

申請日期	1999, 3, 3
案 號	88103259
類 別	C08L53/02

A4
C4

9915179

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	熱 塑 性 聚 合 物 組 成 物
	英 文	THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION
二、發明 人	姓 名	1. 山下 隆 4. 增田晴久 2. 高本克則 5. 九鬼 徹 3. 河原 茂
	國 籍	1-5 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 茨城縣つくば市(筑波市)梅園2-16-1 2. 茨城縣つくば市(筑波市)吾妻3-8-3 3. 茨城縣つくば市(筑波市)稻荷前9-11 4. 茨城縣つくば市(筑波市)春日3-8-6 5. 茨城縣つくば市(筑波市)梅園2-16-1
	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津1621番地
	代 表 人 姓 名	松尾博人

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
① 1998年 3月 12日 特願平 10-080315號
② 1998年 11月 18日 特願平 10-344897號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

1. 發明之領域

本發明乃有關具極佳熔融黏著力之熱塑性聚合物組成物，具熱塑性聚合物組成物層及其他材料層之"層合結構"(laminate structure)，以及其製法。

更具體而言，本發明之熱塑性聚合物組成物具有極佳的撓曲性、彈性、機械性，耐油性，模塑性，其能在熔融時強力地黏著於各種材料，並且可簡易及平順地利用熔融黏合製造含本材料層及熱塑性聚合物組成物層各種層合結構或複合材料製品，以及具本熱塑性聚合物組成物層及其他材料層之層合結構，本發明並提供其製法。

2. 以往之技藝

高分子聚合物通常用來製造例如薄膜，薄板，及模塑品等產物，但採用單一的聚合物往往模塑性差或不能提供應用所要求的性質。有鑑於此，科學家們嚐試利用兩種或以上的聚合物摻混或製成層合物以改善模塑性，或改進所得產物之機械性或化學性。然而不同種類的聚合物摻混或層合時，若相容性差則會造成不均勻或層間分離。

包含苯乙烯聚合物及二烯聚合物之嵌段共聚物（以後有時稱之為"苯乙烯-二烯嵌段共聚物"）及其氫化產物在常溫具有橡膠之彈性，加熱呈塑化或熔融狀態時可容易模塑，製品之撓曲性及機械性的平衡極性，近年來通常是用於所得的熱塑性彈性體的各種領域。

值得一提的典型應用例為具有苯乙烯-二烯嵌段共聚

五、發明說明(2)

物及／或其氫化產物層，和塑膠及／或金屬層之層合結構。例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、耐衝擊聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂、聚對酞酸乙烯酯、尼龍(聚醯胺)及聚碳酸酯之合成樹脂均可做為前述層合結構之塑膠層。此外，可採用例如不銹鋼、鐵、鋁、銅、鍍錫或鍍鋅之鋼等各種金屬做為層合結構之金屬層。

在前述的層合結構中，苯乙烯-二烯嵌段共聚物及／或其氫化產物層具有柔韌性，接觸時有良好的感覺，而且其有極佳的彈性、振動衰減性、聲音衰減性、緩衝性、及防裂性；而合成樹脂或金屬層則具有形狀保持性、補強性及固定之功能。因此，近年來層合結構一直是高附加價值產物，其可製成各種產物，如薄板、薄膜、具複雜形狀之各種模塑製品，如各種汽車或交通工具之零件(元件)，如儀表板、中央整理盒、門飾、樑柱及輔助把手；建材，如門及窗框，各種電容製品之開關或按鈕及醫療用石膏。

但因苯乙烯-二烯嵌段共聚物及其氫化產物之極性較小，故其可和同為低極性之塑膠熔融黏合或整體熔融模塑在一起，而不易和高極性塑膠或金屬熔融黏合。因此，在欲和高度極性材料層合之場合，必須採用機械嵌合法，例如使含苯乙烯-二烯嵌段共聚物或其氫化產物之元件或層具有不均勻之嚙合部分(固定部分)而和含塑膠或金屬之元件(層)嚙合，或是採用黏著劑接著在一

五、發明說明(3)

起。

然而欲製造不均勻的嚙合部分會使模具構造複雜，製模費時費工，製造成本增加，而且須使兩元件嚙合之操作亦較複雜。

採用黏著劑之方法亦會使步驟複雜，因在元件製造時或後須塗用黏著劑。此外，所用的黏著劑並非對兩種材料永遠均具有高度的黏著力，而會有黏著力不持久，不耐水及剝離之困擾。再者，黏著劑所用的有機溶劑會污染工作環境或生態環境。

