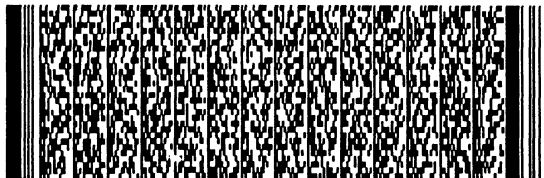


申請日期： 92.8.1	IPC分類
申請案號： 92121094	C08F8/48, 293/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200426169

一、 發明名稱	中 文	丙烯酸系嵌段共聚合體及熱可塑性樹脂組成物
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中文)	1. 谷口明男 2. 小久保匡 3. 武貞健太郎
	姓 名 (英文)	1. 2. 3.
	國 籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中 文)	1. 日本國大阪府攝津市烏飼西5-2-23 2. 日本國大阪府攝津市烏飼西5-2-23 3. 日本國大阪府枚方市菊丘町18-16-401
	住居所 (英 文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 鐘淵化學工業股份有限公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. KANEKA CORPORATION
	國 籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目2番4號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 武田正利
	代表人 (英文)	1. Masatoshi Takeda



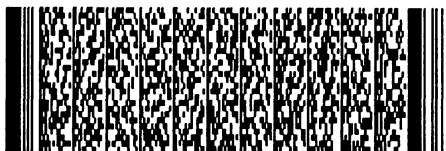
2066_5798_PE(N1);Teshiau.ptd

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中文)	4. 近藤晃三 5. 千葉健 6. 熊崎敦
	姓 名 (英文)	4. 5. 6.
	國 籍 (中英文)	4. 日本 JP 5. 日本 JP 6. 日本 JP
	住居所 (中 文)	4. 日本國兵庫縣明石市東人丸町29-17-203號 5. 日本國兵庫縣神戶市中央區脇濱海岸通4-3-8-410 6. 日本國大阪府攝津市鳥飼西5-2-23
	住居所 (英 文)	4. 5. 6.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共7人)	姓 名 (中 文)	7. 金田 豐
	姓 名 (英 文)	7.
	國 籍 (中 英 文)	7. 日本 JP
	住居所 (中 文)	7. 日本國大阪府大阪市中央區上本町西二丁目5-56
	住居所 (英 文)	7.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中 文)	
	代表人 (英 文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/08/02	2002-226304	有
日本 JP	2002/09/30	2002-285724	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

[發明所屬之技術領域]

本發明係有關於習知所沒有的富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富之丙烯酸系嵌段共聚合體以及組合物。

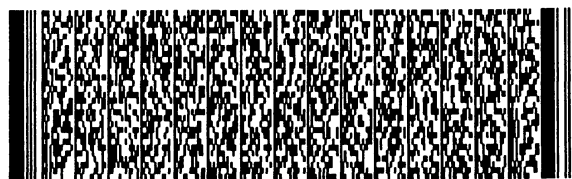
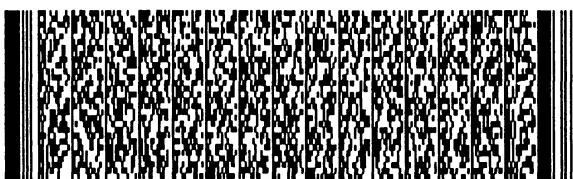
本發明亦有關於使用前述丙烯酸系嵌段共聚合體組成之組合物的汽車、家庭用電器用品或公司用電器用品使用之封裝製品以及汽車・電子・電器用零件。

本發明亦有關於前述丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法。

[先前技術]

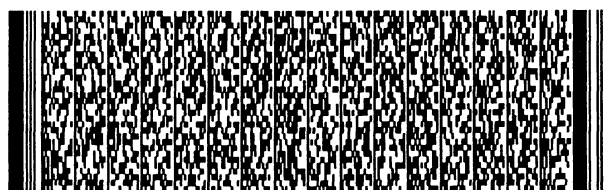
加硫橡膠具備優良的柔軟性與橡膠彈性，但成形時因為配合添加劑於橡膠中，必須加硫，成形循環時間增長，且工程複雜，會有成形性的問題。且加硫橡膠一旦成形加硫之後即使再加熱也不會熔融，因此無法進行接合等的後加工，也會有使用後再回收困難的問題。

由於上述各點近年來取代加硫橡膠而使用熱可塑性彈性體。例如。在汽車的車輛中，使用玻璃線通道(glass line channel)，封檐條(weather strip)，各種防水套(boot)，檔水法蘭等各種封裝元件。其中大部份是使用加硫型的橡膠，但是從燃費增加，環境問題的觀點來說，近年來該封裝元件的一部份開始輕量使用可再回收之烯烴系熱可塑性彈性體。



五、發明說明 (2)

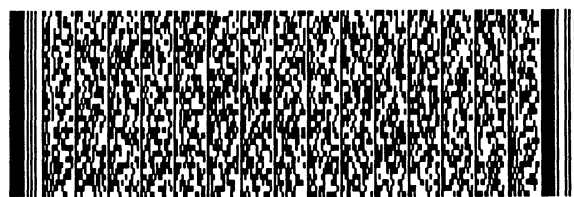
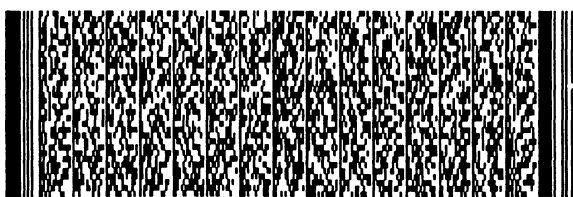
一般來說，熱可塑性彈性體為發揮熵(entropy)彈性之橡膠成分(軟片段(soft segment))時，在高溫會流動，而防止在常溫下塑性變形而施加補強效果於橡膠成分中的拘束成分(hard segment)組成摻雜物(alloy)構造。例如，在苯乙烯系彈性體苯乙烯嵌段凝集而作為拘束成分，丁二烯系嵌段或異戊二烯(isoprene)系嵌段則呈現矩陣作為軟片段。又，在烯烴系彈性體，乙烯-丙烷-二烯共聚合橡膠(EPDM)等的橡膠係構成分散於聚丙烯(PP)等的樹脂中的構造的摻雜物構造。任一拘束成分藉由在高溫流動，而能射出成形等熱可塑性的加工。然而，習知的苯乙烯系或烯烴系熱可塑性彈性體，比加硫橡膠橡膠彈性和耐熱性(在該場合的耐熱性是指在高溫的壓縮永久變形特性等)不充足，而具有耐油性不佳的缺點。另一方面，耐油性優異之熱可塑性彈性體，已揭露有如近年專利第2553134號公報之具有甲基丙烯酸嵌段與丙烯酸嵌段之丙烯酸系嵌段體，但該等與苯乙烯系彈性體同樣，成形加工性非常良好，但是具有耐熱性差的缺點。又，熱可素行彈性體，因為在高溫拘束成分(hard segment)流動，因此雖然可以射出成形等的熱可塑性加工，但是在熱可塑性彈性體的熱分解溫度比射出成形溫度低的場合，會產生熱可塑性彈性體之熱裂化，特別是甲基丙烯酸系聚合體多於170~250℃解聚合而分解為單體(Polymer Handbook Third Edition: Wiley-Interscience 1989)，在需要高溫熱穩定性的場合，有無法使用的缺點。



五、發明說明 (3)

另一方面，熱可塑性彈性體，是以提高熱可塑性樹脂的耐衝擊性等改質樹脂為目的而添加，或者習知使用熱可塑性樹脂與組成物為軟質材料(參照例如特開平10-279738號公報)。然而，苯乙烯系彈性體和烯烴系彈性體，因為是非極性樹脂，可改質其他非極性樹脂，但因為與極性樹脂的相容性不良，在以改質極性樹脂為目的的場合，必須另外添加相溶化劑，並在熱可塑性樹脂中接枝、附加如馬來酸酐化合物而進行改質(參照例如特開平7-173390號公報、特開2000-265033號公報)。該場合，進行改質，會因為苯乙烯系或烯烴系熱可塑性彈性體本身特性而降低耐油性。又，即使在前述的丙烯酸系嵌段體的場合，與苯乙烯系或烯烴系熱可塑性彈性體相比耐油性和相容性良好者亦不充足。因此，較佳是開發耐油性和耐熱性、耐熱分解性全部優異，且熱可塑性樹脂的改質和組成物特性優良的熱可塑性彈性體。

例如，習知具有耐油性和耐熱性、耐熱分解性的材料有例如腈膠(NBR)、丙烯酸橡膠(ACM)、矽橡膠(VMQ)、以及氯丁二烯(chloroprene)橡膠(CR)等，該等可使用為汽車用封裝製品、家庭用電器製品用封裝製品以及事物用電子製品用封裝製品以及汽車、電器、電子零件等，但是如前述，配合添加劑，混練而得之混練物供給於模型內後，必須加硫，因此需要特殊的成形機，成形週期時間增長，且步驟繁瑣，因此較佳是如上述希望的熱可塑性彈性體。



五、發明說明 (4)

[發明說明]

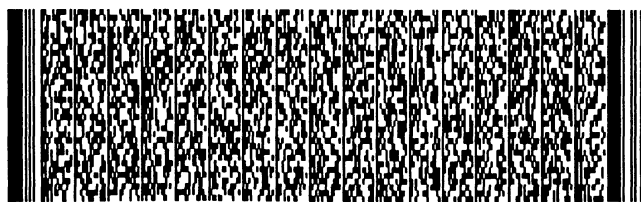
本發明目的為提供富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富之新型丙烯酸系嵌段共聚合體以及該丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法。

又，本發明之目的為提供前述丙烯酸系嵌段共聚合體、還有使用丙烯酸系嵌段共聚合體的組成物、汽車用封裝製品、家庭用電器製品用封裝製品或事務用電器製品用封裝製品等的封裝製品以及汽車・電子・電器用零件。

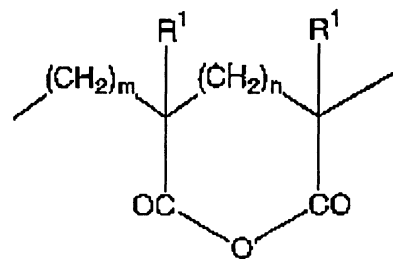
檢討為了解決前述問題的結果，本發明提出丙烯酸系嵌段共聚合體，其特徵為由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個特定的酸酐基，其富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富，而完成本發明。

即，本發明是有關於丙烯酸系嵌段共聚合體，由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個以一般式(1)表示之酸酐基(c)：

一般式(1)



五、發明說明 (5)



(1)

(式中， R^1 為氫或甲基，可為相同或不同。 n 為 0~3 的整數， m 為 0 或 1 的整數)。

較佳在前述丙烯酸系嵌段共聚合體中具有 0.1~50 重量 % 的 (d) 羧基。

較佳是至少一種擇自 $(a-b)_n$ 型、 $b-(a-b)_n$ 型以及 $(a-b)_n-a$ 型以及所組成之群組的丙烯酸系嵌段共聚合體。

前述丙烯酸系嵌段共聚合體之數平均分子量較佳為 30000~50000。

以凝膠滲透色譜法測定之前述丙烯酸系嵌段共聚合體的重量平均分子量 (M_w) 與數平均分子量 (M_n) 的比 (M_w/M_n) 較佳為 1~1.8。

前述丙烯酸系嵌段共聚合體，較佳是由 5~80 重量 % 的甲基丙烯酸系聚合體嵌段 (a) 以及 95~20 重量 % 的丙烯酸系聚合體嵌段 (b) 所組成。

甲基丙烯酸系聚合體嵌段 (a) 中較佳具有酸酐基 (c)。

丙烯酸系聚合體嵌段 (b) 中較佳具有酸酐基 (c)。

在丙烯酸系嵌段共聚合體 (a) 整體中，較佳具有 0.1~99.9 重量 % 的酸酐基 (c)。

在具有酸酐基 (c) 之嵌段相同的嵌段中較佳具有羧基



五、發明說明 (6)

(d)。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)較佳係由50~100重量%的一種以上擇自丙烯酸n-丁基、丙烯酸乙基、以及丙烯酸2-甲氧乙基組成之群組的丙烯酸酯，還有0~50重量%之與該等可共聚合之其他的丙烯酸酯以及/或其他的乙烯系單體所組成。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)較佳是由丙烯酸n-丁基、丙烯酸乙基、以及丙烯酸2-甲氧乙基所組成。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)較佳是由丙烯酸n-丁基、丙烯酸2-甲氧乙基所組成。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)較佳是由丙烯酸n-丁基、丙烯酸2-乙基己基所組成。

前述丙烯酸系嵌段共聚合體加水分解而開環酸酐基，較佳在側鏈上具有羧基。

前述丙烯酸系嵌段共聚合體，較佳係以原子移動自由基聚合製造之嵌段共聚合體。

組合物，由丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與至少1種以上擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)以及穩定劑(G)所組成之群組所組成。

前述組合物較佳係由0.5~99.5重量%的丙烯酸系嵌段共聚合體(A)、熱可塑性樹酯(C)以及/或99.5~0.5重量%的熱可塑性彈性體(D)所組成。

熱可塑性樹酯(C)係擇自聚氯化乙烯樹酯、聚甲基丙



五、發明說明 (7)

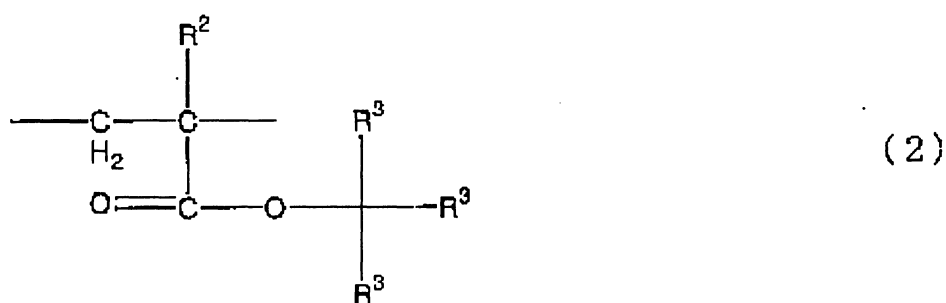
烯酸甲酯樹酯、丙烯腈-苯乙烯共聚合樹酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚合樹酯、聚碳酸樹酯、聚酯樹酯以及聚醯胺樹酯的熱可塑性樹酯；熱可塑性彈性體(D)是擇自苯乙烯彈性體、烯烴彈性體、氨基甲酸酯彈性體、氯乙烯彈性體、醯胺彈性體、酯彈性體以及丙烯酸彈性體的熱可塑性彈性體。

前述組合物中，較佳含有對100重量部的丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，0.01~50重量部的滑劑(E)以及/或0.01~300重量部的無機填充劑(F)。

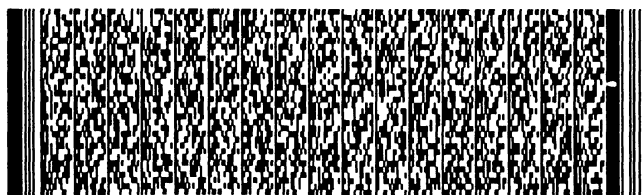
前述丙烯酸系嵌段共聚合體(A)較佳含有1種以上擇自丙烯酸-n丁基單位、丙烯酸乙基單位以及丙烯酸2-甲氧乙基單位組成之群組的丙烯酸脂單位。

有關前述丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法，其包括：在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)之至少一者的聚合體嵌段的主鏈中，將具有至少一個以一般式2：

一般式(2)



(式中， R^2 表示氫或甲基。 R^3 表示氫、甲基或苯基，至



五、發明說明 (8)

少含有一個甲基以外可為互相相同或不同)表示之單位的丙烯酸系嵌段共聚合體(A')在180~300℃的溫度熔融混練。

丙烯酸系嵌段共聚合體(A')較佳係藉由控制自由基聚合而製造。

前述丙烯酸系嵌段共聚合體(A)較佳是與水共同熔融混練。

有關前述丙烯酸系嵌段共聚合體(a)成形之封裝製品。

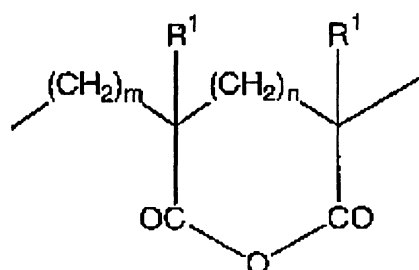
有關前述組合物組成之封裝製品。

有關前述丙烯酸系嵌段共聚合體(a)組成之汽車・電子・電器用零件。

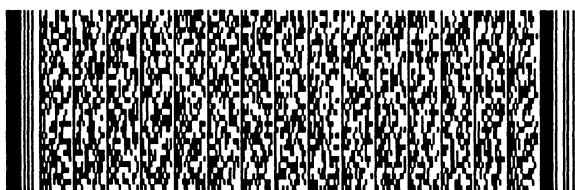
發明之最佳實施型態

本發明是有關於丙烯酸系嵌段共聚合體，由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個以一般式(1)表示之酸酐基(c)：

一般式(1)



(1)



五、發明說明 (9)

(式中， R^1 為氫或甲基，可為相同或不同。 n 為0~3的整數， m 為0或1的整數)。

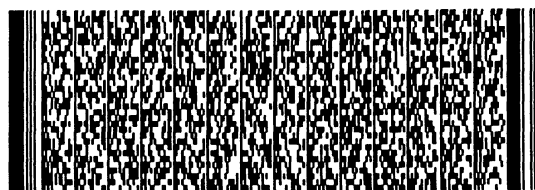
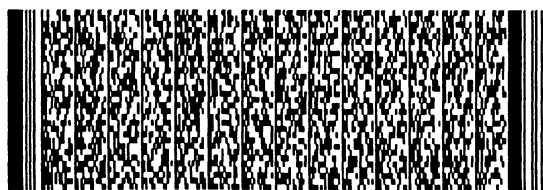
以下詳細說明本發明。

< 丙烯酸系嵌段共聚合體(a)>

本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的構造，為線狀嵌段共聚合體或分歧狀(星狀)嵌段共聚合體，亦可為該等的混合物。如此嵌段共聚合體的構造，可視需要的嵌段共聚合體(a)的物性、交聯橡膠(b)、熱可塑性樹脂(c)等的組成物所需的加工特性和機械特性等而分別使用，但以成本方面和聚合容易性來說，較佳為線狀嵌段共聚合體。

前述線狀嵌段共聚合體，可為任一種結構。線狀嵌段共聚合體的物性，或組成物的物性來說，以a表示甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)，以b表示丙烯酸系聚合體嵌段(b)時，較佳是由至少一種擇自 $(a-b)_n$ 型、 $b-(a-b)_n$ 型以及 $(a-b)_n-a$ 型(n 為1以上的整數，例如1~3的整數)所組成之群組的丙烯酸系嵌段共聚合體所組成。雖然沒有特別限制，但該等之中，以加工時容易取用性和組成物的物性來看，較佳為a-b型的二嵌段共聚合體、a-b-a型的三嵌段共聚合體或該等的混合物。

酸酐基(c)，在每個甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)、丙烯酸系聚合體嵌段(b)之至少一者的聚合體嵌段中，至少導入1個，在其數量為2個以上的場合，其單體被聚合的樣式可為隨機共聚合或嵌段共聚合。以a-b-a型三嵌段共聚合體為範例表示，可為 $(a/z)-b-a$ 型、 $(a/z)-b-(a/z)$ 型、



五、發明說明 (10)

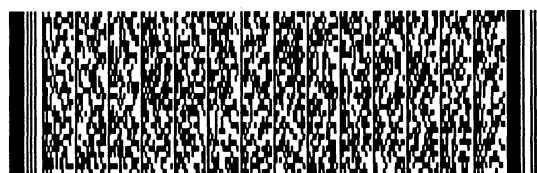
z-a-b-a 型、z-a-b-a-z 型、a-(b/z)-a 型、a-b-z-a 型、a-z-b-z-a 型、(a/z)-(b/z)-(a/z) 型、z-a-z-b-z-a-z 型等的任一者。在此 z 表示含有酸酐基(c)之單體或聚合體嵌段，(a/z) 表示在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中含有酸酐基(c)之單體共聚合，(b/z) 表示丙烯酸系聚合體嵌段(b)中含有酸酐基(c)之單體共聚合。

又，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)中 z 的含有部分與含有的樣式可自由設定，亦可視目的分別使用。

丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的數平均分子量，沒有特別限制，可由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)中各自需要的分子量決定。分子量小的場合，會有不能顯現作為彈性體之充分的機械特性的場合，相反地分子量在需要以上時，加工特性會降低。從上述觀點，丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的數平均分子量較佳為 30000~500000，更佳為 40000~400000，更佳為 50000~300000。

以凝膠滲透色譜法(gel permeation chromatography)測定丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的重量平均分子量(Mw)與數平均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)，沒有特別限制，但較佳為 0~1.8，更佳為 1~1.5。Mw/Mn 超過 1.8 時丙烯酸系嵌段共聚合體的均一性降低。

構成丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)的組成比沒有特別限



五、發明說明 (11)

制，可依照使用之用途需求的物性、組成物之加工時需求的成形性，以及甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)分別需要的分子量而決定。以範例表示較佳的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)的組成比之範圍為甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)5~80重量%，丙烯酸系聚合體嵌段(b)為95~20重量%。更佳為甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)10~70重量%，丙烯酸系聚合體嵌段(b)為90~30重量%。再更佳為甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)10~60重量%，丙烯酸系聚合體嵌段(b)為90~40重量%。特別較佳為甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)20~50重量%，丙烯酸系聚合體嵌段(b)為80~50重量%。甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)的比例少於5重量%時，在高溫的橡膠彈性會降低，比80重量%多時，作為彈性體之機械特性，特別是斷裂延伸會降低，與熱可塑性數指的組成物的柔軟性會降低。

構成丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)與丙烯酸系聚合體嵌段(b)的玻璃轉移溫度的關係，甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)為 Tg_a ，丙烯酸系聚合體嵌段(b)為 Tg_b 時，較佳滿足下列關係式

$$Tg_a > Tg_b$$

前述聚合體(甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b))的玻璃轉移溫度 Tg 的設定，是根據下述Fox式子，可藉由設定各聚合體部分的單體的重量比率進行。



五、發明說明 (12)

$$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$$

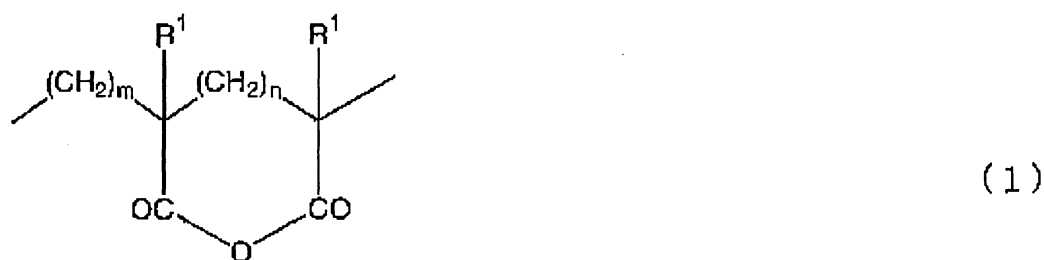
$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

式中， T_g 表示聚合體部分的玻璃轉移溫度， T_{g1} 、 T_{g2} 、 $T_{g3} \dots T_{gm}$ 表示各聚合單體的玻璃轉移溫度。又， W_1 、 W_2 、 $W_3 \dots W_m$ 表示各聚合單體的重重量比率。

前述Fox式子的各聚合單體的玻璃轉移溫度，例如可使用Polymer Handbook Third Edition(Wiley-Interscience 1989)記載的數值。

再者，前述玻璃轉移溫度可藉由DSC(示差掃描熱量測定)或動的黏彈性的 $\tan \delta$ 尖峰值而測定，但甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)的極性會過於接近，嵌段之單體的鏈數過少時，該等測定值，會與以前述Fox式子之計算式有偏離。

前述，一般式(1)：



以(式中， R^1 為氫或甲基，可為相同或不同。 n 為0~3的整數， m 為0或1的整數)表示之酸酐基(c)導入於嵌段共聚合體的方法，沒有特別限制，但是以導入容易性和導入後之精製的簡便性而言，較佳是以酸酐基(c)之前驅體之官能基的形，例如一般式(2)的形導入於丙烯酸系嵌段共聚



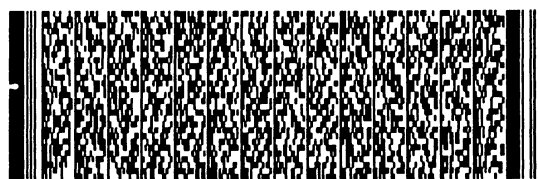
五、發明說明 (13)

合體(a)，之後使其環化而導入。

一般式(1)中的為0~3的整數，較佳為0或1，更佳為1。n為4以上的場合，聚合變得繁雜，酸酐基的環化困難。

一般式(1)中的m為0或1的整數，n為0的場合m也為0，n為1~3的場合，m較佳為1。

酸酐基(c)可以為甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)兩者中僅一者的嵌段中含有，或者兩者嵌段中皆有，可依照丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的反應點，和構成丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的嵌段(甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體嵌段(b))的凝集力和玻璃轉移溫度，還有必須之丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的物性等，使用適當的酸酐基(c)導入條件。例如，以酸酐基為反應點，在使用含有氨基、氫氧基等的化合物，選擇性變性甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體嵌段(b)，或使反應的場合，只要在酸酐基(c)變性或反應的嵌段中導入即可。又，丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的耐熱性和耐熱分解性提高的觀點，可在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)導入酸酐基(c)，以賦予丙烯酸系嵌段共聚合體(a)耐油性和組成橡膠彈性和壓縮永久變形特性的觀點，在丙烯酸系聚合體嵌段(b)導入酸酐基(c)作為交聯性的反應部位(交聯點)等為佳。雖沒有特別限制，以反應點的控制和耐熱性、橡膠彈性等的觀點，較佳為在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)兩者任一的嵌

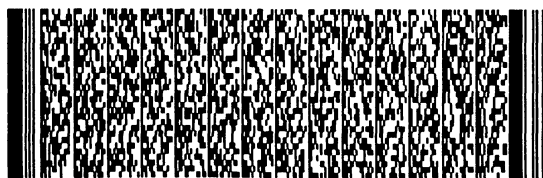


五、發明說明 (14)

段。

又，雖然有特別限制，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中含有的場合一般式(1)的 R^1 較佳同時為甲基，在丙烯酸系聚合體嵌段(b)中含有的場合，一般式(1)的 R^1 較佳同時為氫素。在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中含有 R^1 為氫素的場合，和在丙烯酸系聚合體嵌段(b)中含有 R^1 為甲基的場合，丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的聚合操作變的複雜，甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)與丙烯酸系聚合體嵌段(b)的玻璃轉移溫度的差變小，丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的橡膠彈性傾向於降低。

前述酸酐基(c)的含有數較佳範圍，依照酸酐基(c)的凝集力、反應性、丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的構造以及組成，構成丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的嵌段數、玻璃轉移溫度、還有酸酐基(c)含有部位以及樣式而改變。酸酐基(c)含有量較佳範圍的範例，較佳為丙烯酸系嵌段共聚合體(a)全體中的0.1重量%以上，且99.9重量%以下，更佳為0.5重量%以上，且99.9重量%以下。比0.1重量%少的場合，丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的反應性和與熱可塑性樹脂的相容性不充足。又，以提高丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的耐熱性和耐熱分解性為目的，在拘束成分之甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中導入 T_g 高的酸酐基(c)的場合，比0.1重量%少時，耐熱性和耐熱分解性的提高不充足，在高溫之橡膠彈性的顯現會降低。另一方面，超過99.9重量%時，導入困難，凝集力過強因此加工性會降低。以賦予丙



