

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係關於新穎之熱塑性樹脂組成物，以及彼在連接器方面的用途。更詳細而言，本發明係關於熱塑性樹脂組成物，其最適供製備模製物件，其諸如最適供汽車用之具加熱時韌性降低較少的連接器。

發明背景

用為電迴路之連接終端，等的連接器迄今已由諸如酚樹脂之熱固性樹脂製成。但是，可輕易模製之熱塑性樹脂近年來已被用以取代熱固性樹脂。前述熱塑性樹脂包括脂族聚醯胺，其諸如聚己醯胺（尼龍6）和聚六亞甲基己二醯二胺（尼龍66）。

但是，前述脂族聚醯胺具有高度吸水必性，因此，由脂族聚醯胺模製成之連接器在吸水之時，它們的尺寸大小及電阻性改變。故而存在有連接器中形成彎曲時，不能輕易被裝置於儀器內的問題。

除了上述脂族聚醯胺之外，芳族聚醯胺亦為已知之聚醯胺。芳族聚醯胺包括芳族二羧酸重複單元作為二羧酸重複單元，且係由芳族二醯胺和二胺之聚縮合反應製得。

和脂族聚醯胺相反地，芳族聚醯胺具有低吸水性。因此，解決了諸如降低尺寸大小正確性及因使用芳族聚醯胺時之吸水性所引起的連接器之電阻性變化之前述問題。

但是，更進一步詳細地檢視由芳族聚醯胺模製成之連接器顯示出芳族聚醯胺在連接器曝於高溫下時有時會產生

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (2)

熱破壞。由於熱破壞而致連接器之韌性有時降低。韌性降低之連接器之可伸長性降低，結果產生連接器不能被裝置於儀器中的問題。

近年來，諸如連接器之電子零件經常藉由使用 I R 一射線再流動方法，等而焊接於儀器內，而固加熱所引起之連接器韌性的降低導致在儀器之組合步驟中的操作力降低以及其耐用性降低。連接器之韌性在重複加熱及冷卻時（諸如在汽車引擎箱內）時易於降低。

在這些情況下，曾作過多種嘗試以期改善如上所述之聚醯胺缺點。在日本專利 L - O - P N o .

1 4 4 3 6 2 / 1 9 8 5 中揭示之組成物可為經改良芳族聚醯胺之實例。精確而言，該組成物包含芳族聚醯胺以及特定的經改良 α - 烯屬烴聚性聚合物。

以上揭示之芳族聚醯胺組成物係針對抗熱性所設計之一般用途物件。並未考慮模製物件（諸如曝於極高溫度下之汽車連接器）的性質。

亦曾嘗試藉由於其中併入脂族聚醯胺以改善芳族聚醯胺的性質（參考，例如，日本專利 L - O - P N o . 5 7 4 5 8 / 1 9 8 7）。

但是，業經證明前述併入脂族聚醯胺於芳族聚醯胺中在減低因加熱由其形成之模製物件所引起的韌性降低方面相當無效。

本發明之目的：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

本發明之目的係為提供一種可形成加熱時韌性不降低並具有優異衝擊強度和抗熱性之模製物件的熱塑性樹脂組成物。本發明之進一步目的係為提供特別適供形成連接器之熱塑性樹脂組成物。

發明總論：

本發明之熱塑性樹脂組成物的第一體系包含

(A) 由下列各成分組成之芳族聚醯胺：

二羧酸單元，其包含 50 - 100 mol % 源自對酞酸之單元，與 0 - 50 mol % 源自非為對酞酸之芳族二羧酸和 / 或具有 4 - 20 個碳原子之脂族二羧酸的單元，以及

源自脂族二胺和 / 或脂環族二胺之二胺單元，

前述芳族聚醯胺之固有黏度為 0.5 - 3.0 dl / g (在 30 °C，濃硫酸中測量) 而熔點高於 300 °C

,

(B) 接枝改良 α - 烯屬烴聚合物和 / 或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物或其氫化產物，以及

(C) 脂族聚醯胺，

其中，前述熱塑性樹脂組成物包括 10 - 80 重量份數接枝改良 α - 烯屬烴聚合物和 / 或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物或其氫化產物 (B) 與 5 - 80 重量份數脂族聚醯胺 (C)，以 100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(4)

重量份數芳族聚醯胺(A)為基準。

本發明之熱塑性樹脂組成物的第二體系包含

(A) 由下列各成分組成之芳族聚醯胺：

二羧酸單元，其包含50-100mol%源自對酞酸之單元，與0-50mol%源自非為對酞酸之芳族二羧酸和/或具有4-20個碳原子之脂族二羧酸的單元，以及

源自脂族二胺和/或脂環族二胺之二胺單元，

前述芳族聚醯胺之固有黏度為0.5-3.0dl/g(在30℃，濃硫酸中測量)而熔點高於300℃，

(B) 接枝改良 α -烯屬烴聚合物和/或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物/共軛二烯共聚物或其氫化產物，以及

(C) 脂族聚醯胺，

(D) 磷抗氧化物，

其中，前述熱塑性樹脂組成物包括10-80重量份數接枝改良 α -烯屬烴聚合物和/或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物/共軛二烯共聚物或其氫化產物(B與5-80重量份數脂族聚醯胺(C)，以100重量份數芳族聚醯胺(A)為基準，與0.05-2重量份樹磷抗氧化物(D)，以100重量份數成份(A)，(B)及(D)為基準。

此外，本發明提供連接器用之熱塑性組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

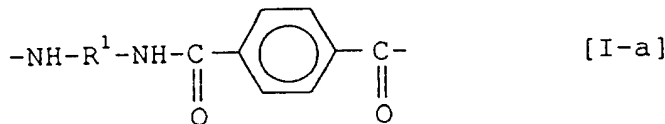
本發明之詳細說明：

本發明之熱塑性樹脂組成物更詳細地說明於下文中。

本發明之熱塑性樹脂組成物之第一體系包含如下所示之特定芳族聚醯胺 (A)，特定之經接枝改良 α -烯屬烴聚合體 (B) 以及脂族聚醯胺。

本發明之芳族聚醯胺 (A) 包含特定之二羧酸單元 [a]，以及特定之二胺單元 [b]。

聚醯胺之二羧酸單元 [a] 包含對酞酸單元 (a-1) 作為基本重複單元。含對酞酸單元 (a-1) 之重複單元可以下示表示：



式中， R^1 示二價烴基，宜為 C_4-C_{18} 伸烷基。

二羧酸單元 [a] 並不需要完全由上式 [I-a] 所示之對酞酸單元組成，而可包含其他二羧酸以取代部份之如上所述對酞酸單元 (a-1)。

非對酞酸單元之二羧酸單元包括非對酞酸單元之芳族二羧酸單元 (a-2) 以及脂族二羧酸單元 (a-3)。

非對酞酸單元之芳族二羧酸單元 (a-2) 實例包括異酞酸單元，2-甲基對酞酸單元和茶二酸單元。當本發明所用之聚醯胺含有源自非對酞酸之芳族二羧酸的酸單元

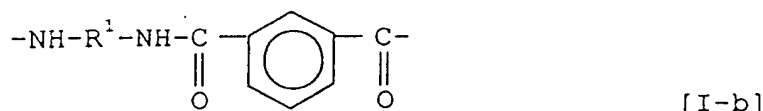
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

之時，以異酞酸單元為最佳。

本發明中，含異酞酸單元之重複單元可由下式表示：

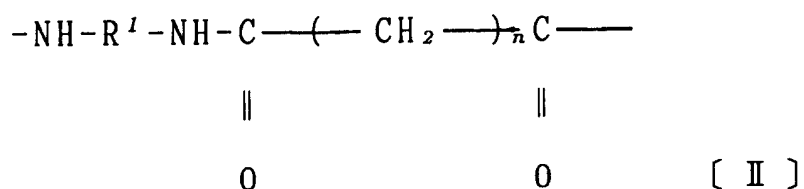


式中， R^1 示二價烴基，宜為 $C_4 - C_{18}$ 伸烷基。

脂族二羧酸單元 (a - 3) 係源自通常具有 4 - 20 個碳原子，宜為 6 - 12 個碳原子之伸烷基的脂族二羧酸。衍生脂族二羧酸單元 (a - 3) 所用之脂族二羧酸實例包括琥珀酸，己二酸，壬二酸及癸二酸。

