

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明係描述聚烯烴組合物及以半結晶性聚烯烴為基料之熱塑性彈性體，其對於極性聚合體(包括紡織纖維)及金屬(包括金屬線)具有經改良之黏著性。已發現一種低撓曲模數(低結晶度)聚丙烯與一種順丁烯二酐官能基化聚丙烯之組合，對紡織纖維顯示優異黏著性。此兩種成份摻入TPE(熱塑性彈性體)中，會賦予TPE對紡織纖維之優異黏著性。

發明背景

聚烯烴及富含聚烯烴之熱塑性彈性體，傳統上對紡織纖維具有不良黏著性。關於熱塑性硫化橡膠(TPV)之實驗，該硫化橡膠為熱塑性彈性體(TPE)之一種子集，而使用類似美國專利4,130,534與4,130,535之配方，在使TPV熔融加工至紡織纖維後，會造成TPV與紡織纖維間之剝離強度只有每線性英吋0.5至1.0磅(0.5至1.0 pli)。工業軟管與皮帶市場，對於供纖維補強之軟管與皮帶用之候選基質材料，一般需要剝離強度為至少8至12 pli。雖然聚烯烴及得自聚烯烴之TPV，具有優於經塑化聚氯乙烯樹脂(以抗化學藥品性及老化後之物理性質為觀點)及優於交聯橡膠(以加工性能及老化後之物理性質為觀點)之利益，但由於低黏著力值(低剝離強度)，故其與紡織纖維一起使用已受到限制。

美國專利4,957,968陳述黏著性熱塑性彈性體摻合物，其包含a)至少一種藉化學反應性官能基改質之聚烯烴，b)至少一種其他聚合體，及c)至少一種烯烴彈性體。

五、發明說明 (2)

典型上，當聚合體與纖維對彼此顯示不良黏著性時，其問題係歸因於纖維被聚合體之不良潤濕作用，或在纖維表面與聚合體之間缺乏良好交互作用。若加工助劑在解決潤濕問題上並不有效，則選擇不同纖維或不同聚合體，或將與特定聚合體較具交互作用性之膠漿，塗敷至纖維。

發明摘要

已發現兩種聚合體之組合，會改良聚烯烴及 / 或熱塑性硫化橡膠 (TPV)，與較具極性聚合體及金屬，尤其是各種紡織纖維及金屬線之交互作用。較具極性聚合體係定義為比聚烯烴更具極性之聚合體，此係由於在重複基團中加入雜原子，譬如氧或氮。第一種聚合體為具有低撓曲模數 (正切) 之低結晶度聚烯烴，譬如約 5,000 至約 20,000 psi (34.5 至 138 MPa)。一般認為低撓曲模數有助於降低聚烯烴與纖維及 / 或極性聚合體間之結合線處之應力。第一種聚合體之特徵，可為僅具有 10 至 30 百分比結晶度之聚烯烴聚合體或共聚物。如稍後所述，具有低結晶度與低模數之第一種聚合體，可為極低結晶度聚合體與習用半結晶性聚烯烴之摻合物 (反應器摻合物、物理摻合物等)。第二種聚合體為官能基化之聚烯烴 (例如半結晶性聚烯烴)，其具有約 0.5 至約 3.5 莫耳百分比之官能性重複單位。較佳官能基為羧酸基及 / 或得自二或多羧酸之酐。對本申請案之目的而言，此聚烯烴可衍生自使單烯烴聚合，或使二烯烴聚合，然後使其氫化，以獲得類似聚烯烴之微結構。此等得自二烯烴之聚烯烴，可為與其他單體 (譬如苯乙烯) 之嵌段共聚物。

五、發明說明 (3)

在一些具體實施例中，官能基化之聚烯烴及具有低撓曲模數與低結晶度之聚烯烴，係為對極性聚合體及紡織纖維具有優異黏著性之熱熔組合物之唯一需要成份。

於另一項具體實施例中，係存在一種交聯橡膠，因此存在熱塑性硫化橡膠之橡膠性質。

於又另一項熱塑性硫化橡膠具體實施例中，習用高模數聚烯烴與橡膠兩者均存在。此高模數聚烯烴可增加組合物之剛性及 / 或增加軟化溫度，以供需要剛性或具有較高使用溫度而需要TPV具較高軟化溫度之用途使用。

任何上述組合物可用以黏著至極性聚合體、金屬、高抗張強度纖維及 / 或薄片。歸因於官能基化聚烯烴及低結晶度與低撓曲模數聚烯烴組合之優異黏著性，係良好地利用於使熱塑性硫化橡膠熔融加工環繞纖維或金屬(例如金屬線)補強之組裝。

氫矽烷化交聯為一種對橡膠相特別有利之交聯型式，因其與官能基化聚烯烴具有最少副反應，允許官能基化聚烯烴與其他成份，在使橡膠相交聯之前進行摻合。

詳細說明

本發明之成份，係依特定應用之要求條件而改變。兩種聚合體對所有應用係為共用的。其係為低結晶度、低撓曲模數之聚烯烴，及官能基化之聚烯烴。可添加之其他成份，係為橡膠相(經常藉動態硫化交聯)，另外一或多種具有較高撓曲模數之半結晶性聚烯烴，及對熱熔黏著劑或熱塑性硫化橡膠為習用之添加劑。

五、發明說明 (4)

當與高度同排半結晶性聚丙烯比較時，亦可將第一種聚烯烴描述為具有低結晶程度之聚烯烴。期望上，第一種聚烯烴係具有約 10, 12, 14 或 15 至約 20, 25, 26.5, 30 或 32 重量百分比之結晶度。重量百分比結晶度，可藉由將剛接受時試樣之熔解熱，除以 100% 結晶性聚丙烯之熔解熱(假定係為 209 焦耳 / 克)而測得。具有低撓曲模數(正切)之第一種聚烯烴，一般可為具有低聚烯烴結晶度及撓曲模數期望上為約 5,000 至約 20,000 psi (34.5-138 MPa)，更期望上為約 7,500 至約 17,500 psi (51.7-121 MPa)，且較佳為約 9,000 至約 16,000 psi (62 至 110.4 MPa) 之任何聚烯烴。此撓曲模數係藉 ASTM D 790A 試驗方法，於 23°C 下度量。

第一種聚烯烴可為由於立體異構性上之無規則或規則變異而具有低結晶度之均聚物，由於共單體及 / 或立體異構性上之無規則或規則變異而具有低結晶度之共聚物(包括位阻之均與共聚物)，及經由使寡聚物或聚合體摻合或接枝在一起而製成之聚合體。特定言之，亂排與同排聚丙烯(PP)，當場摻合物，長同排PP順序金屬烷二烯園催化之乙烯-丙烯共聚物(EP)，具有亂排PP與同排PP之立體嵌段(其可經金屬烷二烯園催化)之彈性PP，具有金屬烷二烯園催化之不對稱性立體錯誤之同排PP，藉由摻合或經由來自合金屬烷二烯園之立體嵌段而得之同排PP與亂排PP組合，及具有亂排PP主鏈與同排PP分枝，使用金屬烷二烯園催化作用而得之PP。對本申請案之目的而言，聚合體與共聚物兩術語，係被解釋為包括共聚物、三聚物等，因此聚合體

五、發明說明 (5)

