



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I483826 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：102145741

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : *B29B11/10 (2006.01)* *B29B9/10 (2006.01)*
B29K633/04 (2006.01)

(71)申請人：財團法人塑膠工業技術發展中心 (中華民國) PLASTICS INDUSTRY
 DEVELOPMENT CENTER (TW)

臺中市西屯區工業區三十八路 193 號

(72)發明人：林傑 LIN, JIE (TW)；林庚逸 LIN, GARY (TW)；黃奇安 HUANG, CHI AN (TW)；
 蕭耀貴 HSIA, YAO KUEI (TW)

(74)代理人：何崇民

(56)參考文獻：

CN 1299395A

CN 101838445A

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 14 頁

(54)名稱

具強化固定形狀效果之固形高分子材料及其製造方法

SHAPED FORMABLE POLYMER AND PRODUCING METHOD THEREOF

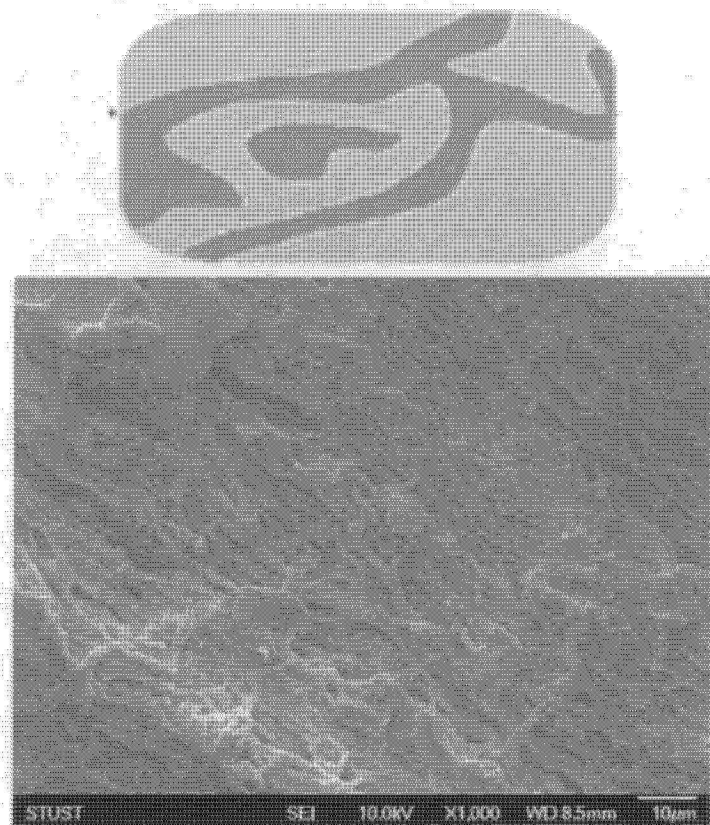
(57)摘要

本發明提供一種具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其包含 30~90 重量百分比之環己二醇共聚聚酯與 10-70 重量百分比熱塑性彈性體，以及至少 2~35wt%有機或無機功能添加物，該環己二醇共聚聚酯及該熱塑性彈性體為共連續相結構；本發明具備常溫可變形與變形後形狀固定的特性，無方向性且具備阻燃效果。

The present invention is related to a shaped formable polymer having PETG 30-90wt% and 10-70wt% elastomer being blended as a mixture, and at least 2~35wt% functional additive being mixed in the mixture. The PETG and the elastomer are blended with continuously phases therein. The present invention may be produced as a plate or a stick that is shape formable under room temperature with direction limitation. The present invention also is fire proof.

