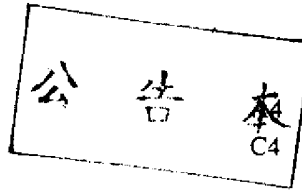


申請日期	85. 10. 30.
案 號	85113229
類 別	(ofc 21/00)



(以上各欄由本局填註)

421661

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	樹脂組合物
	英 文	RESIN COMPOSITION
	日 文	樹脂組成物
二、發明 人	姓 名	1.秋葉 勇 3.岸井 史郎 5.石井 正雄 2.中田 博通 4.大石 厚志
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	1.日本國東京都小金井市東町4-37-10-101 2.日本國茨城縣鹿島郡神栖町知手中央5-1-34 3.日本國茨城縣鹿島郡波崎町太田98-1-404 4.日本國千葉縣銚子市長塚町6-4460-2 5.日本國茨城縣鹿嶋市宮中3333-128
	姓 名 (名稱)	日商克拉雷股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國岡山縣倉敷市酒津1621番地
	代 表 人 姓 名	松尾 博人

421661

(由本局填寫)	承辦人代碼：
	大類：
	IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期 1995.10.31. 案號：7-306541，☐有 ☒無主張優先權
日本 1996.5.17. 8-148214 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明範疇

本發明有關一種樹脂組合物，包含 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂及末端具有羥基之特定嵌段共聚物。本發明亦有關一種樹脂組成物，包含 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂及於末端具有羥基之特定嵌段共聚物，其適於製造高爾夫球之覆層，並有關一種具有由該樹脂組成物製得之覆層之高爾夫球。

2. 相關技藝描述

α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂習用於各種包裝材料、汽車零件、滑雪靴等，極度利用其優越韌性、機械強度、耐磨性、抗油性等。

然而，該離子鍵聚合樹脂所製之模塑品通常具有高硬度，因此期望使 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂具有可撓性，同時保持其韌性、機械強度、耐磨性、抗油性等。

尤其，具有由 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂所製之覆層之高爾夫球，與具有由"巴拉塔"橡膠所製之覆層之高爾夫球比較之下，具有耐磨性優越之優點。

另一方面，具有由 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂所製之覆層的高爾夫球具有該覆層之硬度高至使擊球感覺變差之問題。良好之擊球感覺為高爾夫球手所公認之高爾夫球性質所亟需之性質。因此，於具有由離子鍵聚合樹脂所製之覆層之高爾夫球中，尋求賦予該覆層可撓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明(2)

性，以改善擊球感覺之方式。

至於賦予 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂可撓性之嚐試，已知有下列四種方法。

- (i) 一種方法係其中軟型離子鍵聚合樹脂，即包含烯烴化合物、不飽和羧酸及諸如丙烯酸酯之不飽和單體之三聚物之鹽與 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂摻和(參照日本專利公開申請案1-308577)。
- (ii) 一種方法係其中特定乙烯/乙酸乙酯共聚物之皂化產物與 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂摻和(參照日本專利公開公告5-345051)。
- (iii) 一種方法係其中芳族乙烯基化合物/共軛二烯化合物嵌段共聚物之氫化產物與 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂摻和(參照U.S.P. 3,792,124)。
- (iv) 一種方法係其中經順丁烯二酸酐等物修飾之熱塑性彈料與 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂摻和(參照U.S.P. 4,986,545)。

然而，由包含前述第(i)及(ii)項所述之 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂之樹脂組合物所得之模塑品無法提供十分令人滿意之可撓性。而且，該模塑品介於可撓性與耐衝擊彈性之間之平衡較差，故具有由該樹脂組合物所製之覆層之高爾夫球，雖可撓性已改善，但耐衝擊彈性較佳，故應用性較差。

前述第(iii)項所述之樹脂組合物可產生具有良好可撓性之模塑品。但 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明(3)

與芳族乙烯基化合物/共軛二烯化合物嵌段共聚物之相容性差，使自該 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂所衍生之產物喪失諸如韌性、機械強度、耐磨性及抗油性等性質。

