



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329152 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101135460

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08L51/08 (2006.01)

C08L77/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/28 歐洲專利局

11183163.2

(71)申請人：朗盛公司 (加拿大) LANXESS INC. (CA)

加拿大

(72)發明人：希格斯 康拉德 SIEGERS, CONRAD (DE)；申克爾 拉爾夫英格 SCHENKEL, RALF-INGO (DE)；克利斯塔 雷納 KRISTA, RAYNER (CA)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

無鹵熱塑性彈性體之連續製造方法

PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF HALOGEN-FREE THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明有關於一種動態硫化熱塑性彈性體之連續製造方法，該熱塑性彈性體包含一熱塑性樹脂及一非鹵化彈性體，該非鹵化彈性體含有已利用羧酸酐原位改質之含量大於 3.5 mol% 的多烯烴；本發明之方法提供具有改良的斷裂時伸長率及極限拉伸強度之材料，其可以低成本製得及具低環境影響力。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329152 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101135460

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08L51/08 (2006.01)

C08L77/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/28 歐洲專利局

11183163.2

(71)申請人：朗盛公司 (加拿大) LANXESS INC. (CA)

加拿大

(72)發明人：希格斯 康拉德 SIEGERS, CONRAD (DE)；申克爾 拉爾夫英格 SCHENKEL,

RALF-INGO (DE)；克利斯塔 雷納 KRISTA, RAYNER (CA)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

無鹵熱塑性彈性體之連續製造方法

PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF HALOGEN-FREE THERMOPLASTIC
ELASTOMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明有關於一種動態硫化熱塑性彈性體之連續製造方法，該熱塑性彈性體包含一熱塑性樹脂及一非鹵化彈性體，該非鹵化彈性體含有已利用羧酸酐原位改質之含量大於 3.5 mol% 的多烯烴；本發明之方法提供具有改良的斷裂時伸長率及極限拉伸強度之材料，其可以低成本製得及具低環境影響力。

發明摘要

※ 申請案號：101125460

※ 申請日：101.9.27

※IPC 分類：C08L51/08 (2006.01)
77/50 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

無鹵熱塑性彈性體之連續製造方法

PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF
HALOGEN-FREE THERMOPLASTIC ELASTOMER
COMPOSITIONS

【中文】

本發明有關於一種動態硫化熱塑性彈性體之連續製造方法，該熱塑性彈性體包含一熱塑性樹脂及一非鹵化彈性體，該非鹵化彈性體含有已利用羧酸酐原位改質之含量大於 3.5 mol% 的多烯烴；本發明之方法提供具有改良的斷裂時伸長率及極限拉伸強度之材料，其可以低成本製得及具低環境影響力。

【英文】

A continuous process for the production of a dynamically vulcanized thermoplastic elastomer comprising a thermoplastic resin and a non-halogenated elastomer with a multiolefin content of greater than 3.5 mol% that has been modified in situ with a carboxylic anhydride. The process provides materials with improved elongation at break and ultimate tensile strength that can be produced economically and with reduced environmental impact.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（無）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

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

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

無鹵熱塑性彈性體之連續製造方法

PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF HALOGEN-FREE
THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明有關於一種熱塑性彈性體(TPE)組成物及一種彼等組成物之連續製造方法，更詳言之，本發明關於一種熱塑性彈性體組成物，其包含一熱塑性體(如聚醯胺)及一含有非鹵化異丁烯之彈性體(如丁基橡膠)，其已利用不飽和羧酸酐改質；本發明亦有關於一種使用(例如)擠壓機製造上述熱塑性彈性體組成物之連續式方法。

【先前技術】

【0002】 熱塑性彈性體組成物為熱塑性聚合物與彈性聚合物之混成(hybrid)材料，熱塑性彈性體組成物組合了所欲的熱塑性體性質與所欲的彈性體性質，該熱塑性體性質例如經由射出模製(injection molding)或吹膜(film blowing)之加工性及/或再回收性(recyclability)，該彈性體性質例如斷裂時之高伸長率、低拉伸固性(tensile set)與良好的撓-疲乏阻抗性(flex-fatigue resistance)。

【0003】 存在數種熱塑性彈性體，熱塑性彈性體的一子集為熱塑性硫化橡膠(vulcanisates)(TPVs)，該彈性聚合物係以分離的硫化粒子形式分散於該熱塑性相中，TPVs 藉由在動態硫化反應程序中熔融混合(melt-blending)含有彈性體之熱塑性體與固化劑而製得，因此 TPVs 亦被稱為動態硫化合金(dynamically vulcanized alloys)(DVAs)。

【0004】 源自障壁熱塑性體及以異丁烯為主的 (isobutylene-based) 彈性體之塑性彈性體組成物在工業應用中已被認為需具有撓性與不滲透性(impermeability)。EP 0 722 850 B1 揭示低滲透性熱塑性彈性體組成物，其作為很適合作為充氣輪胎的內襯墊，此組成物包含低滲透性熱塑性體，其中分散有低滲透性橡膠。EP 0 969 039 A1 揭示類似的組成物，且教示分散於該熱塑性體中的小粒徑橡膠重要的是欲達到所產生組成物之可接受的耐久性。

【0005】 特別適用於輪胎及其它工業橡膠應用的熱塑性彈性體組成物已被艾克頌(Exxon)公司商業化為商標名稱 Exxcore DVA 樹脂，該 Exxcore DVA 樹脂之製造，係在動態硫化程序上，在高於耐隆熔融溫度之溫度下，用以組合異丁烯與甲基苯乙烯之溴化共聚物 (BIMSM) 與耐隆。

【0006】 文獻(Bhadane, P.A.; Tsou, A.H.; Cheng, J. 與 B.D. Favis, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7549-7559; Tsou, A.H.; Favis, B.D.; Hara, Y.; Bhadane, P.A. and Y. Kirino. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 340-348; WO2009151859A1) 教示在耐隆上的胺末端基及在 BIMSM 上的溴代甲基反應，藉而形成聚異戊二烯分子，其已與耐隆鏈共價地接枝，一旦形成，此接枝聚合物在含有異丁烯之非極性(apolar) 聚合物與極性障壁的熱塑性體(耐隆) 之間作為相容劑，此接枝聚合物的形成反應(其係以原位方法形成)，對含有小粒徑橡膠分散於該熱塑性體中的熱塑性彈性體組成物之製造是重要的。因此，為達到所產生的組成物在工業應用上可接受的耐久性，在熱塑性體與彈性體間的接枝反應是重要的。然而，BIMSM 以二步驟方法製造，包含：(i) 異丁烯與甲基苯乙烯之陽離子性聚合為聚(異丁烯-共-甲基苯乙烯)，及(ii) 聚(異丁烯-