I483826

TW I483826 B



【圖1】



申請日: 102.12.11

IPC分類: B29B 11/10, (2006.01)
F10, (2006.01)

B29K 63/04(2006.01)

公告本**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 具強化固定形狀效果之固形高分子材料及其製造方法**【英文發明名稱】** Shaped formable polymer and producing method thereof**【中文】**

本發明提供一種具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其包含30~90重量百分比之環己二醇共聚聚酯與10-70重量百分比熱塑性彈性體，以及至少2~35wt%有機或無機功能添加物，該環己二醇共聚聚酯及該熱塑性彈性體為共連續相結構；本發明具備常溫可變形與變形後形狀固定的特性，無方向性且具備阻燃效果。

【英文】

The present invention is related to a shaped formable polymer having PETG 30-90wt% and 10-70wt% elastomer being blended as a mixture, and at least 2~35wt% functional additive being mixed in the mixture. The PETG and the elastomer are blended with continuously phases therein. The present invention may be produced as a plate or a stick that is shape formable under room temperature with direction limitation. The present invention also is fire proof.

【指定代表圖】 圖1

【發明說明書】**【中文發明名稱】** 具強化固定形狀效果之固形高分子材料及其製造方法**【英文發明名稱】** Shaped formable polymer and producing method thereof**【技術領域】****【0001】** 本發明係關於一種具有形狀固定效能之高分子材料。**【先前技術】**

【0002】 具備形狀記憶的高分子很多種類，特性各自不同。以形狀記憶之使用型態分類，大致上可以歸類為形狀回復型及形狀固定或保持型，形狀回復型材料指受到熱、光、電、磁等刺激下以型態變化作為響應之材料稱之，形狀固定型(形狀保持)，則是在特定溫度環境下材料可藉由外部機械力產生型態變化，當機械外力移除後其形狀可以保持改變後之外型稱之，該外型固定型之材料不因高分子材料之彈性行為而有型態回復特性。

【0003】 目前，在室溫狀況下可以具備形狀固定之材料非常少見，較為著名之材料為日本積水化學以聚乙烯（Polyethylene，PE）製造形狀保持材料，其具備常溫下施予特定機械力，改變材料之外型並固定外型，然，該種材料為異向性且該材料僅再單一方向才具備形狀保持特性。換言之，前述積水化學之技術所製造的形狀保持材料，僅可於某個特定軸向產生形狀保持效果，主要造成異向性形狀保持特性的原因在於，上述PE材料製作工法係利用冷延伸方式。

【0004】 因此，前述的特性，前述既有技術因為屬於具有方向性之形狀保持特性，使用受到非常大的限制，且其所採用之製成方法對於一般塑膠加工設

備不易達成，製作過程複雜且成本高昂。

【發明內容】

【0005】 為了解決既有具備形狀保持特性之高分子材料在使用上之不方便以及製造上的高複雜度及高成本之技術問題，本發明提出一種利用軟硬之材料混合兩相合膠(blending)形成共連續型態，由硬質材料PETG扮演硬質骨骼固定變形後的型態，由軟質材料SEBS-g-MA扮演軟質部賦予複合材料於常溫下具有能被彎折之能力。由於此複合材料需於微觀結構上產生兩相材料共連續糾結之型態，在巨觀上材料受外應力變型時，兩個被材料能夠同時發揮作用，方具有常溫下可塑形變形，並於外應力移除後能維持變形後之型態。

【0006】 本發明提出一種具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，其步驟包含：

【0007】 步驟1、將30~90重量百分比的聚酯與10-70重量百分比的份熱塑性彈性體混合攪拌形成一塑料混合物；

【0008】 步驟2、加2~35重量百分比之有機或無機功能添加物加入預混物中攪拌3~5分鐘該功能添加物以雙螺桿混練押出機側邊進料方式輸入共混聚合物並分散於其中熱塑性彈性體與PETG之混合物中，產生具強化功能性之形狀保持一預混物；

【0009】 步驟3、將該預混物以雙螺桿機台進行混練造粒，形成具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其中混練押出機螺桿轉速介於50~500 rpm間，聚酯及熱塑性彈性體形成一連續相介面特性。