五、發明說明 (15)

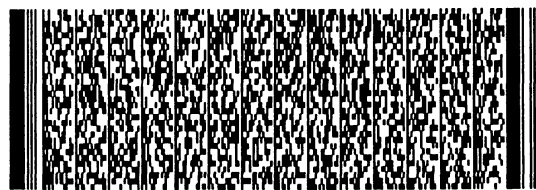
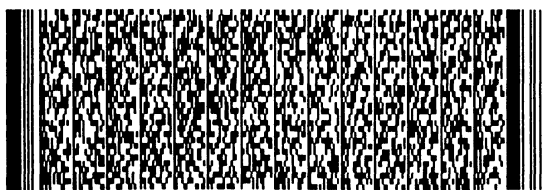
烯酸系嵌段共聚合體(a)耐油性和橡膠彈性為目的，在丙烯酸系聚合體嵌段(b)導入酸酐基(c)的場合，比0.1重量%少時，耐油性賦予和凝集力會不足，利用反應點的場合，反應亦不充足，因此橡膠彈性和壓縮永久變形特性傾向於降低，超過99.9重量%時，導入變難，柔軟性和機械特性有下降傾向。

前述酸酐基(c)的含有量，表示原本具有酸酐基(c)之單體或因反應等而具有酸酐基之單體的重量%。該含有量，可藉由 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 算出。

前述酸酐基(c)的含有嵌段和含有量，可依照需要的凝集力、玻璃轉移溫度、與交聯橡膠(B)、熱可塑性樹脂(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)的相容性、反應點等適當選擇決定。

丙烯酸系嵌段共聚合體(a)從耐熱性和凝集力的再提高的觀點，亦可含有羧基(d)。羧基(d)可由酸酐基(c)導入於丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的過程產生。

羧基(d)可以為甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)兩者中僅一者的嵌段中含有，或者兩者嵌段中皆有，可依照丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的反應點，和構成丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的嵌段的凝集力和玻璃轉移溫度，還有必須之丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的物性等，使用適當的羧基(d)導入條件。雖沒有特別限制，以丙烯酸系嵌段共聚合體(a)之反應點的控制和導入羧基(d)於丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的容易性來說，較佳



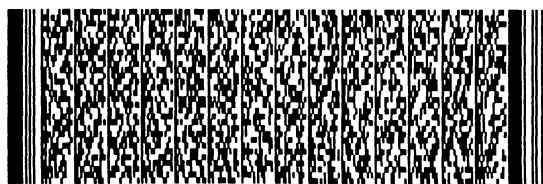
五、發明說明 (16)

為具有與具有酸酐基(c)之嵌段相同嵌段，以耐熱性和凝集力來說，更佳為在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中含有。在拘束成分中 T_g 和凝集力高的羧基(d)，即使在高溫亦可以顯現橡膠彈性。又，在丙烯酸系聚合體嵌段(b)中具有羧基(d)的場合，因為可利用為賦予耐油性，和賦予橡膠彈性和壓縮永久變形特性的交聯性的反應部位(交聯點)，因此可提高交聯橡膠和熱可塑性樹脂以及/或熱可塑性彈性體的相溶性。

羧基(d)的含有數，可以為每一聚合體嵌段中至少含有1個，在其數量2以上的場合，其單體被聚合的樣式可以為隨機共聚合或嵌段共聚合。以a-b-a型的三嵌段共聚合體為範例表示之，亦可以為(a/y)-b-a型、(a/y)-b-(a/y)型、y-a-b-a型、y-a-b-a-y型、a-(b/y)-a型、a-b-y-a型、a-y-b-y-a型、(a/y)-(b/y)-(a/y)型、y-a-y-b-y-a-y型等之任一者。在此y表示含有羧基(d)的單體或聚合體嵌段，(a/y)表示在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中含有羧基(d)之單體被共聚合，(b/y)表示在丙烯酸系聚合體嵌段(b)含有羧基(d)之單體被共聚合。

又，甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)中y的含有部位與含有的樣式可以自由設低，亦可依照目的使用。

羧基(d)的含有量的較佳範圍，可依照羧基(d)的凝集力、丙烯酸系嵌段共聚合體(a)的構造以及組成、構成丙烯酸系嵌段共聚合體之嵌段數，還有羧基(d)的含有部位



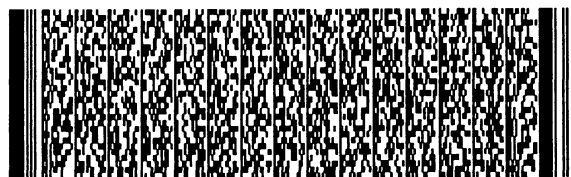
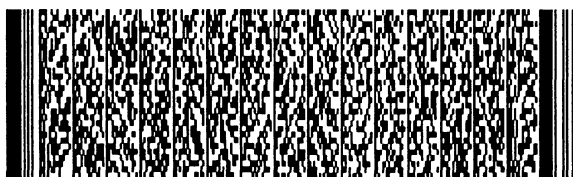
五、發明說明 (17)

以及樣式而變化。

以範例顯示羧基(d)的含有量之較佳範圍，構成丙烯酸系嵌段共聚合體(a)之單體之中較佳為0~50重量%。更佳為0.1~50重量%，再更佳為0.5~40重量%。在丙烯酸系嵌段共聚合體(a)中還需要耐熱性和凝集力的場合，較佳是在羧基(d)50重量%的範圍導入。超過50重量%時，羧基(d)在高溫下會與鄰接之酯單位環化的傾向，因此羧基(d)的導入操作傾向於複雜化。再者，在酸酐基(c)的導入過程中使羧基(d)生成的場合，通常生成0.1重量%以上。未滿0.1重量%的場合，在拘束成分中導入羧基(d)時，耐熱性和凝集力的提高不充足。前述羧基(d)的含有量表示原來具有羧基(d)之單體或因反應等之具有羧基的單體的重量%。該含有量可藉由 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 算出。

< 甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)>

構成甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)的單體，由於必須滿足構成丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)與丙烯酸系聚合體嵌段(b)的玻璃轉移溫度的關係， $T_{g_a} > T_{g_b}$ ，容易得到期望之物性的丙烯酸系嵌段共聚合體，成本以及容易操作的觀點，因此較佳是由甲基丙烯酸酯，以及與其可共聚合之其他乙烯系單體所組成。又，亦可為含有酸酐基(c)、羧基(d)之單體作為甲基丙烯酸酯。甲基丙烯酸酯的比例，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)全體中較佳為50重量%以上，更佳為75重量%以上。未滿50重量%時，會損害甲基丙烯酸酯的特徵，耐候性、高玻璃轉



五、發明說明 (18)

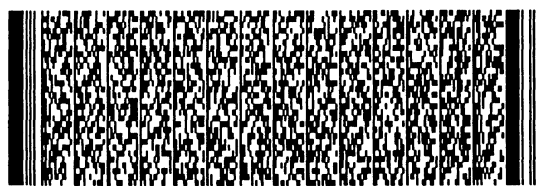
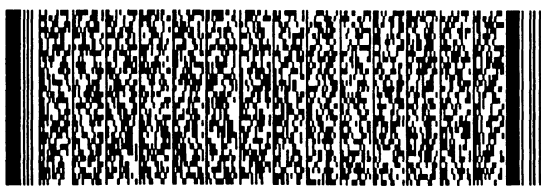
移點、與樹酯的相溶性等。其他可共聚合之乙烯系單體的比例，較佳為0~50重量%，更佳為0~25重量%。

甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)需要的分子量，可由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)需要的凝集力，與該聚合需要的時間等而決定。

凝集力，是依存分子間的相互作用與結合度，可增加分子量結合點而增加凝集力。即，甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)需要的分子量為 M_a ，構成甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)之聚合體的鍵結點間分子量為 M_{ca} ，在必須有凝集力的場合，較佳為 $M_a > M_{ca}$ 。再舉一例，需要凝集力的場合，較佳為 $M_a > 2M_{ca}$ ，相反地，有相當程度的凝集力與緊握性兩者時，較佳為 $M_{ca} < M_a < 2M_{ca}$ 。結合點間分子量，可參照Wu的文獻(Polymer Engineering and Sci. 1990年，30卷，753頁)等。

例如，甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)應該是由甲基丙烯酸甲酯構成，需要凝集力場合的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)的數平均分子量的範例，較佳為9200以上。但是，若甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中含有酸酐基(c)，由於以酸酐基(c)賦予凝集力，分子量可設定較低。又，數平均分子量小時聚合時間傾向於增加，因此最好依照需要的生產性設定，較佳為200000以下，更佳為100000以下。

構成甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)的丙烯酸甲酯，例如甲基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、n-丙基丙烯酸甲酯、n-丁基丙烯酸甲酯、異丁基丙烯酸甲酯、n-戊基丙烯



五、發明說明 (19)

酸甲酯、n-己基丙烯酸甲酯、n-庚基丙烯酸甲酯、n-辛基丙烯酸甲酯、2-乙基己基丙烯酸甲酯、壬基丙烯酸甲酯、癸基丙烯酸甲酯、月桂基丙烯酸甲酯、硬脂基丙烯酸甲酯等的甲基丙烯酸脂肪族碳化氫(例如碳數1~18的烷基)酯；甲基丙烯酸環己基、甲基丙烯酸異冰片基等的甲基丙烯酸脂環式碳化氫酯；甲基丙烯酸苄基等的甲基丙烯酸烷基酯；甲基丙烯酸苯基、甲基丙烯酸甲苯酰(toluy)等的甲基丙烯酸芳香族碳化氫酯；甲基丙烯酸2-甲氧乙基、甲基丙烯酸3-甲氧丁基等的甲基丙烯酸與包含具有醚性氧素之官能基之醇的酯；三氟甲基甲基丙烯酸、三氟甲基甲基甲基丙烯酸、甲基丙烯酸2-三氟甲基乙基、甲基丙烯酸2-三氟乙基、甲基丙烯酸2-過氟乙基乙基、甲基丙烯酸2-過氟乙基、甲基丙烯酸過氟甲基、甲基丙烯酸二過氟甲基甲基、甲基丙烯酸2-過氟己基乙基、甲基丙烯酸2-過氟癸基乙基、甲基丙烯酸2-過氟己基癸基乙基等的甲基丙烯酸氟化烷酯等。使用至少1種該等。該等之中，與組合之熱可塑性樹脂的相溶性，成本以及操作容易而言，較佳為甲基丙烯酸甲基。

構成甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)之可與甲基丙烯酸酯共聚合之乙烯系單體，可舉例如甲基丙烯酸酯、芳香族鏈烯基(alkenyl)化合物、氰化乙烯化合物、共軛二烯系化合物、含鹵素不飽和化合物、不飽和碳酸化合物、不飽和二碳酸化合物、乙烯酯化合物、馬來亞鹽胺系化合物等。



五、發明說明 (20)

丙烯酸酯可舉例如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、n-丙基丙烯酸、n-丁基丙烯酸、異丁基丙烯酸、n-戊基丙烯酸、n-己基丙烯酸、n-庚基丙烯酸、n-辛基丙烯酸、2-乙基己基丙烯酸、壬基丙烯酸、癸基丙烯酸、月桂基丙烯酸、硬脂基丙烯酸等的丙烯酸脂肪酸碳化氫(例如碳數1~18的烷基)酯；丙烯酸環己基、丙烯酸異冰片基等的丙烯酸脂環式碳化氫酯；丙烯酸苯基、丙烯酸苄基等的丙烯酸芳香族碳化氫酯；丙烯酸苄基等的丙烯酸烷基酯；丙烯酸2-甲氧乙基、丙烯酸3-甲氧丁基等的丙烯酸與包含具有醚性氧素之官能基之醇的酯；三氟甲基甲基丙烯酸、丙烯酸2-三氟甲基乙基、丙烯酸2-過氟乙基乙基、丙烯酸2-過氟乙基-2-過氟丁基乙基、丙烯酸2-過氟乙基、丙烯酸過氟甲基、丙烯酸2-過氟甲基甲基、丙烯酸2-過氟己基乙基、丙烯酸2-過氟癸基乙基、丙烯酸2-過氟己基癸基乙基等的丙烯酸氟化烷酯等。

芳香族鏈烯基化合物，可舉例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯等。

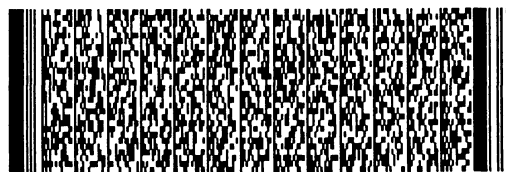
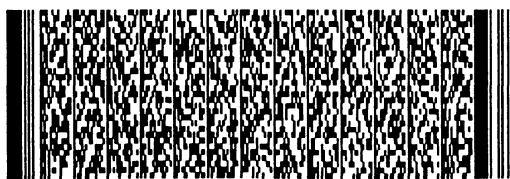
氟化乙烯化合物可舉例如丙烯腈、甲基丙烯腈等。

共軛二烯系化合物，可舉例如丁二烯、異戊二烯等。

含鹵素不飽和化合物，可舉例如氯化乙烯、氯化亞乙烯、過氟乙烯、過氟丙烯、氟化亞乙烯。

不飽和碳酸化合物可舉例如甲基丙烯酸、丙烯酸等。

不飽和二碳酸化合物，可舉例如馬來酸酐、馬來酸、馬來酸的單烷基酯以及二烷基酯、福馬林酸、福馬林酸的



五、發明說明 (21)

單烷基酯以及二烷基酯等。

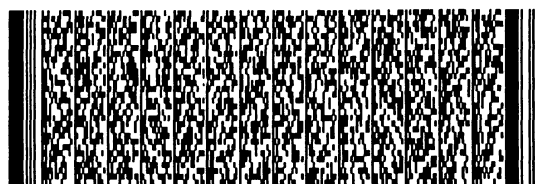
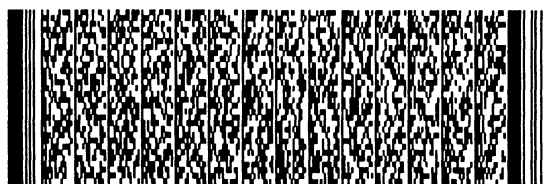
乙烯酯化合物，可舉例如醋酸乙烯、丙酸乙烯、三甲基乙酸乙烯、安息香酸乙烯、桂皮酸乙烯等。

馬來亞醯胺化合物可舉例如馬來亞醯胺、甲基馬來亞醯胺、乙基馬來亞醯胺、丙基馬來亞醯胺、丁基馬來亞醯胺、己基馬來亞醯胺、辛基馬來亞醯胺、癸基馬來亞醯胺、硬脂基馬來亞醯胺、苯基馬來亞醯胺、環己基馬來亞醯胺等。

該等至少使用1種。該等乙烯系單體，可依照丙烯酸系嵌段共聚合體，與交聯橡膠(B)、熱可塑性樹脂(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)組合時的相溶性選擇較佳者。又，甲基丙烯酸甲酯的聚合體以熱分解大至定量解聚合，但為了抑制上述，可共聚合丙烯酸酯，例如丙烯酸甲基、丙烯酸乙基、丙烯酸丁基、丙烯酸2-甲氧乙基獲該等混合物，或苯乙烯等。又，以提高耐油性為目的，可共聚合丙烯腈。

甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)的玻璃轉移溫度，較佳為100℃以上，更佳為110℃以上。玻璃轉移溫度未滿100℃時，在高溫的橡膠彈性降低。

甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)的玻璃轉移溫度(T_g)的設定，是依照前述Fox公式，可依各聚合體部分的單體的重量比率設定。在此，玻璃轉移溫度是使用Polymer Handbook Third Edition(Wiley- Interscience 1989)記載的數值，使用各單體的聚合比率以Fox公式計算。



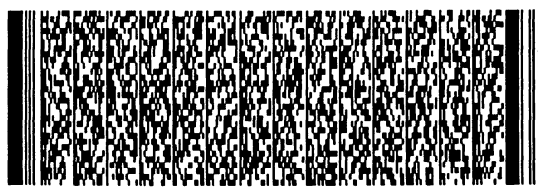
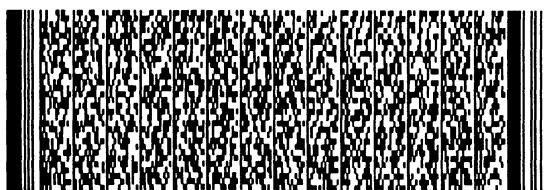
五、發明說明 (22)

< 丙烯酸系聚合體嵌段(b)>

構成丙烯酸系聚合體嵌段(b)之單體，由於必須滿足構成丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)與丙烯酸系聚合體嵌段(b)的玻璃轉移溫度的關係， $T_{g_a} > T_{g_b}$ ，容易得到期望之物性的丙烯酸系嵌段共聚合體，成本以及容易操作的觀點，因此較佳是由丙烯酸酯，以及與其可共聚合之其他乙烯系單體所組成。又，亦可為含有酸酐基(c)、羧基(d)之單體作為丙烯酸酯。丙烯酸酯的比例，在丙烯酸系聚合體嵌段(b)全體中較佳為50重量%以上，更佳為70重量%以上。未滿50重量%時，會損害使用丙烯酸酯的特徵，特別是耐衝擊性和柔軟性、耐油性。其他可共聚合之乙烯系單體的比例，較佳為0~50重量%，更佳為0~30重量%。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)需要的分子量，可由丙烯酸系聚合體嵌段(a)需要的彈性率與橡膠彈性，與該聚合需要的時間等而決定。

彈性率，與分子鏈的動易與其分子量緊密關聯，沒有一定以上的分子量則不顯示原本的彈性率。即使橡膠彈性相同，從橡膠彈性的觀點，較佳為分子量大者。即，丙烯酸系聚合體嵌段(b)需要之分子量為 M_b ，較佳為 $M_b > 3000$ ，更佳為 $M_b > 5000$ ，再更佳為 $M_b > 10000$ ，特佳為 $M_b > 20000$ ，最佳為 $M_b > 40000$ 。但是，數平均分子量大時聚合時間傾向於增加，因此可依照需要的生產性設定，較佳為500000以下，更佳為300000以下。



五、發明說明 (23)

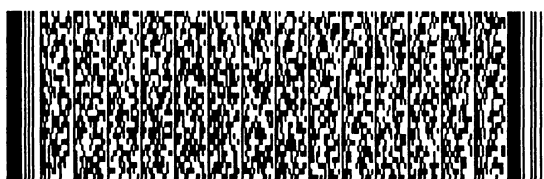
構成丙烯酸系聚合體嵌段(b)之丙烯酸酯，可舉例如丙烯酸系聚合體嵌段(a)使用之前述丙烯酸酯。至少使用該等1種。

該等之中，以耐衝擊性、壓縮永久變形、成本、以及操作容易而言，較佳為丙烯酸n-丁基。又，需要柔軟性和低溫特性，更低硬度材料的場合，較佳為丙烯酸2-乙基己基。又，需要柔軟性與機械強度之平衡，以及更低硬度材料的場合，較佳為丙烯酸n-丁基與丙烯酸2-乙基己基的混合物。並且，需要耐油性與低溫特性時較佳為丙烯酸乙基、丙烯酸n-丁基、丙烯酸2-甲氧基乙基的混合物。又，需要耐油性與柔軟性時，較佳為丙烯酸n-丁基、丙烯酸2-甲氧基乙基的混合物。

與構成丙烯酸系聚合體嵌段(b)之丙烯酸酯可共聚合之乙烯系單體，可舉例如甲基丙烯酸酯、芳香族鏈烯基化合物、氰化乙烯化合物、共軛二烯系化合物、含鹵素不飽和化合物、不飽和二碳酸化合物、乙烯酯化合物、馬來亞醯胺系化合物等，該等具體例與前述丙烯酸系聚合體嵌段(a)使用者相同。

該等至少使用1種。該等乙烯系單體，可依照與丙烯酸系聚合體嵌段(b)需要的玻璃轉移溫度、彈性率、極性、還有組成物需要的物性，與交聯橡膠、熱可塑性樹脂以及/或熱可塑性彈性體的相容性等選擇較佳者。例如，以提高耐油性為目的時，可共聚合丙烯腈。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)的玻璃轉移溫度，較佳為50



五、發明說明 (24)

°C 以下，更佳為 0 °C 以下。玻璃轉移溫度比 50 °C 高時，會降低丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的橡膠彈性。

丙烯酸系聚合體嵌段(b)的玻璃轉移溫度(T_g)的設定，是依照前述Fox公式，可依各聚合體部分的單體的重量比率設定。在此，玻璃轉移溫度是使用Polymer Handbook Third Edition(Wiley- Interscience 1989)記載的數值，使用各單體的聚合比率以Fox公式計算。

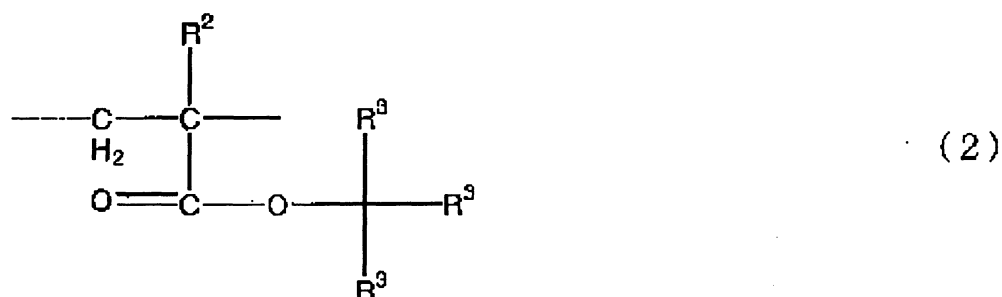
< 酸酐基(c) >

酸酐基(c)因為具有與含有氨基、氫氧基、環氧基等化合物的反應性，而具有可作為改質聚合體的反應點，與交聯橡膠、熱可塑性樹脂以及/或熱可塑性彈性體混練時的相溶性改良部位，在軟片段賦予橡膠彈性時的交聯點的作用等特徵。又，酸酐基(c)因為玻璃轉移溫度(T_g)高，在導入軟片段的場合，具有提高丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的耐熱性之效果。含有酸酐基之聚合體的玻璃轉移溫度，例如聚甲基丙烯酸酐高如 159 °C，因此導入構成該等單位可提高丙烯酸系嵌段共聚合體的耐熱性。

前述酸酐基(c)的導入方法，較佳是以酸酐基(c)之前驅體的形導入於丙烯酸系嵌段共聚合體，之後使其環化。雖沒有特別限制，但較佳是以在丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)其中一者至少具有 1 個，由例如一般式(2)：



五、發明說明 (25)

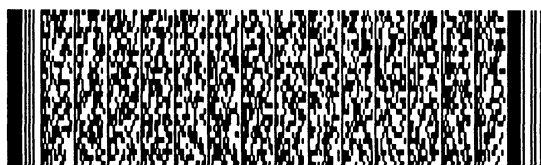


(式中， R^2 表示氫或甲基。 R^3 表示氫、甲基或苯基，至少含有一個甲基以外可為互相相同或不同)表示之單位在 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ 的溫度熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A')而環化導入。

以一般式(2)表示之丙烯酸系嵌段共聚合體之單位的導入，可藉由共聚合來自一般式(2)之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體而進行。

以一般式(2)表示之單位，與在高溫鄰接下的酯單位脫離、環化而生成酸酐基(參照例如畑田(Hatada)等，J.M.S. -Pure Appl. Chem., A30 (9&10) PP. 645~667 (1993))。一般來說，酯單位高，具有 β -氫素之聚合體在高溫下酯單位分解，繼續引起環化而生成酸酐基。利用該等方法，可在丙烯酸系嵌段共聚合體中容易導入酸酐基。

雖沒有特別限制，具體如該單體可舉例如丙烯酸t-丁基、丙烯酸異丙基、丙烯酸 α , α -雙甲基苄基、丙烯酸 α -甲基苄基、甲基丙烯酸t-丁基、甲基丙烯酸異丙基、甲基丙烯酸 α , α -雙甲基苄基、甲基丙烯酸 α -甲基苄基等。該等之中，以操作容易性和聚合容易性，酸酐基生成容易



五、發明說明 (26)

性等，較佳為丙烯酸t-丁基、甲基丙烯酸t-丁基。

前述酸酐基的形成較佳是將丙烯酸系嵌段共聚合體(A')在高溫下加熱，雖沒有特別限制，較佳是在180~300℃加熱。比180℃低時，酸酐基的生成不充足，比300℃高時，聚合體(A')會自體分解。

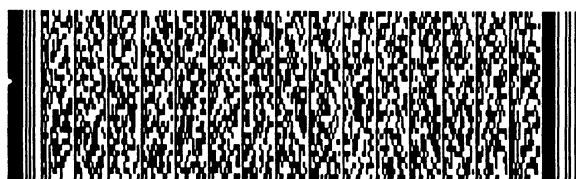
<羧基(d)以及羧基(e)>

羧基具有強凝集力，具有羧基之單體的玻璃轉移溫度(T_g)高，具有提高丙烯酸系嵌段共聚合體的耐熱性。氫氧基等的官能基亦具有氫素結合能力，但與具有羧基的單體相比， T_g 比較低，提高耐熱性的效果小。因此，從提高丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的耐熱性和凝集力的觀點，亦可含有羧基(d)以及/或羧基(e)。

羧基(d)的導入方法，雖沒有特別限制從導入容易性的觀點較佳是在導入酸酐基(c)於丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的過程中生成。

以下說明上述方法。

具有以一般式(2)表示之單位的丙烯酸系嵌段共聚合體(A')，一般式(2)表示之單位與在高溫鄰接下的酯單位脫離、環化而生成酸酐基。此時，酯單位分解而生成羧基(d)，繼續引起環化生成酸酐基(c)。利用上述，能依照以一般式(2)表示之單位的種類和含有量，適當調整加熱溫度和時間導入羧基(d)。具體言之，可以在丙烯酸系嵌段共聚合體(A')為聚合體溶液的狀態在加壓下加熱，亦可直接加熱、溶融丙烯酸系嵌段共聚合體(A')。以製造簡便的

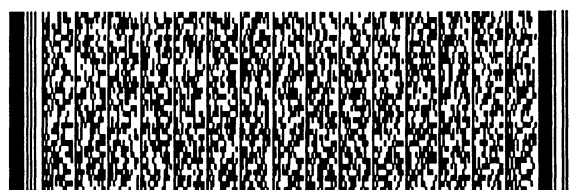
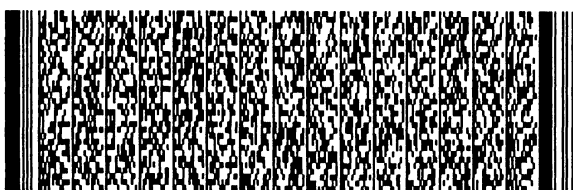


五、發明說明 (27)

觀點，較佳是熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A')。熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A')時，熔融混練時間(使用押出機の場合為在押出機中的滯留時間)，是根據熔融混練溫度、螺旋構造、L/D(螺旋有效長度與螺旋直徑D的比)、螺旋迴轉數等決定適當者。在該方法，羧基(d)與在高溫下鄰接之酯單位因為傾向於容易環化，因此導入超過50重量%的羧基(d)時，導入操作傾向於複雜化。又，成形加工後的物性改變，會傾向於難以得到穩定物性的製品。