共-甲基苯乙烯)之溴化反應為 BIMSM。

【0007】 EP 0361769 B1 教示製造耐隆-丁基橡膠摻合物之二步驟方法，包含在步驟(i)藉由接枝順丁烯二酸酐至氯化或非鹵化丁基橡膠上，以製造改質的丁基橡膠，及步驟(ii)熔融混合該改質的丁基橡膠與耐隆。和依據氯丁基橡膠與非鹵化丁基橡膠的類似摻合物比較下，該產生的摻合物提供優異的物理性質與優異的不滲透性，然而，為了達成製造具有所欲性質的耐隆-丁基橡膠摻合物，該 EP 0361769 B1 所述的方法需要至少二個不同的混合步驟。

【0008】 WO2009151859A1 敘述製造動態硫化合金之方法，在熔融加工設備(擠壓機)中，該合金包含至少一種含有異丁烯的彈性體與至少一種熱塑性樹脂。WO2009151859A1 並未教示在熱塑性體與非鹵化聚異丁烯彈性體或丁基橡膠彈性體之間的接枝反應。

【0009】 US20110054093 敘述在熱塑性彈性體組成物中使用順丁烯二酸酐改質的寡聚物(尤其是聚異丁烯寡聚物)，以符合該彈性相與熱塑性相的熔融黏度。US20110054093 並未教示在熱塑性體與非鹵化聚異丁烯彈性體或丁基橡膠彈性體之間的接枝反應。

【0010】 US2008076879(A1)揭示過氧化物固化的熱塑性硫化橡膠，包含一熱塑性體與一異單烯烴-多烯烴彈性體(如丁基橡膠)。更詳言之，該發明有關於過氧化物固化的熱塑性硫化橡膠，其中，為了加速過氧化物固化，該彈性體包含至少 3.5 莫耳%多烯烴，這些熱塑性硫化橡膠不含鹵素。

【0011】 為改進效率與環境的影響，需要提供一種利用最少程序步驟之方法，使用含有非鹵化異丁烯彈性體(特別是丁基彈性體)製造熱塑性彈性組成物，藉此，可省略為了使該非鹵化彈性體適用於 TPE

製造之用於非鹵化彈性體的加速改質方法(如溴化反應與馬來酸化反應(maleation))的資源與能源，又，在熱塑性彈性體組成物中，藉由避免使用鹵代丁基橡膠或正規丁基橡膠與以硫為基底的固化劑，也可將可能污染成品(finished article)的可萃取的有機及/或無機鹵化物或硫化物移除，這些增進效果特別有利於醫藥與消費產品應用。

【發明內容】

【0012】 本發明提供一種由非鹵化異烯烴聚合物製造熱塑性彈性體組成物之新穎方法，係藉由將不飽和羧酸酐併入該熱塑性彈性體製造。不欲侷限於理論，假設該接枝材料係經由自由基接枝方法共價地結合至該彈性體，及係經由熱塑性體的官能基(即， NH_2 、 OH 、 CO_2H)之間的縮合反應共價地結合至該熱塑性體。不欲侷限於理論，該彈性體相與熱塑性體相的相容化作用(compatibilization)為在該熱塑性體與彈性體之間形成的共價鍵結(covalent link)之結果，其產生比不含接枝材料的參考材料(reference material)優異的拉伸強度與斷裂時伸長率(elongation at break)。

【0013】 本發明之彈性體及熱塑性體可經混合而形成動態硫化合金。本文使用的術語"動態硫化反應(dynamic vulcanization)"意指硫化方法，其中，在高剪切力及高溫之條件下，熱塑性體存在下，該可硫化性彈性體被硫化，結果，該可硫化性彈性體同時被交聯及較佳地在該熱塑性體內變成分散的"微凝膠(micro gel)"之細次微米大小粒子，該產生的材料通常被稱為動態硫化合金("DVA")。

【0014】 動態硫化反應，在設備中，在該彈性體成分的固化溫度或高於該彈性體成分的固化溫度下，及亦在高於該熱塑性體成分的熔融溫度下，藉混合該等成分進行，該設備如輥磨機(roll mills)、班得

力(BanburyTM))混合機、連續式混合機、捏合機、或混合式擠壓機(例如雙螺旋擠壓機)。儘管事實上該彈性體組分可完全被固化，該動態固化的組成物之獨特性質為該組成物可以藉由習用的熱塑性加工技術進行加工及再加工，該技術如擠壓、射出模製、壓製(compression molding)等，碎片(Scrap)或溢料(flash)亦可被利用及再加工；熟悉此項技術者將理解由於硫化聚合物的交聯特性而使習用的彈性熱固性碎片(不僅僅包含彈性體聚合物)不易被再加工。

【0015】 根據本發明之一態樣，提供一種熱塑性彈性體組成物之連續製造方法，包含步驟：提供一熱塑性樹脂；提供一非鹵化彈性體，包含衍生自至少一個 C₄ 至 C₇ 異單烯烴單體及至少 3.5 mol% 的 C₄ 至 C₁₆ 多烯烴單體之重複單元；提供一具有 4 至 16 個碳原子之不飽和羧酸酐；於連續混合機的第一階段中，摻合該熱塑性樹脂、該彈性體與該羧酸酐，以產生一包含該羧酸酐接枝至該彈性體之熱塑性彈性體組成物；於連續混合機的第二階段中，摻合一適用的固化系統與非鹵化彈性體，以動態硫化該熱塑性彈性體。

【0016】 根據本發明之另一態樣，提供一種過氧化物固化的熱塑性硫化橡膠，包含：一熱塑性體；一非鹵化彈性體，包含衍生自至少一個 C₄ 至 C₇ 異單烯烴單體之重複單元及至少 3.5 mol% 的衍生自至少一個 C₄ 至 C₁₆ 多烯烴單體之重複單元；及一不飽和羧酸酐。

【0017】 根據本發明之再另一態樣，提供一種熱塑性硫化橡膠，係由下述步驟製得：提供一熱塑性體；提供一非鹵化彈性體，包含衍生自至少一個 C₄ 至 C₇ 異單烯烴單體之重複單元及至少 3.5 mol% 的衍生自至少一個 C₄ 至 C₁₆ 多烯烴單體之重複單元；提供一熱活化的過氧化物固化系統及一不飽和羧酸酐；及，為了以一個混合步驟形成