係包括共聚物，而共聚物係包括得自三種或更多種單體之聚合體。期望上，至少 70、80 或 90 重量百分比之重複單位，係得自具有 2 至 8 個碳原子之烯烴單體，且較佳為至少 70、80 或 90 重量百分比，係衍生自丙烯單體。有效果之低撓曲模數、低結晶度聚合體之實例，係為得自 Huntsman (Houston, Texas) 之 Rexflex®101，其特徵為具有約 10 至約 20 重量 % 結晶度之亂排與同排丙烯均聚物之反應器摻合物，及得自北美 Montell (Wilmington, Delaware) 之 Adflex®KS 357P，其特徵為具有低重量百分比晶體含量為 10 至 20 重量 % 之聚烯烴。

當在熱塑性硫化橡膠中使用具有低結晶度與低撓曲模數之第一種聚烯烴時，在 TPV 中令人滿意之使用量為，每 100 重量份數之全部橡膠，約 10 至約 400 重量份數，且更令人滿意為約 12.5 或 15 至約 350 或 400 重量份數。一般亦期望具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴，以每 100 份全部半結晶性聚烯烴計，應以約 10 至約 350 重量份數，及更期望以約 15 至約 75 或 85 重量份數，存在於熱塑性相中。當在非 TPV 應用中使用具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴時，則一般期望其存在量為每 100 重量份數全部聚烯烴，約 20 至約 90 重量份數，及更期望為約 25 至約 75 或 85 重量份數。

對本申請案之目的而言，全部半結晶性聚烯烴，若其具有大於 26.5 或 30 重量百分比結晶度時，則其係包括官能基化之聚烯烴。

吾人能夠使用一種大致上為非晶質之聚烯烴(具有低於 10 重量百分比結晶度，且較佳係低於 3 重量百分比結晶度之

五、發明說明(6)

聚烯烴)，代替具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴，前者將與半結晶性聚烯烴(譬如同排聚丙烯)摻合。此大致上為非晶質之聚烯烴，與EPDM橡膠不同之處在於，其期望上係具有至少75莫耳百分比，且更期望上為至少80、85或90莫耳百分比之重複單位係得自單一烯烴單體，較佳為丙烯。此種取代係陳述於WO 97/39059中，作為以RexeneTM與RexflexTM為名所銷售產物之一種替代物。當使用非晶質聚烯烴代替低結晶度聚烯烴時，以在TPV中之每100份橡膠總重量計，其應使用之量為約5至約200重量份數，更期望為約6或7.5至約125或150重量份數。當使用非晶質聚烯烴代替低結晶度聚烯烴時，以在熱塑性相中之每100份半結晶性聚烯烴總重量計，其應使用之量為約5至約75重量份數，更期望為約7.5至約37或43重量份數。對本申請案之目的而言，具有低於10重量百分比結晶度之聚烯烴，將被認為是非晶質。

官能基化之聚烯烴，期望上係具有約0.5至約3.5莫耳百分比官能基，及更期望為約1或1.5至約2.0或2.5莫耳百分比官能基，以聚合體中之全部重複單位為基準。此等官能基可得自與烯烴單體共聚合之單體，或可藉由聚合後官能基化作用加入，譬如經由使不飽和單體接枝至聚烯烴，譬如頒予BP化學有限公司之美國專利5,637,410所記載者，其係在第1與第2欄中描述羧酸接枝。期望上，此聚烯烴之至少70、80或90重量百分比之重複單位，係為2至8個碳原子，且更佳為2或3個碳原子之烯烴單體。對本申請案之目的而

五、發明說明(7)

言，此等官能基係定義為除了碳與氫之外具有雜原子之基團。官能基之實例包括羧酸基，得自二羧酸或多羧酸之酐類，譬如衍生自使順丁烯二酐接枝至聚烯烴主鏈之基團。較佳基團為羧酸基，或兩種或多種羧酸之酐類。因此，官能基化聚烯烴可為丙烯酸與乙烯或丙烯之共聚物；乙烯、醋酸乙烯酯及丙烯酸之三聚物；或乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸之三聚物等。

被官能基化以製造官能基化聚烯烴之聚烯烴，一般期望製自單烯烴，因此其可與半結晶性聚烯烴相相容。但是，有其他聚合體具有製自二烯烴(例如具有4至8個碳原子之共軛二烯)之氫化嵌段，藉化學分析得知其聚合體嵌段於化學上不能與單烯烴聚合之聚烯烴區別，且由於其微結構及其組成之類似性，故具有與製自單烯烴之半結晶性聚合體之相容性。對本申請案之目的而言，此等具有氫化聚二烯嵌段之嵌段共聚物，由於其對於製自單烯烴之習用聚烯烴之等效性，故被定義為聚烯烴。此等聚合體包括均聚物，及包含聚二烯嵌段而接著被氫化之嵌段共聚物。氫化聚異戊二烯之嵌段，看起來很像乙烯與丙烯之完全無規則共聚物。氫化聚丁二烯之嵌段，看起來很像1,2-丁二烯與乙烯之共聚物。市購可得之二烯類與苯乙烯之氫化嵌段狀共聚物，可充作官能基化聚烯烴之起始物質，此係由於氫化二烯嵌段對於製自單烯烴之聚烯烴之等效性。此官能基化物質之聚合體主鏈，亦可為順丁烯二酐改質之氫化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)及/或氫化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯

五、發明說明(8)

(SEBS)。

當在熱塑性硫化橡膠(TPV)中使用官能基化聚烯烴時，以TPV中之每100重量份數橡膠計，其一般期望之使用量為約10或15至約200重量份數，更期望為約15或20至約100或200，且較佳為約40至約80重量份數。一般亦期望此官能基化聚烯烴之存在量為，以熱塑性相中之每100份全部聚烯烴計，約10至約60重量份數，且更期望為約12.5至約50重量份數。當在非TPV應用中使用官能基化聚烯烴時，一般期望之存在量為，每100重量份數全部聚烯烴，約5至約60重量份數，及更期望為約10至約50重量份數。

具有較高撓曲模數之第二種半結晶性聚烯烴，可視情況使用於任何具體實施例中。此較高撓曲模數係高於具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴。此較高撓曲模數聚合體期望上係具有藉ASTM D 790A度量之撓曲模數為至少30,000 psi (205 MPa)，且更期望為至少45,000 psi (310 MPa)。此聚合體可藉任何已知聚合方法製成，包括低壓與高壓方法。其單體一般期望為具有2至8、10或12個碳原子之烯烴。期望上，第二種半結晶性聚烯烴係具有至少70、80或90重量百分比之重複單位得自烯烴單體，其中若有任何殘留重複單位時，係選自可共聚合單體。第二種半結晶性聚烯烴可存在以增加聚烯烴相之量，其可令人滿意地增加組合物之加工性能，或組合物之硬度。當第二種半結晶性聚烯烴存在時，其在TPV中之量，期望上為每100重量份數之橡膠，至高300重量份數之量，且更期望為約5至約200、250或300重

五、發明說明(9)

量份數。期望上，在需要TPV之彈性性質之應用中，全部聚烯烴(具有低撓曲模數之聚烯烴，官能基化之聚烯烴及選用之第二種聚烯烴)之存在量為每100重量份數之橡膠，約20至約450重量份數。