又，丙烯酸系嵌段共聚合體(A)需要耐熱性的場合，亦可以導入羧基(e)。羧基(e)的導入方法，是加水分解丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的酸酐基而開環而導入，以成本和製造的簡便性而言是較佳的。如上述，在丙烯酸系嵌段共聚合體(A)導入酸酐基(c)的過程中生成羧基(d)的方法，因為羧基(d)與鄰接之酯單位傾向容易環化，因此超過50重量%時羧基(d)的導入會複雜化。另一方面，在聚合條件下直接聚合具有羧基之單體而導入の場合，具有羧基之單體在聚合時會使觸媒失去活性。特開平2001-234147號公報、特開平10-298248號公報等，記載以適當保護基保護羧基的形，或以羧基之前驅體之官能基的形導入於丙烯酸系嵌段共聚合體中，之後，以選擇性進行分解，導入羧基的方法，但因有成本方面問題，製造有複雜化的傾向。

前述羧基(e)，是指加水分解酸酐基(c)而生成者，必須與在酸酐基(c)導入過程中生成之羧基(d)區別，具有羧



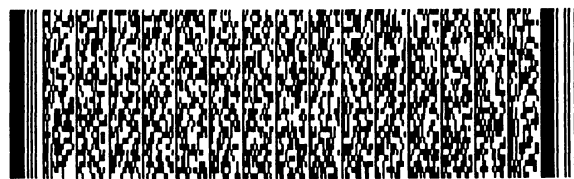
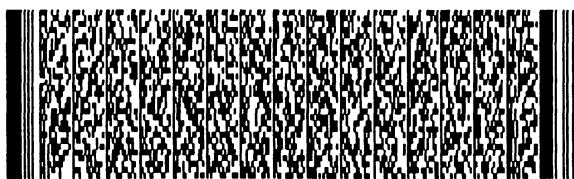
五、發明說明 (28)

基(d)之單體與具有羧基(e)之單體的合計，在構成丙烯酸系嵌段共聚合體(A)之單體之中能簡便導入50重量%以上。且，應加水分解酸酐基(c)作為官能基而亦能製得僅具有羧基之嵌段共聚合體。

如上述之丙烯酸系嵌段共聚合體，可加水分解丙烯酸系嵌段共聚合體的酸酐基(c)而開環而適當製造。加水分解而導入羧基(e)的方法沒有特別限制，但可以將丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與水在加壓下加熱，亦可以同時熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與水。以製造的簡便性、成本面，較佳為同時熔融混練(A)與水。

前述將丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與水在加壓下加熱的方法，可以在耐壓性的反應容器中進行。又，同時熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與水的方法，可以在加熱與混練同時進行的各種裝置中進行，例如一般橡膠加工使用之班柏里混練機、捏和機、單軸或多軸的押出機等。以羧基的反應性，和製造的簡便性等，較適合使用押出基，更適合使用密閉式的押出機。熔融混練前述丙烯酸系嵌段共聚合體(A)時，熔融混練時間(使用押出機の場合為在押出機中的滯留時間)，是根據熔融混練溫度、螺旋構造、 L/D (螺旋有效長度與螺旋直徑D的比)、螺旋迴轉數等決定適當者。

具有羧基(d)以及/或羧基(e)之聚合體的玻璃轉移溫度，例如聚甲基丙烯酸高如 228°C ，因此導入構成該等的單體可提高丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的耐熱性。



五、發明說明 (29)

又，羧基的含有量可依照丙烯酸系嵌段共聚合體(A)需要的物性等而適當設定。

<丙烯酸系間段共聚合體(A')的製法>

製造前述丙烯酸系間段共聚合體(A')的方法，雖沒有特別限制，但較佳是用使用高分子起始劑的控制聚合。控制聚合舉例有使用離去基聚合和鏈移動劑的自由基聚合，近年開發之離去自由基聚合。其中，以丙烯酸系嵌段共聚合體的分子量以及構造的控制，較佳為離去基聚合。

離去基聚合，是維持聚合末端之活性不失去的自由基聚合。離去基聚合狹義，是指末端經常保持活性繼續聚合，但一般而言，包含末端被惰性化者與被活性化者為平衡狀態之模擬離去基聚合。在此的定義亦為後者。離去自由基聚合，近年來被許多團體積極地研究著。

其範例為使用聚硫化物等的鏈移動劑者，可舉例如鈷聚噻啉(prophyrin)錯體(J. Am. Chem. Soc., 1994年, 116卷, 7943頁)和使用硝基化合物等的自由基捕捉劑(Macromolecules, 1994年, 27卷, 7228頁)，以有機鹵化物等為起始劑遷移金屬錯體為觸媒之原子移動自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)。在本發明雖沒有特別限制該等之中哪一種方法，但以容易控制觀點，較佳為原子移動自由基聚合。

原子移動自由基聚合，是以有機鹵化物或鹵化硫酰(sulfonyl)化合物為起始劑，週期表第7族、第8族、第9族、第10族或第11族元素為中心金屬之金屬錯體為觸媒而



五、發明說明 (30)

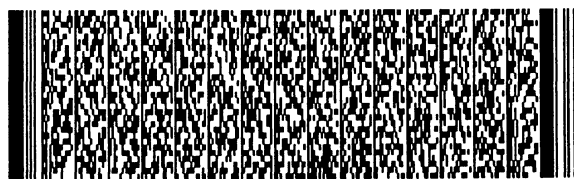
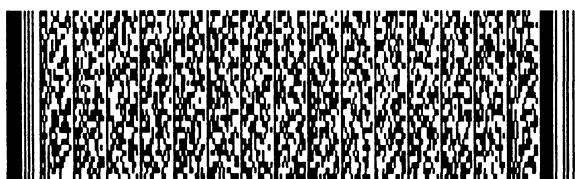
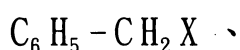
聚合(參照例如Matyjaszewski等所著J. Am. Chem. Soc., 1995年, 117卷, 5614頁; (Macromolecules, 1995年, 28卷, 7901頁); (Science, 1996年, 272卷, 866頁)或 (Macromolecules, 1995年, 28卷, 1721頁))。

該等方法, 一般而言, 聚合速度非常高, 容易引起與自由基相同之偶合等的停止反應之自由基聚合, 因此聚合離去進行, 得到分子量的狹小($M_w/M_n=1.1\sim1.5$)聚合體, 可藉由單體與起始劑裝入比自由控制分子量。

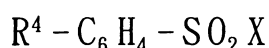
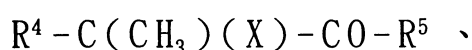
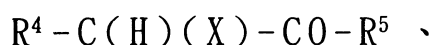
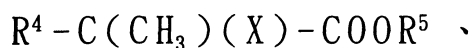
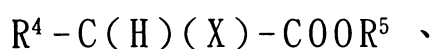
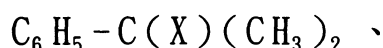
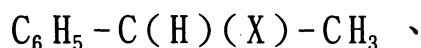
原子移動自由基聚合法, 作為起始劑之有機鹵化物或鹵化硫酰化合物可使用1官能性、2官能性、或多官能性之化合物。該等可依照目的使用, 但製造二嵌段共聚合體的場合, 以起始劑之操作容易觀點較佳為1官能性化合物, 製造a-b-a型的三嵌段共聚合體、b-a-b型的三嵌段共聚合體的場合, 以反應步驟數、時間縮短的觀點較佳使用2官能性化合物, 製造分歧狀嵌段共聚合體的場合, 以反應步驟數、時間縮短的觀點較佳使用多官能性化合物。

又, 亦可能使用高分子起始劑作為前述起始劑。高分子起始劑, 為作為起始劑之有機鹵化物或鹵化硫酰化合物之中, 在分子鏈末端為鹵原子結合之聚合體所組成的化合物。上述高分子起始劑, 因為可以離去自由基聚合法之外的控制聚合製造, 因此特徵為能得到以不同聚合法得到之聚合體結合之嵌段共聚合體。

1官能性化合物, 可舉例如



五、發明說明 (31)



所示之化合物等。

式中， C_6H_5 表示苯基、 C_6H_4 表示亞苯基(phenylene)(自動置換，甲基置換，間(para)置換之任一者皆可)。 R^4 表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數6~20之芳香基(aryl)、或碳數7~20的芳烷基(aralkyl)。 X 表示氯素、溴素或碘素。 R^5 表示碳數1~20之一價的有機基。

R^4 具體例為碳數1~20的烷基(含有脂環式碳化氫)，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、環己基、n-庚基、n-辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、月桂基、異冰片基等。碳數6~20的芳香基舉例如苯基、苄基、萘基等。碳數7~20的芳烷基例如苄基、苯乙基(phenethyl)等。

R^5 之碳數1~20之一價的有機基的具體例，例如與 R^4 同樣的基等。

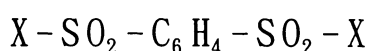
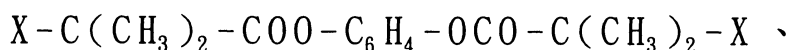
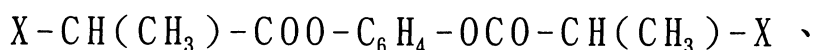
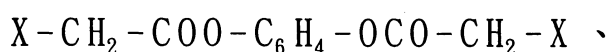
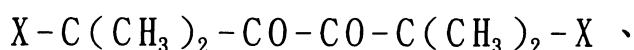
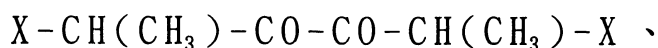
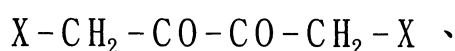
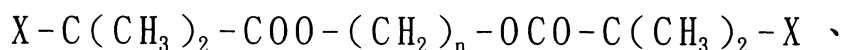
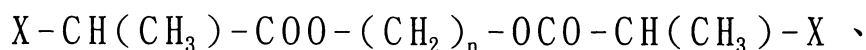
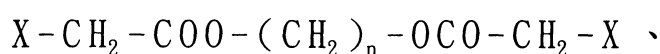
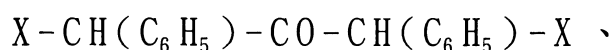
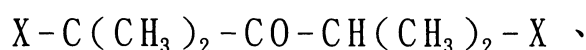
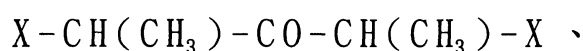
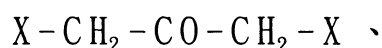
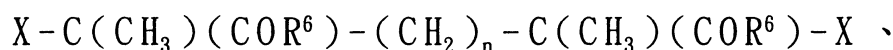
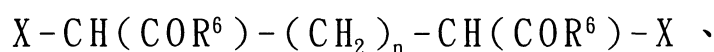
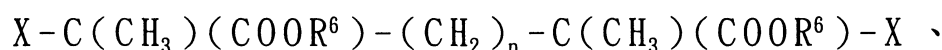
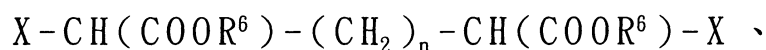
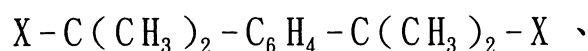
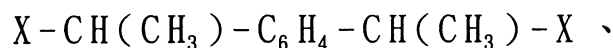
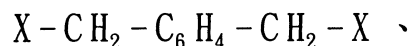
1官能性化合物的具體例，例如溴化對甲苯磺醯基(tosyl)、2-溴化丙酸甲基、2-溴化丙酸乙基、2-溴化丙酸丁基、2-溴化異鎢酸甲基、2-溴化異鎢酸丁基等。該等



五、發明說明 (32)

之中，2-溴化丙酸乙基、2-溴化丙酸丁基，以與丙烯酸酯單體的構造類似因此以容易控制聚合而言為較佳。

2官能性化合物，例如



五、發明說明 (33)

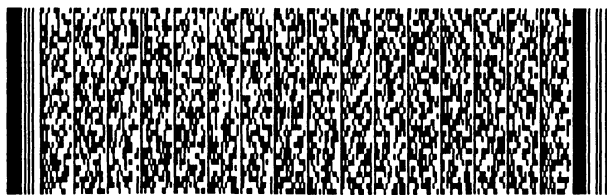
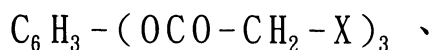
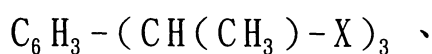
所示之化合物等。

式中， R^6 表示碳數1~20之烷基、碳數6~20之芳香基(aryl)、或碳數7~20的芳烷基(aralkyl)。n表示0~20的整數。 C_6H_5 、 C_6H_4 、X與前述相同。

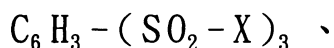
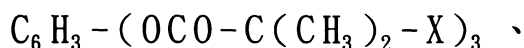
R^6 之碳數1~20之烷基、碳數6~20之芳香基、或碳數7~20的芳烷基的具體例，與 R^4 表示碳數1~20之烷基、碳數6~20之芳香基、或碳數7~20的芳烷基相同。

2官能性化合物的具體例，可舉例如雙(溴甲基)苯、雙(1-溴甲基)苯、雙(1-溴異丙基)苯、2,3-雙溴琥珀酸二甲基、2,3-雙溴琥珀酸二乙基、2,3-雙溴琥珀酸二丁基、2,4-雙溴戊二酸二甲基、2,4-雙溴戊二酸二乙基、2,4-雙溴戊二酸二丁基、2,5-雙溴己二酸二甲基、2,5-雙溴己二酸二乙基、2,5-雙溴己二酸二丁基、2,6-雙溴庚二酸二甲基、2,6-雙溴庚二酸二乙基、2,6-雙溴庚二酸二丁基、2,7-雙溴庚二酸二甲基、2,7-雙溴庚二酸二乙基、2,7-雙溴庚二酸二丁基。該等之中，以原料的操作性而言較佳為雙(溴甲基)苯、2,5-雙溴琥珀酸二乙基、2,6-雙溴庚二酸二甲基。

多功能性化合物，舉例如



五、發明說明 (34)



所示之化合物等。

式中， C_6H_3 為三價的苯基(3個鍵節位置可以為1位~6位之任一者組合)， X 與前述相同。

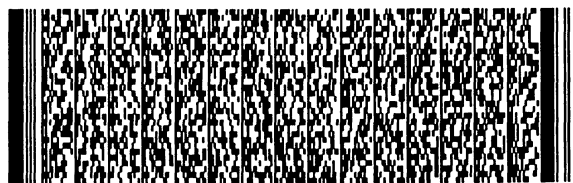
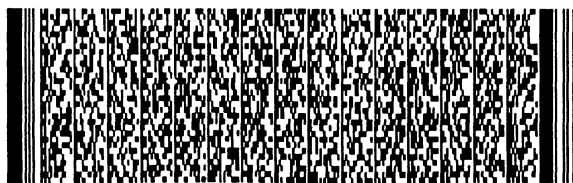
多官能性化合物具體例，可舉例如三(溴甲基)苯、三(1-溴乙基)苯、三(1-溴異丙基)苯等。該等之中，三(溴甲基)苯以原料的操作性為較佳。

再者，除了開始聚合的基之外，使用持有官能基之有機鹵化物或鹵化硫酰化合物時，容易得到導入在末端或分子內開始聚合之基以外的官能基的聚合體。上述開始聚合之基以外的官能基，可舉例如鏈烯基、氫氧基、環氧基、氨基、鹽胺基、甲矽烷基。

可使用為前述啟始劑的有機鹵化物或鹵化硫酰化合物，為鹵基(鹵原子)結合之碳素的羰基或苯基等結合，碳素-鹵結合被活性化而開始聚合。使用之啟始劑的量，可符合需要的丙烯酸系嵌段共聚合體的分子量，由與單體的莫耳比決定。即，可藉由每一分子啟始劑，使用哪種分子的單體，控制丙烯酸系嵌段共聚合體的分子量。

使用為前述原子移動自由基聚合之觸媒的遷移金屬錯體，並沒有特別限制，但較佳者為1價以及0價的銅、2價的鈦、2價的鐵、還有2價之鎳的錯體。

該等之中，成本和反應控制而言較佳為銅的錯體。1價的銅化合物，可舉例如氯化第一銅、溴化第一銅、碘化

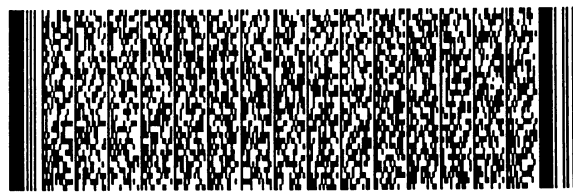


五、發明說明 (35)

第一銅、氯化第一銅、氧化第一銅、過氯氧第一銅等。其中以聚合控制觀點較佳為氯化第一銅、溴化第一銅。使用1價之銅化合物的場合，為了提高觸媒活性，亦可添加2,2'-聯二吡啶、其誘導體(例如4,4'-二壬基-2,2'-聯二吡啶、4,4'-雙(5-壬基)-2,2'-聯二吡啶-等)等的2,2'-聯二吡啶系化合物；1,10-菲繞啉(phenanthroline)、其誘導體(例如4,7-二壬基-1,10-菲繞啉、5,6-二壬基-1,10-菲繞啉)等的1,10-菲繞啉系化合物；四甲基二乙烯三胺(TMEDA)、戊基甲基二乙烯三胺、己基甲基(2-乙胺)胺等的聚胺等作為配位基。

又，較佳是以2價的氯化鈦的三層苯磷化氫(tristoryphenyl phosphine)錯體($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)為觸媒。使用鈦化合物為觸媒的場合，亦可添加烷氧基鋁(aluminium alkoxide)類為活性化劑。再者，2價的鐵的雙三苯磷化氫錯體($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2價的鎳的雙三苯磷錯體($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)以及2價的鎳的雙三丁基磷化氫錯體($\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$)，亦可作為觸媒。

使用之觸媒、配位基以及活性化劑沒有特別限制，但可由使用的啟始劑、單體以及溶媒需要的反應速度的關係決定適當的。例如，在丙烯酸酯等的丙烯酸系單體的聚合，以聚合的控制較佳為高分子鏈的成長末端具有碳素-溴素鍵結，使用之啟始劑為有機溴化物或溴化硫酰化合物，溶媒較佳為丙烯腈，使用溴化銅、較佳為溴化第一銅包含之銅為中心金屬的金屬錯體觸媒，較佳是使用戊基甲



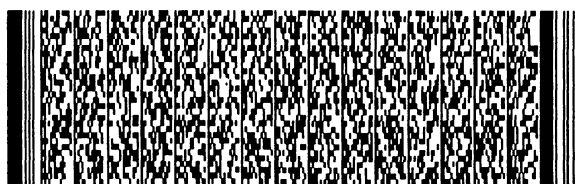
五、發明說明 (36)

基二乙烯三胺等的配位基。又，在甲基丙烯酸酯等的甲基丙烯系單體的聚合，高分子鏈的成長末端持有碳素-氯素鍵結由聚合的控制而言為較佳，因此使用之啟始劑為有機氯化物或氯化，溶媒較佳為丙烯腈、依需要為與甲苯等的混合溶媒，氯化銅、較佳為使用含有氯化第一銅的銅為中心金屬之金屬錯體觸媒，且使用戊基甲基二乙烯三氯等的配位基為較佳。

使用之觸媒、配位基的量、使用之啟始劑、單體以及溶媒的量可由需要之反應速度的關係決定。例如，得到分子量高的聚合體的場合，或者分子量低之聚合體的場合，啟始劑/單體的比必須減小，在上述場合，觸媒、配位基多，能增加反應速度。又，生成玻璃轉移點比室溫高之聚合體的場合，為了降低系統的黏度增加攪拌效率而添加適當之有機溶媒的場合，反應速度會傾向降低，在上述場合，觸媒、配位基多，能增加反應速度。

前述原子移動自由基聚合，可以在無溶媒中(塊狀聚合)，或各種溶媒之中進行。又，在塊狀聚合、各種溶媒中進行聚合，可以在聚合途中停止。

前述溶媒，可使用例如碳化氫系溶媒、醚系溶媒、鹵化碳化氫系溶媒、丙酮系溶媒、醇系溶媒、腈系溶媒、酯系溶媒、碳酸酯系溶媒等。碳化氫系溶媒可舉例如苯、甲苯等。醚系溶媒可舉例如二乙基醚、四氫呋喃等。鹵化碳化氫系溶媒可舉例如氯化甲烯、三氯甲烷等。丙酮系溶媒可舉例如丙酮、甲基乙基丙酮、甲基異丁基丙酮等。醇系



五、發明說明 (37)

溶媒可舉例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、n-丁醇、t-丁醇等。腈系溶媒可舉例如丙烯腈、丙腈(propionitrile)、苯並腈(benzonitrile)等。酯系溶媒可舉例如乙基醋酸、丁基醋酸等。碳酸酯系溶媒可舉例如乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等。

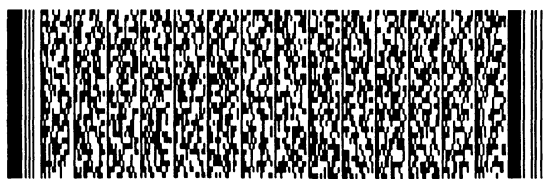
上述舉例之溶媒可使用至少1種。

使用溶媒的場合，其使用量可由系統全體之黏度需要之攪拌效率的關係決定適當者。又，在塊狀聚合、各種溶媒中進行聚合可使聚合在途中停止的場合，使反應停止的點的單體的轉化率，可由系統全體之黏度需要之攪拌效率的關係決定適當者。

前述聚合，可在23～200℃的範圍，較佳為50～150℃的範圍進行。

以前數聚合製造丙烯酸系嵌段共聚合體，逐次添加單體的方法可舉例如預先合成之聚合體為高分子啟始劑而聚合下一嵌段的方法，藉由另外聚合之聚合體反應而鍵結之方法等。該等方法任一者皆可，可依照目的應用。由製造步驟的簡便性而言單體的逐次添加之方法為較佳。又，為了避免前一嵌段的單體殘存而共聚合下一嵌段的場合，較佳為預先合成之聚合體為高分子啟始劑而聚合下一嵌段的方法。

以下，將詳細說明逐次添加單體的場合，預先合成之聚合體為高分子啟始劑而聚合下一嵌段的方法，但不限制本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法。



五、發明說明 (38)

逐次添加單體的場合，預先聚合之單體的轉化率為80～95%的時間點，較佳為裝入接著聚合的單體。轉化率超過95%進行聚合的場合，可高確認高分子鏈的成長反應。又，高分子自由基容易反應，因此容易有不均化、偶合、鏈移動等的副反應傾向。轉化率未滿80%的時間點在裝入接著聚合之單體的場合，會有因為預先聚合單體接著聚合之單體混合而共聚合之問題。

又，該場合，單體添加的順序，有首先放入丙烯酸系單體聚合之後放入甲基丙烯酸系單體的方法(p1)，與首先放入甲基丙烯酸系單體聚合之後放入丙烯酸系單體聚合的方法(q1)，但首先放入丙烯酸系單體聚合之後放入甲基丙烯酸系單體的方法(p1)，以聚合之控制而言為較佳。這是因為較佳是從丙烯酸系聚合體嵌段的末端成長甲基丙烯酸系聚合體嵌段。

預先合成之聚合體為高分子起始劑聚合接著的嵌段的方法，例如在期望的時間點，以離去狀態一旦溫度降低，停止聚合，減壓留去1的嵌段的單體之後，添加2的嵌段之單體。3個以後的嵌段聚合之場合，亦可以如2的嵌段的場合同樣操作。在該方法，在2之後的嵌段聚合，可避免殘存之前嵌段的單體共聚合。

又，該場合，嵌段聚合的順序，可為首先聚合丙烯酸系單體聚合之後聚合甲基丙烯酸系單體的方法(p2)，與首先聚合甲基丙烯酸系單體聚合之後聚合丙烯酸系單體聚合的方法(q2)，但首先聚合丙烯酸系單體聚合之後放入甲基



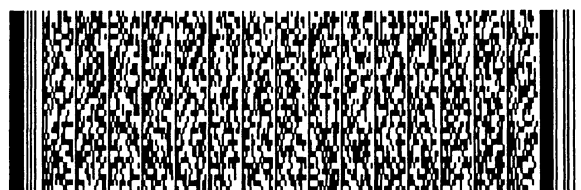
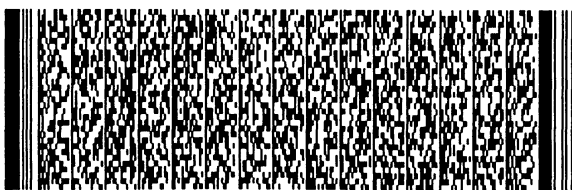
五、發明說明 (39)

丙烯酸系單體的方法(p2)，以聚合之控制而言為較佳。這是因為較佳是從丙烯酸系聚合體嵌段的末端成長甲基丙烯酸系聚合體嵌段。

在此，說明算出丙烯酸系單體、甲基丙烯酸系單體等的轉化率的方法。為了求出轉化率，可是用氣相色譜法(GC)、重量法等。GC方法，可在聚合系之反應液反應開始前以及反應途中隨時抽樣測定，由單體與聚合系內預先添加之內部標準物質的存在比，求出單體的消費率。該方法的優點，複數單體存在於系內的場合，也可以單獨求出各個轉化率。重量法，是抽樣聚合系的反應液，尤其乾燥前的重量與乾燥後的重量求出固形分濃度，在求出單體全體的轉化率。該方法的優點，是可簡單求出轉化率。該等方法之中，在複數單體存在於系內的場合，例如，在包含丙烯酸系單體作為甲基丙烯酸系單體的共聚成分時，較佳為GC方法。

聚合而得之反應液，包含聚合體與金屬錯體的混合物，添加含有羧基，或者硫酰基之有機酸生成金屬錯體與金屬鹽，可藉由過濾生成之金屬錯體等，除去固形分，繼續以鹼基性活性氧化鋁、鹼基性吸著劑、固體無機酸、陰離子交換樹脂、纖維陰離子交換體吸著處理除去溶液中殘存之酸等的雜質，得到丙烯酸系嵌段共聚體溶液。

如此製得之聚合體溶液，繼續以蒸發操作除去聚合溶媒以及未反應單體，分離出丙烯酸系嵌段共聚體。蒸發方式可使用薄膜蒸發方式、閃點(flash)蒸發方式、具備



五、發明說明 (40)

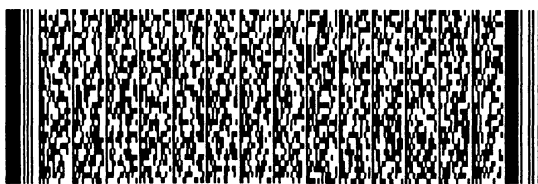
壓出螺旋之橫型蒸發方式等。丙烯酸系嵌段共聚合體因為具有黏著性，在上述蒸發方式之中可藉由單獨具備壓出螺旋棒之橫型蒸發方式、或與其他蒸發方式組合有效蒸發。

< 丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的製法>

丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，較佳是使用將丙烯酸系嵌段共聚合體(A')在高溫下180~300℃加熱的方法。此時，可在聚合體溶液的狀態於加壓下加熱丙烯酸系嵌段共聚合體(A')，也可以從聚合體溶液除去、蒸發溶劑，並加熱，但以酸酐基的反應性和製造的簡便等觀點，直接加熱熔融丙烯酸系嵌段共聚合體(A')為較佳。此外，更佳為熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A')。