當本發明之聚醯胺包含脂族二羧酸單元時，最理想之酸單元的是己二酸單元和癸二酸單元。

含有脂族二羧酸單元 (a - 3) 之重複單元可以下式表示：



式中， R^1 悉如上定義， n 示通常為 2 - 18 之整數，宜為 4 - 10。

如上所述地，本聚醯胺之重複單元包含二羧酸單元 [

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

a) 和二胺單元 [b] 。

二胺單元 [b] 可源自具有 4 - 18 個碳原子之脂族伸烷基二胺和 / 或脂環族二胺。

脂族伸烷基二胺單元之明確實例可源自 1, 4 - 三胺基丁烷, 1, 6 - 二胺基己烷, 三甲基 - 1, 6 - 二胺基己烷, 1, 7 - 二胺基庚烷, 1, 8 - 二胺基辛烷, 1, 9 - 二胺基壬烷, 1, 10 - 二胺基癸烷, 1, 11 - 二胺基十一碳烷和 1, 12 - 二胺基十二碳烷。此外, 脂環族二胺之明確實例可源自二胺基環己烷。

這些當中以 1, 6 - 二胺基己烷, 1, 8 - 二胺基辛烷, 1, 10 - 二胺基癸烷, 1, 12 - 二胺基十二碳烷及其混合物為宜。此外, 這些當中以 1, 6 - 二胺基己烷為最理想。

芳族聚醯胺 (A) 之二羧酸單元 (100 mol%) 包含 50 - 100 mol% 對酞酸單元 (a - 1), 0 - 50 mol% 非對酞酸單元之芳族二羧酸單元 (a - 2) 和 / 或脂族二羧酸單元 (a - 3) 。

甚且, 前述二羧酸單元除了上述重複單元之外, 還可包含少量之源自具有至少三元之多元羧酸單元。前述多元羧酸單元之數量通常為 0 - 5 mol% 。

本發明中所用之芳族聚醯胺之固有黏度 [η] (在 30 °C 下, 濃硫酸中測定時) 通常為 0.5 - 3.0 dl / g, 宜為 0.5 - 2.8 dl / g, 尤其是 0.6 - 2.5 dl / g。本發明芳族聚醯胺中之胺基含量通常為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

是為 0.04 - 0.2 毫當量 / 克，宜為 0.045 ~ 0.15 毫當量 / 克而尤宜為 0.05 - 0.1 毫當量 / 克（藉由使用間 - 甲酚溶液中之對 - 甲苯磺酸中和滴定法定量測得）。

更進一步地，本發明中所用之芳族聚醯胺 (A) 可為包含如上 [I - a] 式所示重複單元作為主要重複單元之芳族聚醯胺，以及包含如上式 [1 - b] 所示重複單元作為主要重複單元之芳族聚醯胺的混合物。在此一情況下，包含 [I - a] 式所示重複單元作為主要重複單元之芳族聚醯胺數量通常為至少 50 重量%，宜為至少 60 重量%。

本發明中所用之芳族聚醯胺熔點高於傳統使用之脂族聚醯胺。也就是說，本發明中所用之芳族聚醯胺具有大於 300 °C 之熔點。熔點宜為 305 至 340 °C，更宜為 310 - 340 °C 之芳族聚醯胺具有顯著優異之抗熱性。而且，本發明中所用芳族聚醯胺之不定形部份的玻璃轉化溫度通常為 80 °C 或更高。

由含有熔點及其不定形部份之玻璃轉化溫度在上述範圍內的芳族聚醯胺之熱塑性樹脂組成物形成之模製物件甚至當其曝於高溫下時，均不致變成熔融狀態。此外，如上所述之芳族聚醯胺具優異之可模製力，因而，模製物件之製造在當使用芳族聚醯胺時變成容易。此外，此芳族聚醯胺之不定形部份的玻璃轉化溫度為至少 80 °C，因之不形成裂痕。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

如上所述之芳族聚醯胺具有特定結構，因而具有低吸水性，而傳統脂族聚醯胺具高度吸水性。

據發現如上所述之芳族聚醯胺雖具有優異之抗熱性及吸水性，但韌性低於脂族聚醯胺。亦即，產生由芳族聚醯胺製成之模製物件伸長性不足而易脆的問題。汽車零件尤需具有高度可信度，因此，改善芳族聚醯胺之韌性是重要關鍵所在。

本發明之樹脂組成物含有接枝改良之 α -烯屬烴聚合物和／或接枝改良之芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物。

本發明中所用之接枝改良之 α -烯屬烴聚合物包含晶狀聚烯屬烴之接枝改良產物，以及接枝改良之 α -烯屬烴無規彈性共聚物。

晶狀聚烯屬烴（用以製備晶狀聚烯屬烴之接枝改良產物）之實例包括具有2-20個碳原子之 α -烯屬烴均聚物，以及這些 α -烯屬烴之共聚物。晶狀聚烯屬烴之明確實例包括聚乙烯，聚丙烯，線性低密度聚乙烯（LLDPE），極低密度線性聚乙烯（VLDPE），聚丁烯-1，聚戊烯-1，聚-3-甲基丁烯-1和聚-4-甲基戊烯-1。上述聚烯屬烴具有相當高之結晶度。

接枝改良之 α -烯屬烴聚合體可依類似以下所述之方法改良晶狀聚烯屬烴而得。

本發明中所用之接枝改良之 α -烯屬烴無規彈性共聚物是其中二種衍自不同 α -烯屬烴之重複單元任意排列之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

共聚物的接枝改良產物。

接枝改良之 α -烯屬烴無規彈性共聚物是低度結晶體或不定形共聚物，且宜為實際上不定形的。亦即，該共聚物具有不大於10%之結晶度，宜為不大於5%而尤其是0%（由X-射線繞射法測得）。因此，許多接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物不具有明確之熔點。再者，由於低結晶度，所以，接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物是柔軟的。此彈性共聚物之張力模數通常為至少0.1至小於2000 kg/cm²，宜為1-1500 kg/cm²。

接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物之熔融指數通常為0.1-30 g/10 min，宜為1.0-20 g/min而尤以2.0-15 g/10 min為佳（在190℃下測定）。而且，共聚物之 M_w/M_n 比值通常不大於5.5，宜為不大於4.5且尤以不大於3.5（由GPC測定）。

而且，接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物之玻璃轉化溫度（ T_g ）通常為-150至+50℃，宜為-80至-20℃，固有黏度 $[\eta]$ 通常為1.2-10 dl/g，宜為1-5 dl/g（在135℃下，十氫萘中測定），而密度通常為0.82至0.96 g/cm³，宜為0.84-0.92 g/cm³。

具有上述性質之接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物之明確實例包括接枝改良乙烯/ α -烯屬烴共聚物橡膠（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

i) , 和接枝改良丙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i i)

。以下更詳細說明接枝改良乙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i) 和接枝改良丙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i i) 作為上述接枝改良 α - 烯屬烴無規彈性共聚物的代表性實例。

使用通常具有 3 - 20 個碳原子之 α - 烯屬烴作為上述接枝改良乙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i) 之 α - 烯屬烴。 α - 烯屬烴之實例包括丙烯，丁烯 - 1，戊烯 - 1，己烯 - 1，4 - 甲基戊烯 - 1，辛烯 - 1，癸烯 - 1 及其混合物。這些化合物中以丙烯和 / 或丁烯 - 1 為最理想。

使用通常具有 4 - 20 個碳原子之 α - 烯屬烴作為上述接枝改良丙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i i) 之 α - 烯屬烴。 α - 烯屬烴之實例包括丁烯 - 1，戊烯 - 1，己烯 - 1，4 - 甲基戊烯 - 1，辛烯 - 1，癸烯 - 1 及其混合物。這些化合物中尤以丁烯 - 1 為最理想。

在上述接枝改良乙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i) 中，乙烯對 α - 烯屬烴之分子比值 (乙烯 / α - 烯屬烴) 通常為 10 / 90 至 99 / 1，宜為 50 / 50 至 95 / 5，雖然分子比值依 α - 烯屬烴之種類而變。前述分子比值宜為 50 / 50 至 90 / 10 (當 α - 烯屬烴是丙烯時)，以及 80 / 20 至 95 / 5 (當 α - 烯屬烴具有至少 4 個碳原子時)。

五、發明說明 (12)