包含如前述第(iv)項般經順丁烯二酸酐修飾之熱塑性彈料之樹脂組合物具有膠凝及黃化之問題。

發明簡述

本發明之目的係提供一種新穎之 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂組合物，其可產生具有充分之可撓性，亦具有優越之韌性、機械強度、耐磨性、抗油性等性質之模塑品。此外，本發明之目的係提供一種 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂組合物，其可產生具有充分之可撓性、亦具有優越之韌性、耐磨性、抗油性等性質之模塑品，其可撓性與耐衝擊彈性間具有良好之平衡，適於製造高爾夫球之覆層，並提供具有由該樹脂組合物所製之覆層之高爾夫球。

本發明者已發現於末端處具有羰基之特定嵌段共聚物、或其氫化產物，與 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂間具有良好之相容性，摻合彼二者可產生能解決前述問題之樹脂組合物。根據該項發現，本發明者已根據下文完成本發明。

本發明提供一種樹脂組合物，其包含

- (a) 一種 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂；及

(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)

(b) 一種嵌段共聚物，其具有至少一個包含芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段A，及至少一個包含共軛二烯化合物之聚合物嵌段B，該嵌段共聚物之末端具有羥基；或其氫化產物。

此外，本發明提供一種用以製造高爾夫球覆層之樹脂組合物，其包含：

(a) 一種 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂；及

(b) 一種嵌段共聚物，其具有至少一個包含芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段A，及至少一個包含共軛二烯化合物之聚合物嵌段B，該嵌段共聚物之末端具有羥基，其中，於聚合物嵌段B中，自共軛二烯化合物所衍生之碳-碳雙鍵於至少70%之比例下氫化；

該離子鍵聚合樹脂(a)與嵌段共聚物(b)之重量比(a)/(b)=98/2至50/50。

而且，本發明提供一種具有由該樹脂組合物(後者)所製之覆層之高爾夫球。

發明詳述

本發明之樹脂組合物(包括用於製造高爾夫球覆層之樹脂組合物)含有 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂(a)。此種離子鍵聚合樹脂意指一種包含一共聚物之樹脂，該共聚物包含諸如乙烯或丙烯之 α -烯烴，及諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、烏頭酸或順丁烯二酸之不飽和羧酸，或該共聚物包含 α -烯烴、不飽和羧酸及其酯，其羧基至少一部分

(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)

與諸如鈉、鉀、鋰、銅、鎂、鋅或鋁之金屬陽離子形成鹽類。

本發明中，可使用已知之樹脂充作 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂，而無任何特定限制。例如，以使用諸如杜邦聚合物公司所售之SURLYN(商標)、Mitsui DuPont Polychemical Co. Ltd.所售之HI-MILAN(商標)、及Exxon Chemical Co.所售之IOTEK(商標)之市售產品。 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂(a)可單獨使用，或可兩種或多種結合使用。

本發明樹脂組合物(包括用於製造高爾夫球覆層之樹脂組合物)亦含有一種嵌段共聚物，其具有至少一個包含芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段A，及至少一個包含共軛二烯化合物之聚合物嵌段B，末端具有羥基，或其氫化產物[以下稱此為"嵌段共聚物(b)"]。該嵌段共聚物(b)包括式(1)至(4)所表示之嵌段共聚物或其氫化產物。



其中A表示聚合物嵌段A；B表示聚合物嵌段B；而k、l、m及n各表示1至5之整數。

嵌段共聚物(b)可單獨使用，或可兩種或多種結合使用。

構成於本發明所用之嵌段共聚物(b)中之聚合物嵌段A之芳族乙烯基化合物包括例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

、間-或對-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、乙烯基萘及乙烯基蒽。尤其，以苯乙烯及 α -甲基苯乙烯為佳。此等芳族乙烯基化合物各可單獨使用，或可兩種或多種結合使用。

芳族乙烯基化合物以含有由5至75重量%之嵌段共聚物(b)為佳，而由10至65重量%更佳。

構成於嵌段共聚物(b)中之聚合物嵌段B之共軛二烯化合物包括例如1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯及1,3-己二烯。尤其以異戊二烯及1,3-丁二烯為佳。此等共軛二烯化合物各可單獨使用，或可兩種或多種結合使用。