在聚合體溶液的狀態下加熱丙烯酸系嵌段共聚合體(A')的方法，可在耐壓性的反應容器進行。又，將丙烯酸系嵌段共聚合體(A')從聚合體溶液蒸發除去溶劑，並加熱的方法，可使用具備押出螺旋棒的橫型蒸發方式等。直接、加熱熔融丙烯酸系嵌段共聚合體(A')的方法可使用擠壓機和射出成形機。

為了使反應更有效率，熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A')的方法，舉例如可在加熱與混練同時進行而得之各種裝置進行，例如使用一般橡膠加工的班伯里混合機、捏和機、單軸或多軸的押出機等。雖沒有特別限制，但從酸酐基的反應性和製造的簡便等觀點，適用押出機。熔融混練丙烯酸系嵌段共聚合體(A')時，熔融混練時間(使用押出機の場合為在押出機中的滯留時間)，是根據熔融混練



五、發明說明 (41)

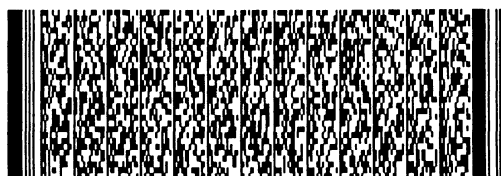
溫度、螺旋構造、 L/D (螺旋有效長度與螺旋直徑 D 的比)、螺旋迴轉數等決定適當者。

<組成物>

本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，可適用為配合至少一種擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)等的組成物。又，該等組成物可適用為封裝製品等。

雖然沒有特別限制，但例如以下的場合，可使用丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與，交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)。

在丙烯酸系嵌段共聚合體(A)加入交聯橡膠(B)，會賦予丙烯酸系嵌段共聚合體(A)橡膠彈性，改善低溫特性等的物性的場合；在交聯橡膠(B)中加入丙烯酸系嵌段共聚合體(A)會賦予熱可塑性，改善交聯橡膠(B)的加工性以及再使用性的場合；在丙烯酸系嵌段共聚合體(A)中加入熱可塑性樹酯(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)而調整丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的硬度，而改善機械特性、低溫特性等的物性的場合和在丙烯酸系嵌段共聚合體(A)中加入熱可塑性樹酯(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)做為軟質化劑，維持熱可塑性樹酯(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)的高彈性率，調整硬度而改善壓縮永久變形特性的場合；利用丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的反應性，在丙烯酸系嵌段共聚合體(A)添加2種以上的交聯橡膠(B)以及/或熱可塑性



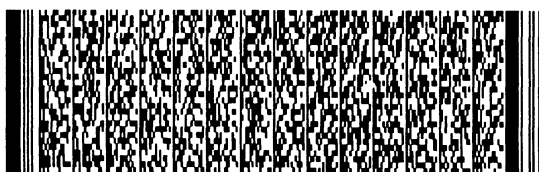
五、發明說明 (42)

樹酯(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)為相溶化劑，而改善機械特性的場合等。又，在丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物中，加入滑劑(E)與無機填充劑(G)，會降低丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物的表面的摩擦性，改善彈性率等的機械特性，且改善加工性的場合。穩定劑可使用在改善製品的耐熱性和耐候性等の場合，防止加工時的熱劣化和酸劣化。

丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)以及/或無機填充劑(F)以及/或穩定劑(G)的配合比例，是依據製得之組成物需要之物性，例如封裝製品的特性等而決定適當者。

在賦予丙烯酸系嵌段共聚合體(A)彈性，必須改善低溫特性的場合，和賦予交聯橡膠熱可塑性而加入丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的場合，較佳是由丙烯酸系嵌段共聚合體(A)0.5~99.5重量%以及交聯橡膠(B)99.5~0.5重量%組成，更佳為由丙烯酸系嵌段共聚合體(A)0.5~90重量%以及交聯橡膠(B)99.5~10重量%組成。丙烯酸系嵌段共聚合體(A)比0.5重量%少時，會有賦予交聯橡膠之熱可塑性不充足的傾向，交聯橡膠(B)比0.5重量%少時會有賦予丙烯酸系嵌段共聚合體(A)之橡膠彈性和低溫特性改善不足的傾向。

丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與熱可塑性樹酯(C)以及/或熱可塑性彈性體(D)的配合比例可視需要決定適當者，並無特別限制，但較佳是由丙烯酸系嵌段共聚合體

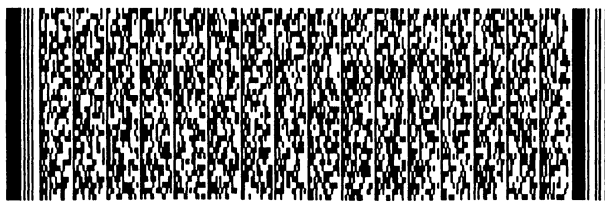


五、發明說明 (43)

(A)0.5~99.5 重量% 以及熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D)99.5~0.5 重量% 組成, 更佳為由丙烯酸系嵌段共聚合體(A)0.5~90 重量% 以及熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D)99.5~10 重量% 所組成。

在丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 中加入熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 調整硬度而改善機械特性等物性的場合, 較佳為丙烯酸系嵌段共聚合體(A)99.5~50 重量% 以及熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D)0.5~50 重量%。熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 比0.5 重量% 少時, 會有丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 之硬度的調整和機械特性等之物性改善不足的傾向。

又, 在丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 中加入熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 做為軟質化劑, 維持熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 的高彈性率, 調整硬度而改善壓縮永久變形特性的場合, 丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 較佳為0.5~50 重量% 以及熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 較佳為99.5~50 重量%。丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 比0.5 重量% 少時, 會有熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 之硬度的調整和機械特性等之物性改善不足的傾向, 在丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 添加2 種以上的交聯橡膠(B) 以及/或熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D) 為相溶化劑, 而改善機械特性的場合, 丙烯酸系嵌段共聚合體(A) 較佳為0.5~20 重量%、交聯橡膠(B) 以及/或熱可塑性樹酯(C) 以及/或熱可塑性彈性體(D)



五、發明說明 (44)

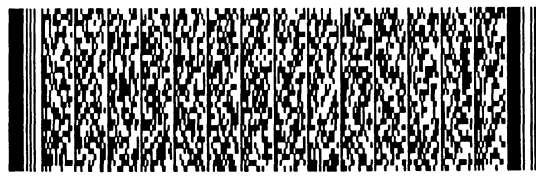
較佳為80~99.5重量%組成，丙烯酸系嵌段共聚合體(A)比0.5重量%少時，會有機械特性之改善和相溶性改善不足的傾向。

丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物配合滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)的場合，對丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物100重量部，較佳由0.01~50重量部滑劑(E)、0.01~300重量部無機填充劑(F)、0.01~15重量部穩定劑(G)所組成，更佳為0.1~30重量部滑劑(E)、0.1~100重量部無機填充劑(F)。滑劑(E)少於0.01重量部時，會有表面摩擦性無法降低的場合，比50重量部多時，會有從丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物bleed out，降低耐油性的場合。又無機填充劑(F)比0.01重量部少時，會有彈性率等的機械特性改善不足的場合，比300重量部多時，會有拉長時的延伸降低，壓縮永久變形惡化的場合。又，穩定劑(G)比0.01重量部少時，會有防止加工時的熱裂化和酸裂化，製品的耐熱性和耐候性等改善效果不足的場合，比15重量部多的場合，會有丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物的機械特性降低，而著色的場合。

<交聯橡膠(B)>

在本發明，交聯橡膠(B)為加硫橡膠或添加內核-外殼型接枝交叉劑等交聯者，以與丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的相容性等觀點較佳為內核-外殼。

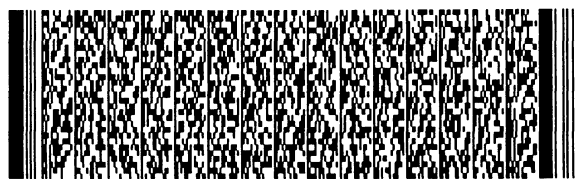
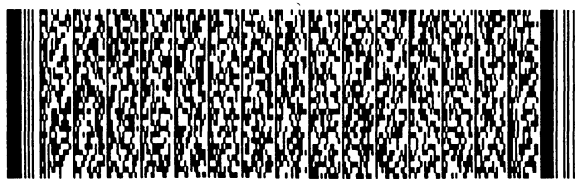
交聯橡膠(B)具體例如丙烯酸橡膠(ACM)、乙烯-丙烯酸酯共聚合橡膠(AEM)、丙烯腈-丙烯酸酯共聚合橡膠



五、發明說明 (45)

(ANM)、氯化聚乙烯(CM)、氯磺酸化聚乙烯(CSM)、乙烯-丙烯共聚合橡膠(EPM)、乙烯-丙烯-二烯共聚合橡膠(EPDM)、乙烯-醋酸乙烯共聚合橡膠(EVA)、四氯化乙烯-丙烯橡膠(FEPM)、四氯化乙烯-丙烯-氟化亞乙烯橡膠、氟素橡膠(FKM)、聚異丁烯(PIB)、環氧氯丙烷橡膠(CO)、丙烯酸酯丁二烯橡膠(ABR)、乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)、天然橡膠(NR)、環氧化天然橡膠(ENR)、異戊二烯橡膠(IR)、丁基橡膠(IIR)、溴素化丁基橡膠(BIIR)、氟素化丁基橡膠(CIIR)、丙烯腈-丁二烯共聚合橡膠(NBR)、氫化腈橡膠(H-NBR)、氯丁二烯橡膠、原菠烷橡膠(NOR)、聚酯胺基甲酸酯(urethane)橡膠(AU)、聚醚胺基甲酸酯橡膠(EU)、矽橡膠(VMQ)、氟矽橡膠(FVMQ)、聚二甲基矽氧烷(MQ)、多硫化橡膠、乙烯-丙烯酸甲酯共聚合橡膠(EMA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚合橡膠(EEA)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚合橡膠(EMMA)等。又，與其他樹脂之優良相容性的內核外殼型的交聯橡膠沒有特別限制，但是舉例如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚合體(MBS樹脂)、丙烯酸系接枝共聚合體、丙烯酸-矽複合橡膠系接枝共聚合體等。MBS樹脂為卡內艾思B系列、卡內艾思M系列(兩者皆為鐘淵化學工業公司製造)，丙烯酸系接枝共聚合體為卡內艾思FM系列(鐘淵化學工業公司製造)，丙烯酸-矽複合橡膠系接枝共聚合體為明達布聯-2001(三菱RAYON公司製造)等，可由工業製品入手。

可使用該等至少1種。該等之中，從各種封裝製品需



五、發明說明 (46)

要的低溫特性、高溫特性(耐熱性)等優點，較佳為矽橡膠(VMQ)。此外，連同機械的特性，較佳為使用矽作為內核部，甲基丙烯酸甲酯等為外殼部等的內核外殼型的交聯矽橡膠。該等之外，與丙烯酸嵌段共聚合體(A)的相溶性佳亦適合使用橡膠。

<熱可塑性樹酯(C)>

本發明使用之熱可塑性樹酯(C)，沒有特別限制，可舉例如聚氯化乙烯樹酯、聚乙烯樹酯、聚丙烯樹酯、環狀烯烴共聚合樹酯、聚甲基丙烯酸甲酯樹酯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯樹酯、丙烯腈-苯乙烯共聚合樹酯、聚苯乙烯樹酯、聚次苯基醚樹酯、聚碳酸酯樹酯、聚酯樹酯、聚醯胺樹酯、聚縮醛(acetal)樹酯、聚次苯基硫化樹酯、聚磺酸樹酯、聚亞醯胺樹酯、聚醚亞醯胺樹酯、聚醚丙酮樹酯、聚醚醚丙酮樹酯以及聚醯胺亞醯胺樹酯等。可使用至少1種該等。雖沒有特別限制，但適合使用與丙烯酸系嵌段共聚合體(A)之相溶性佳者，更適合使用具有與酸酐基反應之官能基者。與酸酐基反應之官能基，例如氨基、氫氧基等，具有該等的熱可塑性樹酯可舉例如聚酯樹酯、聚醯胺樹酯等。除此之外，亦可使用含有與酸酐基反應之官能基的熱可塑性樹酯等。又，使用聚氯化乙烯樹酯、聚甲基丙烯酸甲酯樹酯、丙烯腈-苯乙烯共聚合樹酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚合樹酯、聚碳酸樹酯等的場合，因為與丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的相溶性佳，因此機械強度維持並改善硬度，具有有效作為前述樹酯與聚酯樹酯和聚醯



五、發明說明 (47)

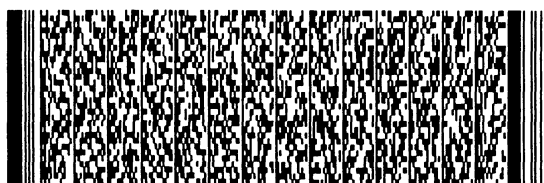
胺樹酯的相溶化劑。

<熱可塑性彈性體(D)>

本發明使用之熱可塑性彈性體(D)，雖沒有特別限制，可使用苯乙烯彈性體和聚烯烴彈性體、胺基甲酸酯彈性體、氯乙烯彈性體、乙烯彈性體、醯胺彈性體、丙烯酸彈性體等的熱可塑性彈性體。可使用至少1種該等彈性體。其中耐油性、耐熱性、相溶性來說，較佳為丙烯酸彈性體，以耐油性、耐熱性、具有與酸酐基反應之官能基來說，較佳為酯彈性體、醯胺彈性體。除此之外，亦可使用具有與酸酐基反應之官能基的熱可塑性彈性體。使用苯乙烯彈性體和聚烯烴彈性體、胺基甲酸酯彈性體、氯乙烯彈性體的場合，具有可維持橡膠彈性和柔軟性等特性，並可賦予耐油、耐熱性、耐候性、耐傷害性等效果。

<滑劑(E)>

本發明使用之滑劑(E)例如脂肪酸、棕櫚酸等的脂肪酸、脂肪酸鈣、脂肪酸亞鉛、脂肪酸鎂、棕櫚酸鉀、棕櫚酸鈉等的脂肪酸金屬鹽，聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、褐媒(montanic acid)酸系蠟等的蠟類，低分子量聚乙烯和低分子量低丙烯等的低分子量聚烯烴、二甲基聚己烷等的聚有機矽氧烷、月桂基醯胺、烷基磷酸、脂肪酸酯、乙烯雙脂肪醯胺(styrene bisstearl amide)等的醯胺系滑劑、四氯化乙烯樹酯等的氟素樹酯粉末、二硫化鉬粉末、矽樹酯粉末、矽橡膠粉末、二氧化矽等。可使用至少該等1種。其中以成本面和加工性優點來說，較佳為脂肪酸、脂



五、發明說明 (48)

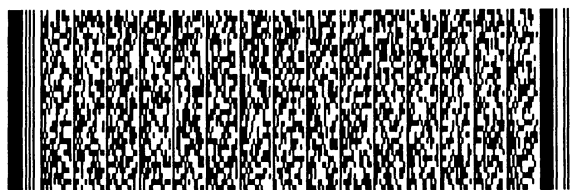
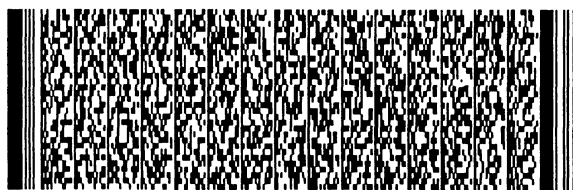
肪酸鈣、脂肪酸亞鉛、脂肪酸鎂。利用所得之組成物為製品的場合等，以能夠賦予需要的低摩擦性而言較佳為脂肪酸、脂肪酸亞鉛、脂肪酸鈣。

<無機填充劑(F)>

本發明使用之無機填充劑(F)，可舉例如氧化鈦、硫化亞鉛、氧化亞鉛、碳黑、碳酸鈣、矽酸鈣、黏土、高嶺土、二氧化矽、雲母粉、氧化鋁、玻璃纖維、金屬纖維、鈦酸鉀鬚狀結晶、石綿、矽礦石(mollastonite)、雲母、滑石、玻璃薄片、粉狀纖維、金屬粉末等，但並不限於上述。可使用至少1種上述材料。其中以機械特性的改善和補強效果、成本而言，較佳為氧化鈦、碳黑、碳酸鈣、二氧化矽、滑石。利用製得之組成物為各種封裝製品的場合，以需要的高彈性率、耐候性、還有亦可使用為顏料而言，較佳為碳黑和氧化鈦。

<穩定劑(G)>

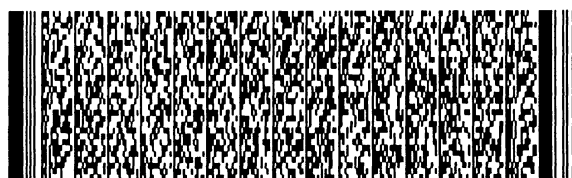
本發明使用之穩定劑(G)，舉例如老化防止劑、光穩定劑、紫外線吸收劑等。雖沒有特別限制，具體而言，老化防止劑如苯基- α -萘胺(PAN)、辛基二苯胺、N,N'-二苯基-p-苯二胺(DPPD)、N,N'-二- β -萘-p-苯二胺(DNPD)、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺、N-苯基-N'-異丙基-p-苯二胺(IPPN)、N,N'-二丙烯-p-苯二胺、吩噻嗪(phenothiazine)誘導體、二丙烯-p-苯二胺混合物、烷基化苯二胺、4,4'-雙(α , α -二甲基苄)二苯胺、N-苯基-N'-(3-Methacryloxy-2-氫苯基)-p-苯二胺、二丙烯苯二



五、發明說明 (49)

胺混合物、二丙烯-p-苯二胺混合物、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-苯二胺、二苯胺誘導體等的醯胺系老化防止劑、硫基苯並咪唑2-(mercaptobenzoimidazole; MBI) 等的咪唑系老化防止劑、2,6-雙-t-丁基-4-甲基酚、(Pentaerythrityl-tetrakis)[3-(5-雙-t-丁基-4-氫氧基酚)-雙硫氨基甲酸酯]等的磷酸鹽系老化防止劑、三苯基磷化物等的2次老化防止劑、2-t-丁基-6-(3-t-丁基-2-氫氧基-5-甲基苯基(苳))-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-氫氧基-3,5-雙-t-戊基苯基)乙基]-4,6-雙-t-戊基苯基丙烯酸酯等。又，光穩定劑和紫外線吸收劑可舉例如4-t-丁基苯基水楊酸(salicylate)、2,4-雙氫氧基苯甲酮、2,2'-雙氫氧基-4-甲氧基苯甲酮、乙基-2-氰基-3,3'-二苯丙烯酸酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3'-二苯丙烯酸酯、2-氫氧基-5-氯苯甲酮、2-氫氧基-4-甲氧基苯甲酮-2-氫氧基-4-辛氧基苯甲酮、單乙二醇水楊酸(salicylate)、草酸(oxalic acid)醯胺、2,2',4,4'-四氫氧基苯甲酮等。

工業製品可舉例如Irganoxs 1010(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、薩諾魯LS770(三共life tek公司)、阿迪卡斯泰福LA-57(旭電化工業公司製造)、阿迪卡斯泰福LA-68(旭電化工業公司製造)、Chimassorb944(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、薩諾魯LS765(三共life tek公司)、阿迪卡斯泰福LA-62(旭電化工業公司製造)、TINUVIN144(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、阿迪卡斯泰福

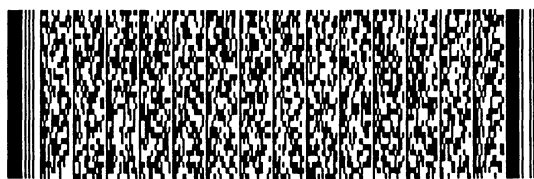
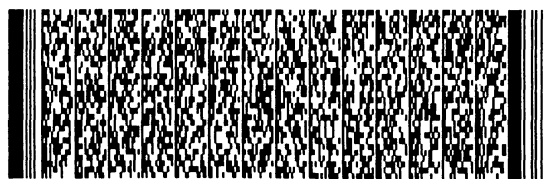


五、發明說明 (50)

LA-63(旭電化工業公司製造)、TINUVIN622(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、阿迪卡斯泰福 LA-32(旭電化工業公司製造)、阿迪卡斯泰福 LA-36(旭電化工業公司製造)、TINUVIN571(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、TINUVIN234(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、阿迪卡斯泰福 LA-31(旭電化工業公司製造)、TINUVIN 1130(Ciba · Specialty · Chemicals(股)公司製造)、阿迪卡斯泰福 AO-20(旭電化工業公司製造)、阿迪卡斯泰福 AO-50(旭電化工業公司製造)、阿迪卡斯泰福 2112(旭電化工業公司製造)、阿迪卡斯泰福 PEP-36(旭電化工業公司製造)、阿米拉塞伊 GM(住友化學工業公司)、阿米拉塞伊 GS(住友化學工業公司)、阿米拉塞伊 TP-D(住友化學工業公司)。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。其中以丙烯酸系嵌段的熱和光之裂化防止效果和成本，較佳為薩諾魯 LS770、Irganoxs 1010、阿米拉塞伊 GS、TINUVIN234。

<熱可塑性彈性體組成物的製造方法>

本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，還有丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與至少1種擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹脂(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)配合的組成物加工或者製造方法沒有特別限制，但可使用例如班伯里混合機、滾輪磨粉機(roller mill)、捏和機、單軸或多軸的押出機等的習知裝置，機械性混合顆粒狀而給予形狀之方法等的既知方法。混練時



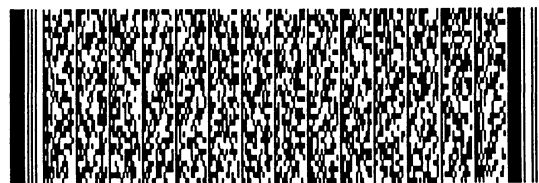
五、發明說明 (51)

的溫度，可依照生產性和丙烯酸系嵌段共聚合體(A)、交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)的熔融溫度和製得之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，還有組成物之機械特性等而調整，例如可以100~300℃熔融混練，更佳為130~300℃，再更佳為150~250℃。比100℃低時，丙烯酸系嵌段共聚合體(A)的熔融不充足，與交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)的混練不平均。又，比300℃高時，丙烯酸系嵌段共聚合體(A)本體會分解。

前述丙烯酸系嵌段共聚合體(A)還有丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與至少1種擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)配合的組成物，可依照需要添加柔軟性賦予劑、難燃劑、顏料、離型劑、帶電防止劑、抗菌抗黴劑、相溶化劑等。該等添加劑，可依照需要的物性和使用用途等選擇最適當者使用。

上述柔軟性賦予劑例如通常配合熱可塑性樹酯和橡膠的可塑劑；製程油等的軟化劑；預聚物；動物油、植物油等的油份；燈油、重油、輕油、石腦油等的石油餾份等化合物，但並不限於上述。軟化劑例如有製程油，更具體言之為石蠟(paraffin)油；萘系製程油；芳香族製程油等的石油系製程油等。

可塑劑可舉例如對苯二甲酸二甲基、對苯二甲酸二乙



五、發明說明 (52)

基、對苯二甲酸二-n-丁基、對苯二甲酸二-(2-乙基己基)、對苯二甲酸二庚基、對苯二甲酸二異癸基、對苯二甲酸二-n-辛基、對苯二甲酸二異壬基、對苯二甲酸雙三癸基、對苯二甲酸月桂基、對苯二甲酸丁基苄基、對苯二甲酸二環己基、對苯二甲酸- β -氫氧基乙基-2-乙基己基等的對苯二甲酸又導體；二甲基異對苯二甲酯之異對苯二甲酯酸誘導體；雙-(2-乙基己基)四氫對苯二甲酸之四氫對苯二甲酸誘導體；己二酸二甲基、己二酸二丁基、己二酸二-n-己基、己二酸二-(2-乙基己基)己二酸異壬基、己二酸二異癸基、己二酸二丁基二乙二醇等的己二酸誘導體；壬二酸二-2-乙基己基等的壬二酸誘導體；癸二酸二丁基等的癸二酸誘導體；月桂酸-2-酸誘導體；馬來酸二丁基、馬來酸二-2-乙基己基等的馬來酸誘導體；福馬林酸二丁基等的福馬林酸誘導體；p-羥基安息香酸-2-乙基己基等的p-羥基安息香酸誘導體；偏苯三酸三-2-乙基己基等的偏苯三酸誘導體；均苯四甲酸誘導體；檸檬酸乙醯三丁基等的檸檬酸誘導體；依他康酸誘導體；烯烴酸誘導體；蓖麻酸誘導體；脂肪酸誘導體；其他脂肪酸誘導體；磺酸誘導體；磷酸誘導體；戊二酸誘導體；己二酸、壬二酸、對苯二甲酸等的二氯基酸與乙二醇以及一價醇等的聚合物聚酯系可塑劑、乙二醇誘導體、甘油誘導體、氯素化石蠟等的石蠟誘導體、環氧誘導體聚酯系聚合型可塑劑、聚醚系聚合型可塑劑、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等的碳酸酯誘導體、N-丁基苯磺醯胺、N-乙基甲苯磺醯胺、N-環己



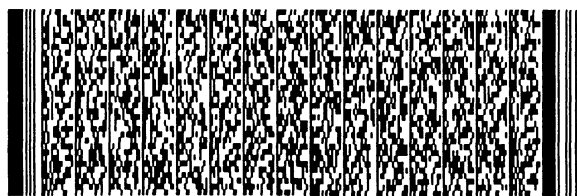
五、發明說明 (53)

基 甲 苯 磺 醯 胺 等 的 磺 醯 胺 誘 導 體 ； 丙 烯 酸 系 可 塑 劑 為 始 之 乙 烯 係 單 體 以 各 種 方 法 聚 合 而 得 之 乙 烯 系 聚 合 體 類 等 。 本 發 明 之 可 塑 劑 並 不 限 於 上 述 ， 可 使 用 各 種 可 塑 劑 ， 可 使 用 市 面 上 廣 為 使 用 之 橡 膠 用 或 熱 可 塑 性 樹 酯 用 可 塑 劑 。 市 售 可 塑 劑 舉 例 如 吉 歐 可 魯 TP (莫 頓 公 司 製 造) 、 阿 第 克 塞 伊 查 O-130P 、 C-79 、 UL-100 、 P-200 、 RS-735 (旭 電 化 (股) 製 造) 、 尚 塞 伊 查 N-400 (新 日 本 理 化 製 造) 、 BM-4 (大 八 化 學 工 業 製 造) 、 EHPB (上 野 製 藥 製 造) 、 UP-1000 (東 亞 合 成) 等 。 植 物 油 舉 例 如 麻 油 、 棉 實 油 、 亞 麻 仁 油 、 菜 子 油 、 大 豆 油 、 棕 櫚 油 、 椰 子 油 、 落 花 生 油 、 松 油 、 妥 爾 油 等 。

上 述 柔 軟 性 賦 予 劑 ， 較 佳 使 用 與 丙 烯 酸 系 嵌 段 共 聚 合 體 (A) 和 交 聯 橡 膠 (B) 、 熱 可 塑 性 樹 酯 (C) 、 熱 可 塑 性 彈 性 體 (D) 的 親 和 性 優 異 者 。 雖 沒 有 特 別 限 制 ， 但 其 中 適 合 使 用 低 揮 發 性 加 熱 減 量 少 的 可 塑 劑 ， 己 二 酸 (adipic acid) 誘 導 體 、 苯 二 酸 誘 導 體 、 戊 二 (glutaric acid) 酸 誘 導 體 、 偏 苯 三 酸 誘 導 體 、 均 苯 四 甲 酸 誘 導 體 、 聚 酯 酸 誘 導 體 、 甘 油 誘 導 體 、 環 氧 誘 導 體 聚 酯 系 聚 合 型 可 塑 劑 、 聚 醚 系 聚 合 型 可 塑 劑 、 丙 烯 酸 系 可 塑 劑 等 。 可 使 用 至 少 1 種 以 上 的 柔 軟 性 賦 予 劑 。

