸或甲基丙烯酸，或彼等具有從 1 至 20 個碳原子的烷基酯，此處此等化合物皆為上文未提及者，且於此該烷基可為線型，分支或環狀者。a23) 還可涵蓋能自由基聚合且可與丙烯酸烷基酯 a21) 共聚合之他和脂族共聚物。不過，此係排除明顯比例的芳族共單體，例如苯乙烯， α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯，因為彼等會導致模塑組成物 A 的非合意性質—尤其是在耐候性上者。

於第一階段的堅韌相之製造中，必須密切注意粒度及其多分散性之調整。於此該堅韌相的粒度基本上係與乳化劑的濃度有關。該粒度可有利地經由使用一晶種膠乳予以控制。以水相為基準，從 0.15 至 1.0 重量%的乳化劑濃度之使用可給出其中間粒度（有質中間值）低於 130 奈米，較佳者低於 70 奈米，且其粒度多分散性因數 P_{80} 低於 0.5 較佳者低於 0.2 之粒子（ P_{80} 係經由將透過超離心測定的粒度分布予以積分而定出的，此處 $P_{80} = [(r_{90} - r_{10}) / r_{50}] - 1$ ，式中 r_{10} ， r_{50} ， r_{90} = 其中有 10、50，或 90% 粒子的半徑低於此值且有 90、50 或 10% 的粒子半徑高於此值之中間累積粒子半徑）。此係特別應用於陰離子乳化劑，例如特別較佳的經烷氧基化及硫酸化鏈烷烴。所用聚合起始劑的例子為以水相為基準從 0.01 至 0.5 重量%的過氧二硫酸鹼金屬鹽或過氧二硫酸銨，此時該聚合係在從 20 至 100℃ 的溫度下起始。較佳者為使用氧化還原系統，例如從 0.01 至 0.05 重量%有機氫過氧化物與從 0.05 至 0.15 重量%的羥基甲基亞磺酸鈉，溫度為從 20 至 80℃。

有至少 15 重量%對堅韌相 a2) 有共價鍵結之硬質相 a1) 具有至少 70℃ 的玻璃轉化溫度且可完全由甲基丙烯酸甲酯所構成。於該硬質相中可含高達 20 重量%的一或多種能自由基聚合的他種烯鍵式不飽和單體作為共單體 a12)，（甲基）丙烯酸烷基酯，較佳者有從 1 至 4 個碳原子的丙烯酸烷基酯，使得上述玻璃轉化溫度得以達到。

硬質相 a1) 的第二聚合階段同樣地係在乳液中進

(12)

行，使用一般的輔助劑，例如也為聚合堅韌相 a2) 所用者。

於一較佳具體實例中，硬相包括其量以 A 為基準之從 0.1 至 10 重量%，較佳者從 0.5 至 5 重量%的低分子量及/或經共聚合的 UV 吸收劑作為硬質相中的共單體成分 a12)。可提及的例子為可聚合性 UV 吸收劑者，與其他一起者，載於 US 4,576,870 中的 2-(2'-羥基苯基)-5-甲基丙烯酸醯胺基苯并三唑或 2-羥基-4-甲基丙烯酸醯氧基二苯甲酮。例如，低分子量 UV 吸收劑可為 2-羥基二苯甲酮的衍生物或 2-羥基苯基苯并三唑的衍生物，或可為苯基柳酸酯。該低分子量 UV 吸收劑的莫耳質量通常低於 2×10^3 (克/莫耳)。特別較佳者為在加工溫度具有低揮發性的 UV 吸收劑且其對聚合物 A 的硬質相 a1) 具有同質混溶性。

消光劑 b)

消光劑 b) 為從下列單體製備成的(甲基)丙烯酸酯共聚物：

b1) 從 50 至 95 重量%，較佳者從 50 至 90 重量%的甲基丙烯酸甲酯，

b2) 從 5 至 50 重量%，較佳者從 10 至 50 重量%的丙烯酸 C₁-C₆ 烷基酯，特別者丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯及/或丙烯酸己酯，

b3) 從 0.01 至低於 0.5 重量%，較佳者從 0.05 至

(13)

0.49 重量%，特別者從 0.1 至 0.4 重量%，具有 2 或多個能自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體及 / 或接枝聯結劑。