嵌段共聚物(b)中聚合物嵌段B之結構不特別限制，聚合物嵌段B中1,2-鍵結或3,4-鍵結之含量亦無特定限制。

嵌段共聚物(b)中聚合物嵌段A與聚合物嵌段B可就直鏈或分支鏈形式結合，或此類者之任何所需之組合方式。

於嵌段共聚物(b)中，該羥基可鍵結於或是聚合物嵌段A或是聚合物嵌段B之末端，而以鍵結於硬質區段之聚合物嵌段A之末端為佳，鍵結於包含苯乙烯之聚合物嵌段之末端更佳。鍵結於嵌段共聚物末端之羥基之存在量以使其數量不低於0.5每分子嵌段共聚物(b)之量為佳，而不低於0.6每分子嵌段共聚物(b)更佳。

用於本發明之嵌段共聚物(b)以具有由30,000至1,000,000之數量平均分子量為佳，由40,000至300,000更佳，而無特定之限制。

(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)

嵌段共聚物(b)可藉已知方法製造，而無任何特定限制。例如，可藉下述陰離子性聚合法產製。即，使用烷基鋰化合物充作起始劑，於諸如正己烷及環己烷之惰性有機溶劑中，使芳族乙烯基化合物與共軛二烯化合物連續聚合，當產物已達到所期望之分子結構及分子量時，添加氧化乙烯或氧化丙烯，之後添加具有活性氫之化合物，諸如醇、羧酸或水，以終止該聚合。因此，可得到嵌段共聚物(b)。

前文所得之嵌段共聚物(b)可視情況氫化。

就氫化之實例而言，可使用一種方法，其中前文所得之嵌段共聚物(b)於諸如正己烷或環己烷之惰性有機溶劑中，於諸如包含烷基鋁化合物及鈷或鎳之吉格列(Ziegler)型催化劑之氫化催化劑存在下，於反應溫度由20至150°C且氫壓由1至150 kg/cm²之條件下，進行氫化。

氫化之比例可根據由該樹脂組合物所得之模塑品所需之物性而適當地控制。當期望良好之耐熱性及耐候性時，以將聚合物嵌段B中碳-碳雙鍵之至少50%(其中該雙鍵係自共軛二烯化合物衍生)氫化為佳，而其至少70%氫化更佳。尤其，當該樹脂組合物用於製造高爾夫球覆層時，聚合物嵌段B中碳-碳雙鍵之至少70%(其中該雙鍵係自共軛二烯化合物衍生)需被氫化。以至少80%被氫化為佳，而至少90%更佳。

為了得知聚合物嵌段B中碳-碳雙鍵之氫化比例(其中該雙鍵係自共軛二烯化合物衍生)，藉著碘值測定法、紅外線光譜光度法、核磁共振光譜等方法測定氫化前後之碳-碳雙鍵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

含量，之後由所得之結果計算。

本發明之樹脂組合物中， α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂(a)與嵌段共聚物(b)，可於根據樹脂組合物之使用目的決定之任何重量比下摻和。通常，其重量比係介於離子鍵聚合樹脂(a)/嵌段共聚物(b)=98/2至2/98之範圍內，以由95/5至5/95為佳，而由90/10至10/90更佳。

尤其當該樹脂組合物用以製造高爾夫球覆層時，該重量比需介於離子鍵聚合樹脂(a)/嵌段共聚物(b)=98/2至50/50之範圍內，以由95/5至60/40為佳。因為若嵌段共聚物(b)之重量比低於前述範圍之下限，則幾乎無法使自該樹脂組合物製得之高爾夫球覆層具有可撓性，亦無法改善擊球感覺。

另一方面，若嵌段共聚物(b)之重量比高於前述範圍之上限，則自該樹脂組合物所得之高爾夫球覆層具有充分之可撓性，但自 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂衍生之韌性、抗油性等性質較差。

本發明之樹脂組合物中(包括用於製造高爾夫球覆層之樹脂組合物)，可在不失去其原有性質之前題下添加苯乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、聚氧化甲烯、聚苯醚樹脂、聚酯彈性體或聚氨酯等熱塑性彈性體等。亦可摻合一可塑劑，例如處理油，低分子量聚乙烯或聚乙二醇等。又，於本發明之樹脂組合物中，可摻合一無機填料，例如滑石粉、碳酸鈣、高嶺土或二氧化鈦。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

歌

五、發明說明(9)