上 述 難 燃 劑 可 舉 例 如 以 下 化 合 物 ， 但 不 限 於 此 ； 三 苯 磷 化 物 、 三 甲 苯 磷 化 物 、 十 溴 二 苯 、 十 溴 二 苯 醚 、 三 氧 化 銻 等 。 該 等 可 單 獨 使 用 ， 亦 可 組 合 複 數 使 用 。

上 述 顏 料 ， 舉 例 為 以 下 的 化 合 物 ， 但 不 限 於 此 ； 氧 化 鈦 、 硫 化 亞 鉛 、 氧 化 亞 鉛 等 。 該 等 可 單 獨 使 用 ， 亦 可 組 合



五、發明說明 (54)

複數使用。

上述相溶化劑可舉例如枯雷依頓系列(Shell Japan(股)製造)、泰福代克系列(旭化成工業(股)製造)、待依奈龍(日本合成橡膠(股)製造)、艾波福玲頓(大協爾化學工業(股)製造)、塞業頓(古拉雷(股)製造)、諾福阿隆(日本油脂(股)製造)、雷古斯柏盧(日本聚烯烴(股)製造)、柏多福阿斯多(住友化學工業(股)製造)、柏大埃(住友化學工業(股)製造)、阿多莫(三井化學工業(股)製造)、悠美古斯(三洋化成工業(股)製造)、VMX(三菱化學(股)製造)、毛得帕(日本油脂(股)製造)、斯代洛以德(武田藥品工業(股)製造)、雷塞太(東亞合成(股)製造)等的市售品。

本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，依照構成之單體的種類，和甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)或丙烯酸系聚合體嵌段(b)的組成比，可得到硬度範圍廣者，有製造具有低硬度、柔軟性製造為粉末狀和顆粒狀的場合，亦有阻塞的場合。因此，本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，還有丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與至少1種擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹脂(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)配合的組成物，亦可製造為粉末狀和顆粒狀的場合，為了防止阻塞亦可塗佈各種滑劑。滑劑的具體例，可舉例如前述的滑劑(E)和碳酸鈣、滑石、高嶺土、氧化鋁、氫氧化鋁、丙烯酸系高分子微粒子等。較佳為至少1種選自該等。成本來說較佳為碳酸鈣、



五、發明說明 (55)

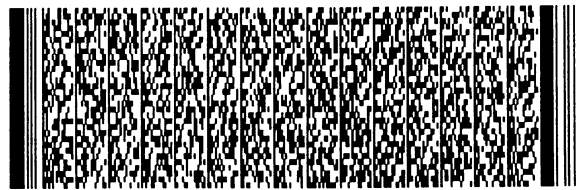
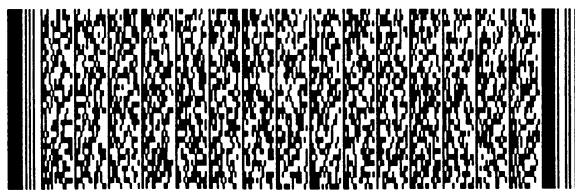
滑石，特別是在甲基丙烯酸系嵌段共聚合體之甲基丙烯酸酯系聚合體嵌段(a)以甲基丙烯酸甲酯為主成分的場合，因為完全沒有考慮到添加滑劑影響製品物性，較佳是使用聚甲基丙烯酸甲酯樹酯粉末為滑劑。

在本發明賦予粉末和顆粒滑劑的方法，可在沒有滑劑製造粉末和顆粒時，塗佈滑劑於製得的粉末和顆粒，亦可在製造粉末和顆粒時同時塗佈。

沒有滑劑製造顆粒，在製得之顆粒塗佈滑劑的方法，例如有使聚合體顆粒分散於含有滑劑的溶劑中，噴霧含有溶劑之滑劑於顆粒上，直接混合顆粒以及滑劑之方法。又，在製造顆粒時同時塗佈的方法可舉例如，水中切割機(Underwater Cut)等方式。以水中切割方式製造顆粒，必須防止沖模(dice)以及切割機附近的顆粒阻塞。在該場合，因為聚合體的切割在循環冷卻水中進行，在該循環冷卻水中添加1種或2種滑劑可改善阻塞。又，在繩式切割(strand cut)方式，從沖模取出的樹酯是高溫的，一般是將繩在水相冷卻，使樹酯固化後切割的方法，但亦可以在水相中預先添加滑劑，使分散後，將繩浸漬在水相中使滑劑附著於表面而顯現顆粒的防止阻塞效果。

<汽車、電器、電子用零件>

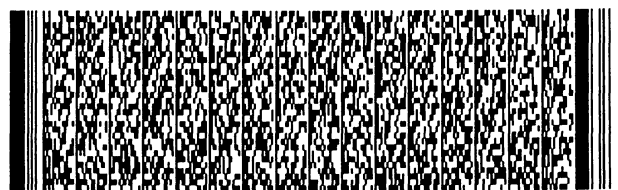
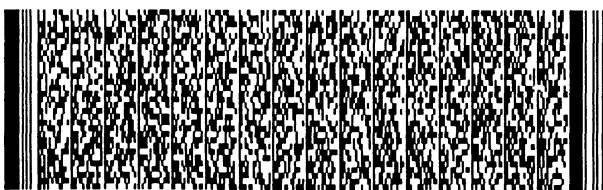
本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，還有丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與至少1種擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)配合的組成物，因為可維持丙烯酸系嵌段



五、發明說明 (56)

共聚合體原本具有的特性，並可改善耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、機械特性、壓縮永久變形等，因此可更適合用於汽車、電器、電子用零件，例如汽車用封裝製品、家庭用電器製品用封裝製品、事務用電器製品用封裝製品。本發明之封裝製品，具有優良的耐油性、耐熱性等，與習知的封裝製品，例如加硫橡膠系比較，成型步驟簡化和再使用性優異，與烯烴系熱可塑性彈性體比較，可具有更優異的耐油性、耐候性。

具體言之，該種類為油封，反覆動用油封等的各種油封，格欄板襯墊(gland packing)、突唇襯墊(lip packing)、擠壓襯墊(squeeze packing)等的各種襯墊，等速接合用防護罩、支撐防護罩(strut boot)、鎖防護罩、煞車推進器用防護罩、駕駛球狀接頭用防護罩等的各種防護罩(cover)，懸吊系統用護蓋、懸吊、轉向拉槓用防塵蓋、穩定器、轉向拉槓用防塵套等的各種防塵套，樹脂加長進氣管(intake manifold)襯墊、油門本體用襯墊(gasket)、動力方向盤葉片幫浦用襯墊、頭罩用襯墊、給湯機自給式幫浦用襯墊、過濾器襯墊、配管繼手(ABS&HBB)用襯墊、HDD用上蓋襯墊、HDD用連接器襯墊、或與金屬合成之汽缸頭襯墊、汽車冷氣壓縮機襯墊、引擎週邊襯墊、AT分隔板、廣用襯墊(工業用機械、打動機等)等的各種襯墊，針閥(needle valve)、柱塞閥(plunger valve)、水、氣體用閥、煞車閥、飲用閥、鋁電解冷凝器用安全閥的各種閥，真空倍力裝置用和水、氣體用的隔



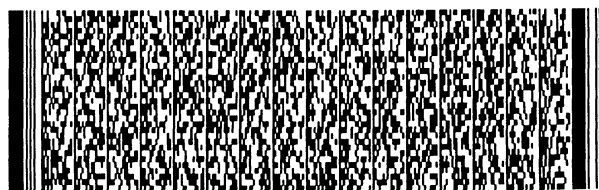
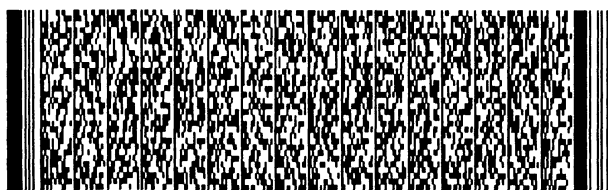
五、發明說明 (57)

膜、密封墊圈(seal washer)、鑽孔插塞(bore plug)、高精度制動裝置(stopper)等的緩衝性能為主的各種制動裝置，插塞管密封(plug tube seal)、射出管密封(injection pipe seal)、油接收器(oil receiver)、煞車鼓輪密封(brake drum seal)、遮光密封、插塞密封、連接器密封(connector seal)、不須鑰匙進入裝置蓋(keyless entry cover)等的精密密封橡膠等。其中汽車用品的車門封檐條(door weather strip)等的各種封檐條、行李箱密封裝置(trunk seal)、玻璃線通道(glass line channel)等的各種封裝製品。

丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，還有丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與至少1種擇自交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)、穩定劑(G)配合的組成物，除了汽車、電器、電子零件之外，可廣泛適用包裝材料、建築、土木材料、雜貨店等的領域，軟管、薄板、薄膜材料、制振材、夾柄(grip)、緩衝材、黏著劑的基材、樹脂改質劑等。

前述製品的成形，可藉由壓出成形、壓縮成形、吹出成形、輪壓成形、真空成形、發泡成形、射出成形、粉料搪塑(slush)成形、離子吹出等任意成形加工方法成形加工前述丙烯酸系嵌段共聚合體(A)或其組成物。該等之中以簡便來說較佳為射出成形。

接著，根據實施例詳細說明本發明，但本發明不限定於僅該等實施例。



五、發明說明 (58)

再者，實施例之BA、EA、MEA、2EHA、MMA、TBMA、TBA分別表示丙烯酸n-丁基、丙烯酸乙基、丙烯酸2-甲氧基乙基、丙烯酸2-乙基己基、甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸t-丁基以及丙烯酸t-丁基。

< 試驗方法 >

(分子量)

本實施例所示之分子量是以下列所示之GPC分析裝置測定，三氯甲烷為移動相，進行使用聚苯乙烯凝膠滲透色譜法之GPC測定，求出聚苯乙烯換算的分子量。GPC測定是以GPC分析裝置(系統：Waters公司製造的GPC系統，管柱(column)：昭和電工公司製造的Shodex K-804(聚苯乙烯凝膠))測定的。三氯甲烷為移動相，求出聚苯乙烯換算的分子量。

(酸酐基變換分析)

丙烯酸系嵌段共聚合體的酸酐基變換反應的確認，是使用遠紅外線光譜(spectrum)(島津製作所製造，FTIR-8100)以及核磁共振儀(BPUKER公司製造的AM400)進行。

核磁器共鳴分析用溶劑，碳酸酯構造的嵌段體是使用重三氯甲烷為測定溶劑，含酸酐基的嵌段體是使用重酮為測定溶劑。

(羧基變換分析)

丙烯酸系嵌段共聚合體的羧基變化反應的確認，是使用遠紅外線光譜(島津製作所製造，FTIR-8100)以及核磁



五、發明說明 (59)

共振儀(BPUKER 公司製造的AM400)進行。

核能共振分析用溶劑，碳酸酯構造的嵌段體是使用重三氯甲烷(chloroform)為測定溶劑，含羧基的嵌段體是使用重甲醇為測定溶劑。

(硬度)

根據JIS K6253測定在23的硬度(之後，JIS A)。而，Type A硬度計硬度超過90者，以Type D硬度計測定(JIS D)。

(機械強度)

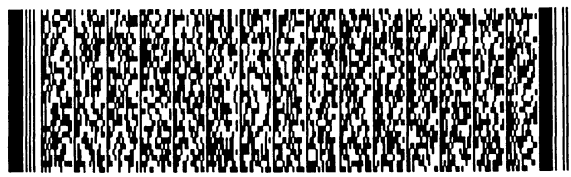
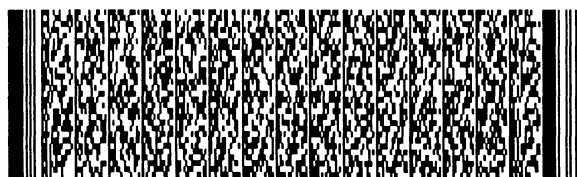
以JIS K7113記載的方法為準，以島津製作所製造的AUTOGRAPH AG-10TB形測定之。測定是以 $n=3$ 進行，採用試驗片破斷時的強度(MPa)與拉長(%)的值的平均值。試驗片是使用2(1/3號形狀)，後度約為2mm厚者。試驗是在23℃以500mm/分鐘的試驗速度進行。試驗片的原則是使用試驗前溫度為 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相對溼度 $50 \pm 5\%$ 調節48小時以上狀態者。

(壓縮永久變形)

以JIS K6301為標準，在圓柱形成形體壓縮率25%的條件，在70℃，100℃或120℃保持22小時或72小時，在23℃放置30分鐘後，測定成型體的厚度，計算變形的殘留度。即壓縮永久變形0%相當於變形完全回復，壓縮永久變形100%相當於完全沒有回復。

(耐油性)

以ASTM D638為標準，將保持組成物的成形體浸漬在



五、發明說明 (60)

保持於150 °C 的ASTM 油No.3 中72 小時，求出重量變化率(重量%)。

又，浸漬後的形狀以下列基準評價之。

形狀：保持=○，軟膨潤=○~△，膨潤=△，非常膨潤或一部分溶解=x，完全溶解=x x。

(耐熱性)

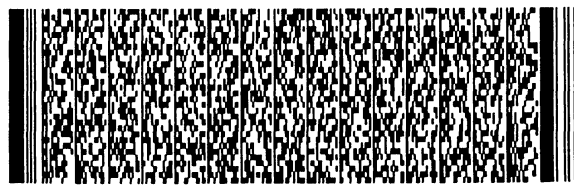
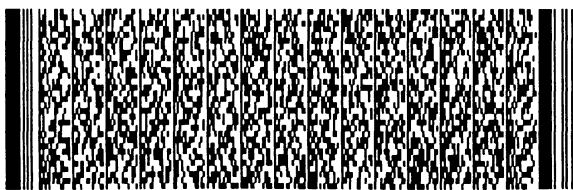
藉由比較流動開始溫度而進行。流動開始溫度是使用島津製作所製造的高化式流動測試器CFT-500C型以5 °C/分鐘的升溫速度將加熱的樹脂以負荷重60kg/cm²，從內徑1mm，長度10mm的管嘴(nozzle)押出時，流動測試的樹脂壓出活塞明顯開始下降的溫度(本測定器是表示為Tfb)。

(熱重量分析)

丙烯酸系嵌段共聚合體的耐熱分解性是以島津製作所(SHIMADZU)製造的示差熱熱重量同時測定裝置(DTG-50)測定之。測定是以流量50.0ml/分鐘的氮素氣流下，加熱速度10.0 °C/分鐘的條件進行。5%重量損失溫度是以100 °C的重量為基準而求出。

(不溶分率(重量%))

不溶分率(重量%)是將試料1g(Wu)包覆於100篩網金網中並浸漬於80 °C 的甲苯或60 °C 的丙酮中24 小時之後(甲苯或丙酮是選擇可溶解丙烯酸系嵌段共聚合體者)，分別甲苯或丙酮可溶分，在60 °C 真空乾燥殘留固形分，測定乾燥後的殘留固形分的重量g(Wc)，求出對試料1g(Wu)的殘留固形分(Wc)的重量。從不溶分率(重量%)可確認反應的進



五、發明說明 (61)

行。

(摩 擦 性)

為了以JIS K7215為標準，測定相同材料摩擦的摩擦性，將2mm厚的薄片作為相手材料20×20mm切割成80×200mm形狀作為試驗片，使用SURFACE PROPERTY TESTER(HEIDON公司製造TYPE:14DR)求出動的摩擦係數。試驗條件是以負荷重量100gf，速度50mm/分鐘進行。黏著性強而無法測定的場合判定為×。

(再 使 用 性)

將用以評價前述拉長特性等所得之薄片再度以試驗用混合機(Laboratory mill)(東洋精機(股)製造)以用以製作前述薄片之加工溫度混練，以各溫度進行擠壓加工。

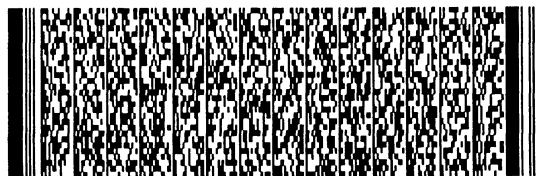
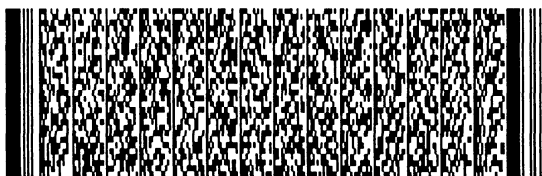
再使用性的評價得到與混練前同樣薄片的場合，再使用性判斷為優良○，與混練前同樣薄片所得之場合，在使用性判斷為不良×。

(低 溫 脆 化 性)

以JIS K7216為標準，將2mm厚的成形體切成38×6mm於低溫脆化溫度測定器(東洋精機(股)製造)測定低溫脆化溫度。

(加 工 性)

將用以評價前述拉長特性等所得之2mm厚度的成形體做成細小顆粒狀而以流動試驗(東洋精機(股)製造)測定對熔融黏度(1500poise)的加工溫度。測定條件如下。毛細管(Capillary)長度10mm，毛細管直徑1mm，羽毛管



五、發明說明 (62)

(barrel) 直徑9.55mm。

<丙烯酸系嵌段共聚合體的製造>

製造例1

(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=50/50mol%，BA/(MMA-co-TBMA)=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為50TBA7)的合成。

為了製得50TBA7以下列操作進行。置換5L的分離燒瓶(separable flask)的聚合容器內為氮氣後，取溴化銅11.3g(78.5m莫耳)加入丙烯腈(氮素氣泡(bubbling))180mL。在70℃加熱攪拌30分鐘後，加入啟始劑2,5-二溴己二酸二乙基5.65g(15.7莫耳)以及BA900ml(6.28莫耳)。在85℃加熱攪拌，加入配位基二乙烯三醯胺1.64ml(7.85m莫耳)開始聚合。

聚合開始一定時間後，從聚合溶液取出聚合溶液約0.2mL作為抽樣，以抽樣溶液的氣相色譜(gas chromatography)分析決定BA的轉化率。隨時加入三醯胺控制聚合速度。在BA的轉化率為95%的時間點，加入351ml的TBMA(2.16莫耳)、232ml的MMA(2.16莫耳)、7.77g的氯化銅(7.85m莫耳)、1.64ml的二乙烯三醯胺(7.85m莫耳)以及1148ml的甲苯(氮素氣泡者)。同樣地，決定TBMA、MMA的轉化率。在TBMA的轉化率為70%，MMA的轉化率為62%的時間點，加入1500ml甲苯，於水浴冷卻反應器而完成反應。

以2.0L甲苯稀釋反應溶液，加入17.9g的p-甲苯磺酸



五、發明說明 (63)

一水合物於室溫攪拌3小時。在聚合物溶液中加入12.0g的吸著劑起佑滑特500SH(協和化學(股)製造)於室溫再攪拌3小時。以桐山漏斗過濾吸著劑，得到無色透明的聚合物溶液。使該溶液乾燥除去溶劑以及殘存單體，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體50TBA7。

對製得的50TBA7進行GPC分析，數平均分子量為108240，分子量分佈 M_w/M_n 為1.49。

製造例2

(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=95/5mol%，BA/(MMA-co-TBMA)=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為5TBA7)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器，以2,5-二溴己二酸二乙基5.80g(16.1莫耳)以及BA900ml(6.28莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%的時間點，添加40.9ml的TBMA(0.25莫耳)、512.6ml的MMA(4.82莫耳)。在TBMA的轉化率為60%，MMA的轉化率為57%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體5TBA7。

對製得的5TBA7進行GPC分析，數平均分子量為107312，分子量分佈 M_w/M_n 為1.58。

製造例3

(MMA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=80/20mol%，BA/(MMA-co-TBMA)=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為20TBA7)的合成。



五、發明說明 (64)

使用5L的分離燒瓶的聚合容器，以2,5-二溴己二酸二乙基5.65g(15.7莫耳)以及BA900ml(6.28莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%的時間點，添加151.9ml的TBMA(0.94莫耳)、400.9ml的MMA(3.77莫耳)。在TBMA的轉化率為70%，MMA的轉化率為64%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體20TBA7。

對製得的20TBA7進行GPC分析，數平均分子量為122858，分子量分佈Mw/Mn為1.46。

製造例4

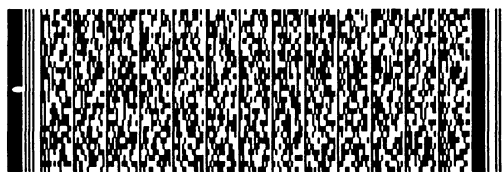
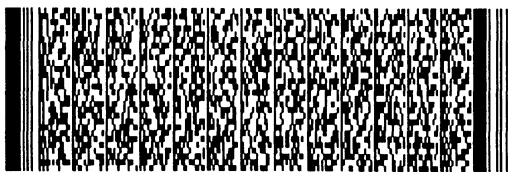
TBMA-b-BA-b-TBMA(BA/TBMA=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為100TBA7)的合成。

使用2L的分離燒瓶的聚合容器，以2,5-二溴己二酸二乙基2.26g(6.3m莫耳)以及BA360ml(2.51莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%的時間點，添加243ml的TBMA(1.50莫耳)。在TBMA的轉化率為70%，MMA的轉化率為68%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體100TBA7。

對製得的100TBA7進行GPC分析，數平均分子量為95491，分子量分佈Mw/Mn為1.44。

製造例5

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=95/5mol%，
(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=70/30重量%)型丙烯



五、發明說明 (65)

酸系嵌段共聚合體(以下稱為5T3A7)的合成。

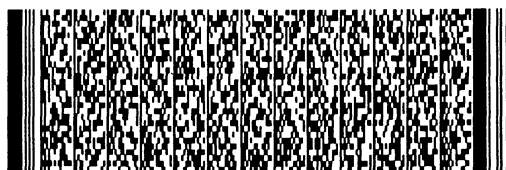
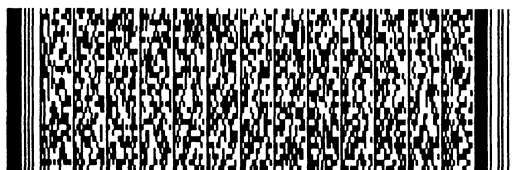
使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基6.04g(16.8m莫耳)，BA 362ml(2.52莫耳)，EA 344ml(3.17莫耳)，MEA 195ml(1.51莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%，EA的轉化率為95%，MEA的轉化率為97%的時間點，添加42.5ml的TBMA(0.26莫耳)、534ml的MMA(5.02莫耳)。在TBMA的轉化率為63%，MMA的轉化率為58%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體5T3A7。

對製得的5T3A7進行GPC分析，數平均分子量為12400，分子量分佈Mw/Mn為1.45。

製造例6

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=80/20mol%，
(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為20T3A7)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.89g(16.4m莫耳)，BA 362ml(2.52莫耳)，EA 344ml(3.17莫耳)，MEA 195ml(1.51莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%，EA的轉化率為95%，MEA的轉化率為97%的時間點，添加158ml的TBMA(0.98莫耳)、418ml的MMA(3.92莫耳)。在TBMA的轉化率為64%，MMA的轉化率為59%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體20T3A7。



五、發明說明 (66)

對製得的20T3A7進行GPC分析，數平均分子量為111000，分子量分佈 M_w/M_n 為1.47。

製造例7

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=80/20mol%，
(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=60/40重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為20T3A6)的合成。

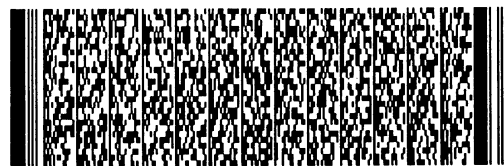
使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.31g(14.8莫耳)，BA 281ml(1.96莫耳)，EA 267ml(2.47莫耳)，MEA 151ml(1.18莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%，EA的轉化率為95%，MEA的轉化率為97%的時間點，添加193ml的TBMA(1.20莫耳)、509ml的MMA(4.78莫耳)。在TBMA的轉化率為64%，MMA的轉化率為61%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體20T3A6。

對製得的20T3A6進行GPC分析，數平均分子量為118927，分子量分佈 M_w/M_n 為1.49。

製造例8

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=50/50mol%，
(BA-co-EA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=60/40重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為50T3A6)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.31g(14.8莫耳)，BA 281ml(1.96莫耳)



五、發明說明 (67)

耳)，EA 267ml(2.47 莫耳)，MEA 151ml(1.18 莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為95%，EA的轉化率為95%，MEA的轉化率為98%的時間點，添加435ml的TBMA(2.70 莫耳)、287ml的MMA(2.70 莫耳)。在TBMA的轉化率為67%，MMA的轉化率為59%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體50T3A6。

對製得的50T3A6進行GPC分析，數平均分子量為96778，分子量分佈 M_w/M_n 為1.46。

製造例9

TBMA-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-TBMA((BA-co-EA-co-MEA)/TBMA=60/40 重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為100T3A6)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.69g(15.8 莫耳)，BA 301ml(2.10 莫耳)，EA 286ml(2.64 莫耳)，MEA 162ml(1.26 莫耳)的裝入比例進行聚合，在BA的轉化率為96%，EA的轉化率為96%，MEA的轉化率為98%的時間點，添加636ml的TBMA(3.94 莫耳)。在TBMA的轉化率為77%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體100T3A6。

對製得的100T3A6進行GPC分析，數平均分子量為90416，分子量分佈 M_w/M_n 為1.43。

製造例10

TBMA-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-TBMA(BA/MEA=50/50mo



五、發明說明 (68)

1% , (BA-co-MEA)/TBMA=60/40 重量%) 型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為100T2A6)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.45g(15.1莫耳)，BA 369ml(2.57莫耳)，MEA 331ml(2.57莫耳)，在BA的轉化率為94%，MEA的轉化率為97%的時間點，添加503ml的TBMA(3.10莫耳)。在TBMA的轉化率為72%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體100T2A6。

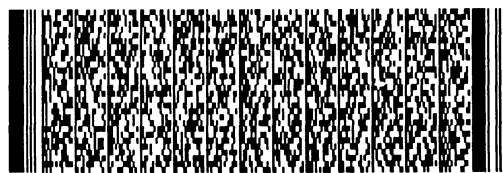
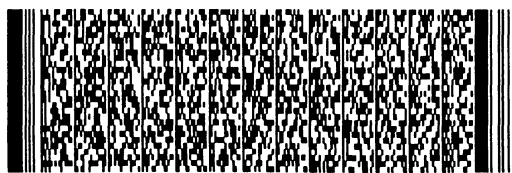
對製得的100T2A6進行GPC分析，數平均分子量為80400，分子量分佈Mw/Mn為1.55。

製造例11

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-MEA)-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=60/40mol%，(BA-co-MEA)/(MMA-co-TBMA)=65/35重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為40T2A'6.5)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.34g(14.8m莫耳)，BA 518ml(3.61莫耳)，MEA 232ml(1.80莫耳)，在BA的轉化率為95%，MEA的轉化率為97%的時間點，添加311ml的TBMA(1.93莫耳)，308ml的MMA(2.90莫耳)。在TBMA的轉化率為68%，MMA的轉化率為62%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體40T2A'6.5。