【0010】 其中，步驟2進一步添加苯乙烯-丙烯酸-環氧樹脂共聚物參與混合，添加比例小於該預混物之2phr；該聚酯為環己二醇共聚聚酯。

【0011】 其中，該功能添加物選自於由奈米尺度之黏土、矽石、矽酸鹽、碳酸鈣、金屬氧化物、碳黑、無機鹽類、磷系鹽類、磷-氮系鹽類及其混合物所組成的群組。

【0012】 其中，該功能添加物含量佔塑料混合物之總重的2-35重量百分比。

【0013】 其中，該雙螺桿押出機之螺桿長徑比(L/D值)需在32-42範圍之間，具備最佳的形狀固定效果。

【0014】 其中，該雙螺桿押出機之一套筒溫度介於180~260℃間可得到一最佳共連續相結構。

【0015】 其中，該螺桿組態最適化設定為剪切區段為佔整體螺桿之35%以上至60%以下。

【0016】 本發明進一步提供一種具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其包含30~90重量百分比之環己二醇共聚聚酯與10-70重量百分比熱塑性彈性體，以及至少2~35wt%有機或無機功能添加物，該環己二醇共聚聚酯及該熱塑性彈性體為共連續相結構。

【0017】 其中，該功能添加物選自於由奈米尺度之黏土、矽石、矽酸鹽、碳酸鈣、金屬氧化物、碳黑、無機鹽類、磷系鹽類、磷-氮系鹽類及其混合物所組成的群組。

【0018】 基於前述說明，本發明具備下列特點及達成下列功效：

【0019】 1.本發明所提的高分子材料之形狀記憶特性沒有異向性，在每個方向均具備固形效果，解決既有技術於使用上的問題。

【0020】 2.成本便宜、製程簡單，解決既有技術製作煩冗、困難之問題。

【0021】 3.相較於既有技術,達成優異之形狀保持特性,且形狀改變溫度可介於常溫、室溫,使用便利。

【0022】 4.同時具備阻燃特性與形狀記憶特性。

【圖式簡單說明】

【0023】

圖1為本發明較佳實施例之微觀結構圖。

圖2為本發明較佳實施例之彎折微觀結構圖。

圖3為本發明較佳實施例之彎折微觀結構圖。

圖4為本發明較佳實施例之不同聚酯與熱塑性彈性體微結構示意圖。

【實施方式】

【0024】 本發明具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法,其步驟包含:

【0025】 步驟1、將30wt%~90wt%(重量百分比)PETG(Poly(ethylene terephthalate),環己二醇(共聚聚酯))與10-70wt%的熱塑性彈性體混合攪拌20分鐘以上,形成一塑料混合物。該熱塑性彈性體可為苯乙烯系彈性體(SEBS-g-MA)、聚氨酯彈性體及三元乙丙橡膠,其具有玻璃轉移溫度低於0°C以下。

【0026】 步驟2、將2~35wt%(相對於該塑料混合物)有機或無機功能添加物加入預混合物中攪拌3分鐘~5分鐘。該功能添加物選自於由奈米尺度之黏土、矽石、矽酸鹽、碳酸鈣、金屬氧化物、碳黑、無機鹽類、磷系鹽類、磷-氮系鹽類及其混合物所組成的群組,該功能添加物以雙螺桿混練押出機側邊進料方式輸入共混聚合物並分散於其中熱塑性彈性體與PETG之混合物中,產生具強化功能

性之形狀保持一預混物。前述該些功能添加物係作為成形後材料改變外型時可以在高分子之間輔助固定彎折後的狀態固定。而且，加入該些有機或無機之功能添加物可以賦予本實施例具備阻燃效果。

【0027】 步驟3、將該預混物以雙螺桿機台進行混練造粒。其中混練押出機螺桿轉速介於50~500 rpm間可得到最佳的共連續相介面特性。所謂的共連續相係指PETG及熱塑性彈性體之微結構分佈具有連續性之分佈，例如圖1所示。其中，混練押出機套筒溫度介於180~260℃間可得到最佳共連續相介面特性。本實施例利用軟/硬質兩相合膠(blending)產生共連續型態，雙螺桿押出機之螺桿長徑比(L/D值)需在32-42範圍之間，可以得到最佳的塑化效果，過低易造成材料塑化不完全，而過高易使材料劣化。雙螺桿押出機之螺桿組態最適化設定為剪切區段為佔整體螺桿之35%以上至60%以下，在35%比例以下不易獲得共連續的相型態，大於60%比例以上材料亦不易獲得共連續型態並且材料易因產生過大的剪切熱量造成裂解黃化現象。前述的剪切區段係指該螺桿之桿本身表面之螺紋設計係主要強化剪切混練之段落，由於使螺桿提供相對較大剪切力之設計係為既有技術，於此不再贅述。