舉例而言，交聯性單體 b3) 可為二醇類的 (甲基) 丙烯酸酯，如二甲基丙烯酸乙二醇酯或甲基丙烯酸 1, 4- 丁二醇酯，具有二個乙烯基或烯丙基的芳族化合物，如二乙烯基苯，或具有二個能自由基聚合的烯鍵式不飽和基之他種交聯劑，例如作為接枝聯結劑之甲基丙烯酸烯丙基酯。在具有三或多個能自由基聚合的不飽和基例如烯丙基或 (甲基) 丙烯基之交聯劑中，可提及的例子為氰尿酸三烯丙基酯，三甲醇基丙烷三 - (丙烯酸酯)，三甲醇基丙烷三 - (甲基丙烯酸酯) 以及季戊四醇四 - (丙烯酸酯) 和季戊四醇四 - (甲基丙烯酸酯)。

b4) 從 0 至 20 重量%，較佳者從 0 至 5 重量%，一或多種能自由基聚合的他種非交聯性烯鍵式不飽和單體，例如 (甲基) 丙烯酸 C₁-C₄- 烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯或甲基丙烯酸正丁酯、或能乙烯系聚合物的他種單體，例如苯乙烯。不過，特別較佳者為含有低於 2 重量%，或不含他種單體 b4) 者。

組成份 b1) 和 b2)，以及，適當時之 b3) 及 / 或 b4) 的總量為 100 重量%。

消光劑的莫耳質量 Mw (重量平均值) 有利地可為至少 200000 (克 / 莫耳)，較佳者至少 250000 (克 / 莫

(14)

耳)。例如，該莫耳質量 M_w 可由膠透層析術或光散射法測定（參看，例如，B.H.F. Mark et al., *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edition, Vol. 10, pp.1 et seq., J. Wiley, 1989）。隨著交聯劑比例的上增，莫耳質量會急劇地增加。而於未交聯狀態中，就可以容易且非常精確地測定莫耳質量，因隨著交聯度的上升，正確的測定會變得逐增地困難之故。若莫耳質量極為高時，則大部份都僅能粗略估算。若有二或更多線型分子鏈彼此交聯，則莫耳質量可能幾乎沒有限制地增加而最後變成不能正確地測定。不過，仍然可能確定莫耳質量是否高於所述至少 200000（克/莫耳），較佳者至少 250000（克/莫耳）之值。例如，此可通過加添的溶解或萃取實驗加後續的組成分分析，如膠透層析術，而確定。

該消光劑的玻璃轉化溫度 T_g 為最少 20°C。玻璃轉化溫度具有特別是根據 ISO 11357-2, 3.3.3 的中點溫度 T_{mg} 之意義。該測量係在沒有添加增塑劑，低於 100ppm 的殘留單體含量（REMO）之下，以 10°C/分加熱速率且在氮氣下進行的。

該消光劑 b) 可特別為下列所構成的共聚物，

從 50 至 90 重量%，較佳者從 60 至 80 重量%的甲基丙烯酸甲酯

從 10 至 50 重量%，較佳者從 20 至 40 重量%，的丙烯酸乙酯及/或丙烯酸丁酯，

從 0.01 至低於 0.5 重量%，較佳者從 0.1 至 0.4 重量%，

具有 2 或多個能自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體及 / 或接枝聯結劑，特別較佳者二甲基丙烯酸乙二醇酯。

消光劑之製備

消光劑 b) 可經由，例如，利用乳液聚合而製備且，於摻加到基體 a) 中之前，具有從 100 奈米及 10 微米，較佳者從 1 至 5 微米的中間粒度。可以使用雷射消光法來測定粒度，及粒度分布。為此，可以使用得自 L.O.T. GmbH 的 Galay-CIS，其使用者手冊有給出測定粒度和粒度分布所用檢驗方法。中間粒度 V_{50} 為有質中間值，於此 50 重量 % 的粒子所得值係小於或等於此值者，且有 50 重量 % 此等粒子係大於或等於此值。另一種測定粒度，以及粒度分布的方法為使用超離心的分析。於此方法中，可從在離心力的作用下粒子的沈著，藉助於 Stokes 方程式及 Mie 散射定律測定出粒度和粒度分布（參看，例如，B.H.F. Mark et al., Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 17, J. Wiley, New York, 1989）。

首先，使用一批式或進料程序以已知方式，透過水乳液聚合，半連續或連續地，得到一分散液（於此方面，參看，例如，DE 195 03 099 A1）。粒度可以透過使用晶種乳膠予以有利地控制。在乳化劑存在中的單體之自由基聚合係利用可形成自由基，且可通過熱或氧化還原程序形成

(16)