該熱塑性硫化橡膠，在 100 至 260°C 溫度下，將該熱塑性體及非鹵化彈性體與過氧化物固化系統一起和該不飽和酸酐混合。

【0018】 現在將描述本發明之各種特定的具體實施、變體及實施例，包括在本文中為理解主張的發明之目的所採取較佳的具體實施及定義。同時已描述該說明性具體實施具有特殊性，須理解的是各種其它修飾將是顯而易見的，且在不偏離本發明的精神與範圍情況下，可易於由熟習此項技術者作各種其它修飾。對於侵權判定，“本發明”的範圍，將參考所隨附的任一項或多項的申請專利範圍，包括它們的等同物及元件或限制，其等效於被引用者。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0019】 聚合物可用以指均聚合物、共聚物、互聚物(interpolymer)、三元共聚物(terpolymer)等。同樣，共聚物可指包含至少二個單體之聚合物，選擇地含有其它單體。當聚合物係指包含一單體，該單體係以單體的聚合形式或以衍生自該單體之聚合形式(即，單體形單元)存在於聚合物中，然而，為容易參考，簡略該包含該(個別的)單體或其類似物之詞語。同樣地，當觸媒組分被敘述為包含組分的中性穩定形式時，熟習此項技術者可完全了解該組分的離子形式為與該單體反應製造聚合物之形式。

【0020】 橡膠係指與 ASTM D1566 定義一致的聚合物之任何聚合物或組成物，該定義為：“一種能夠從大的變形中恢復之材料，且其可以是(或已經是)經改質為一狀態，其中，基本上(若被硫化)是不溶(但可溶脹)於溶劑中...”。橡膠通常亦指彈性體；該術語“彈性體”於本文

中可與該術語"橡膠"互換使用。

【0021】 術語"phr"係為每百份橡膠之份(parts per hundred rubber)或"份(parts)"，及是此項技術中常見的測量，其中組成物之組分係相對於全部彈性體組分之總和測量的，不論給定的配方中存在一種、二種、三種或多種不同的橡膠組分，該全部橡膠組分之總 phr 或份通常定義為 100 phr，全部的其它非-橡膠組分係對 100 份橡膠定比例及以 phr 表示。此方式可容易在不同組成物間比較(例如)固化劑或填料負荷等之量，以橡膠之相同的相對應比例為基準，而不需於調整僅一種或多種組分的量之後重新計算每一個組分之百分比。

【0022】 該彈性體為異烯烴及多烯烴之共聚物，異烯烴係指在碳原子上帶有二個取代基之具有至少一個碳的任何烯烴單體，多烯烴係指任何具有二個或以上雙鍵的任何單體。於一較佳具體實施中，該多烯烴為包含二個共軛雙鍵(如共軛二烯，例如異戊二烯)之任何單體。

【0023】 本發明不侷限於特定的異烯烴或異單烯烴，然而，較佳使用在 4 至 16 個碳原子範圍內之異單烯烴，特別是 4 至 7 個碳原子，如異丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、4-甲基-1-戊烯、及其混合物，最佳為異丁烯(isobutene)，其亦指異丁烯(isobutylene)。以異丁烯為基底之彈性體或聚合物係指包含至少 70 mol %衍生自異丁烯之重複單元的彈性體或聚合物。

【0024】 本發明不侷限於特定的多烯烴，每一個多烯烴可與熟習此項技術者已知的異烯烴共聚，然而，較佳使用在 4 至 16 個碳原子範圍內之多烯烴，如異戊二烯、丁二烯、2-甲基丁二烯、2,4-二甲基丁二烯、間戊二烯(piperylene)、3-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、2-新戊基丁二烯、2-甲基-1,5-己二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊

二烯、2-甲基-1,6-庚二烯、環戊二烯、甲基環戊二烯、環己二烯、1-乙炔基-環己二烯、及其混合物，特別是使用共軛二烯，特佳使用異戊二烯。

【0025】 於本發明中， β -蒎烯(pinene)亦可用作為異烯烴之共單體，作為選擇的單體可使用熟習此項技術者已知的可和異烯烴類及/或二烯類共聚合的每一種單體，較佳使用 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、環戊二烯及甲基環戊二烯，本發明亦可使用茚(indene)及其它苯乙烯衍生物。

【0026】 多烯烴含量為至少大於 3.5 mol%，更佳為大於 4.0 mol%，再更佳為大於 4.5 mol%，甚更佳為大於 5.0 mol%，還更佳為大於 6.0 mol%，再甚更佳為大於 7.0 mol%，還甚更佳為大於 7.5 mol%。

【0027】 該丁基聚合物可另外包含衍生自一種或多種多烯烴交聯劑之單元，該術語“交聯劑”為熟習此項技術者已知的及據了解係表示在聚合物鏈間在將加至該鏈的對應單體中引起化學交聯之化合物。若一化合物作為單體或交聯劑，將顯現一些簡單的初步測試，該交聯劑的選擇不特別限制，較佳地，該交聯劑包含一多烯烴系烴化合物，此類化合物實例為降冰片二烯(norbornadiene)、2-異丙基降冰片烯(isopropenyl norbornene)、2-乙炔基-降冰片烯、1,3,5-己三烯(hexatriene)、2-苯基-1,3-丁二烯、二乙炔基苯、二異丙基苯、二乙炔基甲苯、二乙炔基二甲苯、及其 C_1 至 C_{20} 烷基-取代的衍生物，更佳該多烯烴交聯劑為二乙炔基苯、二異丙基苯、二乙炔基甲苯、二乙炔基二甲苯、及其 C_1 至 C_{20} 烷基取代的衍生物，及或該給予化合物的混合物，最佳該多烯烴交聯劑包含二乙炔基苯及/或二異丙基苯。

【0028】 該彈性體的重量平均分子量(M_w)較佳為大於 240

kg/mol，更佳為大於 300 kg/mol，再更佳為大於 500 kg/mol，甚更佳為大於 600 kg/mol，還更佳為大於 700 kg/mol。

【0029】 為本發明之目的，熱塑性體(或者被稱為熱塑性樹脂)為熱塑性聚合物、共聚物、或其混合物，具有在 23°C 下高於 200 MPa 之楊氏模數(Young's modulus)。該樹脂應具有溶解溫度為約 170°C 至約 260°C，較佳低於 260°C，最佳低於約 240°C。以習知定義，熱塑性體為合成樹脂，當施予熱時軟化，及一旦冷卻回復它原有性質。