對製得的40T2A'6.5進行GPC分析，數平均分子量為



五、發明說明 (69)

102500，分子量分佈 M_w/M_n 為1.36。

製造例12

(MMA-co-TBMA)-b-(BA-co-2EHA)-b-(MMA-co-TBMA)(MMA/TBMA=50/50mol%，BA/2EHA=70/30重量%，(BA-co-2EHA)/(MMA-co-TBMA)=80/20重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為50TEBA8)的合成。

使用5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，以2,5-二溴己二酸二乙基5.55g(15.4m莫耳)，BA 696ml(4.85莫耳)，2EHA 304ml(1.46莫耳)，在BA的轉化率為95%，2EHA的轉化率為95%的時間點，添加126ml的TBMA(1.39莫耳)，124ml的MMA(1.39莫耳)。在TBMA的轉化率為83%，MMA的轉化率為80%的時間點，完成反應。除此之外與製造例1同樣製造，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體50TEBA8。

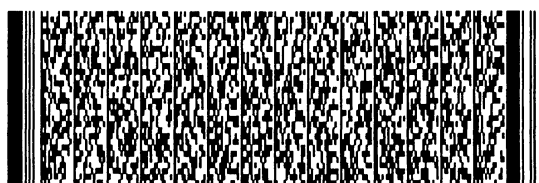
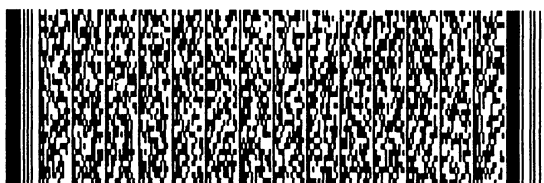
對製得的50TEBA8進行GPC分析，數平均分子量為95830，分子量分佈 M_w/M_n 為1.34。

製造例13

MMA-BA-MMA(BA/MMA=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下略稱為BA7)的合成。

為了製得BA7進行如以下的操作。

置換5L的分離燒瓶的聚合容器內為氮氣後，取溴化銅11.3g(78.5m莫耳)加入丙烯腈(以分子篩3A乾燥後氮素氣泡者)180mL。在70℃加熱攪拌5分鐘後，再於室溫中冷卻，加入起始劑2,5-二溴己二酸二乙基5.7g(15.7m莫耳)，丙烯酸-n-丁基804.6g(900ml)。在80℃加熱攪拌，



五、發明說明 (70)

加入配位基二乙烯三醯胺1.6ml(7.9m莫耳)開始聚合。聚合開始一定時間後，從聚合溶液取出聚合溶液約0.2mL作為抽樣，以抽樣溶液的氣相色譜(GC)分析決定丙烯酸丁基的轉化率。隨時加入三醯胺控制聚合速度。在丙烯酸丁基的轉化率為95%的時間點，加入345.7g的甲基丙烯酸甲基(369.3ml)、7.8g的氯化銅(78.5m莫耳)、1.6ml的二乙烯三醯胺(7.9m莫耳)以及1107.9ml的甲苯(以分子篩3A乾燥後氟素氣泡者)。同樣決定甲基丙烯酸甲基的轉化率。在甲基丙烯酸甲基的轉化率為85%，丙烯酸-n-丁基的轉化率為98%的時間點，加入1500ml甲苯，反應中聚合溶液為綠色的。

以4000mL甲苯稀釋反應溶液，加入22.1g的p-甲苯磺酸一水合物於23℃攪拌3小時。將析出之不溶部分以桐山漏斗過濾後，在聚合物溶液中加入9.7g的吸著劑起佑滑特500SH(協和化學(股)製造)再於23℃攪拌3小時。以桐山漏斗過濾吸著劑，得到無色透明的聚合物溶液。使該溶液乾燥除去溶劑以及殘存單體，得到目的BA7。

對製得的BA7進行GPC分析，數平均分子量為119200，分子量分佈 M_w/M_n 為1.51。又以NMR進行組成分析，BA/MMA=72/28(重量%)。

製造例14

MMA-b-(BA-co-EA-co-MEA)-b-MMA((BA-co-EA-co-MEA)/MMA=70/30重量%型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為3A7)的合成。



五、發明說明 (71)

使用500mL的分離燒瓶，與實施例1同樣的順序加入溴化銅1.37g(9.5m莫耳)、丙烯腈(氮素氣泡者)20mL、啟始劑2,5-二溴己二酸二乙基0.69g(1.9m莫耳)、40.2ml(280m莫耳)、EA 38.2ml(352m莫耳)以及MEA 21.6ml(168m莫耳)，再加入配位基二乙烯三醯胺0.20ml(1.0m莫耳)開始聚合。

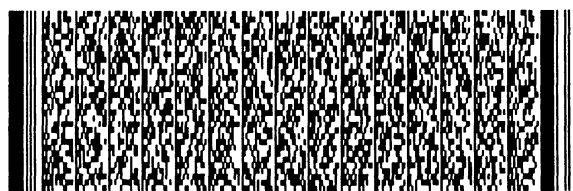
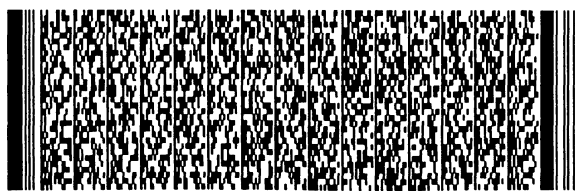
在BA的轉化率為95%，EA的轉化率為95%以及MEA的轉化率為96%的時間點，加入42.8ml(400m莫耳)MMA、1.82g的氯化銅(18.5m莫耳)、0.20ml的二乙烯三醯胺(1.0m莫耳)以及128.5ml的甲苯(氮素氣泡者)，在BA的轉化率為97%，EA的轉化率為97%，MEA的轉化率為98%，MMA的轉化率為82%的時間點，加入150ml甲苯，在水域中冷卻反應器而完成反應。

以400mL甲苯稀釋反應溶液，加入2.21g的p-甲苯磺酸一水合物於23℃攪拌3小時。將析出之不溶部分以桐山漏斗過濾後，在聚合物溶液中加入0.97g的吸著劑起佑滑特500SH(協和化學(股)製造)再於23℃攪拌3小時。以桐山漏斗過濾吸著劑，得到無色透明的聚合物溶液。使該溶液乾燥除去溶劑以及殘存單體，得到目的3A7。

對製得的丙烯酸系嵌段共聚合體進行GPC分析，數平均分子量為113000，分子量分佈Mw/Mn為1.49。進行組成分析，EA/BA/MEA/MMA=24/33/15/28(重量%)。

製造例15

MMA-b-(BA-co-MEA)-b-MMA(BA/MEA=67/33mol%，



五、發明說明 (72)

(BA-co-MEA)/MMA=65/35 重量%) 型丙烯酸系嵌段共聚合體 (以下稱為2A' 6.5) 的合成。

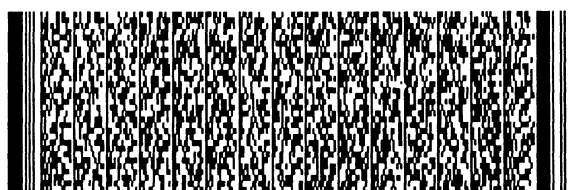
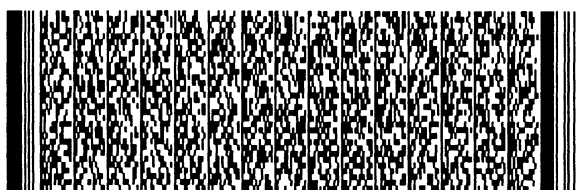
將5L的分離燒瓶置換成氮素後，量取溴化銅 10.4g(72.2m 莫耳)，加入2,5-二溴己二酸二乙基 10.4g(28.9m 莫耳)、BA 691ml(4.82 莫耳)、MEA 309ml(2.41 莫耳)、丙烯腈100ml(1.91 莫耳)，在85℃加熱攪拌30分鐘，再加入配位基二乙烯三醯胺1.64ml(7.85m 莫耳)開始聚合。隨時加入三醯胺控制聚合速度。在BA的轉化率為97%，MEA的轉化率為98%的時間點，加入1050ml(9.86 莫耳)甲苯、7.15g的氯化銅(72.2m 莫耳)、535ml的MMA(5.00 莫耳)。隨時加入三醯胺控制聚合速度。在MMA的轉化率為89%的時間點，加入1500ml 甲苯，冷卻而完成反應。

以4.0L 甲苯稀釋反應溶液，加入20.6g的p-甲苯磺酸一水合物於室溫攪拌3小時。將析出之不溶部分以桐山漏斗過濾後，在聚合物溶液中加入14.4g的吸著劑起佑滑特500SH(協和化學(股)製造)再於室溫攪拌1小時。以桐山漏斗過濾吸著劑，得到無色透明的聚合物溶液。使該溶液乾燥除去溶劑以及殘存單體，得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體2A' 6.5。

對製得的嵌段共聚合體(2A' 6.5)進行GPC分析，數平均分子量為71416，分子量分佈Mw/Mn為1.40。

製造例16

MMA-b-(BA-co-2EHA)-b-MMA(BA/2EHA=70/30 重量%，(BA-co-2EHA)/MMA=80/20 重量%) 型丙烯酸系嵌段共聚合體



五、發明說明 (73)

(以下稱為EBA8)的合成。

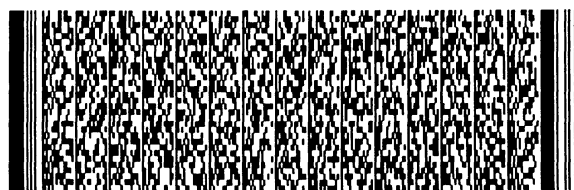
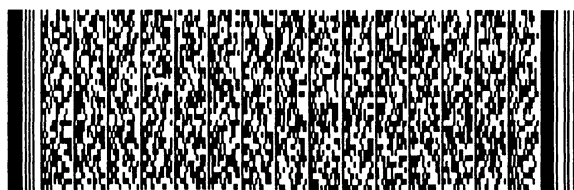
使用5L的分離燒瓶，以2,5-二溴己二酸二乙基5.55g(15.4m莫耳)、BA 695ml(4.85莫耳)、2EHA 305ml(1.46莫耳)裝入的比例進行聚合，在BA的轉化率為95%，2EHA的轉化率為95%的時間點，加入299ml(3.35莫耳)MMA。除此之外，與製造例1同樣地製造得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體EBA8。

對製得的丙烯酸系嵌段共聚合體EBA8進行GPC分析，數平均分子量為109184，分子量分佈Mw/Mn為1.33。

製造例17

50 TBA7-B1的合成

在置換為氮素後之真空脫揮的500L反應機內，於減壓狀態放入丙烯腈6272g以及BA 8940g。接著放入溴化第一銅13.7g，昇溫至68℃攪拌30分鐘。之後，再將57216.0g BA以及丁基醋酸1305.4g的混合溶液，還有2,5-二溴化己二酸二乙基408.4g溶解於丙烯腈3528.0g的溶液放入，昇溫至75℃再攪拌30分鐘。加入戊基甲基二乙烯三醯胺98.2g，開始第1嵌段之丙烯酸丁基的聚合。隨時加入三醯胺控制聚合速度。BA的轉化率到達95%時，放入100249.6g的甲苯、561.5g的氯化第一銅、17459.8g的MMA、24797.4g的TBMA，再加入98.2g的戊基甲基二乙烯三醯胺，開始第二嵌段MMA/TBMA的共聚合。MMA的轉化率到達58%時，加入77940g甲苯而稀釋反應溶液的同時冷卻反應機使聚合停止。對製得的嵌段共聚合體進行GPC分析，數



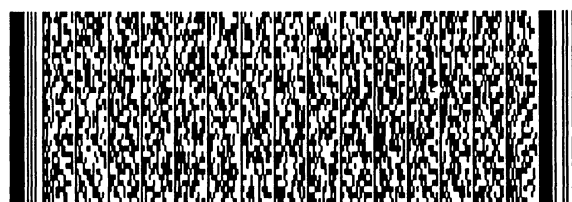
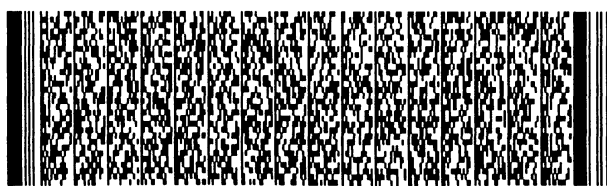
五、發明說明 (74)

平均分子量 M_n 為104800，分子量分佈 M_w/M_n 為1.25。對製得的嵌段共聚合體溶液加入甲苯調整聚合體濃度為25wt%，以及加入728g的p-甲苯磺酸，將反應機內置換為氮素，在室溫攪拌3小時。抽樣反應液進行中和處理，確認溶液為無色透明而使反應停止。之後取出溶液，進行固液分離除去固形分。對該嵌段共聚合體溶液，加入起佑滑特500SH(協和化學工業(股)製造)1200g，將反應機內置換氮素，於室溫攪拌1小時。抽樣反應液，確認溶液為中性而使反應停止。之後取出溶液進行固液分離除去吸著劑。供給上述聚合體溶液於臥式蒸發機(栗本鐵公所製造，臥式蒸發機SCP-100)進行溶媒以及未反應單體的蒸發而單離聚合體。將蒸發機的主體外罩(jacket)以及螺旋(screw)以熱媒調節溫度為180℃，蒸發機內部以真空幫浦保持約0.01Mpa以下的減壓狀態。如此製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

製造例18

20T3A6.8-B1的合成

在置換氮素後，真空脫揮的500L反應機內，於反應機內減壓狀態放入預先混合丙烯腈7056g以及BA 8046g的溶液。接著放入溴化第一銅851.5g，昇溫至68℃攪拌30分鐘。之後，再將14588.8g BA、EA 22226.9g、MEA 13789.9g以及丁基醋酸1111.3g的混合溶液，還有2,5-二溴化己二酸二乙基427.4g溶解於丙烯腈2822.4g的溶液放入，昇溫至75℃再攪拌30分鐘。加入戊基甲基二乙烯三醯胺102.



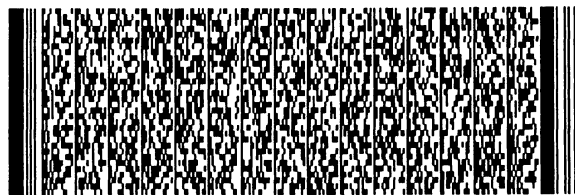
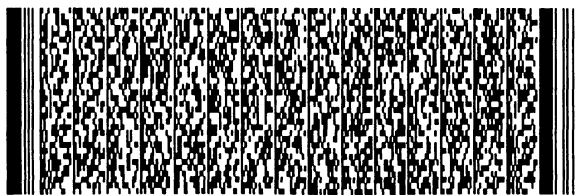
五、發明說明 (75)

9g，開始第1嵌段之BA/EA/MEA的聚合。隨時加入三鹽胺控制聚合速度。BA的轉化率到達95%時，放入96202.9g的甲苯、587.7g的氯化第一銅、30513.5g的MMA、10834.2g的TBMA，再加入102.9g的戊基甲基二乙烯三鹽胺，開始第二嵌段MMA/TBMA的共聚合。MMA的轉化率到達59%時，加入69280g甲苯而稀釋反應溶液的同時冷卻反應機使聚合停止。對製得的嵌段共聚合體進行GPC分析，數平均分子量 M_n 為95900，分子量分佈 M_w/M_n 為1.36。對製得的嵌段共聚合體溶液加入甲苯調整聚合體濃度為24wt%，以及加入847g的p-甲苯磺酸，將反應機內置換為氮素，在室溫攪拌3小時。抽樣反應液進行中和處理，確認溶液為無色透明而使反應停止。之後取出溶液，進行固液分離除去固形分。對該嵌段共聚合體溶液，加入起佑滑特500SH(協和化學工業(股)製造)940g，將反應機內置換氮素，於室溫攪拌2小時。抽樣反應液，確認溶液為中性而使反應停止。除此之外與製造例17同樣地製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

製造例19

20T3A6.8-B2的合成

在置換氮素後，真空脫揮的500L反應機內，於反應機內減壓狀態放入預先混合BA32694.7g、EA32105.6g、MEA19918.7g、丙烯酸2430.4g以及醋酸丁基1605.2g的溶液。接著放入溴化第一銅615.0g，攪拌15分鐘。之後，再將2,5-二溴化己二酸二乙基617.4g溶解於丙烯酸4704.0g



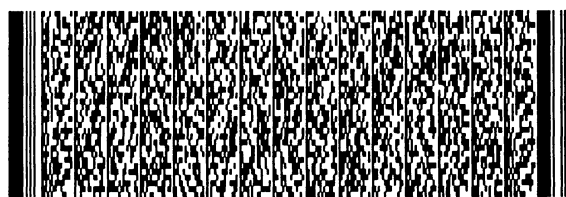
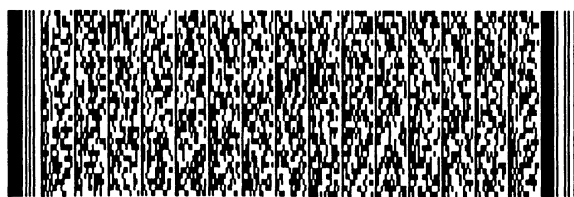
五、發明說明 (76)

的溶液放入，昇溫至75℃再攪拌50分鐘。加入戊基甲基二乙烯三醯胺74.3g，開始第1嵌段之BA/EA/MEA的聚合。隨時加入三醯胺控制聚合速度。BA的轉化率到達96%時，放入73751.1g的甲苯、424.4g的氯化第一銅、29530.3g的MMA、10485.1g的TBMA，再加入74.3g的戊基甲基二乙烯三醯胺，開始第二嵌段MMA/TBMA的共聚合。隨時加入三醯胺控制聚合速度。MMA的轉化率到達91%時，加入220000g甲苯而稀釋反應溶液的同時冷卻反應機使聚合停止。對製得的嵌段共聚合體進行GPC分析，數平均分子量Mn為110200，分子量分佈Mw/Mn為1.27。對製得的嵌段共聚合體溶液加入甲苯調整聚合體濃度為25wt%，以及加入1468g的p-甲苯磺酸，將反應機內置換為氮素，在室溫攪拌3小時。抽樣反應液進行中和處理，確認溶液為無色透明而使反應停止。之後取出溶液，進行固液分離除去固形分。對該嵌段共聚合體溶液，加入起佑滑特500SH(協和化學工業(股)製造)1680g，將反應機內置換氮素，於室溫攪拌1小時。抽樣反應液，確認溶液為中性而使反應停止。除此之外與製造例17同樣地製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

製造例20

20T3A6-B1的合成

以2,5-二溴化己二酸二乙基371.8g、BA17604.8g、EA17287.6g、MEA10725.4g的比例進行聚合，BA的轉化率到達95%時添加MMA33333.3g、TBMA11835.4g。MMA的轉化率到達58%時，完成反應。除此之外與製造例18同樣地製



五、發明說明 (77)

造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量Mn為103400，分子量分佈Mw/Mn為1.36。

製造例21

50T3A6.5-B1的合成

以2,5-二溴化己二酸二乙基483.0g、BA24431.2g、EA23991.0g、MEA14884.3g的比例進行聚合，BA的轉化率到達95%時添加MMA 21046.7g、TBMA29891.6g。MMA的轉化率到達58%時，完成反應。除此之外與製造例18同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量Mn為98900，分子量分佈Mw/Mn為1.28。

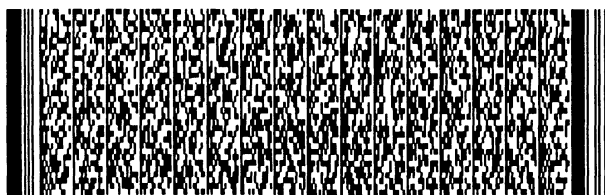
製造例22

以2,5-二溴化己二酸二乙基424.9g、BA20119.8g、EA19757.3g、MEA12257.7g的比例進行聚合，BA的轉化率到達94%時添加MMA21516.7g、TBMA30559.2g。MMA的轉化率到達56%時，完成反應。除此之外與製造例18同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量Mn為101200，分子量分佈Mw/Mn為1.28。

製造例23

40T2A' 6.5-B1的合成

以2,5-二溴化己二酸二乙基421.7g、BA37031.5g、MEA18800.7g的比例進行聚合，BA的轉化率到達95%時添加



五、發明說明 (78)

MMA 23103.6g、TBMA 21875.3g。MMA 的轉化率到達61%時，完成反應。除此之外與製造例19同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量 M_n 為93700，分子量分佈 M_w/M_n 為1.36。

製造例24

50TEBA8-B1的合成

以2,5-二溴化己二酸二乙基377.1g、BA 42289.3g、2EHA 18337.1g的比例進行聚合，BA的轉化率到達95%時添加MMA 7865.0g、TBMA 11170.3g。MMA的轉化率到達71%時，完成反應。除此之外與製造例18同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量 M_n 為91800，分子量分佈 M_w/M_n 為1.29。

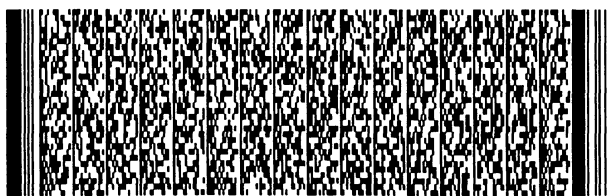
製造例25

BA7-B1的合成

在500L反應機進行合成，以2,5-二溴化己二酸二乙基339.0g、BA 48276.0g的比例進行聚合，BA的轉化率到達96%時添加MMA 31094.8g。MMA的轉化率到達60%時，完成反應。除此之外與製造例17同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量 M_n 為105300，分子量分佈 M_w/M_n 為1.38。

製造例26



五、發明說明 (79)

3A6-B1 的合成

以2,5-二溴化己二酸二乙基360.4g、BA 16167.7g、EA 15876.4g、MEA 9849.9g的比例進行聚合，BA的轉化率到達96%時添加MMA 41887.0g。MMA的轉化率到達61%時，完成反應。除此之外與製造例18同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量Mn為104200，分子量分佈Mw/Mn為1.36。

製造例27

2A'6.5-B1 的合成

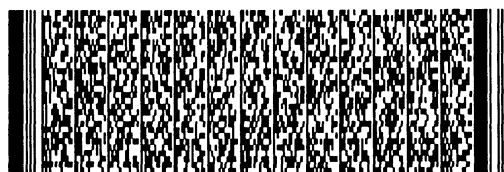
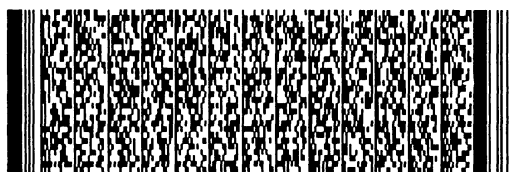
以2,5-二溴化己二酸二乙基611.5g、BA 53720.6g、MEA 27232.8g的比例進行聚合，BA的轉化率到達96%時添加MMA 43528.4g。MMA的轉化率到達92%時，完成反應。除此之外與製造例19同樣地製造，製作標記嵌段共聚合體的顆粒。

對製得的嵌段共聚合體的顆粒進行GPC分析，數平均分子量Mn為108300，分子量分佈Mw/Mn為1.33。

製造例28

MMA-b-(BA-co-TBA)-b-MMA(BA/TBA=97.5/2.5重量%，(BA-co-TBA)/MMA=70/30重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為2.5 STBA7)的合成。

使用5L的分離燒瓶，以2,5-二溴己二酸二乙基5.65g(15.7m莫耳)、BA 877ml(6.12莫耳)、TBA 22.9ml(0.16莫耳)裝入的比例進行聚合，在BA的轉化率為



五、發明說明 (80)

95%，TBA 的轉化率為95%的時間點，加入369ml(3.45 莫耳) MMA。在MMA的轉化率為95%的時間點完成反應。除此之外，與製造例1同樣地製造得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體2.5STBA7。

對製得的丙烯酸系嵌段共聚合體2.5STBA7進行GPC分析，數平均分子量為116000，分子量分佈Mw/Mn為1.52。
製造例29

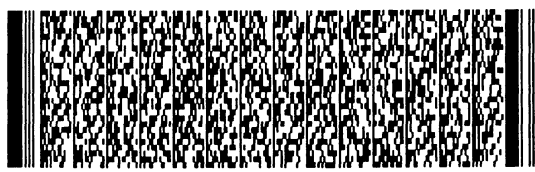
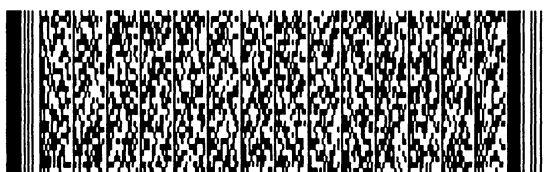
MMA-b-(BA-co-TBA)-b-MMA(BA/TBA=90/10 重量%，(BA-co-TBA)/MMA=70/30 重量%)型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為10STBA7)的合成。

使用5L的分離燒瓶，以2,5-二溴己二酸二乙基5.64g(15.7m 莫耳)、BA 808ml(5.64 莫耳)、TBA 91.6ml(0.63 莫耳)裝入的比例進行聚合，在BA的轉化率為95%，TBA的轉化率為96%的時間點，加入461ml(4.31 莫耳) MMA。在MMA的轉化率為79%時完成反應。除此之外，與製造例1同樣地製造得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體10STBA7。

對製得的丙烯酸系嵌段共聚合體10STBA7進行GPC分析，數平均分子量為113408，分子量分佈Mw/Mn為1.35。
實施例1

丙烯酸系嵌段共聚合體50TBA7的酸酐化反應以及特性評價

將45g的製造例1製得之丙烯酸系嵌段共聚合體50TBA7，與0.09g的Irganoxs 1010(Ciba·Specialty·Chemicals(股)公司製造)使用設定為240℃的試驗用混合



五、發明說明 (81)

機50C150(刮刀形狀：滾筒形R60，東洋精機株式會社製造)並以100rpm熔融混練20分鐘，得到含有酸酐基之丙烯酸嵌段共聚合體(以下記載製得的聚合物為50ANBA7)。

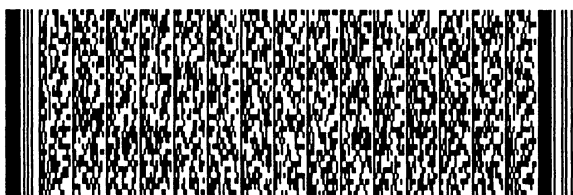
t-丁基酯部位的酸酐基以及轉換成羧基，可藉由IR(紅外線吸收光譜)以及 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (核能共振光譜)確認。即，在IR，轉換後每 180cm^{-1} 可看出確認來自酸酐基之吸收峰。在 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ ，轉換後，能從t-丁基酯的四級碳素的82ppm的訊號與來自甲基碳素的28ppm訊號消失，新的酸酐基的羰碳素的172~173ppm(m)的訊號與來自羧基的羰碳素的176~179ppm(m)的訊號出現確認。含有酸酐基的單體，含有羧基的單體，再製得的丙烯酸系嵌段共聚合體的甲基丙烯酸系聚合體嵌段中，分別為24重量%，21重量%。各自含有量是由 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 分析的上述訊號的積分值算出的。