接枝改良乙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (i) 所用之
 乙烯 / α - 烯屬烴實例包括二單體共聚物，諸如乙烯 / 丙
 烯共聚物，乙烯 / 丁烯 - 1 共聚物，乙烯 / 4 - 甲基戊烯
 - 1 共聚物，乙烯 / 己烯 - 1 共聚物，乙烯 / 辛烯 - 1 共
 聚物及乙烯 / 癸烯 - 1 共聚物；以及三單體共聚物，諸如
 乙烯 / 丙烯 / 1, 4 - 己二烯共聚物，乙烯 / 丙烯 / 二環
 戊二烯共聚物，乙烯 / 丙烯 / 5 - 亞乙基 - 2 - 原冰片烯
 共聚物，乙烯 / 丙烯 / 2, 5 - 原冰片二烯共聚物，乙烯
 / 丁烯 - 1 / 二環戊二烯共聚物，乙烯 / 丁烯 - 1 / 1,
 4 - 己二烯共聚物和乙烯 / 丁烯 - 1 / 5 - 亞乙基 - 2 -
 原冰片烯共聚物。

在接枝改良丙烯 / α - 烯屬烴共聚物橡膠 (ii) 中
 ，丙烯對 α - 烯屬烴之分子比值 (丙烯 / α - 烯屬烴) 宜
 為 50 / 50 至 95 / 5，雖然此分子比值依 α - 烯屬烴
 種類而變。分子比值宜為 50 / 50 至 90 / 10 (當 α -
 烯屬烴是丁烯 - 1 時)，以及 80 / 20 至 95 / 5 (當
 α - 烯屬烴具有至少 5 個碳原子時)。

α - 烯屬烴無規共聚物可包含非源自 α - 烯屬烴之重
 複單元 (例如，源自二烯之重複單元)，只要此重複單元
 不破壞 α - 烯屬烴無規彈性共聚物之特性即可。

可包含在 α - 烯屬烴無規彈性共聚物中之重複單元實
 例包括源自鏈狀非共軛二烯之重複單元，其諸如 1, 4 -
 己二烯，1, 6 - 辛二烯，2 - 甲基 - 1, 5 - 己二烯，
 6 - 甲基 - 1, 5 - 庚二烯和 7 - 甲基 - 1, 6 - 辛二烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

;

源自環狀非共軛二烯之重複單元，其諸如環己二烯，二環戊二烯，甲基四氫萘烯，5-乙烯基原冰片烯，5-亞乙基-2-原冰片烯，5-亞甲基-2-原冰片烯，5-亞異丙基-2-原冰片烯和6-氯甲基-5-異丙烯基-2-原冰片烯；源自二烯化合物之重複單元，其諸如2,3-二亞異丙基-5-原冰片烯，2-亞乙基-3-亞異丙基-5-原冰片烯和2-丙烯基-2,2-原冰片烯；以及

源自環烯屬烴之重複單元。 α -烯屬烴無規彈性共聚物包含數量通常不大於10m o l %，宜為不大於5m o l %之如上所述二烯重複單元。

本發明中所用之接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物係由使用不飽和羧酸，不飽和羧酸酐或不飽和羧酸衍生物接枝改良如上所述之 α -烯屬烴無規彈性共聚物而製成。

此文中所用之不飽和羧酸實例包括丙烯酸，甲基丙烯酸， α -乙基丙烯酸，馬來酸，富馬酸，衣康酸，檸檬酸，四氫酞酸，甲基四氫酞酸，橋-順式-二環[2.2.1]庚-5-烯-2,5-二羧酸(商品名稱：那第酸(nadic acid))和甲基-橋-順式-二環[2.2.1]庚-5-烯-2,5-二羧酸(商品名稱：甲基那第酸)。不飽和羧酸酐之適當實例包括馬來酸酐，檸檬酸酐，那第酸酐及甲基那第酸酐。此外，不飽和羧酸衍生物之實例包括上述不飽和羧酸之鹵化物(例如，甲來酸氯化物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (14)

，醯亞胺（如，馬來醯亞胺）和酯類（例如，馬來酸單甲酯，馬來酸二甲酯和馬來酸縮水甘油酯）。

如上所述之接枝改良物可單一使用或綜合使用。

在上述接枝改良物當中以不飽和羧酸酐為佳，尤以馬來酸酐或那第酸酐為佳。

如上所述 α -烯屬烴無規彈性共聚物和接枝改良物之接枝聚合方法的實例包括以下二種方法：

溶液方法，在此方法中， α -烯屬烴無規彈性共聚物係被懸浮或溶解於溶劑中，再由加入接枝改良物至懸浮液或溶液中以進行接枝聚合反應，以及

熔解方法，在此方法中，接枝聚合反應係由熔解 α -烯屬烴無規彈性共聚物和接枝改良物之混合體而進行。

在前述接枝反應中，所用接枝改良物之數量係依其反應力而定。通常，接枝改良物之使用數量係為 1 - 10 重量份數（以 100 重量份數 α -烯屬烴無規彈性共聚物為基準）。

當進行如上所述之接枝反應時可製得一種接枝改良之 α -烯屬烴無規彈性共聚物，其包含數量通常為 0.01 - 10 重量份數，宜為 0.05 - 5 重量份數（以 100 重量份數 α -烯屬烴無規彈性共聚物為基準）之接枝聚合的接枝改良物。

接枝反應中之接枝效率可藉由使用自由基起始劑改善。可使用已知之自由基起始劑，（諸如有機過氧化物，有機過酯類及偶氮化合物）作為自由基起始劑。自由基起始

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (15)

劑之用量為 0.01 - 20 重量份數 (以 100 重量份數 α -烯屬烴無規彈性共聚物為基準)。

當使用均包含 35 - 50 mol% 乙烯重複單元之實際上不定形接枝改良乙烯/丙烯無規共聚體橡膠或接枝改良之乙烯/ α -烯屬烴無規共聚物橡膠時，因熱破壞而導致之模製物件 (諸如連接器) 的韌性降低可有效地減低。

本發明組成物所用之接枝改良芳族乙烯基烴類化合物/共軛二烯共聚物或其氫化產物是芳族乙烯基烴類化合物與共軛二烯之無規共聚物或嵌段共聚物的接枝改良產物。此外，在本發明可使用這些共聚物之氫化產物的接枝改良產物。

製備改良產物用之芳族乙烯基烴類化合物/共軛二烯共聚物或其氫化產物之確切實例包括苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物橡膠，苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物橡膠，苯乙烯/異戊間二烯嵌段共聚物橡膠，苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯嵌段共聚物橡膠，氫化之苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物，氫化之苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯嵌段共聚物橡膠及苯乙烯/丁二烯無規共聚物橡膠。

在這些共聚物中，源自芳族乙烯基烴類化合物之重複單元對源自共軛二烯之重複單元的分子比值 (芳族乙烯基烴類化合物/共軛二烯) 通常為 10/90 至 70/30。此外，本發明中之氫化共聚物橡膠意指上述共聚物橡膠中殘留之雙鍵部份或全部經氫化的共聚物。

芳族乙烯基烴類化合物/共軛二烯共聚物或其氫化產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (16)

物之固有黏度 $[\eta]$ 通常為 $0.01 - 1.0 \text{ dl/g}$ ，宜為 $0.08 - 7 \text{ dl/g}$ (在十氫萘中， 135°C 下測定)，玻璃轉化溫度 (T_g) 通常不大於 -20°C ，而結晶度為 $0 - 10\%$ ，宜為 $0 - 7\%$ ，尤以 $0 - 5\%$ 為佳 (由 X-射線繞射法測定)。

本發明中所用之接枝改良芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物係由未經改良之芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物與不飽和羧酸，不飽和羧酸酐或不飽和羧酸衍生物，依類似製備接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物之方式接枝改良而製成。

接枝改良中所用不飽和羧酸，不飽和羧酸酐或不飽和羧酸衍生物之實例包括製備上述接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物中所用之化合物。如上所述之接枝改良物可單一或綜合使用。

在這些接枝改良物當中，以不飽和羧酸酐為宜，尤以馬來酸酐或那第酸酐為宜。

在如上所述 α -烯屬烴無規彈性共聚物之改良中所述之溶液方法及熔解方法以及其他方法可用以接枝聚合前述共聚物或其氫化產物與諸如上述之接枝改良物。

在接枝反應中，所用接枝改良物之數量係依其反應力而決定。通常，接枝改良物之用量是為 $1 - 10$ 重量份數 (以 100 重量份數芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物或其氫化產物為基準)。在接枝反應中，如上所述地，可使用諸如有機過氧化物，有機過酯和偶氮化合物之自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