【0030】 此類熱塑性樹脂可以單獨或組合使用，及一般含有氮、氧、鹵素、硫、或其它能夠與芳族官能基相互反應的基團，如鹵素或酸性基團。適合的熱塑性樹脂包含選自包括聚醯胺類、聚醯亞胺類、聚碳酸酯類、聚酯類、聚砜類、聚內酯類、聚縮醛類、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂(ABS)、聚伸苯基氧化物(PPO)、聚伸苯基硫化物(PPS)、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈樹脂(SAN)、苯乙烯-順丁烯二酸酐樹脂(SMA)、芳族聚酮類(PEEK、PED、及 PEKK)、乙烯(ethylene)共聚物樹脂(EVA 或 EVOH)、及其混合物所構成組群之樹脂。

【0031】 適合的聚醯胺類(耐隆類)包含結晶性或樹脂性、高分子量固體聚合物，包括在該聚合物鏈內具有再固化的(recurring)醯胺單元之共聚物及三元共聚物，聚醯胺類可藉由一種或多種 ϵ -內醯胺類(epsilon lactams)或胺基酸(amino acid)之聚合反應，或藉由二元酸(dibasic acids)與二元胺(diamines)之縮合反應而製得，該 ϵ -內醯胺類如己內醯胺(caprolactam)、吡咯烷酮(pyrrolidione)、十二基內醯胺(lauryllactam)及胺基十一酸基內醯胺(aminoundecanoic lactam)。形成纖維(fiber-forming)及模製等級(molding grade)耐隆類皆適合，此類聚醯胺實例如聚己內醯胺(polycaprolactam)(耐隆-6)、聚十二基內醯胺

(polylauryllactam)(耐隆-12)、聚六亞甲基己二醯胺(polyhexamethyleneadipamide)(耐隆-6,6)、聚六亞甲基壬二醯胺(polyhexamethyleneazelamide)(耐隆-6,9)、聚六亞甲基癸二醯胺(polyhexamethylenesebacamide)(耐隆-6,10)、聚六亞甲基異酞醯胺(polyhexamethyleneisophthalamide)(耐隆-6, IP)、及 11-胺基-十一酸的縮合產物(耐隆-11)。市售的聚醯胺類可有利於用以實施本發明，較佳使用具有軟化點或熔點介於 160 至 260°C 之線性結晶聚醯胺類。

【0032】 可使用的適合聚酯類包括酸酐的脂族或芳族聚羧酸酯類(polycarboxylic acids esters)之一者或混合物與二元醇(diols)之一者或混合物的聚合物反應產物，符合的聚酯類實例包括：聚(反式-1,4-伸環己基) C_2 至 C_6 烷二羧酸酯類，如聚(反式-1,4-伸環己基琥珀酸酯)及聚(反式-1,4-伸環己基己二酸酯)；聚(順式或反式-1,4-環己烷二亞甲基)烷二羧酸酯類，如聚(順式-1,4-環己烷二亞甲基)草酸酯及聚-(順式-1,4-環己烷二亞甲基)琥珀酸酯；聚(C_{2-4} 伸烷基酞酸酯類)，如聚酞酸乙二酯 (polyethyleneterephthalate) 及聚酞酸丁二酯 (polytetramethylene-terephthalate)；聚(C_{2-4} 伸烷基異酞酸酯類)，如聚異酞酸乙二酯 (polyethyleneisophthalate) 及聚異酞酸丁二酯 (polytetramethylene-isophthalate)；及其類似材料。較佳的聚酯類為衍生自芳族二羧酸類(如萘酸或酞酸)與 C_2 至 C_4 二元醇，如聚酞酸乙二酯及聚酞酸丁二酯。較佳的聚酯可具有熔點於 160°C 至 260°C 範圍。

【0033】 依據本發明所用的聚(苯醌) (PPE)樹脂為熟知的，市售材料係藉經烷基取代的酚類(phenols)的氧化偶合聚合反應製得的，它們通常為具有玻璃轉移溫度於 190°C 至 235°C 範圍之線性非晶形聚合物。

【0034】 適用於本發明之乙烯共聚物(ethylene copolymer)樹脂

包括乙烯與低級碳羧酸類以及本身是羧酸的不飽和酯類之共聚物，特別是，可使用乙烯與乙酸乙烯基酯(vinylacetate)或丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸甲基酯及丙烯酸乙基酯)之共聚物。這些乙烯共聚物基本上包含約 60 至約 99 wt % 乙烯，較佳約 70 至約 95 wt % 乙烯，更佳約 75 至約 90 wt % 乙烯。本文所用辭語"乙烯共聚物樹脂"一般意指乙烯與低級碳(C₁-C₄)單羧酸及彼等本身單羧酸的不飽和酯類之共聚物；例如丙烯酸(acrylic acid)、乙烯基(vinyl)酯類或丙烯酸烷基酯，它亦意指包括"EVA"及"EVOH"二者，其係指乙烯-乙酸乙烯基酯類共聚物，及它們的水解對應物(hydrolyzed counterpart)乙烯-乙烯基醇類。

【0035】 該熱塑性體可存在含量範圍為約 10 至 98 wt %，較佳約 20 至 95 wt %，該彈性體可存在含量範圍為約 2 至 90 wt %，較佳約 5 至 80 wt %，以該聚合物摻合物為基準。

【0036】 於本發明之另一態樣，該熱塑性彈性體組成物含有 C₄ 至 C₁₆ 不飽和羧酸衍生物，根據本發明，可使用在相同分子中組合 C=C 雙鍵與羧酸或羧酸衍生基團之任何化合物。該羧酸衍生基團可選自列示的羧酸：羧酸醯胺類，羧酸酯類，及羧酸酐。該不飽和羧酸衍生物可選自包括順丁烯二酸酯、氯代順丁烯二酸酯、依康酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、汎酸鹽類(hemic acid salts)或對應羧酸類、醯胺類、酯類及酸酐類、及它們的 C₁ 至 C₁₆ 烷基-取代的衍生物所構成群組，較佳該羧酸衍生物為酸酐，更佳該不飽和羧酸衍生物為環酐，該不飽和羧酸衍生物可選自包括順丁烯二酸酐、氯代順丁烯二酸酐、依康酸酐、汎酸酐或對應二羧酸類(如順丁烯二酸或反丁烯二酸)、及它們的酯類所構成群組，最佳該不飽和羧酸衍生物為順丁烯二酸酐。