製得之塊狀的樣本，以 240°C 熱擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。在該等成形體，測定硬度，壓縮永久變形。同樣地，得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。將製得的片狀成形體再度以塑膠混合機混練，評價再使用性(recycle)。

再者，進行含酸酐基丙烯酸系嵌段共聚合體50ANBA7的熱重量分析，5%重量損失溫度為 357°C 。

實施例2~12

酸酐物化反應以及特性評價



五、發明說明 (82)

藉由與實施例1同樣的處方將製造例2~11以及製造例12製得的丙烯酸系嵌段共聚合體(5TBA7、20TBA7、100TBA7、5T3A7、20T3A7、20T3A6、50T3A6、100T3A6、100T2A6、40T2A'6、50TEBA8)合成為含酸酐基丙烯酸系嵌段共聚合體(以下，製得的丙烯酸系嵌段共聚合體分別記載為20ANBA7、100ANBA7、5AN3A7、20AN3A7、20AN3A6、50AN3A6、100AN3A6、100AN2A6、40AN2A'6.5、50ANEBA8)。

與實施例1同樣地以 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 算出含有酸酐基單體，含有羧基單體的含有量。

以下分別依次含有酸酐基的單體，含有羧基之單體的順序記載製得之丙烯酸系嵌段共聚合體的甲基丙烯酸系聚合體嵌段中含有酸酐基之單體，含有羧基之單體的含有量。

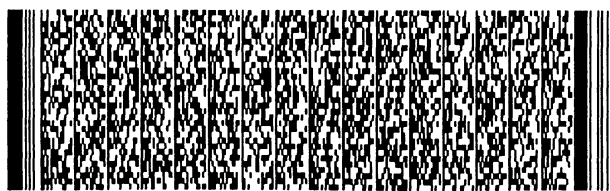
5ANBA7，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為2重量%，4重量%。

20ANBA7，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為11重量%，19重量%。

100ANBA7，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為69重量%，31重量%。

5AN3A7，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為2重量%，7重量%。

20AN3A6，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為3重量%，17重量%。



五、發明說明 (83)

50AN3A6，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為22重量%，18重量%。

100AN3A6，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為45重量%，55重量%。

40AN2A' 6.5，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為20重量%，20重量%。

50ANEBA8，在甲基丙烯酸系聚合體嵌段中分別為26重量%，27重量%。

又，以與實施例1同樣的處方，製得直徑30mm以及厚度12mm圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。在該等成形體，測定硬度，壓縮永久變形。同樣地，得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。將製得的片狀成形體再度以塑膠混合機混練，評價再使用性(recycle)。

實施例13

藉由含酸酐基之丙烯酸系嵌段共聚合體的加水分解之羧基化反應以及特性評價

同時將20g的20AN3A6與40g的水同時置入於耐壓容器中，再200℃中加熱2小時，得到目標的含羧基丙烯酸系嵌段聚合體(以下製得之聚合物記載為20C3A6)。

酸酐基轉換成羧基，可藉由確認IR(紅外線吸收光譜)以及 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (核磁器共鳴光譜)確認。

即，在IR分析，可由轉換後當 1800cm^{-1} 來自酸酐基之吸收峰消失而確認。又， $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 分析，來自酸酐基之



五、發明說明 (84)

羧碳素的172~173ppm(m)的訊號，可確認定量的羧基之羧碳素的176~179ppm(m)的訊號被轉變。

製得之含羧基丙烯酸系嵌段共聚合體的耐熱性以高化式流動測定。又，對製得之含羧基丙烯酸系嵌段共聚合體100重量部，配合Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)製造)0.2重量部，使用設定在240℃之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)以50rpm溶融混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之樣品以設定溫度240℃熱擠壓成形，得到厚度2mm之物性評價用的成形體。

實施例14

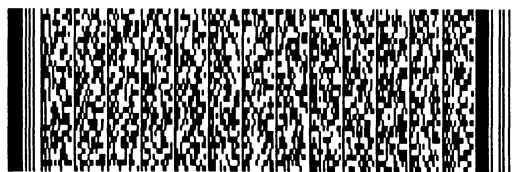
除了使用50AN3A6之外，與實施例13相同的方法，製得目標的含羧基丙烯酸系嵌段聚合體(以下製得之聚合物記載為50C3A6)。並以與實施例13相同的方法製成特性評價用樣品。

實施例15

除了使用100AN3A6之外，與實施例13相同的方法，製得目標的含羧基丙烯酸系嵌段聚合體(以下製得之聚合物記載為100C3A6)。並以與實施例13相同的方法製成特性評價用樣品。

比較例1~4

對製造例13~16製造之聚合體100重量部，配合Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)公司製造)0.2重量部，使用設定在190℃之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)以50rpm溶融混練20分鐘，得到塊狀



五、發明說明 (85)

的樣品。將製得之樣品以設定溫度190℃熱擠壓成形，得到厚度12mm之圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。對該等成形體測定硬度，壓縮永久變形。同樣地以熱擠壓成形，得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。將製得的片狀成形體再度以塑膠混合機混練，評價再使用性(recycle)。

測定比較例1製得的不具有酸酐基之該丙烯酸系嵌段共聚合體BA7的熱重量分析，5%重量損失溫度為280℃。從以上結果顯示藉由酸酐基的導入，其耐熱分解性顯著提高的效果。

比較例5

使用設定在170℃之試驗用混合機(東洋精機製造)以螺旋迴轉數100rpm熔融混練烯烴系彈性體SANTOPRENE 211-55(AE·S Japan製造)得到樣品。

將製得之樣品以設定溫度170℃熱擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm的圓筒狀的成形體。對該等成形體，測定硬度，壓縮永久變形。同樣地以熱擠壓成形，得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。烯烴系彈性體壓縮永久變形良好，耐油性的程度則不充足。

比較例6

使用設定在190℃之試驗用混合機(東洋精機(股)製造)以螺旋迴轉數50rpm熔融混練酯系彈性體PELPRENE P-30B(東洋紡績(股)製造)得到樣品。

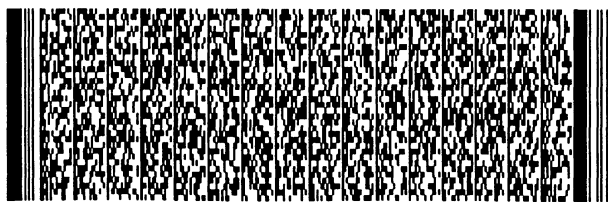


五、發明說明 (86)

將製得之樣品以設定溫度190℃熱擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm的圓筒狀的成形體。對該等成形體，測定硬度，壓縮永久變形。同樣地以設定溫度190℃熱擠壓成形，得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。酯系彈性體顯示良好的機械特性，即使低硬度者柔軟性不充足且耐油性，壓縮永久變形亦不充足。

比較例7

從交聯之厚度2mm的氯丁二烯薄片(CR)狀成形體切出直徑30mm的圓形物，將其6枚重疊得到壓縮永久變形評價用成形體，使用製得的成形體測定硬度以及壓縮永久變形。從該等成形體切成啞鈴等，測定耐油性以及拉長特性。再將片狀成形體以塑膠混合機混練，評價再使用性(recycle)。交聯之顯示有良好機械特性，耐油性，壓縮永久變形特性，可重複使用。



五、發明說明 (87)

表 1

	實施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
聚合體	50ANB A7	5ANB A7	20ANB A7	100ANB A7	5AN3 A7	20AN3 A7	20AN3 A6	50AN3 A6	100AN3 A6	100AN2 A6	40AN2 A6.5	50ANEB A8
硬度 JIS-A	20	12	14	21	37	36	45	57	23	29	34	4
破斷強度 (MPa)	6.5	4.6	6.4	1.7	4.8	6.9	11.2	8.7	5.5	5	7	3.1
破斷延伸 (%)	369	328	354	260	507	531	295	320	372	255	280	412
耐熱性 (°C)	126	121.8	130	137	113	125	152	157.4	148	154	155	124
重量變化率 (wt%)	57.3	111.3	142.8	46.8	22.5	19.9	17.6	18.4	20.6	18.8	33	175.9
耐油性 浸漬後的形狀	O~Δ	Δ	Δ	O~Δ	O	O	O	O	O	O	O	x
壓縮永久變形 (%)	70°C、22H 100°C、22H 120°C、22H	42 58 —	40.8 — —	32 49 —	26 52 —	68.6 — —	51 — 57	— 53 —	— 39.5 —	— 44.3 —	— 35 —	35 53 —
5%重量損失溫度 (°C)	357	321	—	—	331	—	—	354	355	356	—	—
再使用性	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	—	O



五、發明說明 (88)

表 2

	實施例		
	13	14	15
聚合體	20C3A6	50C3A6	100C3A6
硬度 JIS-A	47	51	21
破斷強度(MPa)	11.7	10.1	4.8
破斷延伸(%)	332	248	342
耐熱性(°C)	173.1	192.1	190.1
耐油性(wt%)	13.6	18.5	21.7
壓縮永久變形(%)			
100°C、22H	49.5	55.6	42.5
再使用性	○	○	○

表 3

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
聚合體	BA7	3A7	2A'6.5	EBA8	211-55	P-30B	CR
硬度 JIS-A	22	38	55	2	53	79	63
破斷強度(MPa)	8.6	66	8.4	3.4	4.5	25	17
破斷延伸(%)	339	621	338	542	438	1426	350
耐熱性(°C)	119	111	—	95	154.3	144.5	—
耐油性							
重量變化率(wt%)	54.9	21	36.1	—	189.5	64	30
浸漬後的形狀	x	○	○~△	—	x	△	○
壓縮永久變形(%)							
70°C、22H	49	76	—	83	28.7	65	—
100°C、22H	70	100	98	100	—	—	—
120°C、22H	—	—	—	—	—	—	33
5%重量損失溫度(°C)	280	287	—	—	—	—	—
再使用性	○	○	○	○	○	○	x

實施例1~12的試驗結果示於表1，實施例13~15的試驗結果是於表2，比較例1~7的試驗結果示於表3。

導入酸酐基的含酸酐基嵌段共聚合體，與未導入酸酐基之嵌段共聚合體，在高溫的壓縮永久變形良好，耐熱性以及耐熱分解性均提高(實施例1~12)。且能維持成形等必須的強度。藉由含酸酐基嵌段共聚合體中的丙烯酸系聚合



五、發明說明 (89)

體嵌段的組成以及丙烯酸嵌段以及甲基丙烯酸系聚合體的嵌段的組成比，以及酸酐基的含有量而柔軟，因此能得到具有低硬度到高硬度各種硬度的材料。

丙烯酸系聚合體嵌段為BA組成之含酸酐基嵌段共聚合體是柔軟的，且耐熱性和機械特性，低溫特性之均衡優良的材料。

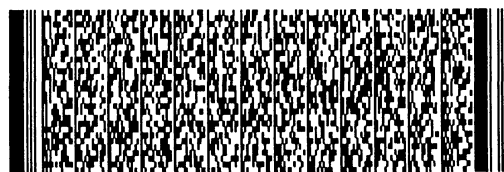
丙烯酸系聚合體嵌段為BA、EA、MEA組成之含酸酐基嵌段共聚合體是耐油性非常優異，耐熱性和機械特性之均衡也優良的材料。

丙烯酸系聚合體嵌段為BA、MEA組成之含酸酐基嵌段共聚合體是耐油性和耐熱性和機械特性之均衡優良的材料。

丙烯酸系聚合體嵌段為BA、2EHA組成之含酸酐基嵌段共聚合體是柔軟且非常低硬度，且耐熱性和機械特性，低溫特性之均衡優良的材料。

藉由加水分解酸酐基開環之含羧基嵌段體，在高溫的壓縮永久變形良好耐熱性亦提高(實施例13~15)。且，能維持成形所需的強度。加上藉由羧基的導入，即使凝集力提高，硬度亦沒有變化，在低硬度亦顯示有良好壓縮永久變形、機械強度的材料。

另一方面，比較例1~4任一者，都有再使用性，但壓縮永久變形和耐熱性和耐熱分解性不足。比較例5的場合，具有再使用性，壓縮永久變形良好，但耐油性不足。比較例6的場合，具有再使用性，良好的拉長特性，但耐



五、發明說明 (90)

油性以及壓縮永久變形不足。柔軟性也不足。比較例7的場合，拉長特性以及壓縮永久變形良好，因為交聯橡膠，因此能夠再使用。

由表1~3可看出，本發明之熱可塑性彈性體組成物，具有再使用性，能維持成形等所必須的強度。加上藉由導入官能基，即使提高了凝極力，仍顯示為具有低硬度且柔軟性良好的壓縮永久變形・機械強度的材料。

實施例16

20T3A6的酸酐化反應

對100重量部的製造例7製得的聚合體20T3A6，配合0.2重量部的Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)公司製造)，使用抽氣式二軸押出機(44mm，L/D=42.25)(日本製鋼所製造)，以50rpm的旋轉數，設定溫度240℃押出混練，得到含有目的的酸酐基之丙烯酸系嵌段共聚合體(20AN3A6)。t-丁酯部位的酸酐基的轉變，與實施例1同樣地可藉由IR(紅外線吸收光譜)以及 $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR(核能共振光譜)確認。因此，可確認使用各種加工機能得到含酸酐基丙烯酸系嵌段共聚合體。又因為能以押出機製造，因此製造過程簡便。

實施例17

酸酐物化反應以及特性評價

對100重量部的製造例17製得之聚合體50TBA7-B1配合0.3重量部的Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)公司製造)，使用抽氣式二軸押出機



五、發明說明 (91)

(44mm, L/D=42.25)(日本製鋼所製造), 以300rpm的旋轉數, 設定溫度240℃押出混練, 得到含有目的的酸酐基之丙烯酸系嵌段共聚合體(50ANBA7-B1)。此時, 連接水中切顆粒機(cut pelletizer)(GALA INDUSTRIES INC. 製造的CLS-6-8.1 COMPACT LAB SYSTEM)於二軸押出機的前端, 在水中切顆粒機的循環水中添加阿魯氟隆H-50ES(日本油酯股份有限公司製造)為防著劑, 得到沒有防著性的球形狀的顆粒。

t-丁酯部位的酸酐基的轉變, 與實施例1同樣地可藉由IR(紅外線吸收光譜)以及 $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR(核能共振光譜)確認。將製得的顆粒, 使用設定在220℃之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)以100rpm溶融混練10分鐘後, 以設定溫度220℃熱擠壓成形, 得到直徑30mm以及厚度12mm之圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。對該等成形體測定硬度, 壓縮永久變形。同樣地以熱擠壓成形, 得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性, 機械強度以及耐熱性。將製得的片狀成形體再度以塑膠混合機混練, 評價再使用性(recycle)。

實施例18~24

酸酐化反應以及特性評價

將製造例18~24得到的丙烯酸系嵌段共聚合體(20T3A6.8-B1、20T2A6.8-B2、20T3A6-B1、50T3A6.5-B1、50T3A6-B1、40T2A'6.5-B1、50TEBA8-B1), 藉由與實施例17同樣的處方合成為含酸酐



五、發明說明 (92)

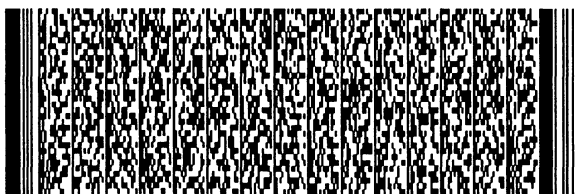
基丙烯酸系嵌段共聚合體(以下，製得的丙烯酸系嵌段共聚合體分別記載為20AN3A6.8-B1、20AN3A6.8-B2、20AN3A6-B1、50AN3A6.5-B1、50AN3A6-B1、40AN2A'6.5-B1、50ANEBA8-B1)。

又，藉由與實施例17同樣的處方，得到直徑30mm以及厚度12mm之圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。對該等成形體測定硬度，壓縮永久變形。同樣地以熱擠壓成形，得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。將製得的片狀成形體再度以塑膠混合機混練，評價再使用性(recycle)。

比較例8~10

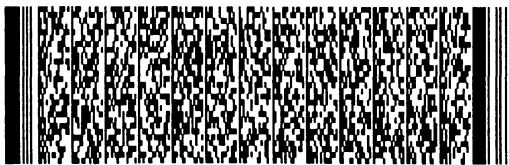
對100重量部的製造例25~27製得之聚合體(BA7-B1、3A6-B1、2A'6-B1)配合0.3重量部的Irganoxs 1010(Ciba·Specialty·Chemicals(股)公司製造)，使用抽氣式二軸押出機(44mm，L/D=42.25)(日本製鋼所製造)，以300rpm的旋轉數，設定溫度190℃押出混練。此時，連接水中切顆粒機(cut pelletizer)(GALA INDUSTRIES INC. 製造的CLS-6-8.1 COMPACT LAB SYSTEM)於二軸押出機的前端，在水中切顆粒機的循環水中添加阿魯氟隆H-50ES(日本油酯股份有限公司製造)為防著劑，得到沒有防著性的球形狀的顆粒。

將製得的球形狀顆粒使用設定在190℃之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)以50rpm溶融混練10分鐘，得到塊狀的樣品。



五、發明說明 (93)

將製得的樣品，以設定溫度 190°C 熱擠壓成形，得到直徑 30mm 以及厚度 12mm 之圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。對該等成形體測定硬度，壓縮永久變形。同樣地以熱擠壓成形，得到厚度 2mm 之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度以及耐熱性。將製得的片狀成形體再度以塑膠混合機混練，評價再使用性(recycle)。

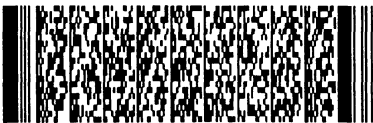


五、發明說明 (94)

表 4

	實施例								比較例		
	17	18	19	20	21	22	23	24	8	9	10
聚合體	50ANB A7-B1	20AN3 A6.8-B1	20AN3 A6.8-B2	20AN3 A6-B1	50AN3 A6.5-B1	50AN3 A6-B1	40AN2 A6.5-B1	50ANEB A8-B1	BA7-B1	3A6-B1	2A6.5-B1
硬度 JIS-A	15	46	45	67	44	53	34	7	21	84	52
破斷強度(MPa)	4.6	10.6	11.4	14	13.7	14.4	8.2	3.3	6.9	12.3	9.4
破斷延伸(%)	293	373	437	257	323	265	287	396	312	297	358
耐熱性(℃)	—	149	154	165	173	176	163	—	132	132	120
耐油性(wt%)	133	17	16.4	17	16	14.5	26.1	173	83	18.7	34.7
壓縮永久變形(%) 100℃、22H	32	68	84	88.7	50.1	54.1	50	75	85	100	94
再使用性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

實施例17~24的試驗結果以及比較例8~10的試驗結果



五、發明說明 (95)

示於表4。

在押出機進行酸酐化反應，可顆粒化，即使在押出機製作之含酸酐基嵌段體，與未導入酸酐基的嵌段體比較，在高溫的壓縮永久變形良好，耐熱性以及壓縮永久變形的特性均提高。且，能維持成形等必須的強度。藉由含酸酐基嵌段共聚合體中的丙烯酸系聚合體嵌段的組成以及丙烯酸嵌段以及甲基丙烯酸系聚合體的嵌段的組成比，以及酸酐基的含有量而柔軟，因此能得到具有低硬度到高硬度各種硬度的材料。

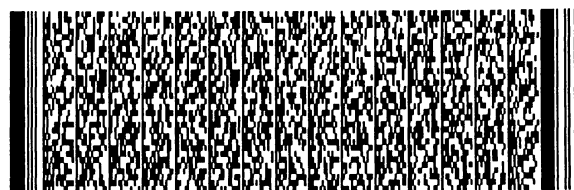
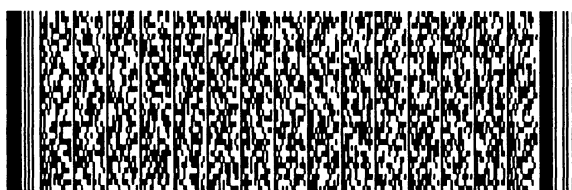
由表4可看出，本發明之熱可塑性彈性體組成物，具有再使用性，壓縮永久變形特性和耐油性，耐熱性優良，且能維持成形等所必須的強度。加上藉由導入官能基，即使提高了凝集力，仍顯示為具有低硬度且柔軟性良好的壓縮永久變形、機械強度的材料。

實施例25

以含酸酐基嵌段共聚合體之加水分解的羧化反應

對100重量部20AN3A6配合0.2重量部的Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)公司製造)，使用在前端連接有熱混合機(30mm、L/D=12)(諾里泰埃(股)製造)的可視化押出機(30mm、L/D=36)(塑膠工學研究所(股)製造)，以0.14Kg/小時壓入水並以25rpm的旋轉數、設定溫度為240℃押出混練，得到目標含有羧基之嵌段體(20C3A6)。

酸酐基轉換成羧基，可藉由確認IR(紅外線吸收光譜)



五、發明說明 (96)

以及 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (核能共振光譜)確認。

即，在IR分析，可由轉換後當 1800cm^{-1} 來自酸酐基之吸收峰消失而確認。又， $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 分析，來自酸酐基之羧碳素的 $172\sim 173\text{ppm(m)}$ 的訊號，可確認定量的羧基之羧碳素的 $176\sim 179\text{ppm(m)}$ 的訊號被轉變。

因此，確認了使用各種加工機使酸酐基開環反應，可得到含有羧基之丙烯酸系嵌段共聚合體。又因為可以押出機製造，可簡化製造過程。

<熱可塑性樹酯組成物>

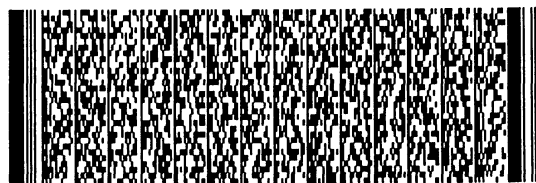
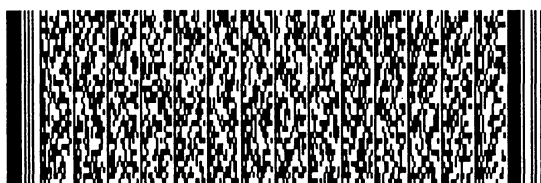
實施例26

丙烯酸系嵌段共聚合體2.5STBA7的酸酐化反應

將45g的製造例28製得的丙烯酸系嵌段共聚合體2.5STBA7與0.09g的Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)公司製造)，使用設定在 240°C 的試驗用混合機(東洋精機(股)製造)，以100rpm熔融混練20分鐘，得到目標含有酸酐基之丙烯酸系嵌段共聚合體(以下製得的聚合物記載為2.5SANBA7)。

t-丁酯部位的酸酐基以及羧基的轉換，可藉由IR(紅外線吸收光譜)以及 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (核能共振光譜)確認。即，在IR分析，可由轉換後當 1800cm^{-1} 來自酸酐基之吸收峰光譜確認。具有酸酐基的單體，具有羧基的單體，在製得之丙烯酸系嵌段共聚合體的丙烯酸系聚合體嵌段中分別為0.6重量%，1.9重量%。

具有酸酐基之單體，具有羧基之單體的含有量，使用



五、發明說明 (97)

偶氮甲烷(diazomethane)將丙烯酸系嵌段體中的羧基甲基化後，藉由熱分解GC((股)島津製作所製造GC-9A)算出。

對所製得的100重量部2.5 SANBA7加入30重量部的宇部斯塔3012U(宇部興產株式會社製造)，以設定190℃，旋轉數100rpm的試驗用混合機(東洋精機(股)製造)混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之塊狀的樣本，以190℃熱擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。在該等成形體，測定硬度，壓縮永久變形。同樣地，以熱擠壓成形得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度。

實施例27

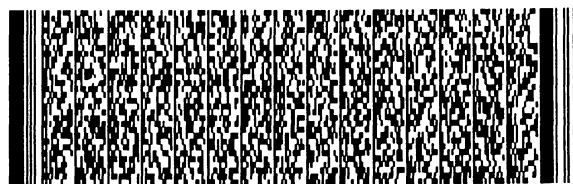
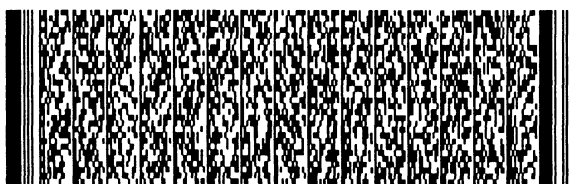
丙烯酸系嵌段共聚合體10STBA7的酸酐化反應

除了使用製造例29製得的丙烯酸系嵌段共聚合體10STBA7之外與實施例26同樣地進行酸酐化反應，得到目的含酸酐基丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱製得的聚合物為10SANBA7)。又與實施例26同樣地，與宇部斯塔3012U混練得到評價用樣品。具有酸酐基的單體，具有羧基的單體，在製得之丙烯酸系嵌段共聚合體的丙烯酸系聚合體嵌段中分別為2重量%，7重量%。其各自含有量是以 $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR分析之上述訊號的積分值而算出。

又，與實施例26同樣地與宇部斯塔3012U混練得到評價用樣品。

比較例11

對100重量部的製造例13製得的BA7，加入0.2重量部



五、發明說明 (98)

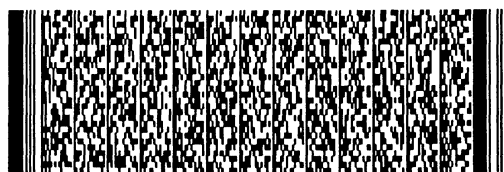
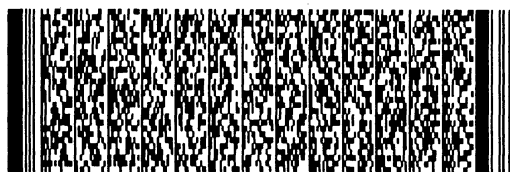
的Irganoxs 1010(Ciba・Specialty・Chemicals(股)公司製造)以及30重量部的宇部斯塔3012U(宇部興產株式會社製造)，以設定190℃，旋轉數100rpm的試驗用混合機(東洋精機(股)製造)混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之塊狀的樣本，以190℃熱擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm圓筒狀的壓縮永久變形評價用的成形體。在該等成形體，測定硬度，壓縮永久變形。同樣地，以熱擠壓成形得到厚度2mm之片狀的成形體。並測定該等片狀的耐油性，機械強度。

表5

實施例號碼			26	27	比較例 11
組成 (部)	嵌段共聚合體	2.5SANBA7	100		
		10SANBA7		100	
		BA-7			100
	熱可塑性樹脂 3012U		30	30	30
評價結果	硬度(JIS-A)		55	65	66
	拉長特性	斷裂強度(MPa)	9.0	9.0	3.8
		斷裂伸縮(%)	180	217	185
	壓縮永久變形 70℃、22Hr (%)		56	58	63
	耐油性	重量變化率(wt%)	64.3	63.0	112.8
		浸漬後的形狀	△	○	×
	不溶成分(%)		28.3	38.5	23.3

表5顯示實施例26，27以及比較例11。從表5可看出，使用在丙烯酸系聚合體嵌段中具有酸酐基之丙烯酸系嵌段共聚合體的組成物，比使用不具有酸酐基之丙烯酸系嵌段共聚合體的組成物，具有柔軟，且機械強度，耐油性以及壓縮永久變形之優良特性。

又，由於增加往丙酮的不溶成分(wt%)，會有聚醯胺



五、發明說明 (99)