自由基之水溶性聚合起劑而進行的。較佳者為添加分子量調節劑。

消光劑 b) 係經由利用沈澱法，冷凍凝結，噴霧乾燥或在雙螺桿擠壓機內脫水等移除水分而從分散液得到者。

EP-A 0 683 028 述及一種在相逆轉動的雙螺桿擠壓機內將包括一熱塑性熔融體和一水相的二相液體混合物脫水之方法。於此，可以在擠壓機內於凝結區中的切變作用之下在塑膠的熱塑性區內的溫度直接進行塑膠與乳膠的凝結。於此的熔融體係經輸送到經部份填充的螺桿通道中且此等螺桿通道中有至少一條之內係受到背壓而形成陡峻且高度局部化的壓力梯度，以致造成內聚性熔融體塊。重力因而使水在該熔融體塊前面向下流使得該熔融體塊不再與凝聚的水相接觸。於使用此方法之時，起始水含量為 55 重量%的乳液聚合物所具水含量可減低到，例如，只有 8 重量%的水。殘留量的揮發物部份即可在通風擠壓機內透過排氣區進行前向或後向脫揮發分而予以移除掉。於造粒模頭取出的丸粒具有僅為約 0.06 重量%的最後殘留水分含量。

DE 197 18 597 C1 述及一種將包括一熱塑料相和一水相的二相液體混合物脫水之方法，包括在一第一擠壓機中將兩相液體混合物凝結，於有相逆旋轉螺桿的一雙螺桿擠壓機中使用脫水區將凝結物脫水，及透過脫揮發分將揮發性組成分移除，其中所用第一擠壓機包括一單螺桿擠壓機或一雙一螺桿擠壓機，且其中該雙螺桿擠壓機具有共轉螺

(17)

桿。於壓搾出的水中可得到在約 0.35 重量 % 區內的低殘留聚合物含量。

模塑組成物

本發明模塑組成物也可用已知方式通過將呈熔融狀態的基體 a) 與消光劑 b) 在，例如一擠壓機中，較佳者在雙螺桿擠壓機中混合，將擠壓料排出和冷卻，及接著將該材料造粒而得。

本發明模塑組成物的特點在於用其所製成的標準檢驗樣品具有在下列範圍內的根據 DIN 4768 之粗糙度變數： R_a =從 0.1 至 0.5 微米，特別者從 0.2 至 0.4 微米， R_z =從 0.5 至 5.0 微米，特別者從 1.0 至 3.0 微米，如從 2.0 至 2.5 微米，且 R_{max} =從 0.5 至 5.0 微米，特別者從 1.0 至 4.0 微米，例如從 2.0 至 3.5 微米。

模塑體

模塑體可用已知方式從本發明模塑組成物利用擠壓或射出成型而製成。

該模塑體可為，例如，膜、平板、波形板、多行夾層板、管、棒或任何合意形狀的射出成型零件。

膜的用途

從該模塑組成物製成的膜可用來共壓合到另一，視需要印刷的膜材料，用於與塑膠材料的襯背模塑，用於與塑

(18)

膠發泡體的襯背發泡，或用於任何合意基板的壓合，例如汽車或航空器的內部零件。

實施例

縮寫：

MMA = 甲基丙烯酸甲酯

EA = 丙烯酸乙酯

EGDMA = 二甲基丙烯酸乙二醇酯（交聯劑）

ADS = 過硫酸銨（起始劑）

乳化劑（Emuls）= C15 鏈烷烴磺酸鈉鹽

r_{50} = 經由超離心測定的中間粒子半徑

晶種膠乳 = 由甲基丙烯酸異丁酯，MMA 和乙二醇二-（甲基丙烯酸酯）（47.5：47.5：5.0）構成的晶種膠乳，固體含量為 20 重量%且粒徑 r_{50} 為 ~0.2 微米。其製備方法載於 EP 0 528 196 A1 之中（所給實施例中的聚合物 B 分散液 I）。

基體 = 由熱塑料基體與分散在其中的堅韌相所構成的耐衝擊性模塑組成物。EP 0 528 196 A1 述及其製備方法（所給實施例中的聚合物 A）。

分散液之製備

於聚合容器內攪拌下用去離子水在 80℃（容器內部

(19)

溫度控制) 下形成起始給料，並用所述量的晶種膠乳及溶水中的 APS 予以處理。5 分鐘之後，起始具有所述組成的單體乳液之進料並持續 10 分鐘。然後中止 10 分鐘（週期性進料）。接著在 4 小時期間以相同於第一進料期的固定進料速率計量入剩餘的乳液。於進料結束 120 分鐘後，將混合物冷卻到 35℃ 且過濾過 DIN 100 篩織物。