另方面，熱塑性“聚胺基甲酸酯”(PU)彈性體具極佳的耐摩損性及耐油性，橡膠彈性及熔膠模塑性，一直是做各種應用，包含軟管，皮帶及小軟管。但熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之耐熱水性差、耐候性差，於是應用範圍受限。

日本專利申請公開案昭52-150464號及英國專利1,581,167號所發表之組成物包含具預定性質之熱塑性樹脂及苯乙烯-二烯嵌段共聚物及／或其氫化物，特別適用為導體及焊接電線之絕緣體，在此熱塑性聚胺基甲酸酯是用為熱塑性工程塑膠。然而苯乙烯-二烯嵌段共聚物及熱塑性聚胺基甲酸酯之相容性差，兩種聚合物之性質無法充分發揮而不能成為有用的聚合物組成物。

此外，在文獻中，如日本專利申請公開案：平6-107,898號，美國專利5,472,782號及日本專利公開案：平8-72204號中有提出各種建議以改善苯乙烯-二烯嵌

五、發明說明(4)

段共聚物或其氫化產物，以及包含苯乙烯-二烯嵌段共聚物或其氫化產物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之可熔融加工組成物的熔融加工性。但視層合材料而定，採用可熔融加工組成物有時會有黏合力不足，黏著強度不能持久之困擾。因為可熔融加工組成物中苯乙烯-二烯嵌段共聚物或其氫化產物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之相容性不太令人滿意，所以組成物之機械性質差，而且例如利用複合層注塑成形所得層合模塑品有剝離或黏著強度不安定等困擾。

日本專利申請公開案昭63-254156號以不飽和羧酸或其衍生物修改苯乙烯-二烯嵌段共聚物，則能改善苯乙烯-二烯嵌段共聚物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之間的相容性。然而如此所得之聚合物組成物的模塑性差，不能和各種材料熔融黏著，而且所得模塑品之表面很粗糙。

此外，日本專利申請公開案：昭56-115,352號及美國專利4,429,076號亦有發表以不飽和二羧酸或其衍生物改質之苯乙烯-二烯嵌段共聚物做為相容劑用於包含苯乙烯-二烯嵌段共聚物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之聚合物組成物中。然而其結果和前述的場合一樣，均無法獲得足夠的改良效果。

本發明之目的乃提供熔融時能容易強力地黏著於各種材料之熱塑性聚合物組成物，其特徵乃改善主要具芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段和主要具共軛二烯化合物之

五、發明說明 (5)

聚合物嵌段的嵌段共聚物及／或其氫化產物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之相容性，而不減損嵌段共聚物及／或其氫化產物固有的其他各種極性性質，如彈性、撓性、機械性，耐油性及模塑性。

本發明之另一目的乃提供本熱塑性聚合物組成物層和其他材料層熔融相黏所得之層合結構（複合材料產物）。

為實現前述之目的，本案發明者做各種探討。結果顯示彈性熱塑性聚合物組成物在熔融時能強力黏合於各種材料，特別是極性合成樹脂或金屬，其特徵是在主要具有芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段和主要具共軛二烯化合物聚合物嵌段之嵌段共聚物及其氫化產物中摻入下列成份：

- (i) 聚胺基甲酸酯嵌段共聚物：主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段，和主要為共軛二烯化合物之聚合物嵌段之嵌段共聚物或其氫化產物，和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段之加成聚合物；
- (ii) 熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體；及
- (iii) 石蠟油，

其中聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(i)乃熱塑性彈性聚合物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(ii)之有效相容劑。

亦即，本發明乃提供熱塑性聚合物組成物，包含：

- (i) 100份重量至少一種加成聚合嵌段共聚物(I)：主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段和主要為共軛二烯化合物之聚合物嵌段的嵌段共聚物(A1)，或其氫化產

五、發明說明(7)

軛聚合物嵌段 B2) , 及前述之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (D) 。

用於加成聚合嵌段共聚物 (I) 中之芳族乙烯聚合物嵌段 (A1) 及聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 中之加成聚合嵌段 (C) 中之芳族乙烯聚合物嵌段 (A2) 的芳族乙烯基化合物例如包含乙烯基芳族化合物, 如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、鄰-、間-、對-甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、單氟苯乙烯、二氟苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、甲氧苯乙烯、苯乙炔、蒎乙炔、茚、乙醯苯。