由基起始劑於以上接枝反應中。

當如上所述進行接枝反應時可製得一種接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物，其各含數量通常為 0.01 - 10 重量份數，宜為 0.05 - 5 重量份數（以 100 重量份數芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物為基準）之接枝改良物。

接枝改良 α -烯屬烴聚合物（諸如上述之接枝改良 α -烯屬烴無規彈性共聚物）和接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物）（B）可為如下製得之一種接枝改良產物，其係由調整未經改良聚合物，改良物，等之數量以得到所需之改良比值而改良共聚物，或者可為如下製得之接枝改良產物：先製得高接枝比值之改良產物，再用未經改良聚合物稀釋前述改良產物而使能獲得所需之接枝比值。

接枝改良之芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物是低晶體或不定形共聚物，且宜為實際上不定形的。亦即，接枝改良共聚物之結晶度不大於 10%，宜為不大於 7% 且尤其是不大於 5%（由 X-射線繞射法測定）。此外，以結晶度實際上為 0% 之接枝聚合共聚物為宜。因此，許多接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物無明確熔點。此外，接枝改良之芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物因其低結晶度而為柔軟的，且張力模數通常為至少 0.1 至小於 20000 kg/cm²，宜為 1 - 15000 kg/cm²。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (18)

c m²。

除此之外，接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物的熔融指數通常為 0.1 - 30 g / 10 min，宜為 1.0 - 20 g / 10 min，尤宜為 2.0 - 15 g / 10 min（在 190℃ 下測定）。

此外，接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物之玻璃轉化溫度（T_g）通常為 -150℃ 至 +50℃，宜為 -80℃ 至 -20℃，而固有黏度 [η] 通常為 0.01 - 1.0 dl / g，宜為 1 - 5 dl / g（在十氫萘中，135℃ 下測定）。

當使用如上所述之接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物時可有效地抑制因所生成模製物件（諸如連接器）之熱破壞所引起的韌性降低。

在本發明中，接枝改良 α - 烯屬烴聚合物和接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物（B）可單一使用或綜合使用。

接枝改良 α - 烯屬烴聚合物和 / 或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物或其氫化產物（B）可包含其他聚合物或共聚物，只要其他聚合物或共聚物不破壞這些樹脂之特性即可。

本發明之熱塑性樹脂組成物包含 5 - 80 重量份數接枝改良 α - 烯屬烴無規彈性共聚物和 / 或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物（B）（以 100 重量份數芳族聚醯胺（A）為基準）。特別是當組成物含有數

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

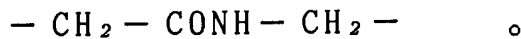
五、發明說明 (19)

量為 10 - 70 重量份數，宜為 15 - 70 重量份數，更宜為 25 - 50 重量份數及尤其是 25 - 40 重量份數接枝改良共聚物 (B) 時，可以得到因加熱所致韌性降低減小的模製物件。

本發明之樹脂組成物除了上述芳族聚醯胺及接枝改良共聚物之外，還包含脂族聚醯胺。

本發明樹脂組成物中之脂族聚醯胺包括由脂族二羧酸和脂族二胺聚縮合反應所形成者，由內醯胺之開環聚合反應所形成者，以及由脂族二羧酸，脂族二胺和內醯胺所形成者。

如上所述之聚醯胺通常具有如下所示之結構：



上述脂族聚醯胺之確切實例包括由脂族二胺及脂族二羧酸所形成之聚醯胺，諸如聚四伸甲基己二醯胺，聚六伸甲基己二醯胺，聚六伸甲基辛二醯胺，聚六伸甲基癸二醯胺，聚六伸甲基十一碳二醯胺和聚六伸甲基十二碳二醯胺；由內醯胺或胺基羧酸所形成之聚醯胺，諸如聚己內醯胺，聚十一碳醯胺及聚十二碳醯胺。

在這些上述脂族聚醯胺中，以聚己內醯胺，聚六伸甲基己二醯胺，聚六伸甲基精醯胺，聚十一碳醯胺及聚十二碳醯胺。

此外，如上所述之脂族聚醯胺 (C) 的固有黏度 [η

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (20)

] 通常為 0.3 - 4 d l / g , 宜為 0.4 - 3 d l / g
(在濃硫酸中, 30 °C 下測定)。

本發明之熱塑性樹脂組成物包含 5 - 80 重量份數上述脂族聚醯胺 (C) (以 100 重量份數芳族聚醯胺為基準)。尤其是, 當脂族聚醯胺含量為 5 - 50 重量份數, 宜為 5 - 40 重量份數, 更宜為 5 - 30 重量份數, 樹脂組成物可提供具有在加熱時之韌性降低減少的模製物件。

本發明熱塑性樹脂之第一體系 (包含芳族聚醯胺 (A), 接枝改良共聚物 (B) 及脂族聚醯胺 (C)) 的熱變形溫度 (熱變形點) 通常為 70 - 150 °C, 宜為 80 - 120 °C (在 18.6 kg 載荷下測定), 因而無論它的熱塑性為何, 仍具有極高的抗熱性。

樹脂組成物之抗熱性由併入磷抗氧化劑於其中而進一步改良。亦即, 本發明熱塑性樹脂組成物之第二體系包含芳族聚醯胺 (A), 接枝改良共聚物 (B), 脂族聚醯胺 (C) 及磷抗氧化劑 (D)。通常, 併入樹脂中之已知抗氧化劑包括磷抗氧化劑, 酚抗氧化劑, 胺抗氧化劑, 硫抗氧化劑及脂族羧酸安定劑。這些不同抗氧化劑當中, 併入磷抗氧化劑可改善本發明中模製物件之衝擊強度。

本發明熱塑性樹脂組成物之第二體系中所含磷抗氧化劑之實例包括 9, 10 - 二氫 - 9 - 氧雜 - 10 - 磷菲 - 10 - 氧化物, 亞磷酸三苯酯, 磷酸 - 2 - 乙基己酯, 亞磷酸二月桂酯, 亞磷酸三異辛酯, 亞磷酸三 (2, 4 - 二 - 第三丁基苯基) 酯, 亞磷酸三月桂酯, 二硫代亞磷酸三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (21)

月桂酯，三硫代亞磷酸三月桂酯，亞磷酸三壬基苯酯，二亞磷酸二硬脂基季戊四醇酯，亞磷酸三（單壬基苯酯），亞磷酸三（二壬基苯酯），亞磷酸三（十八烷基）酯，1, 1, 3-三（2-甲基-二-十三烷基亞磷酸-5-第三丁基苯基）丁烷，亞磷酸-4, 4'-亞丁基雙（3-甲基-6-第三丁基）十三烷酯，亞磷酸-4, 4'-亞丁基雙（3-甲-6-第三丁基-二（十三烷基）酯酯，二亞磷酸-雙（2, 4-第三丁基苯基）季戊四醇酯，二亞磷酸-雙（2, 6-二-第三丁基-4-甲基苯基）季戊四醇酯，二磷酸四（2, 4-二-第三丁基苯基）4, 4'-二伸苯酯，二亞磷酸二硬脂基季成四醇酯，亞磷酸十三烷酯，亞磷酸三硬脂酯，亞磷酸-2, 2'-亞甲基雙（4, 6-二-第三丁基苯基）辛酯，山梨糖醇三亞磷酸-二硬脂基-單-C₃₀-二元醇酯和二亞磷酸雙（2, 4, 6-三-第三丁基苯基）季戊四醇酯。在這些化合物當中，二磷酸季戊四醇酯，諸如二亞磷酸雙（2, 4-二-第三丁基苯基）季戊四醇酯和二亞磷酸雙（2, 6-二-第三丁基-4-甲基苯基）季戊四醇酯，以及二亞磷酸四（2, 4-二第三丁基苯基）4, 4'-雙伸苯酯當包含在形成模製物件之熱塑性樹脂組成物中時可改良模製物件之抗熱性。

這些磷抗氧化劑可單一地或綜合使用。

磷抗氧化劑（D）之用量為0.05-2重量份數（以100重量份數成份（A），（B）和（C）之總重量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (22)