對本申請案之目的而言，半結晶性聚烯烴係包括具有至少26.5重量%結晶度之聚烯烴。官能基化聚烯烴與任何其他半結晶性聚烯烴，係包含在關於全部半結晶性聚烯烴之計算值中，其條件是具有至少26.5重量%結晶度。其並不包括橡膠，譬如EPDM橡膠，其為聚烯烴但通常被定義為非晶質或基本上非結晶性。

此橡膠成份可為適用於熱塑性硫化橡膠之任何橡膠。此等橡膠包括乙烯-丙烯二烯橡膠(EPDM)(例如兩種或多種 α 單烯烴之共聚物，其重量比為25:75至75:25[若使用三種或更多種單烯烴，則隨後兩種必須各以全部之至少25重量百分比之量存在]，其中0.2至10重量%之重複單位係得自具有5至15個碳原子之多烯，以EPDM之重量為基準)；各種異丁烯共聚物，譬如異丁烯與對-甲基苯乙烯之丁基橡膠共聚物，異丁烯與二烯(包括溴化與氯化之變型)之丁基橡膠共聚物，及異丁烯與二乙烯基芳族單體之共聚物或三聚物；天然橡膠；具有4至8個碳原子且視情況包含鹵素之共軛二烯之均聚物，譬如聚丁二烯、合成異戊二烯及氯丁二烯橡膠；或具有至少50重量百分比重複單位得自該共軛二烯之共聚物，譬如苯乙烯-丁二烯橡膠及/或腈橡膠；及其組合。

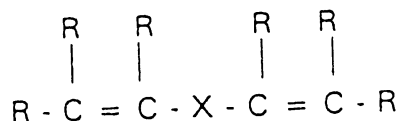
五、發明說明 (10)

雖然上文說明大致上適於一般使用於熱塑性硫化橡膠中之橡膠，但在一些使用氫矽烷化交聯之具體實施例中，較佳橡膠係如下文所述。氫矽烷化交聯係陳述於美國專利 4,803,244 與 5,672,660 中，併於本文供參考。較佳橡膠為具有殘留碳對碳雙鍵不飽和性者，該雙鍵係懸垂於聚合體主鏈，且對於與氫矽烷化交聯劑之反應，於立體上未受阻礙。具有此種立體上未受阻礙鍵結之較佳橡膠，會迅速地與低濃度氫矽烷化交聯劑及低濃度觸媒反應。

供氫矽烷化交聯用之較佳橡膠，包括得自兩種或多種 α -單烯烴，與多烯（通常為非共軛二烯）共聚合之橡膠，譬如前文所述之 EPDM 橡膠。可使用之多烯包括 5-亞乙基-2-正萜烯 (ENB)；1,4-己二烯 (HD)；5-亞甲基-2-正萜烯 (MNB)；1,6-辛二烯；5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；1,3-環戊二烯；1,4-環己二烯；二環戊二烯 (DCPD)；5-乙烯基-2-正萜烯 (VNB) 等或其組合。5-乙烯基-2-正萜烯 (VNB) 為在供氫矽烷化交聯用之 EPDM 中之較佳多烯。

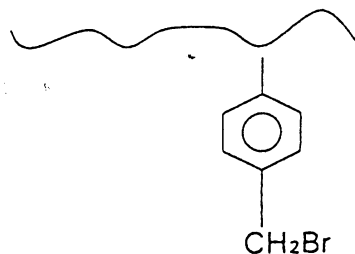
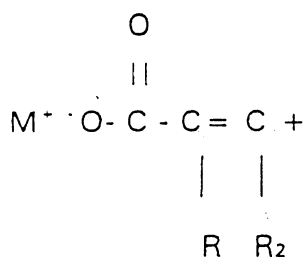
供氫矽烷化交聯用之另一種較佳橡膠，為異丁烯與二乙烯基芳族化合物之共聚物或三聚物。此等聚合體係描述於美國專利 4,916,180 與 2,671,774 中，併於本文供參考。此等聚合體期望上係包含約 94 至約 99 或 99.5 重量百分比之重複單位得自異丁烯，約 0 或 0.5 至約 3 或 5 重量百分比之重複單位得自共軛二烯，及約 0.5 至約 3 或 5 重量百分比之重複單位得自二乙烯基芳族單體，其具有下式

五、發明說明 (11)



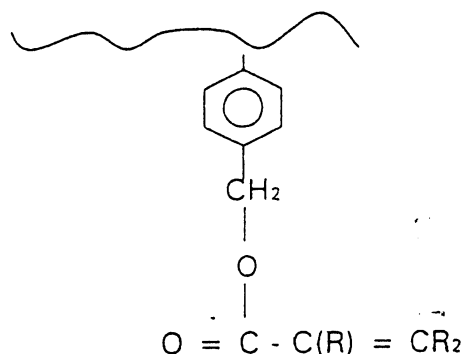
其中X為芳族(芳基)或烷基取代之芳族部份，及各R可為相同或不同，且係選自氫或C₁₋₅烷基。二乙烯基苯為上述二乙烯基芳族單體之較佳實例。

另一種較佳橡膠為異丁烯與對-甲基苯乙烯之共聚物，其係於對甲基上以鹵素進行聚合後官能基化，然後經由以丙烯酸或烷基丙烯酸基取代鹵素進行官能基化。此種在異丁烯與對-甲基苯乙烯之共聚物上之取代化學型式，係陳述於美國專利 5,162,445 中，併於本文供參考。丙烯酸或烷基丙烯酸基之此種加成，係為此項技藝所習知，且涉及以下反應



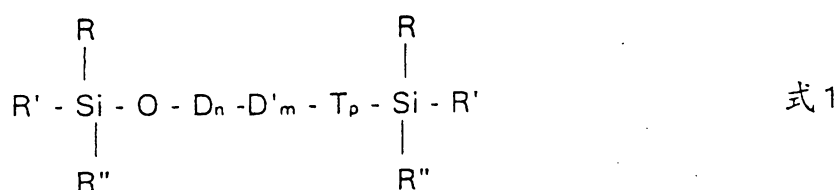
其中M⁺為金屬離子，譬如Na⁺或K⁺，且Br為溴，其為鹵素之實例，異丁烯-對甲基苯乙烯之其餘部份係以潦草書寫線表示，且各R基係獨立為H或1至4個碳原子之烷基或次烷基。其產物為

五、發明說明 (12)



供橡膠用之熟化或交聯系統，可為習用於熱塑性硫化橡膠之任何系統。其包括過氧化物、疊氮化物、硫磺、酚樹脂及經加速之硫磺硫化劑。可使用順丁烯二醯亞胺與二硫化橡膠加速劑之組合。其他熟化劑，譬如供丁基橡膠使用者，包括硫磺、酚樹脂、金屬氧化物、對-醌二肟或雙-順丁烯二醯亞胺硫化系統。鹵化丁基橡膠可與氧化鋅交聯。熟化劑或交聯系統，係以習用量用於使橡膠交聯，以橡膠成份之重量為基準。

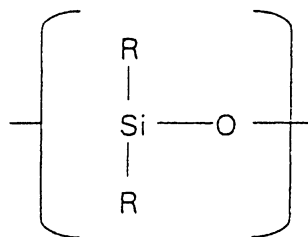
或者，此交聯系統可包含氫矽烷化交聯系統，譬如在美國專利 4,803,244 與 5,672,660 中所述者，併於本文供參考。較佳氫化矽化合物(氫矽烷化交聯劑)，包括下式化合物