【0037】 為輔助該接枝反應，在該羧酸酐接枝材料與該彈性體

之摻合期間，亦可選擇地引入過氧化物起始劑，這些過氧化物可為相同或不同，根據本發明適合的過氧化物較佳為熱活化的，適合者為無機或有機過氧化物，較佳為熱活化有機過氧化物，如二烷基過氧化物、縮酮過氧化物、芳烷基過氧化物、過氧化物醚類或過氧化物酯類，適用於該過氧化物固化系統之過氧化物實例包括 2,5-二甲基-2,5-二-(tert-丁基過氧基)己炔-3、二-tert-丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(tert-丁基過氧基)己烷、tert-丁基異丙基苯過氧化物、二-(2-tert-丁基過氧基異丙基)苯、二異丙基苯過氧化物、4,4-二-(tert-丁基過氧基)戊酸丁基酯、1,1-二-(tert-丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、tert-丁基過氧基苯甲酸酯、tert-丁基過氧基 3,5,5-三甲基己酸酯、二苯甲基過氧化物、二(4-甲基苯甲醯基)過氧化物、二-2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、或其混合物。以 100 份丁基橡膠(phr)為基準，該過氧化物起始劑之用量範圍為 0.001 至 10 phr，較佳範圍為 0.01 至 3 phr，更佳範圍為 0.01 至 0.1 phr。

【0038】 參考本發明所揭示的彈性體，"硫化"或"固化"係指在彈性體的聚合物鏈間形成鍵或交聯之化學反應，一般該彈性體之固化係藉固化劑及/或加速劑與被稱為固化系統或固化包(cure package)的這類試劑的整體混合物之合併作用而完成的。

【0039】 如所述，加速劑(accelerant)(亦已知為加速劑(accelerator))可加有該固化劑(curative)以形成固化包，適合的固化性加速劑包括胺類、胍類(guanidines)、硫脲類(thioureas)、噻唑(thiazoles)、秋蘭姆類(thiurams)、次磺醯胺類(sulfenamides)、次磺醯亞胺類(sulfenimides)、硫胺甲酸酯類(thiocarbamates)、黃原酸酯類(xanthates)、及其類似物。多數加速劑為此項技術中已知的，包括(但不侷限於)下列：硬脂酸，二苯基胍(DPG)，四甲基秋蘭姆二硫化物

(TMTD)，4,4'-二硫二嗎啉(morpholine)(DTDM)，四丁基秋蘭姆二硫化物(TBTD)，2,2'-苯并噻唑基二硫化物(MBTS)，六亞甲基-1,6-雙硫代硫酸酯二鈉鹽二水合物，2-(嗎啉硫)苯并噻唑(MBS 或 MOR)，90% MOR 與 10% MBTS 之組成物(MOR90)，N-第三丁基-2-苯并噻唑次磺醯胺(TBBS)，及 N-氧基二伸乙基胺硫甲醯基(oxydiethylene thiocarbamyl)-N-氧基二伸乙基磺醯胺(OTOS)，2-乙基己酸鋅酯(ZEH)，N,N'-二乙基硫脲。

【0040】 可藉使用各種適合的固化系統固化非鹵化橡膠，固化劑實例包括酚系(phenolic)樹脂固化系統、過氧化物固化系統、及含矽固化系統。

【0041】 於一或多個具體實施中，該酚系樹脂包括於美國專利案號第 2,972,600 號、第 3,287,440 號及第 5,952,425 號中所揭示者，其參照該美國專利實施目的併入本文。

【0042】 酚系樹脂固化劑可被稱為可溶酚醛(resole)樹脂，及包括由烷基取代的酚類(phenols)或未取代的酚類與醛類(如甲醛類)於鹼性介質之縮合反應、或由二-官能基酚二醇類之縮合反應所製造的樹脂，該烷基取代的酚類的烷基取代基可含有 1 至約 10 個碳原子，較佳為在對位(para-position)以含有 1 至約 10 個碳原子烷基取代的二羥甲基酚類或酚系樹脂。於一具體實施中，使用辛基酚與壬基酚-甲醛樹脂之摻合物，該摻合物可包括約 25 至約 40 重量%辛基酚與約 75 至約 60 重量%壬基酚(選擇地約 30 至約 35 重量%辛基酚與約 70 至約 65 重量%壬基酚)。於一具體實施中，該摻合物包括約 33 重量%辛基酚-甲醛與約 67 重量%壬基酚-甲醛樹脂，此每一個辛基酚及壬基酚包括羥甲基，這摻合物可溶解於石蠟油中含約 30%固體。

【0043】 適用的酚系樹脂可獲自商品名 SP-1044、SP-1045 (斯克奈塔第國際公司(Schenectady International)，紐約斯克奈塔第)，其係指烷基酚-甲醛樹脂，SP-1045 被認為是含有羥甲基之辛基酚-甲醛樹脂，該 SP-1044 與 SP-1045 樹脂被認為實質上不含鹵素取代基或殘留的鹵素化合物。實質上不含鹵素取代基，意指樹脂之合成提供非鹵化樹脂僅可含有微量鹵素之化合物。

【0044】 於一或多個具體實施中，適用的含矽固化系統包括具有至少二個 SiH 基之氫矽(silicon hydride)化合物，其被認為是這些化合物與不飽和聚合物之碳-碳雙鍵在氫矽化(hydrosilation)觸媒存在下反應，適用於實施本發明之氫矽化合物包括(但不侷限於)甲基氫聚矽氧烷類、甲基氫二甲基-矽氧烷共聚物、烷基甲基聚矽氧烷類、雙(二甲基矽基)烷類、雙(二甲基矽基)苯、及其混合物。

【0045】 適用的氫矽化觸媒包括(但不侷限於)過氧化物觸媒及包括第 VIII 族過渡金屬之觸媒，這些金屬包括(但不侷限於)鈮、銻及鉑、以及這些金屬的錯合物。進一步討論利用氫矽化反應固化熱塑性硫化橡膠，可參照美國專利案第 5,936,028 號，其參照該美國專利實施目的併入本文。於一或多個具體實施中，含有矽的固化劑可使用於固化包括衍生自 5-乙基-2-降冰片烯之單元的彈性共聚物。

【0046】 於一或多個具體實施中，適用於固化丁基橡膠之固化劑包括於美國專利案第 5,013,793 號、第 5,100,947 號、第 5,021,500 號、第 4,978,714 號及第 4,810,752 號所敘述者，其參照該等美國專利實施目的併入本文。