為基準)。前述數量宜為 0.1 - 1.5 重量份數，尤以 0.2 - 1.0 重量份數為宜。

本發明之熱塑性樹脂組成物中除了上述磷抗氧化劑 (D) 之外，還可併入其他抗氧化劑。可與磷抗氧化劑一起使用之這些其他抗氧化劑包括酚抗氧化劑，硫抗氧化劑及胺抗氧化劑。

本發明中所用酚抗氧化劑之實例包括 3, 9 - 雙 { 2 - [3 - 第三丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丙醯 } - 1, 1 - 二甲基乙基 } - 2, 4, 8, 10 - 四氧雜螺旋 [5.5] 十一碳烷， 2, 6 - 二 - 第三丁基 - 對 - 甲苯酚， 2, 4, 6 - 三 - 第三丁基酚，正十八烷基 - 3 - (4' - 羥基 - 3', 5' - 二 - 第三丁基苯基) 丙酸酯，苯乙烯化酚， 4 - 羥甲基 - 2, 6 - 二 - 第三丁基酚， 2, 5 - 二 - 第三丁基羥基醌，環己基酚，丁基羥基苯乙醚， 2, 2' - 亞甲基雙 (4 - 甲基 - 6 - 第三丁基酚)， 2, 2' - 亞甲基雙 (4 - 乙基 - 6 - 第三丁基酚)， 4, 4' - 亞異丙基雙酚， 4, 4' - 亞丁基雙 (3 - 甲基 - 6 - 第三丁基酚)， 1, 1 - 雙 (4 - 羥基苯基) 環己烷， 4, 4' - 亞甲基雙 (2, 6 - 二 - 第三丁基酚)， 2, 6 - 雙 (2' - 羥基 - 3' - 第三丁基 - 5' - 甲基苯甲基) - 4 - 甲基酚， 1, 1, 3 - 三 (2 - 甲基 - 4 - 羥基 - 5 - 第三丁基苯基) 丁烷， 1, 3, 5 - 三甲基 - 2, 4, 6 - 三 (3, 5 - 二 - 第三丁基 - 4 - 羥基苯甲基) 苯， 四 [亞甲基 3 - (3, 5 - 二 - 第三丁基 - 4 - 羥基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (23)

基丙酸酯) 甲烷, 三 (3, 5-二-第三丁基-4-羥苯基) 黑尿酸酯, 三 [β-(3, 5-二-第三丁基-4-羥基苯基) 丙醯氧基乙基] 黑尿酸酯, 4, 4'-硫代雙 (3-甲基-6-第三丁基酚), 2, 2'-硫代雙 (4-甲基-6-第三丁基酚), 4, 4'-硫代雙 (2-甲基-6-第三丁基酚) 及 N, N'-六伸甲基雙 (3, 5-二-第三丁基酚-4-羥基肉桂醯胺)。

胺抗氧化劑之實例包括 4, 4'-雙 (α, α-二甲基苯甲基) 二苯胺, 苯基-α-萘胺, 苯基-β-萘胺, 苯基-β-萘胺, N, N'-二苯基-對-伸苯基二胺, N, N'-二-β-萘基-對-伸苯基二胺, N-環己基-N'-苯基-對-伸苯基二胺, N-苯基-N'-異丙基-對-伸苯基二胺, 醛醇-α-萘胺, 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二羥基酯和 6-乙氧基-2, 2, 4-三甲基-1, 2-二羥基醌之聚合物。

再者, 硫抗氧化劑之實例包括硫代雙 (β-萘醇), 硫代雙 (N-苯基-β-萘基-胺), 2-巯基苯並噻唑, 2-巯基苯並咪唑, 十二烷基硫醇, 四甲基秋蘭姆單硫化物, 四甲基秋蘭姆二硫化物, 二丁基二硫代胺甲酸鏷, 異丙基黃蓍酸鏷, 硫代二丙酸二月桂酯及硫代二丙酸二硬脂酯。

這些其他抗氧化劑可單一地或綜合使用。其仲尤以綜合使用酚抗氧化劑和胺抗氧化劑為宜。

這些其他抗氧化劑之用量通常不大於 2 重量份數, 宜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (24)

為 0.1 - 1.0 重量份數 (以 100 重量份數成份 (A)) , (B) 和 (C) 總和為基準) 。

雖然本發明之熱塑性樹脂組成物包含如上所述之特定聚醯胺 (A) , 接枝改良共聚物 (B) , 脂族聚醯胺和磷抗氧化劑 (D) , 但亦可併入添加物, 諸如無機填料, 有機填料, 熱安定劑, 風化安定劑, 抗靜電劑, 避免滑動劑, 抗阻滯劑, 抗模糊劑, 助滑劑, 顏料, 染料, 天然油, 合成油及蜡, 只要併入後不破壞組成物性質即可。

用為無機填料之纖維的適當實例包括玻璃纖維, 碳纖維和硼纖維。這些纖維性填料中尤以玻璃纖維為宜。本發明之組成物在併入玻璃纖維之時產生改良模製力, 而由其製得之模製物件具有經改良機械性質 (諸如, 張力強度, 撓曲強度及撓曲模數) , 以及經改良熱性質 (諸如熱變形溫度) 。如上所述玻璃纖維的平均長度通常為 0.1 - 20 mm , 宜為 0.3 - 6 mm , 縱橫比通常為 10 - 2000 , 宜為 30 - 600 。宜使用平均長度及縱橫比在前述範圍內之玻璃纖維。諸如上述之玻璃纖維用量通常不大於 200 重量份數, 宜為 5 - 180 重量份數, 更宜為 50 - 150 重量份數 (以 100 重量份數組成物之樹脂成份為基準) 。

除了上述無機纖維狀填料之外, 在本發明中可使用各種形態 (諸如, 粉末形態, 顆粒形態, 片狀, 針狀, 布狀及墊片形態) 之填料。前述填料之實例包括粉狀或片狀無機化合物, 諸如二氧化矽, 二氧化矽氧化鋁, 氧化鋁, 二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (25)

氧化鈦，滑石粉，矽藻土，黏土，玻璃，雲母，石膏，紅色氧化鐵及氧化鋅；針狀無機化合物，諸如鈦酸鉀；完全芳族聚醯胺，諸如，聚一對一伸苯基對醯醯胺，聚一間一伸苯基對醯醯胺，聚一對一伸苯基異醯醯胺，聚一間一伸苯基異醯醯胺，二胺基二苯基醚及對醯酸（或異醯酸之縮合產物與對一（或一間）一胺基苯酸之縮合產物；完全芳族聚醯胺基醯亞胺，諸如二胺基二苯基醚和苯偏三酸酐或苯均四酸酐之縮合產物；完全芳族聚酯；完全芳族聚醯亞胺；含雜環化合物，諸如聚苯並咪唑和聚咪唑基菲繞啉；以及織造物件，諸如由粉狀，片狀，纖維狀或布狀聚四氫乙烯形成者。

這些填料當中以粉狀填料為宜，尤以滑石粉為宜。

可綜合使用二或更多種這些填料。經用矽烷偶合劑或鈦偶合劑處理之這些填料亦可使用。粉狀填料之平均顆粒大小通常為 $0.1 - 200 \mu m$ ，宜為 $1 - 100 \mu m$ 。

粉狀填料之用量通常不大於 200 重量份數，宜為不大於 100 重量份數而尤其是 0.5 - 50 重量份數（以 100 重量份數樹脂組成物為基準）。

本發明之樹脂組成物亦可和抗熱性樹脂一起使用。抗熱性熱塑性樹脂之實例包括 PPS（聚伸苯基硫化物），PPE（聚伸苯基醚），PES（聚醚磺），PEI（聚醯醯亞胺）和 LCP（液晶態聚合物），且更進一步包括這些樹脂之經改良產物。聚伸苯基硫化物是本發明中最理想的。本發明之樹脂組成物所包含之前述抗熱性熱塑性樹

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (26)

脂的數量通常小於 50 重量%，宜為 0 - 40 重量%。

在樹脂組成物包含數量通常為 5 - 50 重量份數，宜為 5 - 30 重量份數（以 100 重量份數上述芳族聚醯胺（A）為基準）脂族聚醯胺（C），以及接枝改良 α -烯屬烴聚合物和／或接枝改良芳族乙烯基烴類化合物／共軛二烯共聚物或其氫化產物（B）（其數量通常為 15 - 70 重量份數，宜為 25 - 50 重量份數，以 100 重量份數芳族聚醯胺（A）和脂族聚醯胺（C）為基準）時可獲得具優異抗熱性之連接器。