芳族乙烯共聚物嵌段 (A1) 及 (A2) 可只含一種芳族乙烯基化合物之結構單元或是含有兩種或以上之化合物的結構單元, 但較佳為主要含苯乙烯所衍生之結構單元。

芳族乙烯聚合物嵌段 (A1) 及 (A2) 主要為芳族乙烯基化合物所組成外, 尚可任意含有少量的其他可共聚合單體所衍生之結構單體, 在此種場合下, 其他的可共聚合單體之結構單元佔全部芳族乙烯聚合物嵌段 (A1) 或 (A2) 重量的 30% 或以下, 尤佳為佔 10% 或以下。

在加成聚合嵌段共聚物 (I) 中之共軛聚合物嵌段 (B1) 及在聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 中之加成聚合嵌段 (C) 中之共軛二烯聚合物嵌段 (B2) 所用的共軛二烯化合物包含例如異戊間二烯, 丁二烯、己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯及 1,3-戊二烯。共軛二烯聚合物嵌段 (B1) 及 (B2) 可包含一或多種共軛二烯化合物。若共軛二烯聚合物嵌

五、發明說明(8)

段(B1)及／或(B2)具有兩種或以上的共軛二烯化合物，則可呈無規、錐形、部分嵌段或兩種或以上之此等形式之組合形。

就改善橡膠之性能而言，共軛二烯聚合物嵌段(B1)及／或(B2)較佳為呈氫化聚異戊二烯段之形式，其中聚異戊間二烯嵌段所包含之單體主要包含異戊間二烯單元或其中之不飽和鍵部分或全部經氫化；氫化之聚丁二烯嵌段，其中之單體單元主要為丁二烯單元，或其中之不飽和鍵經部分或完全地氫化；或氫化之異戊間二烯／丁二烯嵌段共聚物，其中之單體單元主要的異戊間二烯／丁二烯，或其中之不飽和鍵部分或全部氫化。具體而言，共軛二烯聚合物嵌段(B1)及／或(B2)較佳為聚異戊間二烯，異戊間二烯／丁二烯共聚物嵌段或其氫化產物。

在前述的構成共軛二烯聚合物嵌段(B1)及／或(B2)的聚異戊間二烯嵌段在氫化前乃衍生自至少一種2-甲基-2-丁烯-1,4-二基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$ ，1,4-鏈接之異戊間二烯單元]，異丙烯乙基 $[-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-]$ ；3,4-鏈接之異戊間二烯單元]及1-甲基-1-乙炔乙基 $[C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-]$ ；1,2-鏈接之異戊間二烯單元]，其中諸單元之比並無特別受限。

在構成共軛聚合物嵌段(B1)及／或(B2)之聚丁二烯嵌段中在氫化前，較佳為有70至20%莫耳，尤其是65至40%莫耳的丁二烯單元：包含2-丁烯-1,4-二基 $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)$ ；1,4-鏈接之丁二烯單元)及30至

五、發明說明(9)

80% 莫耳，尤其是35至60% 莫耳的乙烯乙烯基嵌段 $[-CH(CH=CH_2)-CH_2-; 1,2-鏈接之丁二烯單元]$ 。若聚丁二烯嵌段中之1,4-鏈之量若不在前述70至20% 莫耳的範圍時，則其橡膠性質有時變成不足。

在構成共軛二烯聚合物嵌段(B1)及／或(B2)之異戊間二烯／丁二烯共聚物嵌段中之異戊間二烯單元包含至少一種2-甲基-2-丁烯-1,4-二基，異丙烯乙烯基及1-甲基-1-乙烯乙烯基，而氫化前丁二烯單元包含2-丁烯-1,4-二基及／或乙烯乙烯基，其中諸單元之比並無特殊的限制。在異戊間二烯／丁二烯共聚物嵌段中之異戊間二烯單元及丁二烯單元之排列可呈無規、嵌段或錐形嵌段。就橡膠性質改進之效果而言，異戊間二烯單元對丁二烯單元之莫耳比較佳為1:9至9:1，尤佳為3:7至7:3。

在加成聚合嵌段共聚物(I)及聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)中共軛二烯聚合物(B1)及(B2)中之不飽和雙鍵較佳為部分或全部氫化(以下統稱為"氫化")。在此場合下，共軛二烯聚合物嵌段(B1)及(B2)之氫化率較佳為50% 莫耳或以上，尤佳為60% 莫耳或以上，最好是80% 莫耳或以上。