本發明樹脂組合物中(包括用於製造高爾夫球覆層之樹脂組合物)，可添加填料，諸如玻璃纖維或碳纖維，安定劑，諸如抗氧劑、抗臭氧劑、光安定劑、UV安定劑等，抗靜電劑、模頭潤滑劑、爽滑劑、阻燃劑、發泡劑、顏料、染料、增白劑等，以調整其性質。

本發明樹脂組合物(包括用於製造高爾夫球覆層之樹脂組合物)可藉著例如使用諸如單螺桿擠塑機、雙螺桿擠塑機、捏合機、班伯里混合機(Banbury mixer)或輥機之混合機製備。

所得之樹脂組合物可藉各種習知模塑方法模塑，例如壓縮成型、射出成型、吹製成型、壓製成型、擠壓或壓延而成型。

本發明樹脂組合物具有良好之模塑性，產生具有充分之可撓性、優越之韌性、機械強度、耐磨性、抗油性等性質之模塑品。是故，利用此等特性中之絕大部分；可將本發明樹脂組合物應用於各種範疇，例如機械零件、汽車零件、電子裝置零件、玩具、靜置物、工業零件、皮帶、軟管、鞋、醫學設備、阻震器、日常必需品、雜物、建築材料、板片、薄膜、吹製成型品及其他各種模塑品，及熱熔性粘著劑或感壓性粘著劑，和用於層疊產物之粘著層的物質。尤其，當嵌段共聚物(b)之氫化比例及離子鍵聚合樹脂(a)相對於嵌段共聚物(b)之重量比設定於特定範圍內時，本發明樹脂組合物可用於製造具有相當平衡之可撓性及耐衝擊彈性之高爾夫球覆層，可產生具有良好之擊球感覺之高爾

(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)

夫球。

實施例

茲就所出示之實施例詳述本發明。

以下參考例中，各聚合物之數量平均分子量顯示使用以聚苯乙烯為標準物之凝膠滲透層析(GPC)所測定之分子量。嵌段共聚物中芳族乙烯基化合物之含量、氫化比例及每一分子聚合物之羥基含量皆自 $^1\text{H-NMR}$ 測量值計算。

參考例1

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中，送入50公斤環己烷、1,750克已充分脫水之苯乙烯及175克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於 60°C 下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加6,500克異戊二烯，以進行聚合歷經60分鐘，再添加1,750克苯乙烯，以進行聚合歷經60分鐘。之後，添加12克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因此，得到於嵌段共聚物之末端具有羥基之苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯型嵌段共聚物(以下簡稱為"SIS-OH")。所得之SIS-OH具有51,800之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中每一分子嵌段共聚物中鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.85。

此SIS-OH於環己烷中，於吉格列型催化劑存在下，於氫氛圍(50 kg/cm^2)下進一步氫化，產生SIS-OH之氫化產物(以下簡稱為"SEPS-OH")。所得之SEPS-OH具有53,000之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中每一分子嵌段共聚物中，鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.85，而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

課

五、發明說明(11)

氫化比例為98.5%。

參考例2

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中，送入50公斤環己烷、1,400克已充分脫水之苯乙烯及210克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加7,200克異戊二烯與丁二烯之混合物(重量比：50/50)，以進行聚合歷經60分鐘，再添加1,400克苯乙烯，以進行聚合歷經60分鐘。之後，添加14克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因此，得到於嵌段共聚物之末端具有羥基之苯乙烯-異戊二烯/丁二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於與參考例1相同之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEEPS-OH-1")。所得之SEEPS-OH-1具有51,700之數量平均分子量，及28重量%之苯乙烯含量，其中每一分子嵌段共聚物中，鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.83，而氫化比例為97.5%。

參考例3

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中，送入50公斤環己烷、1,750克已充分脫水之苯乙烯及210克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加250克四氫呋喃及6,500克丁二烯，以進行聚合歷經60分鐘。再添加1,750克苯乙烯，以進行聚合歷經60分鐘。之後，添加14克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因此，得到於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明 (12)

嵌段共聚物之末端具有羥基之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEBS-OH-1")。所得之SEBS-OH-1具有76,100之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中每一分子嵌段共聚物中，鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.92，而氫化比例為98.9%。