本發明之熱塑性樹脂組成物可由混合及熔解芳族聚醯胺（A），接枝改良共聚物（B），脂族聚醯胺（C），以及任意地，磷抗氧化劑（D），以及若必要的話，添加物及其他樹脂。例如，熔解芳族聚醯胺（A），接枝改良共聚物（B）和脂族聚醯胺（C），再於所得熔融混合物中併入磷抗氧化劑，若需要時，諸如前述之填料，以及必要時，其他樹脂。在以上製備中可使用一般捏合裝置，諸如擠壓器及捏合器。

當進行如上所述之捏合時，接枝改良共聚物（B）和脂族聚醯胺（C）通常最後分散於芳族聚醯胺（A）中以形成所謂之聚合物合金。

具有所需形狀之模製物件可由熱塑性樹脂組成物，依傳統熔模方法，諸如壓模方法，注模方法及擠壓模製方法製得。

例如，將熔融狀態之本發明樹脂組成物引入具有預熱

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (27)

至約 350 - 300 °C 澆筒之注模機器中，再注入預計形狀之模中而形成模製物件。

由本發明之熱塑性樹脂組成物製成之模製物件的形狀並無特殊限制。例如，由熱塑性樹脂組成物製得電氣用具，一般工業用零件，機器零件，諸如齒輪及凸輪，以及電子零件，諸如印刷電路板及電子零件外框。此外，本發明之樹脂組成物適供作為模製汽車內部及外部零件用之樹脂，引擎室內部零件，汽車電子零件，等。

本發明之熱塑性樹脂尤適供作為製造連接器（其和電迴路相互連接）用之樹脂。亦即，由前述樹脂組成物所形成之連接器（例如，藉由注模製成者）具有在加熱一次之後的韌性降低減少，以及優異的抗熱性。近年來，由前述連接器提供之電子零件經常藉由 IR - 射線再流動方法，等焊接，而傳統連接器有時在利用 IR - 射線再流動方法，等加熱時減低它們之韌性。連接器之伸長性因韌性降低而減低，因而連接器相互間連接之連接操作（裝配操作）有時不能順利地進行。而且，當此等連接器用於汽車引擎器中之時，它們因重加熱而降低韌性，且在減低其耐用性。由本發明熱塑性樹脂組成物所形成之連接器如上所述地，韌性降低減少，且甚至在加熱時，保有所需之伸長性。結果，連接器相互連接用之連接操作可輕易地進行，且亦改良連接器之耐用性。

本發明之作用：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (28)

本發明提供具優異抗熱性，抗吸水性，可模製力，等之新穎熱塑性樹脂組成物。

由熱塑性樹脂組成物形成之模製物件具優異之抗熱性，尤其是當模製物件在未加熱及加熱一次間之伸長性差異小。亦即，可製得加熱時韌性降低減少之模製物件。

此外，當磷抗氧化劑被併入樹脂組成物中時，由樹脂組成物製成之模製物件的衝擊強度經改良。

本發明之熱塑性樹脂組成物可適當地被利用諸如前述性質而被用為模製連接器用之熱塑性樹脂。

本發明之連接器用樹脂組成物包含芳族聚醯胺，特定接枝改良共聚物，脂族聚醯胺及任意地特定比例之磷抗氧化劑，因而，甚至當連接器長時間曝於高溫（例如，150℃或更高）下之時，連接器之韌性降低減少。

因而，由樹脂組成物所形成之連接器之韌性降甚至當連接器曝於相當高溫度（例如，當利用IR—射線再流動方法，等焊接時）下之時變小。因而，連接器可令人滿意地裝置於儀器中，且不易產生連接失敗。

當本發明之樹脂組成物供連接器用之時，可製得具有如上所述優異韌性之連接器。由本發明之樹脂組成物形成之連接器亦具有優異之機械性質及低吸水性（其係芳族聚醯胺天然具有的性質）。

本發明參考下列實例詳細說明於下，但吾人需知本發明一點都不限於這些實例。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (29)

合成實例 1

如下所述製造三種不同的芳族聚醯胺 (聚醯胺 A, 聚醯胺 B, 聚醯胺 C)。

製造芳族聚醯胺 A :

在 1 ℓ 反應器中, 在用氮氣沖滌反應器之後引入 254 g (2.19 mol) 1,6-二胺基己烷, 247 g (1.49 mol) 對酞酸, 106 g 異酞酸, 0.45 g (4.25×10^{-3} mol) 次磷酸鈉 (催化劑) 及 148 ml 經離子交換水, 再使其在 250 °C, 35 kg/cm² 下反應 1 小時。對酞酸對異酞酸之分子比值為 70 : 30。

1 小時之後, 如此形成之反應產物由反應器取出而放入連接至反應器之壓力低於反應器約 10 kg/cm² 之接收瓶內而得到 545 g 聚醯胺先質, 其固有黏度 $[\eta]$ 為 0.10 dl/g (30 °C, 濃硫酸下測定, 除非另外指明, 否則黏度均以相同方法測定)。

乾燥如此製得之聚醯胺先質, 再令乾燥後之聚醯胺先質在 330 °C 滾筒溫度下, 使用雙螺旋擠壓器熔融聚合而得芳族聚醯胺 A。

對酞酸單元之含量為 70 mol% 而異酞酸單元之含量為 30 mol%。

芳族聚醯胺之物理性質如下: 固有黏度為 1.1 dl/g, 熔點為 325 °C 而玻璃轉化溫度為 125 °C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (30)

製備芳族聚醯胺 B

重複製備芳族聚醯胺 A 之方法，但使用己二酸取代異酞酸（對酞酸對己二酸之分子比值為 55 : 45）而得芳族聚醯胺 B。

對酞酸單元含量為 55 mol % 而己二酸單元含量為 45 mol %。

此芳族聚醯胺 B 之物理性質如下：固有黏度為 1.1 dl / g，熔點為 312 °C 而玻璃轉化溫度為 80 °C。

製備芳族聚醯胺 C：

重複製備芳族聚醯胺 A 之方法，但再加入癸二酸（對酞酸對異酞酸對癸二酸之分子比值為 70 : 20 : 10）而得芳族聚醯胺 C。

對酞酸單元之含量為 70 mol %，異酞酸單元之含量為 20 mol % 而癸二酸單元之含量為 10 %。

芳族聚醯胺 C 之物理性質如下：固有黏度為 1.05 dl / g，熔點為 316 °C 而玻璃轉化溫度為 110 °C。

合成實例 2：

如下所述製備 4 種不同的經改良（共）聚合物（經改良彈性共聚物 A，經改良彈性共聚物 B，經改良彈性共聚物 C，經改良彈性共聚物 D）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (31)

製備經改良聚合物 A :

於 5 k g 固有黏度 $[\eta]$ 為 3.74 dl / g 之高密度聚乙烯丸粒中加入在 25 g 丙酮中之 50 g 馬來酸酐和 2 g 有機過氧化物 (高品名稱為 Perhexene 25 B, Nihon Yushi K. K. 製造), 並予以充份混合。混合物在熔融態, 250 °C 滾筒溫度下反應, 再用雙螺旋擠壓器 (商品名稱: PCM 45, Ikegai Tekko K. K. 製造) 粒化。

如此製得之樹脂包含 0.96 重量% 接枝馬來酸酐。

製造經改良共聚物橡膠 B

乙烯 / 丙烯共聚物橡膠 (其中, 乙烯和丙烯係以 81 : 19 之乙烯 : 丙烯分子比值共聚合) 係由傳統方式製成。共聚物之固有黏度 $[\eta]$ 為 2.19 dl / g (在十氫萘中, 135 °C 下測定)。

乙烯 / 丙烯共聚物橡膠和馬來酸酐反應而得到含有 0.77 重量% 接枝馬來酸酐之馬來酸酐接枝改良的乙烯 / 丙烯共聚物橡膠。

製備經改良之共聚物橡膠 C :