樹酯與含酸酐基嵌段共聚合體反應。因此，含酸酐基之丙烯酸劑嵌段共聚合體以及與熱可塑性樹酯的組成物亦可適合使用為相溶化劑。

實施例28

對100重量部20ANBA7加入100重量部的聚丁烯對苯二甲酯樹酯(杜拉聶克斯2002，聚塑膠股份有限公司製造)，使用設定在240℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)熔融混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之樣品以設定溫度240℃熱擠壓成形，得到厚度2mm之物性評價用的成形體。分別打成各自既定的形狀評價該製得之成形體之物性。

實施例29

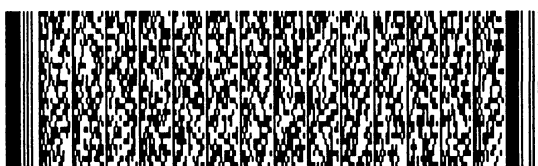
對100重量部酸酐型丙烯酸嵌段共聚合體20ANBA7加入100重量部的玳阿密德E47-S1(大協爾公司製造)，使用設定在190℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)熔融混練20分鐘，再以設定溫度190℃熱擠壓成形後，與實施例28同樣製得成形體，並進行評價。

實施例30

除了對100重量部20ANBA7加入100重量部的宇部斯塔3012U(宇部興產株式會社製造)之外，與實施例28同樣地製作成形體，並評價。

比較例12

將重量部的聚丁烯對苯二甲酯樹酯(杜拉聶克斯2002，聚塑膠股份有限公司製造)以使用設定在240℃，迴



五、發明說明 (100)

轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)溶融混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之樣品以設定溫度240℃熱擠壓成形，得到厚度2mm之物性評價用的成形體。

分別打成各自既定的形狀評價該製得之成形體的物性。

比較例13

除了使用玳阿密德E47-S1(大協爾公司製造)之外，與比較例12同樣地製作成形體，並評價。

比較例14

除了使用宇部斯塔3012U(宇部興產株式會社製造)之外，與比較例12同樣地製作成形體，並評價。

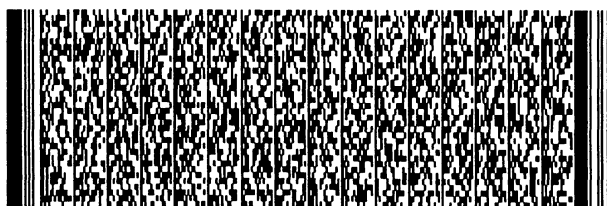
比較例15

除了使用20ANBA7之外，與比較例12同樣地製作成形體，並評價。

表 6

	實施例			比較例			
	28	29	30	12	13	14	15
聚合體	20ANBA7	20ANBA7	20ANBA7	—	—	—	20ANBA7
熱可塑性樹脂	2002	—	3012U	2002	—	3012U	—
熱可塑性彈性體	—	E47-S1	—	—	E47-S1	—	—
硬度 JIS-A	74	61	79	—	—	—	14
硬度 JIS-D	—	—	—	83	52	84	—
不溶成份(wt%)	—	79.8	83.4	100	100	100	0

表6顯示實施例28~30以及比較例12~15的試驗結果。從表6可看出本發明可得到有期望之柔軟性的成形體。在實施例29，30，因為甲苯的不溶成分(wt%)增加，樹脂與



五、發明說明 (101)

含酸酐基丙烯酸系嵌段體反應。因此，含酸酐基丙烯酸系嵌段共聚合體以及與熱可塑性樹脂的組成物可適合使用為相溶化劑。

<橡膠組成物以及熱可塑性彈性體組成物>

實施例31

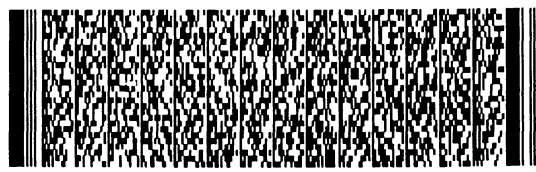
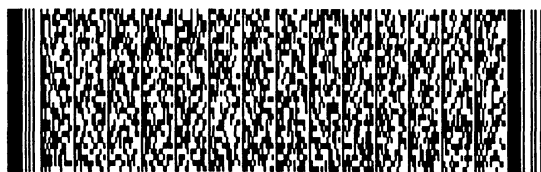
對100重量部的含酸酐基嵌段體(20AN3A6)加入10重量部的交聯橡膠1(矽-丙烯酸複合橡膠，三菱RAYON(股)製造S-2001)，以設定溫度180℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練10分鐘後，製得塊狀的組成物。

使用製得的組成物製造成直徑30mm以及厚度12mm之圓柱狀的成形體，測定硬度、壓縮永久變形。又，將製得的組成物以熱擠壓成形在設定溫度180℃，得到厚度2mm之物性評價用的成形體。使用製得的成形體測定耐油性，以及拉長特性低溫脆化性。

實施例32、33

對含羧基嵌段共聚合體(20C3A6)100重量部分別在實施例32加入10重量部的橡膠2(粉末狀NBR、JSR(股)製造PN20HA)，在實施例33加入10重量部的交聯橡膠1(矽-丙烯酸複合橡膠，三菱RAYON(股)製造S-2001)，以設定溫度180℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練10分鐘後，製得塊狀的組成物。與實施例32同樣地進行評價。

實施例34



五、發明說明 (102)

對含羧基嵌段共聚合體(100C3A6)100重量部加入57重量部的交聯橡膠1(矽-丙烯酸複合橡膠，三菱RAYON(股)製造S-2001)，以設定溫度230℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練10分鐘，除了在設定溫度230℃熱擠壓成形之外，與實施例31同樣地製作成形體，並評價。

實施例35

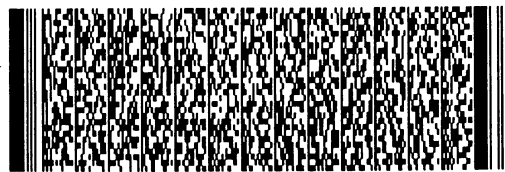
對含羧基嵌段共聚合體(100C3A6)100重量部加入64.5重量部的交聯橡膠1(矽-丙烯酸複合橡膠，三菱RAYON(股)製造S-2001)，0.6重量部的滑劑1(硬脂酸，奈卡拉泰斯古股份有限公司製造)以及1.6重量部的無機填充劑(碳黑，旭碳(股)製造，旭#15)，以設定溫度230℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練10分鐘，除了在設定溫度230℃熱擠壓成形之外，與實施例31同樣地製作成形體，並評價。

實施例7B

使用實施例7B成形之厚度2mm的片狀成形體測定低溫脆性。

實施例13B

對100重量部的含羧基嵌段共聚合體(20C3A6)配合0.2重量部的Irganoxs 1010(Ciba·Specialty·Chemicals(股)公司製造)，以設定溫度180℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練20分鐘後，製得塊狀的組成物。將製得的樣品在180℃熱



五、發明說明 (103)

擠壓成形製造成直徑30mm以及厚度12mm之圓柱狀的成形體，測定硬度、壓縮永久變形。又，將製得的組成物以熱擠壓成形在設定溫度180℃，得到厚度2mm之物性評價用的成形體。使用製得的成形體測定耐油性，以及拉長特性低溫脆化性。

實施例15B

對100重量部的含羧基嵌段共聚合體(100C3A6)配合0.2重量部的Irganoxs 1010(Ciba·Specialty·Chemicals(股)公司製造)，以設定溫度230℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練20分鐘後，製得塊狀的組成物。

除了將樣品在設定溫度230℃熱擠壓成形之外，與實施例31同樣地製作成形體，並評價。

表 7

實施例號碼			31	32	33	34	35	7B	13B	15B
組成部	嵌段共聚合體	20AN3A6	100					100		
		20C3A6		100	100				100	
		100C3A6				100	100			100
	交聯橡膠	交聯橡膠 1	10		10	57	64.5			
		交聯橡膠 2		10						
	滑劑	滑劑 1					0.6			
評價結果	填充劑	無機填充劑 1					1.6			
	硬度(JIS-A)		28	57	59	42	46	45	62	30
	拉長特性	斷裂強度(MPa)	9.8	8.3	8.7	5.3	4.6	11.2	10	5
		斷裂伸縮(%)	276	238	200	230	220	295	255	325
	耐油性	重量變化率(wt%)	20.3	15.2	22.1	40	47	17.6	16.9	19.4
		浸漬後的形狀	○	○	○	○	○	○	○	○
	低溫脆化性	脆化溫度(℃)	-29.4	-25.5	-26.5	-35.5	—	-25.7	-20.5	-21.4
	壓縮永久變形	100℃、22Hr (%)	60	50.7	49.2	38.1	34.1	57	49.3	44

表7顯示實施例31~35，實施例7B、13B、15B的試驗結果。由表7的結果看出，在實施例31~35即使添加交聯橡



五、發明說明 (104)

膠，亦能得到具有期望的柔軟性、壓縮永久變形、耐油性以及拉長特性的成形體。又，添加具有低Tg之交聯橡膠，無損耐油性，可改良低溫脆化性。

<含有填充劑組成物>

實施例36

對含羧基嵌段共聚合體(20C3A6)100重量部加入5重量部的滑劑1(硬脂酸，奈卡拉泰斯古股份有限公司製造)，0.25重量部的無機填充劑1(碳黑，旭碳(股)製造，旭#15)，以設定溫度180℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練，得到塊狀的組成物。

將製得之組成物於180℃擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm之圓柱狀的成形體。使用製得之成形體，測定硬度、壓縮永久變形。又，同樣地將製得的組成物以熱擠壓成形，得到厚度2mm之片狀成形體。使用製得的成形體測定耐油性，以及拉長特性低溫脆化性。並測定加工性。

實施例37

除了對含羧基嵌段共聚合體(20AN3A6)100重量部加入20重量部的滑劑1(硬脂酸，奈卡拉泰斯古股份有限公司製造)，1.25重量部的無機填充劑1(碳黑，旭碳(股)製造，旭#15)之外，與實施例36同樣地製作成形體，並評價。

實施例38

除了對含羧基嵌段共聚合體(20C3A6)100重量部加入2重量部的滑劑2(脂肪酸鋅，日本油酯製造)，以及10重量部的無機填充劑2(碳黑，旭碳(股)製造，旭#60HN)之外，



五、發明說明 (105)

與實施例36同樣地製作成形體，並評價。

實施例39

除了對含羧基嵌段共聚合體(20C3A6)100重量部加入5重量部的滑劑3(硬脂酸鈣，(堺)化學工業製造，SC-100)，以及0.25重量部的無機填充劑2(碳黑，旭碳(股)製造，旭#60HN)之外，與實施例36同樣地製作成形體，並評價。

比較例1B以及2B

在比較例1以及比較例2擠壓成形之厚度2mm之片狀成形體評價摩擦性，因為兩者之摩擦性還有粘著性皆高，因此無法測定。

實施例13C

使用以實施例13B擠壓成形之厚度2mm的片狀成形體評價摩擦性。並將該片狀成形體切細微顆粒狀，測定加工溫度。

實施例40

對含羧基嵌段共聚合體(20C3A6)100重量部加入25重量部的可塑劑(聚丙烯酸丁基，東亞合成製造，UP-1000)，3重量部的滑劑2(硬脂酸鋅，(堺)化學製造SZ-2000)，15重量部的無機填充劑2(碳黑，旭碳(股)製造，旭#60HN)，以設定溫度180℃，迴轉數100rpm之試驗用混合機(東洋精機股份有限公司製造)混練，得到塊狀的組成物。將製得之組成物於180℃擠壓成形，得到直徑30mm以及厚度12mm之圓柱狀的成形體。使用製得之成形



五、發明說明 (106)

體，測定硬度、壓縮永久變形。又，同樣地將製得的組成物以熱擠壓成形，得到厚度2mm之片狀成形體。使用製得的成形體測定耐油性，拉長特性。添加可塑劑，可得到具有期望之柔軟性，壓縮永久變形，耐油性，以及拉長特性的成形體。

表 8

實施例號碼			36	37	38	39	比較例		13C	40
							1B	2B		
組成部	嵌段共聚合體	20C3A6	100		100	100			100	100
		20AN3A6		100						
		BA-7					100			
		3A-7						100		
	填充劑	滑劑 1	5	20						
		滑劑 2			2					3
		滑劑 3				5				
		無機填充劑 1	0.25	1.25						
		無機填充劑 2			10	0.25				15
	可塑劑									25
評價結果	硬度(JIS-A)		71	72	88	69	22	38	62	40
	拉長特性	斷裂強度(MPa)	8	8	9	7	8.6	6.6	10	4
		斷裂伸縮(%)	220	277	157	215	339	621	255	155
	耐油性	重量變化率(wt%)	11.2	3.7	14.9	12.7	54.9	21	16.9	5
		浸漬後的形狀	○	○	○	○	×	○	○	○
	摩擦性	動的摩擦係數	7.2	1.5	26	6.2	×	×	×	—
	壓縮永久變形	70℃、22Hr (%)					49	76		
		100℃、22Hr (%)	53	56	62.5	49			49.3	62.1
		120℃、22Hr (%)								
	加工性	加工溫度(℃) (熔融黏度 1500poise)	175	—	—	—			200	—

表8顯示實施例36~40，比較例1B、2B以及實施例13C的試驗結果。從表8的結果，發現本發明使用之丙烯酸系嵌段共聚合體中添加滑劑、無機填充劑者，具有期望的柔軟性、壓縮永久變形以及拉長特性，且樹酯表面之動的摩擦性小。

又如實施例36與實施例13C的比較可發現，藉由在本



五、發明說明 (107)

發明使用之丙烯酸系嵌段共聚合體中添加滑劑、無機填充劑，可降低加工溫度，在射出成形的場合等可良好成形。

<相溶化劑>

實施例41

對100重量部BA7配合25重量部的宇部斯塔3012U(宇部興產株式會社製造)、4重量部的20ANBA7，以設定240℃，旋轉數100rpm的試驗用混合機(東洋精機(股)製造)混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之塊狀的樣本，以240℃熱擠壓成形，得到厚度2mm之物性評價用成形體。分別製成既定的形狀測定成型體的物性。

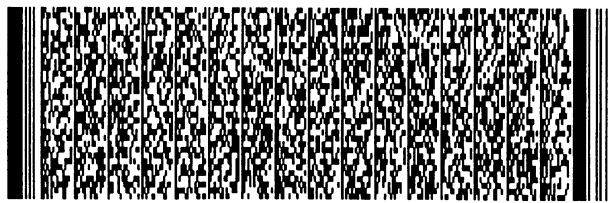
比較例16

對100重量部BA7配合25重量部的宇部斯塔3012U(宇部興產株式會社製造)，以設定240℃，旋轉數100rpm的試驗用混合機(東洋精機(股)製造)混練20分鐘，得到塊狀的樣品。將製得之塊狀的樣本，以240℃熱擠壓成形，得到厚度2mm之物性評價用成形體。分別製成既定的形狀測定成型體的物性。

表9

	實施例 41	比較例 16
聚合體	MBAM	MBAM
熱可塑性樹脂	3012U	3012U
相溶化劑	20ANBA7	—
斷裂強度(MPa)	5.29	6.27
斷裂伸縮(%)	295.2	226

表9顯示實施例41以及比較例16的試驗結果。如表9所



五、發明說明 (108)

示，在本發明，添加含有酸酐基嵌段體者，破裂延伸提高，是適合作為宇部斯塔3012U與MBAM之相溶化劑。

從以上結果發現，本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體，是富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富之新型丙烯酸系嵌段共聚合體。又，本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體與橡膠或熱可塑性樹脂以及/或熱可塑性彈性體組合，可得到富有柔軟性、耐油性、耐熱性等之新穎組成物。又，因為耐油性和耐熱性和壓縮永久變形特別優異，因此能廣泛適用於汽車・電子・電器用零件。

產業上可利用性

本發明之丙烯酸系嵌段共聚合體，是富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且因為反應性豐富，因此適合作為新穎熱可塑性彈性體、相溶化劑等。本發明之新穎丙烯酸系嵌段共聚合體以及使用該共聚合體之組成物，活用其特徵，可廣泛適合使用為汽車、電子・電器用零件(例如汽車用封裝製品、家庭用電器用品封裝製品或事務所電器製品用封裝製品等的封裝製品)。



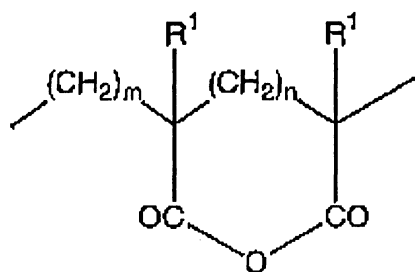
圖式簡單說明



四、中文發明摘要 (發明名稱：丙烯酸系嵌段共聚合體及熱可塑性樹脂組成物)

提供富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富之新型丙烯酸系嵌段共聚合體，以及使用上述之組合物、封裝製品以及汽車・電子・電器用零件。丙烯酸系嵌段共聚合體，由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個以一般式(1)表示之酸酐基(c)：

一般式(1)



(1)

(式中， R^1 為氫或甲基，可為相同或不同。 n 為0~3的整

六、英文發明摘要 (發明名稱：)



四、中文發明摘要 (發明名稱：丙烯酸系嵌段共聚合體及熱可塑性樹脂組成物)

數， m 為 0 或 1 的整數)。

五、(一)、本案代表圖為：無

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

六、英文發明摘要 (發明名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種丙烯酸系嵌段共聚合體(A)，其包括：

甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個以一般式表示之酸酐基(c)：

一般式(1)



(上述式中， R^1 為氫或甲基，可為相同或不同， n 為0~3的整數， m 為0或1的整數)。

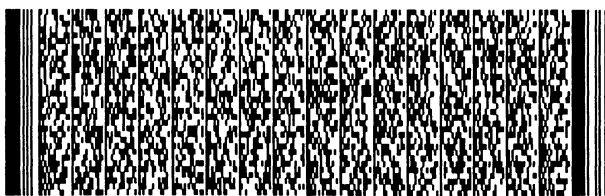
2. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其具有0.1~50重量%的羧基(d)。

3. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其包括至少一種擇自 $(a-b)_n$ 型、 $b-(a-b)_n$ 型以及 $(a-b)_n-a$ 型以及所組成之群組的丙烯酸系嵌段共聚合體。

4. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中數平均分子量為30000~50000。

5. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中以凝膠滲透色譜法測定之丙烯酸系嵌段共聚合體之重量平均分子量(M_w)與數平均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)為1~1.8。

6. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合



六、申請專利範圍

體，其由5~80重量%的甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及95~20重量%的丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成。

7. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)中具有酸酐基(c)。

8. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中丙烯酸系聚合體嵌段(b)中具有酸酐基(c)。

9. 如申請專利範圍第7項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中具有0.1~99.9重量%的酸酐基(c)。

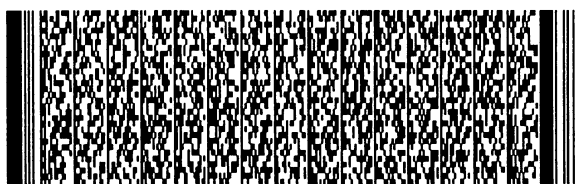
10. 如申請專利範圍第8項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中具有0.1~99.9重量%的酸酐基(c)。

11. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中在具有酸酐基(c)之嵌段相同的嵌段中具有羧基(d)。

12. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中丙烯酸系聚合體嵌段(b)係由50~100重量%的一種以上擇自丙烯酸n-丁基、丙烯酸乙基、以及丙烯酸2-甲氧乙基組成之群組的丙烯酸酯，還有0~50重量%之與該等可共聚合之其他的丙烯酸酯以及/或其他的乙烯系單體所組成。

13. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中丙烯酸系聚合體嵌段(b)是由丙烯酸n-丁基、丙烯酸乙基、以及丙烯酸2-甲氧乙基所組成。

14. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中丙烯酸系聚合體嵌段(b)是由丙烯酸n-丁基、丙



六、申請專利範圍

烯酸2-甲氧乙基所組成。

15. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其中丙烯酸系聚合體嵌段(b)是由丙烯酸n-丁基、丙烯酸2-乙基己基所組成。

16. 一種丙烯酸系嵌段共聚合體，係為將如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體加水分解而開環酸酐基，在側鏈上具有羧基。

17. 如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體，其係以原子移動自由基聚合製造之嵌段共聚合體。

18. 一種組合物，係由1種以上擇自申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體(A)、交聯橡膠(B)、熱可塑性樹酯(C)、熱可塑性彈性體(D)、滑劑(E)、無機填充劑(F)以及穩定劑(G)所組成之群組所組成。

19. 如申請專利範圍第18項所述之組合物，其係由0.5~99.5重量%的丙烯酸系嵌段共聚合體(A)、熱可塑性樹酯(C)以及/或99.5~0.5重量%的熱可塑性彈性體(D)所組成。

20. 如申請專利範圍第19項所述之組合物，其中熱可塑性樹酯(C)係擇自聚氯化乙烯樹酯、聚甲基丙烯酸甲酯樹酯、丙烯腈-苯乙烯共聚合樹酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚合樹酯、聚碳酸樹酯、聚酯樹酯以及聚醯胺樹酯的熱可塑性樹酯；熱可塑性彈性體(D)是擇自苯乙烯彈性體、烯烴彈性體、胺基甲酸酯彈性體、氯乙烯彈性體、醯胺彈性體、酯彈性體以及丙烯酸彈性體的熱可塑性彈性



六、申請專利範圍

體。

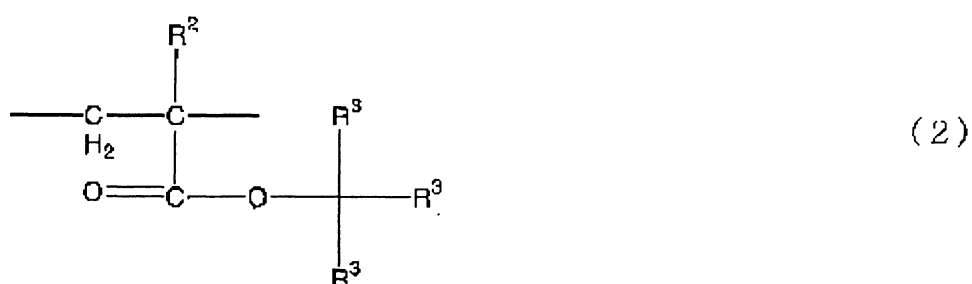
21. 如申請專利範圍第18項所述之組合物，其中含有對100重量部的(A)丙烯酸系嵌段共聚合體，0.01~50重量部的(E)滑劑以及/或0.01~300重量部的(F)無機填充劑。

22. 如申請專利範圍第18項所述之組合物，其中(A)丙烯酸系嵌段共聚合體含有1種以上擇自丙烯酸-n丁基單位、丙烯酸乙基單位以及丙烯酸2-甲氧乙基單位組成之群組的丙烯酸脂單位。

23. 一種如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法，其包括：

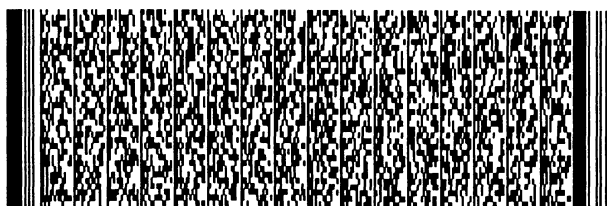
在甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)之至少一者的聚合體嵌段的主鏈中，將具有至少一個以一般式2：

一般式(2)



(式中， R^2 表示氫或甲基， R^3 表示氫、甲基或苯基，至少含有一個甲基以外可為互相相同或不同)表示之單位的丙烯酸系嵌段共聚合體(A')在180~300℃的溫度溶融混練。

24. 如申請專利範圍第23項所述之丙烯酸系嵌段共聚



六、申請專利範圍

合體的製造方法，其中丙烯酸系嵌段共聚合體(A')係藉由控制自由基聚合而製造。

25. 如申請專利範圍第16項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法，其中丙烯酸系嵌段共聚合體(A)與水共同溶融混練。

26. 一種以申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體(a)成形之封裝製品。

27. 一種如申請專利範圍第18項所述之組合物組成之封裝製品。

28. 一種如申請專利範圍第1項所述之丙烯酸系嵌段共聚合體(a)組成之汽車・電子・電器用零件。

29. 一種如申請專利範圍第18項所述之組合物組成之汽車・電子・電器用零件。



92121094

93年3月2日

五、發明說明 (4)

[發明內容]

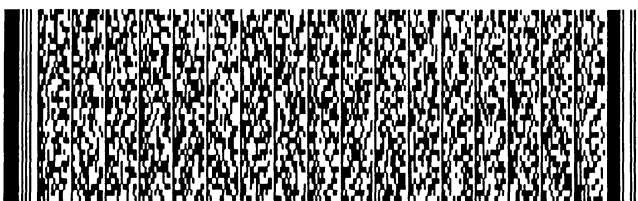
本發明目的為提供富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富之新型丙烯酸系嵌段共聚合體以及該丙烯酸系嵌段共聚合體的製造方法。

又，本發明之目的為提供前述丙烯酸系嵌段共聚合體、還有使用丙烯酸系嵌段共聚合體的組成物、汽車用封裝製品、家庭用電器製品用封裝製品或事務用電器製品用封裝製品等的封裝製品以及汽車・電子・電器用零件。

檢討為了解決前述問題的結果，本發明提出丙烯酸系嵌段共聚合體，其特徵為由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個特定的酸酐基，其富有柔軟性、機械強度、成形加工性、耐油性、耐熱性、耐熱分解性、耐候性、壓縮永久變形優良，且反應性豐富，而完成本發明。

即，本發明是有關於丙烯酸系嵌段共聚合體，由甲基丙烯酸系聚合體嵌段(a)以及丙烯酸系聚合體聚合體嵌段(b)所組成，其中至少一者的聚合體嵌段的主鏈中具有至少1個以一般式(1)表示之酸酐基(c)：

一般式(1)



五、發明說明 (80)

95%，TBA 的轉化率為95%的時間點，加入369ml(3.45 莫耳) MMA。在MMA 的轉化率為95%的時間點完成反應。除此之外，與製造例1 同樣地製造得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體2.5STBA7。

對製得的丙烯酸系嵌段共聚合體2.5STBA7 進行GPC 分析，數平均分子量為116000，分子量分佈Mw/Mn 為1.52。
製造例29

MMA-b-(BA-co-TBA)-b-MMA(BA/TBA=90/10 重量%，(BA-co-TBA)/MMA=70/30 重量%) 型丙烯酸系嵌段共聚合體(以下稱為10STBA7)的合成。

使用5L 的分離燒瓶，以2,5-二溴己二酸二乙基5.64g (15.7m 莫耳)、BA 808ml(5.64 莫耳)、TBA91.6ml(0.63 莫耳)裝入的比例進行聚合，在BA 的轉化率為95%，TBA 的轉化率為96%的時間點，加入461ml(4.31 莫耳)MMA。在MMA 的轉化率為79%時完成反應。除此之外，與製造例1 同樣地製造得到目的丙烯酸系嵌段共聚合體10STBA7。

對製得的丙烯酸系嵌段共聚合體10STBA7 進行GPC 分析，數平均分子量為113408，分子量分佈Mw/Mn 為1.35。

[實施方式]

實施例1

丙烯酸系嵌段共聚合體50TBA7 的酸酐化反應以及特性評價

將45g 的製造例1 製得之丙烯酸系嵌段共聚合體50TBA7，與0.09g 的Irganoxs 1010(Ciba·Specialty·Chemicals(股)公司製造)使用設定為240℃的試驗用混合