參考例4

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中，送入50公斤環己烷、1,500克已充分脫水之苯乙烯及115克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加250克四氫呋喃及7,000克異戊二烯，以進行聚合歷經60分鐘，再添加1,500克苯乙烯，以進行聚合歷經60分鐘。之後，添加14克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因此，得到於嵌段共聚物之末端具有羥基之苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"HVSIS-OH")。所得之HVSIS-OH具有78,100之數量平均分子量，及30重量%之苯乙烯含量，其中每一分子嵌段共聚物中，鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.79，而氫化例為88.9%。此外，已氫化之聚異戊二烯嵌段中1,4-鍵結確認為47.7莫耳%之含量。

參考例5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明 (13)

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中，送入50公斤環己烷、1,750克已充分脫水之苯乙烯及175克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加6,500克異戊二烯，以進行聚合歷經60分鐘，再添加1,750克苯乙烯，以進行聚合歷經60分鐘。之後，添加甲醇以終止反應。因此，得到苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEPS-1")。所得之SEPS-1具有53,000之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中氫化比例為98.9%。

參考例6

(嵌段共聚物之製造)

使用120克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，1,650克苯乙烯、6,700異戊二烯及1,650克苯乙烯如同參考例5般地連續聚合。因此得到苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEPS-2")。所得之SEPS-2具有101,600之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中氫化比例為98.9%。

實施例1至3及對照例1至3

充作 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂(a)之HI-MILAN 1652(商標：Mitsui DuPont Polychemical Co. Ltd. 所售)於表1所列之比例下，與參考例1至3及5所得之嵌段

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

共聚物摻合，之後於230°C下使用雙螺桿擠塑機熔混，而產生樹脂組合物。

自所得之樹脂組合物，於230°C模塑溫度下，使用射出成型機製備試片。所得之樹脂組合物之模塑性及自該樹脂組合物製得之模塑品(試片)之硬度、抗張強度及伸長度係藉下述方法評估。結果列於表1。

模塑性：

根據ASTM D-1238所述之方法，於200°C下於2,160克裝載下測定熔體流速(以下簡稱"MFR")，視為模塑性之指數。

硬度：

根據ASTM D-2240所述之方法，使用ASTM D硬度計測定板片型模塑品(11 cm × 11 cm × 0.2 cm)之硬度，並視為可撓性之指數。

抗張強度及伸長度：

根據JIS K6301所述之方法測定。詳言之，製備啞鈴型試片(JIS-3型)，使用因斯托(Instron)型全能試驗機(Instron Inc. 所製)於室溫下及於5 cm/分鐘之十字頭速度下，進行張力試驗，以測定抗張強度(kg/cm²)及伸長度(%)。抗張強度之測量值視為評估機械強度之指數。伸長度之測量值則視為評估可撓性之指數。

表 1

實 施 例			對 照 例		
1	2	3	1	2	3

離子鍵聚合樹脂(a)：(wt%)

五、發明說明 (15)

HI-MILAN 1652	75	50	25	100	75	25
嵌段共聚物 : (wt%)						
SEPS-OH	25					
SEEPS-OH-1		50				
SEBS-OH-1			75			
SEPS-1				25	75	
硬度 : (ASTM D)	38	31	24	46	38	30
抗張強度 :						
(kg/cm ²)	186	166	142	207	167	119
伸長度 : (%)	820	840	850	600	510	540
MFR : (g/10 min)	24	34	20	21	24	20

實施例 4 至 8 及對照例 4, 5

充作 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂(a)之 HI-MILAN 1557及 HI-MILAN 1601(商標:兩者皆為 Mitsui DuPont Polychemical Co. Ltd.所售)於表2所列之比例下與參考例1至4及6所得之嵌段共聚物摻合,之後於230°C下使用雙螺桿擠塑機熔混,產生樹脂組合物。

於230°C模塑溫度下,使用射出成型機自樹脂組合物製造試片。根據實例1之方式評估所得之樹脂組合物的各種性質。

五、發明說明 (16)