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
起始進料			
去離子水	1103 克	1063 克	1063 克
晶種膠乳	240 克	240 克	240 克
APS	1.16 克	1.16 克	1.16 克
	於 20 克水中	於 68 克水中	於 68 克水中
浸料			
水	3617 克	3617 克	3617 克
乳化劑	2.92 克	2.92 克	2.92 克
APS	7.04 克	7.04 克	7.04 克
MMA	1831 克	1627 克	1423 克
EA	204 克	408 克	612 克
EGDMA	5.10 克	5.10 克	5.10 克
分析			
固體含量：	29.0%	29.7%	29.7%
凝結材料：	0.1%	0.11%	0.06%
R ₅₀	0.79 微米	0.75 微米	0.76 微米

性質

(20)

將該分散液冷凍凝結及乾燥。然後將凝結材料與耐衝擊模塑組成物混配而得 50% 濃度濃縮物。將此混配材料再與恰當量摻合使得消光劑的含量為 15 重量% (丸粒乾混合)，並予以擠壓而得約 70 微米厚度的膜。

下表中不僅給出粗糙深度測量值而且給出對該等膜測量的渾度值 (haze value)。因為厚度 70 微米的樣品所具濁度值主要係源自表面散射，所以該濁度值為表面粗糙度的良好指示值。

實施例	比較例	1	2	3
消光劑 [重量 %]	無	15	15	15
丙烯酸乙酯含量 [重量 %]	-	10	20	30
平均粗糙度值 R_a [微米]	0.10	0.12	0.21	0.39
平均粗糙度深度 a) R_z [微米]	0.33	0.63	0.90	2.27
最大粗糙度深度 a) R_{max} [微米]	0.49	0.72	1.12	2.57
濁度 [%] ASTM D1003	1.12	17.2	28.3	39.9
肉眼評定	光澤	輕微消 光效應	中等消 光效應	良好消 光效應

(21)

a) 粗糙深度測量：給出對上側面的測量值；下側面的粗糙度係相似者。

粗糙深度測量與濁度測量兩者都確定消光劑中的共一丙烯酸酯部份的明顯效應。從粗糙度可看出，在大約相同的粒子半徑和相同的材料用量之下，其會隨著共一丙烯酸酯含量的提高而顯著地增加。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

五、中文發明摘要

發明之名稱：包含消光劑之模塑組成物

本發明係有關一種模塑組成物，其包括 a) 50 至 99.9 重量%由熱塑性聚合物所構成的基體和 b) 0.1 至 50 重量%之分散在該基體內成(甲基)丙烯酸共聚物形式之消光劑，該組成物的特徵在於該消光劑為從下列單體製備成的(甲基)丙烯酸酯共聚物，

- b1) 從 50 至 95 重量%的甲基丙烯酸甲酯
- b2) 從 5 至 50 重量%的丙烯酸 C₁-C₆-烷基酯
- b3) 從 0.01 至低於 0.5 重量%的具有二或更多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體及/或接枝劑
- b4) 從 0 至 20 重量%的一或多種其他能夠進行自由基聚合的其他種非交聯性烯鍵式不飽和單體，

其中組成份 b1)和 b2)與，適當時的 b3)及/或 b4)，的整體構成 100 重量%，且該消光劑的玻璃轉化溫度 T_g 為至少 20°C。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Moulding composition, comprising a matting agent

The invention relates to a moulding composition, comprising a) 50 to 99.9% by weight of a matrix composed of a thermoplastic polymer and b) from 0.1 to 50% by weight of a matting agent in the form of a (meth)acrylate copolymer dispersed in the matrix, characterized in that the matting agent is a (meth)acrylate copolymer which has been prepared from the following monomers,

- b1) from 50 to 95% by weight of methyl methacrylate
- b2) from 5 to 50% by weight of C₁-C₆-alkyl acrylates
- b3) from 0.01 to less than 0.5% by weight of a crosslinking monomer and/or graft-linking agent having two or more ethylenically unsaturated radicals capable of free-radical polymerization,
- b4) from 0 to 20% by weight of one or more other, non-crosslinking ethylenically unsaturated monomers capable of free-radical polymerization,

where the entirety of the constituents b1) and b2) and, where appropriate, b3) and/or b4) gives 100% by weight, and the glass transition temperature T_g of the matting agent is at least 20°C.