【0047】 在有機過氧化物之作用下，聚異丁烯與習用的丁基橡膠分解是廣被接受的，因此，習用的丁基橡膠係指丁烯(butylenes)與異

戊二烯之非鹵化聚合物，其中該異戊二烯含量範圍為 0.5 至 2.5 mol%。再者，US 3,862,265 及 US 4,749,505 教示當進行高剪切力混合時，C₄至 C₇ 異單烯烴與高至 10 wt. %異戊二烯或高至 20 wt. %對-烷基苯乙烯之共聚物有分子量降低之情形，這效應會在自由基起始劑(如過氧化物)的存在下被增強，而在 TPV 應用上是不希望有的。使用在連續方法中可製得的新等級高異戊二烯(IP)丁基橡膠之以丁基為基底、過氧化物-可固化的化合物之製造方法，敘述於共同待審決的加拿大專利申請案第 CA 2,418,884 號，其參照美國專利實施目的併入本文。詳言之，CA 2,418,884 敘述含有異戊二烯量範圍為 3 至 8 mol % 的丁基橡膠之連續製造方法，該過氧化物能力係固化這些已於加拿大專利申請案第 CA 2,458,741 號中述及的新等級丁基橡膠，其參照美國專利實施目的併入本文。

【0048】 於一具體實施中，該熱塑性體及彈性體充分混合，過氧化物固化系統用於形成該熱塑性硫化橡膠。適合的過氧化物固化系統為熟習此項技術者所熟知的，及基本上使用熱活化的過氧化物，以起始該硫化交聯反應。本發明不侷限於特定過氧化物固化系統，例如，適合者為無機或有機過氧化物，較佳為有機過氧化物，如二烷基過氧化物、縮酮過氧化物、芳烷基過氧化物、過氧化物醚類或過氧化物酯類。於一或多個具體實施中，適用的過氧化物固化劑包括有機過氧化物，有機過氧化物實例包括(但不侷限於)二-tert-丁基過氧化物、二異丙基苯過氧化物、t-丁基異丙基苯過氧化物、 α,α -雙(tert-丁基過氧基)二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(t-丁基過氧基)己烷(DBPH)、1,1-二(tert-丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、n-丁基-4-4-雙(tert-丁基過氧基)戊酸酯、tert-丁基過氧基苯甲酸酯、tert-丁基過氧基 3,5,5-三甲基己酸酯、

二苯甲基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、十二醯基過氧化物、二(十二醯基)過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(tert-丁基過氧基)己炔-3、及其混合物。又，可使用二芳基過氧化物、酮過氧化物、過氧基二碳酸酯、過氧基酯、二烷基過氧化物、氫過氧化物、過氧基縮酮、及其混合物。可有利地使用聚合物-結合形式之過氧化物，適合的系統為市售商品，如購自萊茵化學有限公司(Rhein Chemie Rheinau GmbH, D)之 Polydispersion® T(VC) D 40 P (聚合物結合的二-tert.-丁基過氧基-異丙基苯)。適用的過氧化物及用於熱塑性硫化橡膠之動態硫化反應之方法揭示於美國專利案第 5,656,693 號，其參照該美國專利實施目的併入本文。可使用抗氧化劑配合過氧化物作為過氧化物固化系統之部分。

【0049】 於一或多個具體實施中，該過氧化物固化劑係配合助劑(coagent)使用，助劑實例包括三烯丙基氰酸酯(triallylcyanurate)、三烯丙基異氰酸酯、三烯丙基磷酸酯、硫、N,N'-(1,3-伸苯基)二馬來醯亞胺、N-苯基雙-馬來醯胺、二丙烯酸鋅鹽、二甲基丙烯酸鋅鹽、二乙烯基苯、1,2-聚丁二烯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三官能基丙烯酸酯、新戊四醇五丙烯酸酯(dipentaerythritol pentacrylate)、多官能基丙烯酸酯、阻滯的(retarded)環己烷二甲醇二丙烯酸酯、多官能基甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯金屬鹽類、肟(oximer)(例如苯醌二肟(quinone dioxime))。為了使過氧化物/助劑交聯之效益最大化，該混合及動態硫化反應較佳在氮氣氛圍中進行。

【0050】 於一具體實施中，由於彈性體之目的是作為熱塑性區域中的分離粒子，添加固化組分與該組分的溫度分布(temperature profile)係經調整以確保顯現正確的形態，因此，若在動態硫化 TPE 之製造方法中有複數個混合階段時，該固化劑可以一或多個階段加入，

此尤其有利於過氧化物起始劑(或第二過氧化物固化系統)用於輔助不飽和羧酸酐接枝至該彈性體之具體實施。該固化劑之後可剛好在彈性體與熱塑性樹脂組合之前或甚至在熱塑性體已熔解及已和橡膠混合之後被加入。利用選擇地不同過氧化物固化劑或不同的固化條件的後續固化階段可接著用於固定所需的形態。雖然較佳形態為在連續熱塑性母質(matrix)中的分離橡膠粒子形態，但本發明不侷限於只有這種形態，及亦可包括該彈性體與該熱塑性體二者為連續性之形態，在橡膠顆粒內部之熱塑性體次內含物亦可存在。

【0051】 在混合及/或加工期間，最小化該彈性體與該熱塑性樹脂組分間的黏度差，以提高均勻混合與微細摻合形態，其明顯地提高良好的摻合機械性質以及所需的滲透性質。然而，因為在彈性聚合物中固有的流動活化作用與剪切薄化特性之結果，在高溫下，該彈性聚合物的低黏度值與在混合期間遭受到的剪切速率比在和該彈性體摻合的熱塑性體組分之黏度降低更顯著，希望的是降低該材料間的黏度差值以達到可接受的彈性體分散尺寸。

【0052】 先前用於符合該彈性體與熱塑性體組分之間的黏度之組分包括低分子量聚醯胺類、具有分子量約 10,000 或以上的順丁烯二酸酐接枝的聚合物、甲基丙烯酸酯共聚物、第三胺類及第二二胺類。實例包括順丁烯二酸酐-接枝的乙烯-丙烯酸乙基酯共聚物(固體橡膠狀材料，獲自三井-杜邦(Mitsui-DuPont)公司之 AR-201，依 JIS K6710 測得具有熔融流動速率為 7 g/10 min)、及丁基苯甲基磺醯胺 (BBSA)，這些化合物可作為增加在該彈性/熱塑性化合物中的熱塑性材料之'有效'含量。選擇添加劑量以達到所需黏度對照而不會負面影響該 TPE 特性，若添加劑量過多，不滲透性可能會降低及在後加工期間可能必