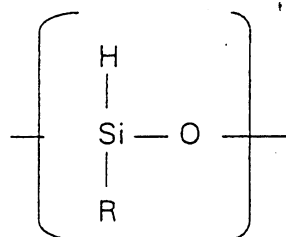
其中各R係獨立選自包括含有1至20個碳原子之烷基，包含4至12個碳原子之環烷基，及芳基。於式(1)中，各R較佳係獨立選自包括含有1至6個碳原子之烷基。又更佳為R=甲基，R'表示氫原子，具有1至約24個碳原子之烷基或烷氧基。R''表示R或氫原子。

五、發明說明 (13)

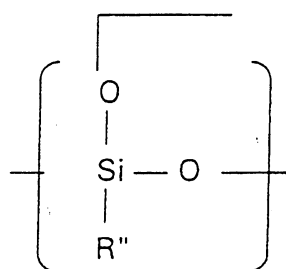
D 表示基團



D' 表示基團



T 表示基團



m 為具有數值範圍從 1 至 50 之整數，n 為具有數值範圍從 1 至 50 之整數，及 p 為具有數值範圍從 0 至 6 之整數。

特佳聚有機矽氧烷為其中氫化矽官能基之矽原子被雜原子 / 具有未共用電子對之原子結合者。較佳聚有機矽氧烷，亦可被允許在反應媒質中溶解之適當官能基取代。一種此官能基化之類型，係描述於美國專利 4,046,930 中，其係陳述聚有機矽氧烷之烷基化。烷基化之重量百分比應被限制於允許適當反應速率及使立體限制降至最低之程度。

可用於本發明方法中之氫化矽化合物之量，其範圍可為

五、發明說明 (14)

橡膠中之每莫耳碳-碳雙鍵，約 0.1 至約 10.0 莫耳當量 SiH，且以熱塑性彈性體之橡膠成份中之每莫耳碳-碳雙鍵計，較佳係在約 0.5 至約 5.0 莫耳當量範圍內之 SiH。

一般已明瞭可使用任何氫矽烷化觸媒，或能夠當場產生觸媒之觸媒先質，其將催化與橡膠之碳-碳鍵之氫矽烷化反應。此種觸媒已包含第 VIII 族之過渡金屬，譬如鈀、銻、鉑等，包括此等金屬之錯合物。氫氯鉑酸已揭示於美國專利 4,803,244 及歐洲專利申請案 651,009 中，作為一種可使用之觸媒，其進一步揭示該觸媒可個別於每百萬重量份數橡膠 5 至 10,000 份，及每百萬重量份數橡膠 100 至 200,000 份之濃度下使用。

可使用顯著較低濃度之含鉑觸媒，而同時在反應速度與交聯效率兩者之上，獲得改良。以每百萬重量份數之橡膠計，觸媒濃度在約 0.01 至約 20、40 或 50 份之範圍內，以鉑金屬表示，且併用具有碳-碳多重鍵之含二烯橡膠(其主要為立體上未受阻礙)，在使熱塑性樹脂與橡膠之摻合物以動態方式硫化之方法中，係有效使橡膠迅速且完全熟化。以鉑金屬表示且以橡膠重量為基準，每百萬份約 0.1 至約 4 或 40 重量份數之觸媒濃度係為特佳的。

可用於本發明方法中之含鉑觸媒，係描述於例如美國專利 4,578,497、3,220,972 及 2,823,218 中，全部均併於本文供參考。此等觸媒包括氫氯鉑酸與對稱二乙烯基四甲基二矽氧烷、二氯-雙(三苯膦)鉑(II)、順式-二氯-雙(乙腈)鉑(II)、二羰基二氯基鉑(II)、氯化鉑及氧化鉑。零價鉑金屬錯合物，譬

五、發明說明 (15)

如 Karstedt 氏觸媒，係為特佳的。

為使觸媒最有效地在動態硫化環境中發揮功能，重要的是其本性上為熱安定性，或其活性係被抑制以防止反應或觸媒分解太快。適合用以使鉑觸媒在高溫下安定化之適當觸媒抑制劑，包括 1,3,5,7-四乙烯基四甲基環四矽氧烷及其高碳類似物，譬如乙烯基環狀五聚體。但是，高於 165°C 下安定之其他烯烴，亦可使用。其包括順丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯及環狀五聚體。於本發明中亦特佳係使用一種仍然可溶於反應媒質中之觸媒。

此熱塑性彈性體可含有習用添加劑，其可在熱塑性樹脂、橡膠中或在摻合物中，於熟化之前、期間或之後，被引進組合物中。此種添加劑之實例為抗氧化劑、加工助劑、補強與非補強填料、顏料、蠟、橡膠操作油、增量油、結塊防止劑、抗靜電劑、紫外光安定劑、增塑劑(包括酯類)、發泡劑、火焰阻滯劑及橡膠摻配技藝上已知之其他加工助劑。以在最後熱塑性彈性體產物中之全部聚烯烴與橡膠之重量為基準，此種添加劑可包含約 1 至約 300 重量 %。可使用之填料與增量劑，包括習用無機物質，譬如碳酸鈣、黏土、矽石、滑石、二氧化鈦、碳黑等。橡膠操作油通常為衍生自石油餾份之石蠟、環烷或芳香油類。其類型為一般伴隨著存在於組合物中之特定橡膠所使用者，且操作油之量，以熱塑性彈性體之全部橡膠含量為基準，其範圍可為每一百重量份數之橡膠，從零或 50 至數百重量份數。對觸媒效率重要的是，此等油類及其他添加劑係未含

五、發明說明 (16)

或含有極低濃度會干擾觸媒活性之化合物。其包括膦類、胺類、硫化橡膠或其他可被分類為路易士鹼之化合物。

熱塑性彈性體之橡膠成份，通常係以小粒子，意即微米大小之粒子，存在於連續熱塑性樹脂基質中，惟共連續形態或相逆轉亦可能，依橡膠相對於塑膠之量，及橡膠之熟化度而定。此橡膠期望上為至少部份交聯，且較佳為完全或充分交聯。此橡膠較佳係藉動態硫化方法交聯。當在本專利說明書與申請專利範圍中使用時，"動態硫化"一詞係意謂與熱塑性樹脂摻合之橡膠之硫化或熟化方法，其中橡膠係於混合物將流動之溫度下，在剪切條件下硫化。因此，橡膠係同時交聯及以微細粒子分散在熱塑性樹脂基質中，惟如上述，其他形態可能存在。動態硫化係經由將熱塑性彈性體成份，在高溫下，於習用混合設備中混合而達成，該設備譬如多輥磨機、Banbury混合器、Brabender混合器、連續混合器、混合壓出機等。通常係在建立兩相之合理均勻混合物後，添加熟化劑。持續混合，直到達成最大混合轉矩為止。接著持續混合一或兩分鐘。以動態方式熟化之組合物，不管橡膠成份係經部份或充分熟化之事實，其獨特特徵係為此等組合物可藉習用塑膠加工處理技術加工處理及再加工處理，譬如壓出、射出成型及壓縮成型。廢料或毛邊可回收及再加工處理。

當使用過氧化物、硫磺及酚性熟化劑時，較佳係按上述製備動態硫化橡膠。過氧化物熟化劑可能造成聚烯烴之一些斷鏈作用。官能基化聚烯烴，通常(但並非必須)係在使

五、發明說明 (17)