乙烯重複單元含量為 78 mol %, Mooney 黏度為 90 而碘值為 13 g / 100 g 之乙烯 / 丙烯 / 亞乙基原冰片烯共聚物與馬來酸酐反應而得到含有 0.86 重量% 接枝改良馬來酸酐之經馬來酸酐改良的乙烯 / 丙烯 / 亞乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (32)

基原冰片烯共聚物橡膠。

製備改良共聚物 D :

由氫化苯乙烯／丁二烯／苯乙烯嵌段共聚物而製得之氫化苯乙烯／丁二烯／苯乙烯嵌段共聚物（商品名稱：K-raton G 1 6 5 2, Shell Chemical Co., Ltd., 含有 2 9 重量% 苯乙烯重複單元）與馬來酸酐共聚物反應而得到經馬來酸酐接枝改良的氫化苯乙烯／丁二烯／苯乙烯嵌段共聚物，其包含 1 . 9 4 重量% 接枝馬來酸酐。

合成實例 3 :

如商售脂族聚醯胺（尼龍）一般地製備尼龍 6（NY 6, 商品名稱 CM 1 0 2 1, Toray K. K. 製造），尼龍 1 1（NY 1 1, 商品名稱：Rinsan BMN0, Toray K. K. 製造）和尼龍 6 1 0（NY 6 1 0, Daicel Hules K. K. 製造）以供以下實例之用。

實例 1 : 捏合 6 0 重量份數合成實例 1 中製得之聚醯胺 A, 2 0 重量份數合成實例 2 中製得之接枝改良共聚物 B 和 2 0 重量份數合成實例 3 中所述之尼龍 1 1（NY 1 1）, 再加以粒化。

大小為 2 m m 之 ASTM type IV 測試片由如此製得之丸粒形成，再於這些測試片上測得斷裂伸長強度（TS）和斷裂伸長度（亦即，韌度，EL）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (33)

其次，由如上所述相同方法所形成之測試片在 150℃ 下加熱 24 小時，再測其斷裂張力強度 (TS) 及斷裂伸張度 (亦即，韌度，EL)。

結果示於表 1 中。

實例 2：

重複實例 1，但聚醯胺 B，接枝改良共聚物 B 和尼龍 11 (NY 11) 之混合數量分別改為 70 重量份數，20 重量份數及 10 重量份數而製得丸粒。由該丸粒形成測試片，再對這些測試片測得斷裂張力強度 (TS) 和斷裂伸長度 (EL)。

結果示於表 1 中。

實例 3：

重複實例 2，但使用改良聚合物 A 取代接枝改良共聚物 B 而得到丸粒。由前述丸粒製得測試片，再於測試片上測得斷裂張力強度 (TS) 和斷裂伸長度 (EL)。

結果示於表 1 中。

參考實例 1：

捏合 80 重量份數合成實例 1 中製得之聚醯胺 B 和 20 重量份數合成實例 2 中形成之改良聚合物 A 的混合物，再粒化。由如此製得之丸粒形成測試片，再於這些測試片上測得斷裂張力強度 (TS) 及斷裂伸長度 (EL)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (34)

實例 1 - 3 和比較實例 1 - 4 中製得之樹脂組成物的抗熱性根據這些測試片之斷裂張力強度 (T S) 及斷裂伸長度 (E L) 評估。

結果示於表 1 中。

比較實例 1 - 4 :

重複實例 1 , 但聚醯胺 B 和合成實例 3 中所述之尼龍依下示比例混合且不使用接枝改良共聚物 B 而製得丸粒。由丸粒製得測試片, 並於這些測試片上測得斷裂張力強度 (T S) 和斷裂伸長度 (E L) 。

比較實例 1 : 聚醯胺 B : 80 重量份數

尼龍 1 1 : 20 重量份數

比較實例 2 : 聚醯胺 B : 80 重量份數

尼龍 6 1 0 : 20 重量份數

比較實例 3 : 聚醯胺 B : 60 重量份數

尼龍 1 1 : 40 重量份數

比較實例 4 : 聚醯胺 B : 60 重量份數

尼龍 6 1 0 : 40 重量份數

結果示於表 1 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (35)

表 1

	熱處理前		熱處理後	
	TS (kg/cm ²)	EL (%)	TS (kg/cm ²)	EL (%)
實例 1	540	68	550	54
實例 2	560	54	570	46
實例 3	630	40	660	30
參考 實例 1	670	54	710	25
比較 實例 1	760	32	870	17
比較 實例 2	890	40	920	12
比較 實例 3	730	39	740	25
比較 實例 4	790	68	850	29

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (36)

實例 4 :

捏合 60 重量份數聚醯胺 A (合成實例 1 中製得) , 20 重量份數接枝改良共聚物 B (合成實例 2 中製得) 和 20 重量份數合成實例 3 中所述之尼龍 11 (NY 11) 混合物, 再粒化。

由如此製得之丸粒, 依類似實例 1 之方法形成測試片。於這些測試片上測得斷裂張力強度 (TS) 和斷裂伸長度 (亦即, 韌度, EL)。

其次, 如上所述相同方法形成之測試片在 150 °C 下加熱 24 小時, 再測定斷裂張力強度 (TS) 和斷裂伸長度 (亦即, 韌度, EL)。

實例 5 :

重複實例 4, 但聚醯胺 A, 接枝改良共聚物 B 及尼龍 11 (NY 11) 之數量分別改為 70 重量份數, 20 重量份數及 10 重量份數而得丸粒。依類似實例 1 之方法, 由如此製得之丸粒形成測試片。於測試片上測定斷裂張力強度 (TS) 及斷裂伸長度 (EL)。

結果示於表 2 中。

參考實例 2 :

捏合 80 重量份數合成實例 1 中製得之聚醯胺 A 和 20 重量份數合成實例 2 中製得之改良聚合物 B 並加以粒化。由如此製得之丸粒形成測試片。在測試片上測定斷裂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (37)

張力強度 (T S) 及斷裂伸長度 (E L)。實例 4 至 5 和比較實例 5 中製得之組成物的抗熱性根據這些測試片之斷裂張力強度 (T S) 及斷裂伸長度 (E L) 評估。

結果示於表 2 中。

比較實例 5 :

重複實例 4，但使用不含接枝改良共聚物 B 之 80 重量份數聚醯胺 A 和 20 重量份數合成實例 3 中述及之尼龍 11 的混合物而製得丸粒。由如此製得之丸粒形成測試片。於這些測試片上測得斷裂張力強度 (T S) 及斷裂伸長度 (E L)。

結果示於表 2 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (38)

表 2

	熱處理前		熱處理後	
	TS (kg/cm ²)	EL (%)	TS (kg/cm ²)	EL (%)
實例 4	580	63	620	25
實例 5	590	50	660	22
參考 實例 2	730	50	870	15
比較 實例 5	980	40	1120	9

由表 1 及表 2 中所列實例，比較實例及參考實例中之數據相比較之下顯見包含本發明之熱塑性樹脂組成物的模製物件（諸如連接器）之斷裂伸長度的降低（因加熱所引起）可減小。因此，由本發明之樹脂組成物模製而成的連接器縱當加熱時亦不致降低其優異之彈性而保有必要的韌度。

五、發明說明 (39)

實例 6 - 1 1 , 比較實例 6 - 8

混合表 3 中所列比例之聚醯胺 (聚醯胺 A , B , C) (合成實例 1 中製得) , 接枝改良共聚物 (接枝改良共聚物 A , B , C , D) (合成實例 2 中所提及) , 尼龍 6 (NY) 及尼龍 1 1 (NY 1 1) (合成實例 3 中製得) 與以下述及之抗氧化劑, 捏合且粒化而得樹脂組成物之丸粒。

所用抗氧化劑如下:

磷抗氧化劑 A : 二亞磷酸 - 四 (2 , 4 - 二 - 第三丁基苯基) - 4 , 4 ' - 雙伸苯基 (商品名稱 : Sandostab P-EPQ, Sandot Co., Ltd. 製造) ;

磷抗氧化劑 B : 二亞磷酸 - 雙 (2 , 6 - 二 - 第三丁基 - 4 - 甲基苯基) 季戊四醇酯 (商品名稱 : Mark PEP-36, Asahi Denka K. K. 製造) ;

胺抗氧化劑 : 4 , 4 ' - 雙 (α , α - 二甲基苯甲基) 二苯胺 (商品名稱 : Norac CD, Ouchi Shinkokagaku K. K. 製造) ; 以及