須移除過量的添加劑，若黏度配合劑量不足，在熱塑性樹脂母質中無法將該彈性體相轉化成分散相。

【0053】 該彈性體較佳含量為該熱塑性體之 20 至 80 wt%，更佳為 30 至 80 wt%，又更佳為 40 至 80 wt%。為了使混合物之過氧化物固化時所形成的熱塑性硫化橡膠整體上具有實質上一致的性質，該彈性體與熱塑性體混合及較佳均勻地分散於整體熱塑性體中。任何適合的混合方法或設備可用以達到彈性體於熱塑性體中均勻分散，可使用例如內混合機、研磨機、或擠壓機。於較佳方法中，該熱塑性體與彈性體作為顆粒(pellet)或珠粒及使用擠壓機混合，其產生足以熔融至少該熱塑性及較佳該熱塑性體與該彈性體二者之條件，該熱塑性體與該彈性體可一起或依序地提供至該擠壓機。混合期間，在擠壓機中，該熱塑性與彈性體之溫度較佳為至少 100℃，更佳為至少 130℃，又更佳為至少 150℃，甚更佳為至少 160℃，還更佳為至少 170℃至約 260℃。

【0054】 於較佳具體實施中，在擠壓機中，該過氧化物固化系統被加至該混合的熱塑性體與彈性體中，在起始硫化反應之前或與其同時，該過氧化物固化系統亦與該熱塑性體及彈性體混合，此取決於在該擠壓機的混合階段中使用的溫度，若混合溫度低於需要熱起始過氧化物交聯之溫度時，升高溫度以形成熱塑性硫化橡膠。

【0055】 該熱塑性硫化橡膠可用於產生各種成形物件，該成形物件可藉任何適合的方法形成，例如擠壓模製、射出模製、吹塑模及其類似方法。於一具體實施中，該物件選自輪胎固化氣囊(tire curing bladder)、輪胎內襯墊(tire innerliner)、輪胎內胎(tire innertube)、及氣缸套(air sleeves)。於另一具體實施中，該物件為在多層軟管中的軟管或

軟管組件，如含有聚醯胺(尤其是聚醯胺 12)作為該組件層組之一者。其它可使用本發明之組成物製作的適用製品包括空氣彈簧氣囊(air spring bladder)、密封件、模製品、電纜室(cable house)、及其它揭示於 THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK, P 637-772 (Ohm, ed., R. T. Vanderbilt Company, Inc. 1990)之製品。該成形物件可再包含冷凝器蓋(condenser caps)、醫藥組件，如生醫裝置或藥物裝置(例如：含有藥劑的小瓶之塞件，注射器的活塞(plunger)，等)之組件，及/或於燃料電池中的組件，如密封件。

【0056】 本發明之熱塑性硫化橡膠可包含礦物或非礦物填料，其為熟習此項技術者已知的適用於丁基橡膠或丁基橡膠化合物之類型，習用含量為熱塑性硫化橡膠之 1 至 50 重量%。在該熱塑性體與該彈性體及/或與該彈性體形成期間的彈性體本身之混合期間，該填料可被添加至該擠壓機中。適合的填料實例包括碳黑、滑石、矽石、二氧化鈦等。本發明之熱塑性硫化橡膠亦可含有另外的橡膠之輔助產品，如反應加速劑、硫化加速劑、硫化加速輔助劑、抗氧化劑、發泡劑、抗老化劑、熱穩定劑、光穩定劑、臭氧穩定劑、加工助劑、塑化劑、增黏劑、吹塑劑、染料、顏料、蠟、展劑(extender)、有機酸、抑制劑、金屬氧化物、及活性劑(如三乙醇胺、聚乙二醇、己三醇等)，其為橡膠工業已知的。

【0057】 於製造 TPE，該彈性體與該熱塑性體在摻合機中組合之前，其它材料可與該彈性體或該熱塑性體摻合，或在該熱塑性體與彈性體已經彼此被饋入混合機的期間或之後，其它材料可被加至該混合機中。可加入這些其它材料以協助製造 TPE 或對 TPE 提供所需的物理性質。這類額外的材料包括(但不侷限於)固化劑、相容劑、展劑

及塑化劑。

現在，將參照下述實施例說明本發明之進一步特徵。

設備

【0058】 硬度與應力應變性質，按照 ASTM D-2240 規定，使用 A-2 型硬度計測量，根據 ASTM D-412 方法 A 之規定，在 23°C 下產生應力應變數據，從顆粒化的熱塑性彈性體組成物注射模製鑄模 C 啞鈴體(die C dumbbell)，及不須調整下進行應力-應變測量。

材料

【0059】 除非另有指定，所用的全部試劑得自 Sigma-Aldrich 公司(Oakville, Ontario)。用於實施例的丁基橡膠為實驗級的非鹵化聚(異丁烯-共-異戊二烯)，含異戊二烯量為 5.5% (RB55)及 6.9% (RB70)，及木尼黏度(Mooney viscosities) (ML 1+8 @ 125°C)介於 35 至 40 MU，由朗盛公司(LANXESS)所提供，所用的 Durethan CI 31 F 由朗盛德國有限公司(LANXESS GmbH)所提供，HVA #2 (共-試劑)由加拿大杜邦公司(DuPont Canada Inc)所提供，N-丁基苯醇磺醯胺(benolsulfonamide) (Proviplast 024)由 Proviron 公司提供，所用的 Irganox 1010(®)(抗氧化劑)及 Irganox B215 由汽巴特用化學品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp)提供，所用的 Peroxan HX-45P (過氧化物)由 Pergan 提供，所用的順丁烯二酸酐由 Aldrich 公司提供。

擠壓

【0060】 使用共-旋轉雙螺旋擠壓機(得自 Leistritz 公司，具有螺徑為 27 mm 及 L/D 比為 57，包含 14 個區)混合材料(比較例 C1 至 C4，及本發明實施例 I1、I2)；使用重力式計量進料器(gravimetric feeder)(得自 Brabender 公司)將材料饋入擠壓機；在試驗前，該丁基橡膠經研磨

及噴撒 6 wt.%的黏土，以避免再凝聚；若可行，在粉末混合機(得自 Eirich 公司)中製備粉末混合物；擠壓機在螺速 600 rpm 操作(除了實施例 3，其在 400 rpm 操作)，及通量速率為 20 kg h⁻¹；擠壓機的筒溫度(barrel temperature)設於 200 至 230℃；實施例的組成物(以 phr 為單位)及將各個組分饋入擠壓機之進料區歸總於表 1。

特性化

【0061】 在擠壓後，由實施例產生的該研磨顆粒(granules)在 80℃下乾燥直到水含量低於 0.08 wt%為止；為製備測試樣品，使用 Arburg 320-500 射出模製機器；在乾燥程序後，比較例 C3 及 C4 之顆粒過黏而無法經由射出模製加工為試驗樣品；根據 ISO 37 II，使用 Zwick Z010 拉伸試驗機，測量應力應變性質。

表 1. TPV 組成物實施例，分別根據區域將它們饋入擠壓機，全部值為 phr.