橡膠相熟化後添加，以避免熟化劑與官能基化聚烯烴之官能基間之任何化學交互作用。官能基化聚烯烴之添加，可在與製備熱塑性硫化橡膠相同之設備或個別設備中進行。具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴，可在加工處理之任何階段中添加，例如使橡膠相熟化之前或之後。可使市售熱塑性硫化橡膠轉化成對紡織纖維具有優異黏著性之熱塑性硫化橡膠，其方式是在熔融摻合期間，添加適當量之官能基化聚烯烴及具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴。

因氫矽烷化交聯系統不會可感知地與順丁烯二酐官能基化聚烯烴反應，故官能基化聚烯烴可在交聯(熟化)步驟之前添加，以免除交聯後之額外添加步驟。

極性聚合體可為任何比聚烯烴較具極性之聚合體。此極性聚合體可為經模製或成形之物件，於其上塗敷熱塑性塗層，或其可呈薄片或纖維形式。期望上，此極性聚合體與纖維或薄片補強物，可為任何高抗張模數材料(例如高於130,000 psi，更期望為高於180,000 psi)，一般期望可將其製成纖維或薄片。其實例包括聚酯、聚醯胺、玻璃纖維、天然纖維(譬如纖維素)等。此等纖維可為經織造、成纖束、紗線、非織造等。此外，聚烯烴聚合體可用以製造聚烯烴之纖維或混紡紗，及極性聚合體可形成纖維，或可使用聚烯烴纖維與極性聚合體纖維之混紡紗。

此揭示文之熱熔黏著劑或熱塑性硫化橡膠，亦良好地黏著至金屬基材。因此，其可作為金屬零件、薄片或纖維(金屬線)上之塗層使用，或用以形成模製或成形零件，其包括

五、發明說明 (18)

金屬，譬如薄片或金屬線，作為模製或成形物件之一部份，或黏著至其上。以此等熱塑性硫化橡膠形成之產物，其實例包括供液壓管用之覆蓋層、供消防管用之管件與覆蓋層、皮帶、屋頂材料等。

實例

於表II-VI中報告之結果，係經由將所添加之成份熔融摻合至表I中所述之預先形成之熱塑性硫化橡膠中而製成。表VII中之結果為經由使聚烯烴與官能基化聚烯烴熔解，所形成之單純熱熔黏著劑。表VIII與IX中之組合物，係在使用經催化之氫矽烷化交聯劑交聯之前，經由添加官能基化聚烯烴而製成。

表I為一般性熱塑性硫化橡膠之配方。此熱塑性硫化橡膠係按美國專利4,130,535中所述，以習用方式製成。

表 I
熱塑性硫化橡膠

	重量份數	重量 %
EPDM 橡膠	100	30.7
聚 丙 烯	41	12.6
氯化亞錫	1.3	0.4
增量油	130	39.9
黏 土	42	12.9
氧化鋅	2.0	0.6
酚 樹 脂	4.5	1.4
蠟	5.0	1.5
總 計	325.8	100

將各種市購可得之官能基化聚烯烴，以不同量添加至根據表I配方所製成之熱塑性硫化橡膠中。此等實例係經由將

裝
訂
線

五、發明說明 (20)

力上，比另三種官能基化聚烯烴，獲得較大增加，尤其是當其目的係為達成黏著力高於10或12 pli (每線性英吋之磅數)時。Fusabond®PMD-353D為一種順丁烯二酐官能基化之聚丙烯無規則共聚物，據其製造者加拿大Dupont公司之廣告，係為1.5重量%接枝之順丁烯二酐。

製備表IV與V係為測定各種官能基化聚烯烴對於重要性質之作用，譬如Shore A硬度，斷裂伸長率，藉ASTM D2240進行，以及100%模數。

表 IV
Shore A 硬度對四種官能基化聚烯烴之含量

官能基 化聚烯烴 份數*	Fusabond® PMD-353D	Polybond™ 3000	Bynel™ 41E558	Exxelor™ NDEX 94-6
32.6	71	78	--	--
48.9	73	83	--	82
65.2	81	86	72	86
81.5	87	90	--	89
97.7	88	93	76	--
130.3	--	--	80	--

* 每100重量份數EPDM橡膠之重量比

表 V

裝
訂
線

五、發明說明 (21)

斷裂伸長率(%)對四種官能基化聚烯烴之含量

官能基 化聚烯烴 份數 *	Fusabond® PMD-353D	Polybond™ 3000	Bynel™ 41E558	Exxelor™ NDEX 94-6
32.6	320	325	--	--
48.9	315	380	--	375
65.2	380	400	460	380
81.5	355	250	--	300
97.7	430	120	480	--
130.3	--	--	580	--

* 每 100 重量份數 EPDM 橡膠之重量比

表 VI

100% 模數對四種官能基化聚烯烴之含量

官能基 化聚烯烴 份數 *	Fusabond® PMD-353D	Polybond™ 3000	Bynel™ 41E558	Exxelor™ NDEX 94-6
32.6	620 psi	650 psi	--	--
48.9	700	800	--	750 psi
65.2	790	960	500 psi	880
81.5	910	1100	--	940
97.7	1010	1240	550	--
130.3	--	--	600	--

* 每 100 重量份數 EPDM 橡膠之重量比

至少 12 pli 之黏著力值係為所要的，因在 Shore A 硬度、抗張強度及 100% 模數上具有最少改變。較佳官能基化聚烯烴為 Fusabond®PMD353D，其允許組合物使用低達 48.9 或 65.2 重量份數之 Fusabond®，獲得 12 pli 值，以 100 重量份數之橡膠為基準，如表 II 與 III 中所示。下一個最良好之官能基化聚烯烴為 Polybond®3000，其為一種 1.0 至 1.5% 順丁烯二酐改質之同排

五、發明說明 (23)

表 VII

各種聚丙烯之熔融流量及其與 Fusabond® 之 85 : 15 摻合物之剝離強度

	熔 融 流 量	摻 合 物 之 剝 離 強 度
Equistar 51S07A	1	12
Rexflex W105	2	18
PD9272	3	18
Esc 7032 (耐衝擊 PP)	4.5	12
Fina 94-21 (無規則 PP)	5	23
Rexflex W107	10	17
Rexflex W101	14	50
FP200	20	20
Adflex KS357P	25	48
FP300	30	24

得自 Huntsman 之 Rexflex®W101 與 Montell 之 Adflex®KS357P 之聚合體摻合物，係比其他聚丙烯摻合物，獲得對耐綸 6/6 織造織物之顯著優異黏著性。此等試樣係藉壓縮成型製成，在 425°F 下進行 5 分鐘，作為 15 分鐘循環之一部份。令人驚訝的是，在熔融流量與黏著力之間沒有相互關係。此兩種優異聚丙烯係與其他以低結晶度及低撓曲模數為基礎者有差別。Rexflex®W101 之結晶度為 12-18，而 Adflex®KS357P 之結晶度為 15-20 重量%。Rexflex®W101 之撓曲模數(正切)為 8,000-15000 psi，而 Adflex®KS357P 之撓曲模數(正切)為 10,000-17,000 psi。