酚抗氧化劑 : 3 , 9 - 雙 { 2 - [3 - (3 - 第三丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丙醯] - 1 , 1 - 二甲基乙基 } - 2 , 4 , 8 , 1 0 - 四氧雜螺旋 [5 , 5] 十一碳烷 (商品名稱 : Sumilizer GA-80, Sumitomo Kagaku K. K. 製造) 。

由如此製得之丸粒形成測試片, 再於這些測試片上測定張力強度, 斷裂伸長度, 懸臂樑式衝擊強度 (2 3 ° C ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (40)

V 字形刻痕) , 撓曲強度, 撓曲模數及熱變形溫度。亦由類似上述方法測定測試片之斷裂張力強度和伸長度。測試方法如下所述。

張力強度 (T S) 係依 A S T M D 6 3 8 測定。

斷裂伸長度 (E L) 係依 A S T M D 6 3 8 測定。

。

V 子形刻痕測試片之懸臂樑式衝擊強度係在 2 3 °C 下, 依 A S T M D 2 5 6 測定。

撓曲強度係依 A S T M D 7 9 0 測定。

撓曲模數係依 A S T M D 7 9 0 測定。

熱變形溫度 (H D T) 係依 A S T M D 6 4 8 測定。

結果示於表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (41)

表 3

	實例6	實例7	實例8	實例9	實例10	實例11
聚醯胺A	—	—	70	—	—	—
聚醯胺B	75	75	—	75	75	—
聚醯胺C	—	—	—	—	—	70
接枝改良聚合物A	—	—	—	—	10	—
接枝改良聚合物B	20	—	20	—	—	20
接枝改良聚合物C	—	20	—	—	—	—
接枝改良聚合物D	—	—	—	15	10	—
聚醯胺 NY 6	—	5	—	—	—	10
聚醯胺 NY 11	5	—	10	10	5	—
磷類抗氧化劑A	—	—	—	0.5	0.5	0.5
磷類抗氧化劑B	0.5	—	0.5	—	—	—
胺類抗氧化劑	—	—	—	—	0.5	—
酚類抗氧化劑	—	—	0.5	0.5	—	—
TS (kg/cm ²)	560	620	590	610	610	740
EL (%)	54	44	55	65	46	65
撓曲強度 (kg/cm ²)	700	810	850	900	910	1130
撓曲模數 (kg/cm ²)	17000	19800	20900	21300	21000	26100
衝擊強度 (kg/cm ²)	81	105	14	23	19	14
HDT (°C)	81	93	96	87	92	91
<u>熱處理後</u>						
TS (kg/cm ²)	570	650	630	640	630	760
EL (%)	48	35	30	48	31	43

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

由熱塑性樹脂組成物所形成之連接器

一種由熱塑性樹脂組成物所形成之連接器，用來製備連接器之樹脂組成物包含：

(A) 由下列各成分組成之芳族聚醯胺：

二羧酸單元，其包含 40 - 70 mol % 源自對酞酸之單元，與 30 - 60 mol % 源自異酞酸和 / 或具有 4 - 10 個碳原子之脂族二羧酸的單元，以及源自 C₄ - C₈ 脂族二胺和 / 或脂環族二胺之二胺單元，

該芳族聚醯胺之固有黏度為 0.5 - 3.0 dl / g (在 30 °C，濃硫酸中測得) 而熔點高於 300 °C，

(B) 至少一種經馬來酸酐接枝改良的 α -烯屬烴聚合物，其係選自由接枝改良的結晶性烯屬烴聚合物、接枝改良的乙烯 / α -烯屬烴共聚物 (乙烯 / α -烯屬烴之莫耳比為 50 / 50 至 95 / 5) 、接枝改良的芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物及其氫化產物所組成之群

英文發明摘要(發明之名稱：

附註：本案已向

日本

國(地區)申請專利、申請日期：

1990.11.30

案號：

339331/1990

四、中文發明摘要（發明之名稱：)

組；以及

(C) 脂族聚醯胺，其係由含有 5 - 12 個碳原子的
內醯胺或胺基羧酸經開環聚合而成，

(D) 磷抗氧化劑，

其中，該熱塑性樹脂組成物包含 10 - 80 重量份經
馬來酸酐接枝改良的 α -烯屬烴聚合物 (B) 與 5 - 80
重量份脂族聚醯胺 (C) (以 100 重量份芳族聚醯胺 (A)
為基準)，及 0.05 - 2 重量份磷抗氧化劑 (D)
(以成分 (A)，(B) 及 (C) 總量 100 重量份為基
準)。

英文發明摘要（發明之名稱：)

附註：本案已向

國 (地區) 申請專利、申請日期：

案號：

238420

申請日期	81 年 1 月 16 日
案 號	81100289
類 號	H01L 23/48, 23/49 C08L 99/06, 51/00, C08K 5/49

修正
83.10.21 補充

公 告 本

(以上各欄由本局填註)

新 式 樣 專 利 圖 說

一、新式樣物 品名稱	中 文	由熱塑性樹脂組成物所形成之連接器
	英 文	Connector formed from thermoplastic resin composition
二、創作人	姓 名	(1) 豐田昭德 (2) 池尻文利 (3) 山本實裕
	國 籍	(1) (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內 (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內 (3) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 三井石油化學工業股份有限公司 三井石油化学工業株式會社 (2) 矢崎總業股份有限公司 矢崎總業株式會社
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區霞が關三丁目二番五號 (2) 日本國東京都港區三田一一四一二八
	代 表 人 名 姓	(1) 竹林省吾 (2) 矢崎裕彦

裝

訂

線

238420

申請日期	81 年 1 月 16 日
案 號	81100289
類 號	

E4

(以上各欄由本局填註)

新 式 樣 專 利 圖 說		
一、新式樣物 品名稱	中 文	
	英 文	
二、創作人	姓 名	(4) 網本良勝 (5) 西村勝成 (6) 神田政博
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內
	住、居所	(5) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六一一二 三井石油化学工業株式會社內 (6) 日本國靜岡縣榛原郡榛原町布引原二〇六一一 矢崎部品株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

038410

申請日期	81 年 1 月 16 日
案 號	81100289
類 號	

E4

(以上各欄由本局填註)

新 式 樣 專 利 圖 說

一、新式樣物 品名稱	中 文	
	英 文	
二、創作人	姓 名	(7) 加藤哲男
	國 籍	(7) 日本
	住、居所	(7) 日本國靜岡縣榛原郡榛原町布引原二〇六一一 矢崎部品株式会社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

238420 修正
88.10.2P 補充

...
B7
C7
D7

公 書 本

六、申請專利範圍

附件 1 A：第 8 1 1 0 0 2 8 9 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 3 年 1 0 月修正

1. 一種由熱塑性樹脂組成物所形成之連接器，用來製備連接器之樹脂組成物包含：

(A) 由下列各成分組成之芳族聚醯胺：

二羧酸單元，其包含 40 - 70 mol % 源自對酞酸之單元，與 30 - 60 mol % 源自異酞酸和 / 或具有 4 - 10 個碳原子之脂族二羧酸的單元，以及源自 C₄ - C₈ 脂族二胺和 / 或脂環族二胺之二胺單元，

該芳族聚醯胺之固有黏度為 0.5 - 3.0 dl / g

(在 30 °C，濃硫酸中測得) 而熔點高於 300 °C，

(B) 至少一種經馬來酸酐接枝改良的 α -烯屬烴聚合物，其係選自由接枝改良的結晶性烯屬烴聚合物、接枝改良的乙烯 / α -烯屬烴共聚物 (乙烯 / α -烯屬烴之莫耳比為 50 / 50 至 95 / 5)、接枝改良的芳族乙烯基烴類化合物 / 共軛二烯共聚物及其氫化產物所組成之群組；以及

(C) 脂族聚醯胺，其係由含有 5 - 12 個碳原子的內醯胺或胺基羧酸經開環聚合而成，

(D) 磷抗氧化劑，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

其中，該熱塑性樹脂組成物包含 10 - 80 重量份經馬來酸酐接枝改良的 α -烯屬烴聚合物 (B) 與 5 - 80 重量份脂族聚醯胺 (C) (以 100 重量份芳族聚醯胺 (A) 為基準)，及 0.05 - 2 重量份磷抗氧化物 (D) (以成分 (A)，(B) 及 (C) 總量 100 重量份為基準)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線