實施例	添加區	C1	I1	C2	I2	C3	C4
RB 55	0	100	100				
RB70	0			100	100		
BB 2030	0					100	100
MAH	0		2		2		2
Peroxan HX-45 P	0		0.29		0.055		0.055
Durethan CI 31 F	0	100	100	100	100	100	100
BBSA	0	50	50	50	50	50	50
HVA-2	5	3	1.06	3	3	3	3
Peroxan HX-45 P	5	0.74	0.29	0.11	0.11	0.11	0.11
Irganox B215	5	0.82	0.82	0.14	0.14	0.14	0.14

表 2. 表 1 之組成物的物理性質

實施例	C1	I1	C2	I2	C3	C4
極 限 拉 伸 [MPa]	10.6 ± 1.0	16.8 ± 6.0	8.0 ± 0.2	8.0 ± 0.6	材料無法被 加工	
極 限 伸 長 率 [%]	39 ± 0	97 ± 0	85 ± 6	171 ± 6		
M20 [MPa]			6.3 ± 0.1	4.8 ± 0.2		
M50 [MPa]			7.5 ± 0.2	5.7 ± 0.3		
M100 [MPa]				6.6 ± 0.4		

【0062】 比較例 C1(不含順丁烯二酸酐)顯示極限伸長率值為 39%及拉伸強度為 10.5 MPa；實施例 I1 之組成物幾近相同於比較例 C1，但它的組成物包括順丁烯二酸酐與一些額外的 Peroxan HX-45 P，實施例 I1 顯示極限伸長率值為 97%及拉伸強度為 16.8 MPa，因此，與比較例 C1 相較下，拉伸強度及斷裂時伸長率提高，又，實施例 I1 顯示滲透係數為 75 ml mm m⁻² d⁻¹，因此實施例 I1 比典型的鹵化丁基內襯墊(180 ml mm m⁻² d⁻¹)具有較低的滲透，其有助於輪胎內襯墊之潛在應用。

【0063】 比較例 C2(不含順丁烯二酸酐)顯示極限伸長率值為 85%及拉伸強度為 8.0 MPa；實施例 I2 之組成物與比較例 C2 相同，除了實施例 I2 的組成物中含有另外 2 phr 順丁烯二酸酐與 0.055 phr 額外的 Peroxan HX-45 P (饋入擠壓機之 0 區)，實施例 I2 顯示極限伸長率值為 171%及拉伸強度為 8.0 MPa，因此，若與比較例相較下，在斷裂時伸長率增加及具有相同的拉伸強度，又，實施例 I2 顯示滲透係數為



87 ml mm m⁻² d⁻¹，因此實施例 I2 比典型的鹵化丁基內襯墊(180 ml mm m⁻² d⁻¹)具有較低的滲透性，其有助於輪胎內襯墊之潛在應用。

【0064】 比較例 C3 及 C4 各自和比較例 C2 及實施例 I2 之組成物相同，除了所用的丁基橡膠類型之外；於比較例 C3 及 C4 中，溴化丁基橡膠用以替代非鹵化丁基橡膠，然而，由於在擠壓後材料之分解作用，根據比較例 C3 及 C4 之顆粒無法被加工為試驗樣品。

【0065】 上述實施例係陳述添加少量的不飽和酸酐至含有非鹵化丁基橡膠之熱塑性彈性體組成物，以改善材料性質。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種熱塑性彈性體組成物之連續製造方法，包含步驟：
 - a) 提供一熱塑性樹脂；
 - b) 提供一非鹵化彈性體，包含衍生自至少一個 C_4 至 C_7 異單烯烴單體與至少 3.5 mol% 的 C_4 至 C_{16} 多烯烴單體之重複單元；
 - c) 提供一具有 4 至 16 個碳原子之不飽和羧酸衍生物；
 - d) 於連續混合機的第一階段中，摻合該熱塑性樹脂、該彈性體與該不飽和羧酸酐衍生物，以產生包含該羧酸衍生物接枝至該彈性體之熱塑性彈性體組成物；
 - e) 於連續混合機的第二階段中，摻合適用的固化系統與非鹵化彈性體，以動態硫化該熱塑性彈性體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該固化系統包含一第一過氧化物固化劑，及其中於第二階段中在 100 至 260°C 溫度下進行摻合。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該方法另外包含在 100 至 260°C 範圍溫度下，摻合一第二過氧化物固化劑與於第一階段中的該熱塑性樹脂、彈性體與羧酸衍生物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該第二過氧化物固化劑含量為 0.05 至 0.3 phr。
5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該第一過氧化物固化劑含量為 0.1 至 3 phr。
6. 如申請專利範圍第 3 或 5 項之方法，其中該第一過氧化物固化

劑含量為 0.1 phr，及該第二過氧化物固化劑含量為小於 0.1 phr 之不為 0 的量。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該第二過氧化物固化劑含量為大於 0.01 phr。
8. 如申請專利範圍第 3 至 7 項中任一項之方法，其中該第一或第二過氧化物固化劑包含 2,5-二甲基-2,5-二-(tert-丁基過氧基)己炔-3、二-tert-丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(tert-丁基過氧基)己烷、tert-丁基異丙基苯過氧化物、二-(2-tert-丁基過氧基異丙基)苯、二異丙基苯過氧化物、丁基 4,4-二-(tert-丁基過氧基)戊酸酯、1,1-二-(tert-丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、tert-丁基過氧基苯甲酸酯、tert-丁基過氧基 3,5,5-三甲基己酸酯、二苯甲基過氧化物、二(4-甲基苯甲醯基)過氧化物、二-2,4-二氯苯甲醯基過氧化物，或其混合物。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中該連續混合機包含擠壓機。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法，其中該熱塑性樹脂包含聚醯胺。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中該異單烯烴單體包含異丁烯，及該多烯烴單體包含異戊二烯。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該異戊二烯含量為至少 5 mol%。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該異戊二烯含量為至少 7 mol%。
14. 如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法，其中該羧酸衍

生物包含順丁烯二酸酐、氯代順丁烯二酸酐、依康酸酐、或汎酸酐。

15. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其中該彈性體為顆粒化形式。