下表 VIII 係說明兩種對紡織纖維具有優異黏著性之熱塑性硫化橡膠(一種具有 Shore A 硬度為 65，而另一種具有 85)。EPDM 橡膠為 Exxon VX 1696，其具有約 0.7 重量% 5-乙烯基-2-正萆烯作為二烯成份。第一種 PP(聚丙烯)為 Rexflex®W101，

五、發明說明 (24)

可得自 Huntsman。其為低結晶度與低撓曲模數聚烯烴。第二種 PP 為具有熔融流量為 5.0 之習用聚丙烯。Fusabond® 為如前文所述之官能基化聚烯烴。氫化矽 2-2822 為氫矽烷化交聯劑，可得自 Dow Corning。Pt 觸媒為 PC 085，可得自聯合化學技術公司。鉑觸媒溶液僅為 1.1 重量 % 活性，於油中，且僅 2 重量 % 之觸媒為 Pt。因此，在此配方中之觸媒量係指定為 11 ppm Pt 金屬。

表 VIII

TPV CC8E3068 與 CC8E3085

	65 Shore A		85 Shore A	
紡織品可黏結	CC8E3068		CC8E3085	
TPV 成份	W8F800-01		W8F801-01	
	份數	重量 %	份數	重量 %
EPDM 橡膠 *	200	49.0 %	200	41.4 %
第一種 PP Rexflex®	60.1	14.7 %	73.7	15.3 %
第二種 PP	32.0	7.9 %	98.1	20.3 %
Fusabond®PMD 353-D	61.1	15.0 %	73.7	15.3 %
黏土	6	1.5 %	30.5	6.3 %
油，Sunpar LW150M	41.1	10.2 %	0	0.0 %
氫化矽 2-2822	2	0.5 %	2	0.4 %
Pt 觸媒溶液	5	1.2 %	5	1.0 %
總計	407.7	100.0 %	482.9	100.0 %

* 在此表中之 EPDM 橡膠為 100 克橡膠與 100 克油。

將此兩種材料使用單步驟方法，在 53 毫米雙螺桿壓出機上摻配。此單步驟方法係意謂在發生交聯之前，添加官能基化聚烯烴並與另一種成份摻合。此兩種材料已証實對未經處理之耐綸 6/6 及聚酯織造纖維，具優異黏著性。3068 配

五、發明說明 (25)

方証實對聚酯纖維具 27 pli 剝離強度，及對耐綸 6/6 纖維具 28 pli 剝離強度。3085 配方証實對聚酯纖維具 35 pli 剝離強度，及對耐綸 6/6 纖維具 24 pli 剝離強度。

於下表 IX 中具有 65 Shore A 硬度之另一種配方 TPV 13067-10，係使用雙螺桿壓出機製成，且在使橡膠熟化後，於第二次通過時添加官能性聚烯烴。低結晶度與低撓曲模數聚烯烴已存在於 TPV 中。此材料之壓縮模製試樣具有之黏著力，對聚酯纖維為 18 pli，及對耐綸 6/6 纖維為 22 pli。然後，使用十字頭壓出機，將此材料與耐綸 6/6 一起壓出。經壓出之試樣具有黏著力值，對耐綸 6/6 纖維為 25 pli，遠超過軟管工業之 12 pli 最低黏著力，且這確認使用壓縮成型之正面實驗室結果，對耐綸 6/6 為 22 pli 黏著力。

表 IX
TPV 13067-10 配方

成份	化學	重量 %
Exxon VX 1696	EPDM 橡膠 (VNB)	48.7
Rexene W-101	低黏度 - 低模數聚烯烴	14.6
Fina EOD 94-21	無規則共聚物 (高乙烯含量)	7.8
Fusabond PMD 353D	順丁烯二酐改質之亂排 PP	15
流體 2-2822	SiH 熟化劑	0.5
Sunpar LW150M	油	1.2
PC 085	觸媒	0.0012
Irganox B215	AO 安定劑	0.17
Kemamide	操作助劑	0.44
Sunpar LW150M	油	7.3
碳酸鎂	分配劑	1.4

表 X 係說明以熱塑性彈性體為基料之兩種丁基橡膠，其中丁基橡膠係藉由氫矽烷化交聯熟化。威信 Bayer XL 1000 係

五、發明說明 (26)

為異丁烯、異戊二烯及二乙烯基苯之三聚物，其中異丁烯為約 95 重量 % 或更多，而另兩種單體僅提供交聯位置。Rexene W101 與 Fusabond PMD 353D 可在使丁基橡膠交聯之前添加，因為在氫矽烷化交聯劑與官能基化聚烯烴 (Fusabond PMD 353D) 之間幾乎無交互作用。

表 X

丁基橡膠為基料之紡織品可黏結配方

原料	13080-05	13080-06
	含量 (phr)	含量 (phr)
Bayer XL 10000 (丁基橡膠)	100.	100
黏土	5.98	6.04
Fina 94-21 (PP)	31.96	85.20
Rexene W101	66.18	63.90
Fusabond PMD353D	54.90	63.90
SiH	2.01	1.99
Pt 觸媒	5.00	5.00
Sunpar 150 油 #1	63.38	64.47
Sunpar 150 油 #2	36/60	35.50
總計	366.01	426
性質		
UTS (psi)	764	1016
伸長率 (%)	402	445
100% 模數	462	633
硬度 (Shore A)	69	80
拉伸變形	23	30
黏著力 (180) (pli)		
耐綸 6,6 纖維	28	39
聚酯纖維	31	34

下表 XI 顯示根據此揭示文之熱塑性硫化橡膠，其係以過

裝
訂
線

五、發明說明 (27)

氧化物 (VulKup 40%) 熟化，然後與 Rexflex W101 (一種低撓曲模數聚烯烴) 及 Fusabond PMD353D (一種順丁烯二酐官能基化之聚烯烴) 摻合。所形成之產物對耐綸 6,6 與聚酯纖維具有優異黏著性。

註：UTS 意指「極限抗拉強力」。

表 XI

過氧化物熟化之紡織品可黏結配方

原料	13082-10
	含量 (phr)
MDV 95-1-2	140
Equistar 51 SO7A (PP 同排)	42
白油	35
Stanwhite 500 (CaCO ₃)	42
TAC (50%) 三聚氰酸三烯丙酯	3.3
Vulkup 40 KE (40% 活性) 雙-(第三丁基)二異丙基苯	1.6
Rexflex W101	56.55
Fusabond PMD353D	56.55
總計	377
黏著力 (180) (pli)	
耐綸 6,6 纖維	23
聚酯纖維	22

MDV 95-1-2 為 100 份 EPDM 橡膠，與 3% VNB 及 40 重量份數油。

此揭示文之熱塑性硫化橡膠組合物，可作為基質材料，使用於多種纖維及 / 或金屬補強材料，譬如軟管、管件、纖維補強壓片或薄膜、皮帶、金屬線補強之物件、金屬橡膠複合物等。低撓曲模數聚烯烴與官能基化聚烯烴之摻合物，可作為熱塑性塑膠使用，其對模製物件、紡織纖維及

裝
訂
線

五、發明說明 (28)