【0028】 本實施例透過前述的混練製程的溫度變化與時間長短(螺桿轉速)控制使PETG及熱塑性彈性體材料在前述的設備條件內受到熱能的變化使其融體黏度比降低導致於介面張力下降以達到共連續相的產生，其中，所謂的共連續相係指不同高分子材料在微觀結構上混合狀態(Kyun Lee, Chang DaeHan, Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, Polymer 40 (1999) 6277-6296Je)。比較PET與PETG與熱塑性彈性體之混合結果，PET為結晶性材料但是相較於PETG與SEBS-g-MA的相容性略差(如圖4)，且

以本實施例製程方法所完成之材料係在常溫狀態下可進行彎折變形與固定外型，選用常溫下受應力變形後不產生白化(延伸順向)的PETG為較佳。

【0029】 步驟4、成形：將完成混合改質的塑料粒，於適當的加工後製程片材或條狀。將造粒完成的強化之熱塑性形狀記憶材料粒子可依據後段加工成形方式可得熱塑性形狀記憶射/押出件。

【0030】 [實施例1-7]

【0031】 下表顯示本發明之各種不同含量PETG、馬來酸酐改質SEBS依據上列製程方法改質之形狀記憶測試結果。各實施例利用90度直角彎折定型測試（常溫下往復彎折90度）之測試結果如表一及圖2～3，可得知下列結論：

【0032】 1. 隨SEBS-g-MA含量增加定型後維持能力逐漸下降。

【0033】 2. 隨SEBS-g-MA含量增加彎折後破壞程度降低，達30wt%由頸縮的變形破壞轉變為表面細痕產生。

【表1】 實施例1～7之測試結果

Wt %	PETG	SEBS-g-MA	90度定型後維持角度	10次彎折後型態	MI
Sample1	90	10	88	頸縮變形	11.7
Sample2	80	20	85	頸縮變形	10.1
Sample3	70	30	84	細痕	9.5
Sample4	60	40	81	細痕	7.9
Sample5	50	50	69	細痕	6.7
Sample6	40	60	45	細痕	5.9
Sample7	30	70	31	細痕	5.3

【0034】 [實施例8～13]

【0035】 為了改善前述的型變等問題，擇配於前述混合製程中進一步添加ADR（苯乙烯-丙烯酸-環氧樹脂共聚物）助劑，藉以增加支鏈化提升定型能力，測試結果如下表二。

【表2】

Wt %	PETG	SERS-g-MA	ADR(phr)	90度定型後維持角度	10次彎折後型變	MI
Sample8	60	40	0.25	84	細痕	7.2
Sample9	60	40	0.50	85	細痕	6.9
Sample10	60	40	0.75	85	細痕	6.4
Sample11	60	40	1.00	86	細痕	5.2
Sample12	60	40	1.25	87	細痕	4.7
Sample13	60	40	1.50	88	細痕	4.1

【0036】 本發明具備下列特點及達成下列功效：

【0037】 1.本發明所提的高分子材料之形狀記憶特性沒有異向性，在每個方向均具備固形效果，解決既有技術於使用上的問題。

【0038】 2.成本便宜、製程簡單，解決既有技術製作煩冗、困難之問題。

【0039】 3.相較於既有技術,達成優異之形狀保持特性，且形狀改變溫度可介於常溫、室溫，使用便利。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，其步驟包含：