表 2

	實 施 例					對 照 例	
	4	5	6	7	8	4	5
離子鍵聚合樹脂(a) : (wt%)							
HI-MILAN 1557	35	35	35	35	35	50	35
HI-MILAN 1601	35	35	35	35	35	50	35
嵌段共聚物 : (wt%)							
SIS-OH	30						
SEPS-OH		30					
SEEPS-OH-1			30				
SEBS-OH-1				30			
HVSIS-OH					30		
SEPS-2							30
硬度 :							
(ASTM D)	41	40	42	44	39	54	45
抗張強度 :							
(kg/cm ²)	285	287	290	283	281	300	191
伸長度 : (%)	850	860	860	840	830	650	600
MFR : (g/10 min)	11	14	13	8	11	11	18

如表1及2所列示之結果所示，實例1至8之樹脂組合物具有優越之模塑性，產生具有充分之可撓性及優越之機械強

五、發明說明 (17)

度之模塑品。

參考例 7

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應容器中送入50公斤環己烷、1,400克充分脫水之苯乙烯及105克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加7,200克異戊二烯與丁二烯之混合物(重量比：50/50)以進行60分鐘之聚合，再添加1,400克苯乙烯，以進行60分鐘之聚合。之後，添加14克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因而得到於嵌段共聚物之末端具有羥基之苯乙烯-異戊二烯/丁二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEEPS-OH-2")。所得之SEEPS-OH-2具有103,400之數量平均分子量，及28重量%之苯乙烯含量，其中每分子嵌段共聚物中鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.64，而氫化比例為97.5%。

參考例 8

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應容器中送入50公斤環己烷、1,750克充分脫水之苯乙烯及210克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加250克四氫呋喃及6,500克丁二烯以進行60分鐘之聚合。再添加1,750克苯乙烯，以進行60分鐘之聚合。之後，添加14克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因此得到於嵌段共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明 (18)

聚物之末端具有羥基之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEBS-OH-2")。所得之SEBS-OH-2具有76,100之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中每分子量嵌段共聚物中鍵結於嵌段共聚物末端之羥基數為0.71，而氫化比例為98.9%。

參考例9

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中送入50公斤環己烷、1,400克充分脫水之苯乙烯及105克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加7,200克異戊二烯與丁二烯之混合物(重量比：50/50)以進行60分鐘之聚合，再添加1,400克苯乙烯，以進行60分鐘之聚合。之後，添加甲醇以終止反應。因而得到苯乙烯-異戊二烯/丁二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEEPS")。所得之SEEPS具有103,400之數量平均分子量，及28重量%之苯乙烯含量，其中氫化比例為97.3%。

參考例10

(嵌段共聚物之製造)

於裝有攪拌器之反應器中送入50公斤環己烷、1,750克充分脫水之苯乙烯及210克第二丁基鋰(10重量%，環己烷溶液)，於60°C下進行聚合歷經60分鐘。其次，添加250克四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

咏

五、發明說明(19)

氫呋喃及6,500克丁二烯以進行60分鐘之聚合。再添加1,750克苯乙烯，以進行60分鐘之聚合。之後，添加14克氧化乙烯，最後添加甲醇以終止反應。因而得到於嵌段共聚物之末端具有羥基之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯型嵌段共聚物。所得之嵌段共聚物於同於參考例1之條件下進行氫化，產生嵌段共聚物之氫化產物(以下簡稱為"SEBS")。所得之SEBS具有76,100之數量平均分子量，及35重量%之苯乙烯含量，其中氫化比例為98.9%。

參考例11

(經修飾之嵌段共聚物之製造)

將100重量份數前述參考例5所得之經氫化嵌段共聚物(SEPS-1)、3重量份數順丁烯二酸酐及0.1重量份數充作自由基起始劑之PERHEXA 25B(商標：Nippon Oil & Fats Co., Ltd.所售)均勻地乾燥摻合，之後於氮氣圍下將所得之混合物餵至雙螺桿擠塑機內，於250°C筒溫下使用順丁烯二酸酐進行修飾。於減壓下加熱自所得之經修飾嵌段共聚物去除未反應之順丁烯二酸酐，產生經修飾之嵌段共聚物(以下簡稱為"MAN-SEPS")。1H-NMR測定值顯示於MAN-SEPS中之順丁烯二酸酐添加量為2重量%。