94年11月18日另有修(正)正頁

十、申請專利範圍

附件 4A：

第 93126069 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 94 年 11 月 18 日修正

1. 一種模塑組成物，其包括：

a) 50 至 99.9 重量%由熱塑性聚合物所構成的基體

和

b) 0.1 至 50 重量%之分散在該基體內成(甲基)丙烯酸酯共聚物形式之消光劑，該組成物的特徵在於

該消光劑為從下列單體製備成的(甲基)丙烯酸酯共聚物，

b1) 從 50 至 95 重量%的甲基丙烯酸甲酯

b2) 從 5 至 50 重量%的丙烯酸 C₁-C₆-烷基酯

b3) 從 0.01 至低於 0.5 重量%的具有二或更多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體及/或接枝聯結劑

b4) 從 0 至 20 重量%的一或更多的能夠進行自由基聚合之其他非交聯性烯鍵式不飽和單體，

其中組成份 b1) 和 b2) 與，適當時之 b3) 及/或 b4)，的整體構成 100 重量%，且該消光劑的玻璃轉化溫度 T_g 為至少 20°C。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之模塑組成物，其中該

基體 a) 係由聚甲基丙烯酸甲酯、經衝擊改質之聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物 (ASA)、苯乙烯-丙烯腈 (SAN)、聚酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、經二醇改質之聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PETG)、聚對苯二甲酸丁二醇酯塑膠 (PBT)、聚氯乙烯塑膠 (PVC)、聚烯烴塑膠、環烯烴共聚物 (COC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 或多種熱塑性塑膠的混合物 (摻合物) 所構成。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中該基體 a) 係為包含具有二或三層構造之衝擊改質劑的經衝擊改質之聚甲基丙烯酸甲酯。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中該基體 a) 係由下列所構成的經衝擊改質之聚合物

a1) 從 10 至 95 重量%內聚性硬質相，其玻璃轉化

溫度 T_g 為高於 70°C ，其係由下列所構成者

a11) 從 80 至 100 重量% (以 a1 為基準) 的甲基丙烯酸甲酯

和

a12) 從 0 至 20 重量%的一或多種能夠進行自由基聚合的其他烯鍵式不飽和單體，及

a2) 從 90 至 5 重量%，經分散在硬相內且具有低於 -10°C 的玻璃轉化溫度 T_g 之堅韌相，其係由下列所構成者

a21) 從 50 至 99.5 重量%的丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基

酯（以 a2 為基準）

a22) 從 0.5 至 5 重量 % 的具有二或更多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體

a23) 適當時，能夠進行自由基聚合的其他烯鍵式不飽和單體

其中至少 15 重量 % 的該硬質相 a1) 具有鍵結至該堅韌相的共價鍵結。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中該消光劑 b) 係由下列所構成的共聚物

從 50 至 90 重量 % 的甲基丙烯酸甲酯

從 10 至 50 重量 % 的丙烯酸乙酯及 / 或丙烯酸丁酯

從 0.01 至 5 重量 % 的具有二或多個能夠進行自由基聚合的烯鍵式不飽和基之交聯性單體及 / 或接枝聯結劑。

6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中使用二甲基丙烯酸乙二醇酯作為交聯性單體。

7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中該消光劑 b) 係經由乳液聚合製備者，且於摻加到基體之前，具有在 100 奈米至 10 微米範圍內之中間粒度。

8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其中用該模塑組成物製成的檢驗樣品具有根據 DIN 4768 之下列粗糙度變數範圍： R_a = 從 0.1 至 0.5 微米， R_z = 從 0.5 至 5.0 微米且 R_{max} = 從 0.5 至 5.0 微米。

9. 一種製備申請專利範圍第 1 至 8 項中一或多項之

模塑組成物之方法，其包括以已知方式在一擠壓機內將該基體和該消光劑於熔融狀態下混合，將擠壓料排出且冷卻，然後將該材料造粒。

10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之模塑組成物，其係用於製造模塑體。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之模塑組成物，其中該模塑體為一薄膜、平板、波形板、多片夾層板、管、棒或任何合意形狀的射出成型零件。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之模塑組成物，其中該薄膜係用於共壓合到另一隨意經印刷的膜材料上、用於與塑膠發泡體的襯背發泡（back-foaming），用於使用塑膠的襯背模塑（back-moulding），用於擠塑壓合或用於任何合意基板的壓合之用途。