步驟1、將30~90重量百分比的環己二醇共聚聚酯與10-70重量百分比的份熱塑性彈性體混合攪拌形成一塑料混合物；

步驟2、加2~35重量百分比之有機或無機功能添加物加入預混物中攪拌3~5分鐘該功能添加物以雙螺桿混練押出機側邊進料方式輸入共混聚合物並分散於其中熱塑性彈性體與環己二醇共聚聚酯之混合物中，產生具強化功能性之形狀保持一預混物；

步驟3、將該預混物以雙螺桿機台進行混練造粒，形成具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其中混練押出機螺桿轉速介於50~500 rpm間，環己二醇共聚聚酯及熱塑性彈性體形成一連續相介面特性。

【第2項】 如申請範圍第1項之具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，步驟2進一步添加苯乙烯-丙烯酸-環氧樹脂共聚物參與混合，添加比例小於該預混物之2phr。

【第3項】 如申請範圍第1或2項之具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，該功能添加物選自於由奈米尺度之黏土、矽石、矽酸鹽、碳酸鈣、金屬氧化物、碳黑、無機鹽類、磷系鹽類、磷-氮系鹽類及其混合物所組成的群組。

【第4項】 如申請範圍第3項之具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，其中該功能添加物含量佔塑料混合物之總重的2-35重量百分比。

【第5項】 如申請範圍第3項之具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，該雙螺桿押出機之螺桿長徑比(L/D值)需在32-42範圍之間。

【第6項】 如申請範圍第5項之具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製

造方法，該雙螺桿押出機之一套筒溫度介於180~260度間可得到一最佳共連續相結構。

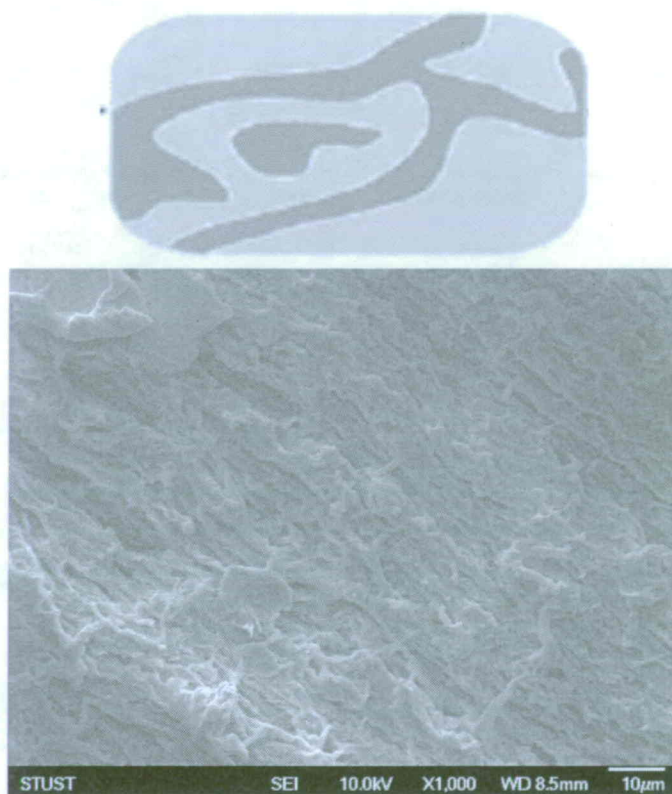
【第7項】如申請範圍第6項之具強化固定形狀效果之固形高分子材料之製造方法，該螺桿組態最適化設定為剪切區段為佔整體螺桿之35%以上至60%以下。

【第8項】一種具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其包含30~90重量百分比之環己二醇共聚聚酯與10-70重量百分比熱塑性彈性體，以及至少2~35wt%有機或無機功能添加物，該環己二醇共聚聚酯及該熱塑性彈性體為共連續相結構。