實施例9-14及對照例6至15

充作 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂(a)之HI-MILAN 1652、HI-MILAN 1557及HI-MILAN 1601(商標：皆係Mitsui DuPont Polychemical Co. Ltd.所售)與參考例1、3及7所得之嵌段共聚物及氧化鈦於表3及4所列之比例下摻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (20)

合，之後於230°C下使用雙螺桿擠塑機熔混，產生樹脂組合物。

於230°C模塑溫度下，使用射出成型機製備試片。藉下述方法評估自該樹脂組合物得到之模塑品(試片)之硬度、抗張強度、張力模數(表中"拉伸模數")及抗油性。結果列於表3及4中。

硬度：

根據ASTM D-2240所述之方法，使用ASTM D硬度計測定板片型模塑品(11 cm × 11 cm × 0.2 cm)之硬度，並視為可撓性之指數。

抗張強度及張力模數：

根據JIS K6301所述之方法測定。詳言之，製備啞鈴型試片(JIS-3型)，使用因斯托(Instron)型全能試驗機(Instron Inc. 所製得)於室溫下及於50 cm/分鐘之十字頭速度下，進行張力試驗，以測定抗張強度(kg/cm²)及張力模數(kg/cm²)。抗張強度之測量值視為評估機械強度之指數。張力模數之測量值則視為韌性之指數。

抗油性：

製備條狀試片(1 cm × 6 cm × 0.3 cm)，於JIS-1潤脹油中浸漬7日。於浸漬前後測定各試片之重量，根據以下方程式決定潤脹比例(%)。潤脹比例視為抗油性之指數。

$$\text{潤脹比例}(\%) = \{(X - Y) / Y\} \times 100$$

該式中，

X=(於JIS-1潤脹油中浸漬後之試片重量)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (21)

$Y = (\text{於 JIS-1 潤脹油中浸漬之前之試片重量})$

此外，所得之樹脂組合物模塑成約 $3\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 大小之條狀板片。之後，兩片所得之板片於 130°C 下充分粘合，圍繞著繞線之核心而交叉。之後，將所得之物質置入高爾夫球模塑模中，於 130°C 下預熱 45 秒，之後於 170 kg/cm^2 施壓下壓製模塑 80 秒。所得之模塑品充分冷卻，之後藉研磨機修邊而產生高爾夫球。

所得之高爾夫球之性質藉以下方法評估。結果列於表 3 及 4。

耐切性：

使用高爾夫球耐切性試驗機 (Dumbbell Co. 製造)，使用 2.5 公斤 V 型切法 (高：80 公分) 評估高爾夫球耐切性。根據以下標準進行評估 (目測覆層表面)。

評級	標準
A：	無刮痕
B：	稍有刮痕
C：	有相當之刮痕

耐衝擊彈性 (反彈)：

高爾夫球由 100 cm 高度墜落至石板上，測定該球反彈之高度 (cm)。

色澤：

目測。

擊球感覺：

根據以下評估標準，評估高爾夫球桿擊打高爾夫球時之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

球

五、發明說明 (22)

擊球感覺：

評估標準：

<u>評級</u>	<u>標準</u>
A：	優越
B：	良好
C：	稍差

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

表 3

調配物	實施例					對照例				
	9	10	11	6	7	8	9	10		
離子鍵共聚樹脂(a) : (wt%)										
HI-MILAN 1652	75	75	75	75	75	75	75	100		
嵌段共聚物 : (wt%)										
SEPS-OH	25	25	25	25	25	25	25			
SEPS-OH-2										
SEBS-OH-2										
SEPS-1										
SEBS										
MAN-SEPS										
其他成份 : (wt%)										
氧化鈦	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硬度 : (ASTM-D)	38	38	38	38	38	39	39	46		
抗張強度 :										
(kg/cm ²)	187	187	187	162	162	161	130	207		
拉伸模數 :										
(kg/cm ²)	550	550	550	510	505	508	550	600		
抗油性 : (%)	0.6	0.7	0.7	0.9	1.0	1.0	0.7	0.4		
耐衝擊球性質										
耐切性 : (cm)	68	68	68	68	67	67	65	69		
色澤 :	B	B	B	C	C	C	C	A		
擊球感覺 :	A	A	A	B	B	B	B	C		

表 4

五、發明說明 (24)