/ 或金屬具有優異黏著性，或作為黏著劑，無論是單獨使用，或用以使熱塑性硫化橡膠黏結至高模數纖維或薄片。

雖然根據專利法，已提出最良好模式與較佳具體實施例，但本發明之範圍並不受其所限，而是受限於隨文所附申請專利範圍之範疇。

裝
訂
線

公告本

82年11月12日修正
補充頁

申請日期	88.10.27
案 號	088118575
類 別	C08L7/00

A4
C4

中文說明書替換頁(92年11月)

(以上各欄由本局填註)

579381

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	熱塑性彈性體、熱熔組合物、熱塑性硫化橡膠之製法及其複合物件
	英 文	THERMOPLASTIC ELASTOMER, HOT-MELT COMPOSITION, PROCESS FOR PREPARING A THERMOPLASTIC VULCANIZATE, AND COMPOSITE ARTICLES THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1. 吉姆 強森 2. 馬芬 赫爾
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州亞克挪市北高地道227號 2. 美國俄亥俄州哈德森市伯朗斯威克道2557號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商先進彈性體系統合夥事業
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州亞克挪市南主街388號
	代 表 人 姓 名	巴瑞·馬丁·羅森包姆

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6
91年2月6日 修正
補充

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 1998 年 12 月 22 日 09/218,002 ☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

官能基化聚烯烴與熱塑性硫化橡膠之摻合物，壓縮模製至耐綸(nylon)6,6與聚酯纖維混紡紗基材，於15分鐘循環時間中，在425°F下歷經5分鐘而製成。

表 II

180°剝離強度對三種不同官能基化烯烴之含量

官能基化 聚烯烴份數 *	Fusabond TM PMD-353D	Polybond 300	Bynel TM 41E558
32.6	8 pli	--	--
48.9	13	9 pli	--
61.4	12	8	6 pli
81.5	17	--	--
97.7	15	14	9
130.3	--	--	13

* 每 100 重量份數 EPDM 橡膠之重量比

pli 係意謂每線性英吋寬度之磅數

表 III

90°剝離強度對四種不同官能基化烯烴之含量

官能基 化聚烯烴 份數 *	Fusabond [®] PMD-353D	Polybond TM 3000	Bynel TM 41E558	Exxel TM NDEX 94-6
32.6	6.5 pli	9 pli	--	--
48.9	11	8	--	6 pli
65.2	11	9	7 pli	12
81.5	26	11	--	11
97.7	36	11	9	--
130.3	--	--	18	--

* 每 100 重量份數 EPDM 橡膠之重量比

正如可自表 II 與 III 中所見及者，Fusabond[®]PMD-353D 於黏著

92.11.12

五、發明說明 (22)

聚丙烯，其係在 65.2 或 81.5 重量份數含量下使用，以達成 12 pli 黏著力。其他官能基化聚烯烴較不有效。

一般而言，正如在表 IV 與 VI 中所見及者，所有官能基化之聚烯烴均會增加實例之 Shore A 硬度與 100 % 模數，ExxelorTM NDEX 94-6 比其他材料對於此等試驗具有較低作用。斷裂伸長率(表 V)會隨著官能基化聚烯烴之量而改變。

可使用較少 Fusabond®PMD-353D 而仍然獲得 12 pli 黏著力值之事實，係意謂其為較佳官能基化聚烯烴。Bynells®由於其聚乙烯主鏈，故對於硬度之貢獻較少。ExxelorTM與 Polybond®系統在較高負載下變成易碎性，如由其在較高負載下之較低斷裂伸長率值所見及者。

雖然壓縮模製試樣可獲得 12 pli 黏著力要求條件，但壓縮模製未能足夠良好地與壓出(薄片或十字頭)作競爭，以在商用纖維補強膠管製造上複製黏著力值。壓出典型上係使用於軟管工業上。在前述表中，藉壓出將具有 48.9 重量份數之 Fusabond®試樣製成零件時，黏著力值從 10 或 13 pli (表 II 與 III) 降至 6 pli 之值。

將一系列聚丙烯調配成具有 Fusabond®PMD-353D 之熱熔黏著劑，以測定黏著力是否可藉由改變聚丙烯而進一步增加。將各種聚丙烯摻合物之熔融流量(以克 / 10 分鐘度量)與剝離強度加入下表 VII 中，因最初假設較高熔融流量之聚乙烯係較良好地黏著至紡織纖維，此係由於增加之流量及較良好之潤濕作用所致。

四、中文發明摘要(發明之名稱：熱塑性彈性體、熱熔組合物、熱塑性硫化橡膠)
之製法及其複合物件

已發現一種低撓曲模數和低結晶度聚烯烴與一種官能基化聚烯烴之組合，會造成一種對金屬與極性聚合體(例如聚酯、聚醯胺等)，尤其是自其產生之纖維，具有優異黏著性之烯烴組合物。在將此兩種聚烯烴加入熱塑性硫化橡膠(例如用以部份或完全取代熱塑性硫化橡膠之半結晶性聚烯烴)時，已發現此熱塑性硫化橡膠具有必要之黏著性，以形成纖維補強之熱塑性硫化橡膠。

英文發明摘要(發明之名稱：THERMOPLASTIC ELASTOMER, HOT-MELT COMPOSITION, PROCESS FOR PREPARING A THERMOPLASTIC VULCANIZATE, AND COMPOSITE ARTICLES THEREOF)

A combination of a low flexural modulus and low crystallinity polyolefin and a functionalized polyolefin were found to result in an olefin composition with excellent adhesion to metals and polar polymers (e.g. polyesters, polyamides, etc) especially fibers therefrom. When these two polyolefins were added to a thermoplastic vulcanizate (e.g. used to partially or fully replace the semicrystalline polyolefin of a thermoplastic vulcanizate), the thermoplastic vulcanizate was found to have the necessary adhesion to form fiber reinforced thermoplastic vulcanizate.

92.11.12

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種熱塑性彈性體，其包含：
 - a) 一種以動態方式交聯之橡膠，
 - b) 20 至 400 份第一種聚烯烴，具有 10 至 26.5 重量百分比結晶度，及撓曲模數（正切）為 5,000 psi (34.5 MPa) 至 20,000 psi (138 MPa)，及
 - c) 10 至 200 重量份數之一種具有懸垂極性官能基之官能基化聚烯烴，其中該極性官能基係以該官能基化聚烯烴之全部重複單位之 0.5 至 3.5 莫耳百分比存在，且該官能基化聚烯烴係衍生自使至少一種單烯烴聚合成半結晶性聚合體，或衍生自使嵌段共聚物之聚二烯嵌段氫化，及其中該重量份數係以 100 重量份數之交聯橡膠為基準。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之熱塑性彈性體，其進一步包含具有撓曲模數（正切）為至少 45,000 psi (310 MPa) 之半結晶性聚烯烴。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之熱塑性彈性體，其中該具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴，係為每 100 重量份數之全部半結晶性聚烯烴，15 至 85 重量份數，且其中該官能基化聚烯烴，係為每 100 份聚烯烴，10 至 60 重量份數。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之熱塑性彈性體，其中該極性官能基之存在量為該官能基化聚烯烴之全部重複單位之 1 至 2.5 莫耳百分比。
5. 根據申請專利範圍第 3 項之熱塑性彈性體，其中該懸垂