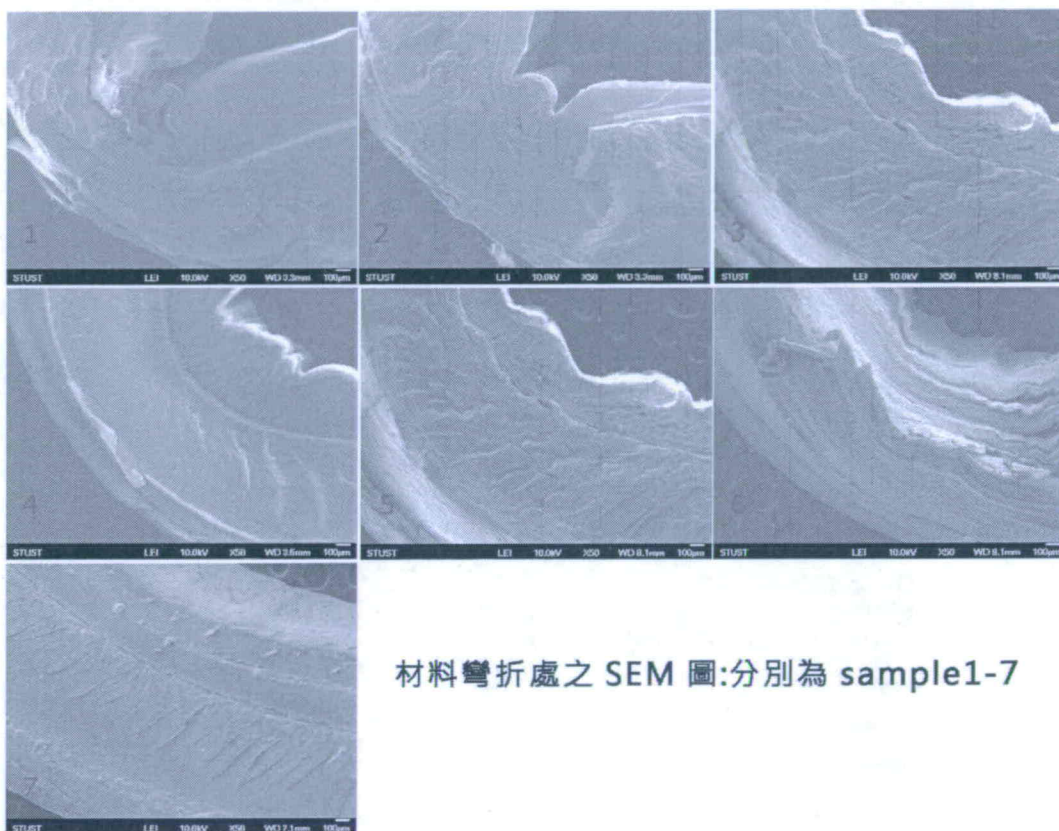
【第9項】如申請專利範圍第8項具強化固定形狀效果之固形高分子材料，該功能添加物選自於由奈米尺度之黏土、矽石、矽酸鹽、碳酸鈣、金屬氧化物、碳黑、無機鹽類、磷系鹽類、磷-氮系鹽類及其混合物所組成的群組。

【第10項】如申請專利範圍第8或9項具強化固定形狀效果之固形高分子材料，其製成板片材後變形及固定外型之溫度範圍介於25-85℃；且其進一步包含小於2phr之苯乙烯-丙烯酸-環氧樹脂共聚物。