調配物	實施例					對照例				
	12	13	14	11	12	13	14	15		
離子鍵共聚樹脂(a) : (wt%)										
HI-MILAN 1652	35	35	35	35	35	35	35	50		
HI-MILAN 1601	35	35	35	35	35	35	35	50		
嵌段共聚物 : (wt%)										
SEPS-OH	30	30	30	30	30	30	30			
SEPS-OH-2										
SEBS-OH-s										
SEPS-1										
SEBS										
Man-SEPS										
其他成份 : (wt%)										
氧化鈦	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硬度 : (ASTM-D)	43	43	43	42	43	43	43	45	53	
抗張強度 :										
拉仲模數 : (kg/cm ²)	287	287	287	195	192	191	257	271		
抗油性 : (%)	173	173	173	124	122	122	172	121		
高爾夫球性質										
耐衝擊彈性 : (cm)	60	60	60	60	58	60	57	60		
耐切性 :	B	B	B	C	C	C	C	A		
色澤 : 白	白	白	白	白	白	灰	白	白		
擊球感覺 :	A	A	A	B	B	B	黃	C		

五、發明說明 (25)

如表3及4所列示之結果顯示，實施例9至14之樹脂組合物可產生具有充分可撓性、韌性、抗油性等性質之覆層之高爾夫球。其具有良好之耐衝擊彈性、良好之耐切性及良好之擊球感覺，而不會黃化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：樹脂組合物)

本發明揭示一種樹脂組合物，其包含：

- (a) 一種 α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂；及
- (b) 一種嵌段共聚物，具有至少一個包含芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段A，及至少一個包含共軛二烯化合物之聚合物嵌段B，且在該嵌段共聚物之末端具有羥基；或其氫化產物。

英文發明摘要(發明之名稱：RESIN COMPOSITION)

日文：樹脂組成物

There is disclosed a resin composition which comprises:

- (a) an α -olefin/unsaturated carboxylic acid copolymer type ionomeric resin; and
- (b) a block copolymer having at least one polymer block A comprising an aromatic vinyl compound and at least one polymer block B comprising a conjugated diene compound, and having a hydroxyl group at the terminal of the block copolymer, or a hydrogenated product thereof.

六、申請專利範圍

1. 一種樹脂組合物，其包含：

(a) α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂；及

(b) 一種嵌段共聚物，具有至少一個包含芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段A，及至少一個包含共軛二烯化合物之聚合物嵌段B，且在該嵌段共聚物之末端具有羥基；或其氫化產物，

其中經連接至嵌段共聚物末端之羥基之存在量，係致使其數目在每一分子嵌段共聚物(b)中不低於0.5，且

其中離子鍵聚合樹脂(a)與嵌段共聚物(b)之重量比為離子鍵聚合樹脂(a)/嵌段共聚物(b)=98/2至2/98。

2. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，用於製造高爾夫球覆層者，其中自該共軛二烯化合物所衍生之碳-碳雙鍵係於至少70%之比例下氫化。

3. 根據申請專利範圍第2項之樹脂組合物，其中該離子鍵聚合樹脂(a)與該嵌段共聚物(b)之重量比(a)/(b)=95/5至60/40。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種樹脂組合物，其包含：

(a) α -烯烴/不飽和羧酸共聚物型離子鍵聚合樹脂；及

(b) 一種嵌段共聚物，具有至少一個包含芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段A，及至少一個包含共軛二烯化合物之聚合物嵌段B，且在該嵌段共聚物之末端具有羥基；或其氫化產物，

其中經連接至嵌段共聚物末端之羥基之存在量，係致使其數目在每一分子嵌段共聚物(b)中不低於0.5，且

其中離子鍵聚合樹脂(a)與嵌段共聚物(b)之重量比為離子鍵聚合樹脂(a)/嵌段共聚物(b)=98/2至2/98。

2. 根據申請專利範圍第1項之樹脂組合物，用於製造高爾夫球覆層者，其中自該共軛二烯化合物所衍生之碳-碳雙鍵係於至少70%之比例下氫化。

3. 根據申請專利範圍第2項之樹脂組合物，其中該離子鍵聚合樹脂(a)與該嵌段共聚物(b)之重量比(a)/(b)=95/5至60/40。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線