六、申請專利範圍

極性官能基係衍生自使順丁烯二酐接枝至聚烯烴主鏈或接枝至氫化聚二烯嵌段。

6. 根據申請專利範圍第1項之熱塑性彈性體，其中該交聯橡膠包含EPDM橡膠，或衍生自使異丁烯與至少一種其他單體聚合之聚合體，或其組合。
7. 根據申請專利範圍第1項之熱塑性彈性體，其中該交聯橡膠包含天然橡膠，共軛二烯之均聚物，或具有至少50重量百分比來自共軛二烯之重複單位之共聚物，或其組合。
8. 一種熱塑性彈性體，其包含：
 - a) 一種以動態方式交聯之橡膠，
 - b) 5至200份之第一種聚烯烴，其具有至少80莫耳百分比得自單一單烯烴單體之重複單位，及低於10重量百分比結晶度，及
 - c) 10至200重量份數之一種具有懸垂極性官能基之官能基化聚烯烴，其中該極性官能基係以該官能基化聚烯烴之全部重複單位之0.5至3.5莫耳百分比存在，且該官能基化聚烯烴係衍生自使至少一種單烯烴聚合成半結晶性聚合體，或衍生自使嵌段共聚物之聚二烯嵌段氫化，及

其中該重量份數係以100重量份數之交聯橡膠為基準。

9. 根據申請專利範圍第8項之熱塑性彈性體，其進一步包含具有撓曲模數(正切)為至少45,000 psi (310 MPa)之半結晶性聚烯烴。

六、申請專利範圍

10. 一種得自熱塑性硫化橡膠與極性聚合體之複合物件，該物件包含：

a) 一種極性聚合體或金屬，其具有抗張模數為至少 130,000 psi，且係呈模製物件、薄片或纖維之形式；與

b) 一種熱塑性硫化橡膠，其包含

(1) 一種交聯橡膠

(2) 10 至 400 重量份數之第一種聚烯烴，其具有撓曲模數為 5,000 psi 至 20,000 psi，及結晶度為 10 至 26.5 重量百分比，及

(3) 10 至 200 重量份數之一種具有懸垂極性官能基之官能基化聚烯烴，其中該官能基係以該官能基化聚烯烴之全部重複單位之 0.5 至 3.5 莫耳百分比存在，且該官能基化聚烯烴係衍生自使至少一種單烯烴聚合成半結晶性聚合體，或衍生自使嵌段共聚物之聚二烯嵌段氫化，

其中係將該交聯橡膠、該官能基化聚烯烴及該第一種聚烯烴相互分散，以致使熱塑性硫化橡膠可在習用熱塑性加工設備中熔融加工，且其中該重量份數係以 100 重量份數之全部橡膠為基準，且

其中該熱塑性硫化橡膠具有對該極性聚合體之黏著力為至少 12 pli，藉 ASTM D 1876-72 測得。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之複合物件，其中該纖維係以織造或非織造織物之形式存在。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之複合物件，其中該纖維包括

六、申請專利範圍

聚酯、聚醯胺或聚丙烯或其混紡紗。

13. 根據申請專利範圍第10項之複合物件，其係呈薄膜、管件、皮帶或軟管之形式。
14. 根據申請專利範圍第12項之複合物件，其係呈薄膜、管件、皮帶或軟管之形式。
15. 根據申請專利範圍第10項之複合物件，其中該極性聚合體之纖維及／或薄片，係實質上被裝在該熱塑性硫化橡膠中。
16. 根據申請專利範圍第10項之複合物件，其中該極性聚合體係以聚酯、聚醯胺或聚丙烯之纖維，或其混紡紗存在。
17. 根據申請專利範圍第10項之複合物件，其中該官能基化聚烯烴包含順丁烯二酐分子，被接枝至聚烯烴主鏈或接枝至氫化聚二烯嵌段。
18. 根據申請專利範圍第10項之複合物件，其中該極性聚合體為聚酯、聚醯胺或聚胺基甲酸酯或其摻合物。
19. 一種得自熱塑性硫化橡膠之複合物件，該物件包含：
 - a) 一種極性聚合體或金屬，其具有抗張模數為至少130,000 psi，且係呈模製物件、薄片或纖維之形式；與
 - b) 一種熱塑性硫化橡膠，其包含
 - (1) 一種交聯橡膠
 - (2) 5至200重量份數之第一種聚烯烴，其具有至少80莫耳百分比之重複單位來自單一單烯烴單體，且結晶度低於10，及

六、申請專利範圍

(3) 10至200重量份數之一種具有懸垂極性官能基之官能基化聚烯烴，其中該官能基係以該官能基化聚烯烴之全部重複單位之0.5至3.5莫耳百分比存在，且該官能基化聚烯烴係衍生自使至少一種單烯烴聚合成半結晶性聚合體，或衍生自使嵌段共聚物之聚二烯嵌段氫化，

其中係將該交聯橡膠、該官能基化聚烯烴及該第一種聚烯烴相互分散，以致使熱塑性硫化橡膠可在習用熱塑性加工設備中熔融加工，

其中該重量份數係以100重量份數之橡膠為基準，且

其中該熱塑性硫化橡膠具有對該極性聚合體之黏著力為至少12 pli，藉ASTM D 1876-72測得。

20. 一種形成纖維及 / 或薄片補強熱塑性硫化橡膠之方法，其包括：

a) 使纖維及 / 或薄片與呈熔融態形式之熱塑性硫化橡膠接觸，

b) 使該熱塑性硫化橡膠形成所要之形狀，及

c) 接著冷卻該熱塑性硫化橡膠；

其改良事項為其中該熱塑性硫化橡膠包含：

d) 一種交聯橡膠，

e) 10至400重量份數之第一種聚烯烴，其具有低結晶度為10至26.5重量百分比，及低撓曲模數為5,000 psi至20,000 psi，及

f) 10至200重量份數之一種具有懸垂極性官能基之

六、申請專利範圍

官能基化聚烯烴，其中該極性官能基係以該官能基化聚烯烴之全部重複單位之0.5至3.5莫耳百分比存在，且該官能基化聚烯烴係衍生自使至少一種單烯烴聚合成半結晶性聚合體，或衍生自使嵌段共聚物之聚二烯嵌段氫化，其中該重量份數係以100重量份數之交聯橡膠為基準，

其中該具有低結晶度與低撓曲模數之聚烯烴，係以每100重量份數之全部半結晶性聚烯烴，10至350重量份數存在，及該官能基化聚烯烴係以每100重量份數之全部半結晶性聚烯烴，5至75重量份數存在。

21. 一種熱熔組合物，其包含：

a) 20至90重量份數之第一種聚烯烴，其具有結晶度為10至26.5重量百分比，且撓曲模數為5000至20000 psi，與

b) 10至60重量份數之官能基化聚烯烴，具有0.5至3.5莫耳百分比之官能基，以該官能基化聚烯烴中之全部重複單位為基準，且該官能基化聚烯烴係衍生自使至少一種單烯烴聚合成半結晶性聚合體，或衍生自使嵌段共聚物之聚二烯嵌段氫化。

22. 一種製備熱塑性硫化橡膠之方法，該方法包括

a) 將具有0.5至3.5莫耳百分比極性官能基之官能基化聚烯烴與熱塑性硫化橡膠摻合，

其中，若該熱塑性硫化橡膠未包含至少10重量份數之具有10至26.5重量百分比結晶度及5,000 psi至20,000 psi模數

六、申請專利範圍

之第一種聚烯烴，則進一步包括在10至400份該第一種聚烯烴中摻合。

裝

訂