【發明圖式】

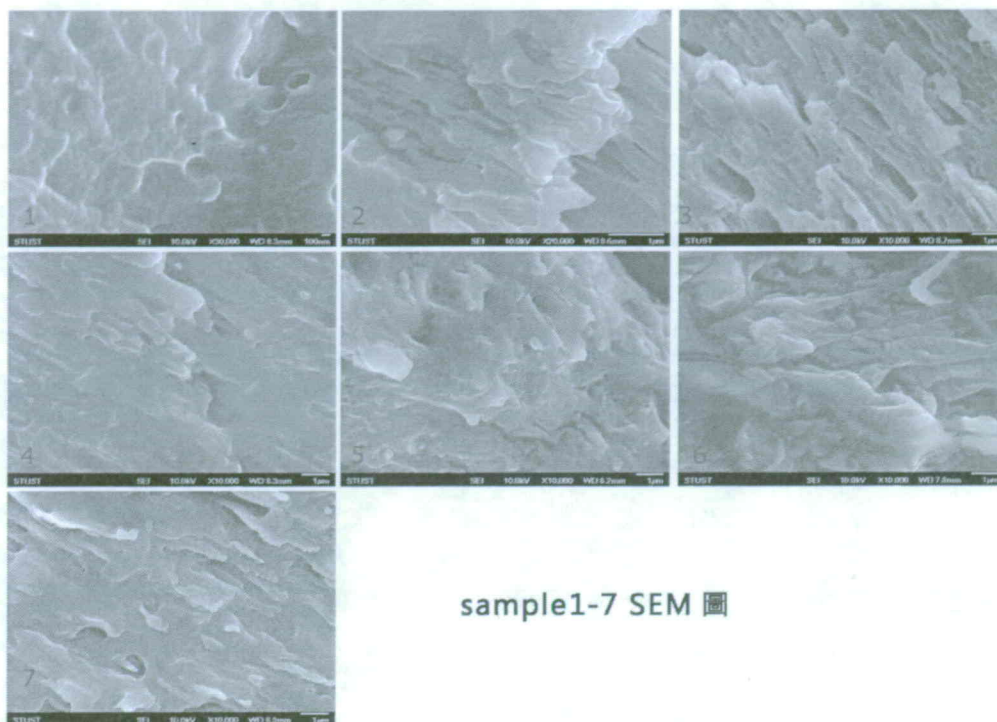


【圖1】



材料彎折處之 SEM 圖:分別為 sample1-7

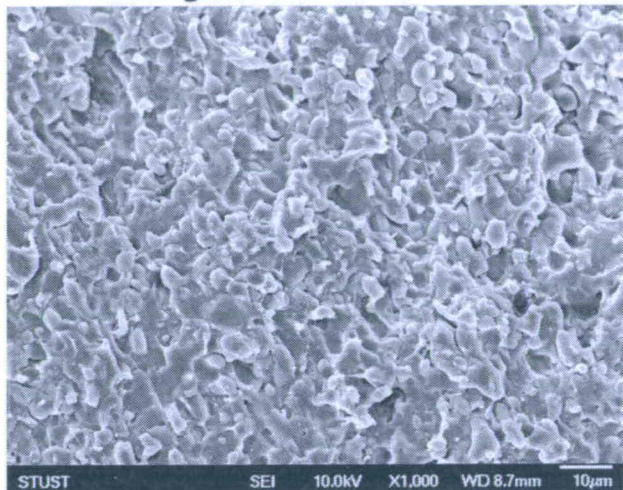
【圖2】



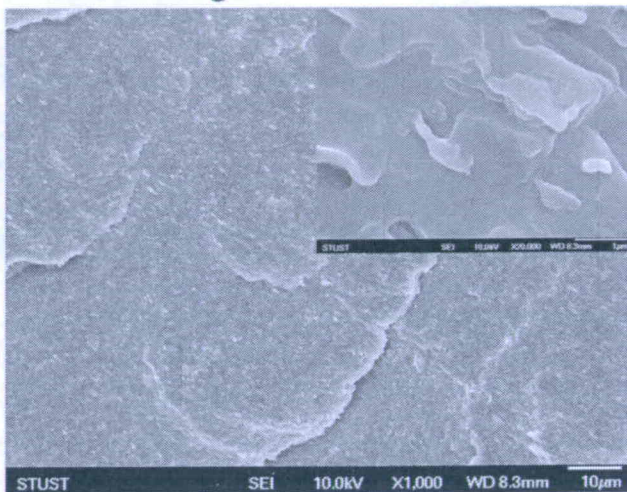
sample1-7 SEM 圖

【圖3】

PET/SEBS-g-MA



PETG/SEBS-g-MA



材料彎折處之SEM圖:a. PET/SEBS-g-MA b. PETG/SEBS-g-MA

【圖4】