在加成聚合嵌段共聚物(I)中芳族乙烯聚合物嵌段(A1)及共軛二烯聚合物嵌段(B1)，以及在聚胺基甲酸酯嵌段共聚物II之加成聚合嵌段(C)中之芳族乙烯聚合物嵌段(A2)及共軛二烯聚合物嵌段(B2)之鏈接形式並無特殊限制，其可呈線型、分枝及輻射狀，較佳為線型和其

五、發明說明(10)

他型之各種組合。

若加成聚合嵌段共聚物(I)及／或聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)之加成聚合嵌段(C)中之芳族乙烯聚合物嵌段和共軛二烯聚合物嵌段係線型連接，則其連接方式可呈A-B之二段結構，A-B-A或B-A-B之三段結構，A-B-A-B或B-A-B-A之四段結構，或5個或以上的A及B呈線型接合之多段結構，其中芳族乙烯聚合物嵌段(A1)及(A2)以A表示，而共軛聚合物嵌段(B1)及(B2)以B表示。其中，就彈性、機械性、熔融黏著性及操作性之觀點而言，較佳為A-B所示之二段結構，或A-B-A所示之三段結構。

在三-或更多段之多段結構中，兩個或多個芳族乙烯聚合物嵌段A可為相同或不同，而且兩個或以上的共軛二烯聚合物嵌段B可為相同或不同。例如在三段結構A-B-A中的兩個芳族乙烯聚合物嵌段A，或在三段結構B-A-B中的兩個共軛二烯聚合物嵌段之連接形式及數量平均分子量可為相同或不同。

在加成聚合嵌段共聚物(I)及聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)之加成聚合嵌段(C)中，若芳族乙烯聚合物嵌段(A1)或(A2)對共軛二烯聚合物嵌段(B1)或(B2)之重量比為1:9至9:1，較佳為2:8至8:2，則所得熱塑性聚合物組成物及模塑產物或層合結構之耐熱性令滿意，而且橡膠性質之改善效果亦提升。

此外，加成聚合嵌段共聚物(I)及聚胺基甲酸酯嵌段

五、發明說明(12)

容性改善，其模塑製品或層合結構之機械性亦極佳。

聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(Ⅱ)中之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段(D)較佳為具有200至150,000，尤佳為500至50,000之數量平均分子量，如此所得之熱塑性聚合物組成物之橡膠性可進一步改善。

聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(Ⅱ)可為含一個加成聚合嵌段(C)和一個熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段(D)之二嵌段共聚物，亦可為全部為三個或以上的加成聚合嵌段(C)和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段(D)連接之多嵌段共聚物，但就所得熱塑性聚合物組成物之相容性、機械性及模塑性而言，較佳為具一個加成聚合嵌段(C)及一個熱塑性聚胺基甲酸酯嵌段(D)之二嵌段共聚物。

加成聚合嵌段共聚物(Ⅰ)及聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(Ⅱ)之製法並無特殊限制，只要能製得具前述結構之嵌段共聚物的任何方法均可用，亦可直接在市場上購得。

製法並無特殊限制，但加成聚合嵌段共聚物(Ⅰ)可例如利用離子聚合法，如陰離子或陽離子聚合，單活性位置聚合法，或游離基聚合法製備之。

陰離子聚合法乃在惰性有機溶劑如正己烷及環己烷中利用例如烷基鋰化物之聚合引發劑使芳族乙烯基化合物及共軛二烯化合物依序聚合，形成具所欲分子結構及分子量之嵌段共聚物，然後加入例如醇羧酸或水之活性氫化物以中止聚合反應。

然後使前面所得之嵌段共聚物較佳為依已知方法在氫

五、發明說明 (13)

化觸媒存在下，於惰性有機溶劑中氫化，而得氫化之加成聚合嵌段共聚物 (I)。

聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 之製法亦無特殊限制，例如是在熔融狀態下捏合熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體和具有芳族乙烯基聚合物嵌段 (A2) 及共軛二烯聚合物嵌段 (B2) 及末端官能基較佳為羥基之加成聚合嵌段共聚物及／或其氫化產物 (以下略為 " 末端改質加成聚合嵌段共聚物 ")，使之反應而得聚胺基甲酸酯產物，並萃取／回收而得聚胺基甲酸酯共聚物 (II)。

在此種場合下，可利用例如單螺桿擠壓機、雙螺桿擠壓機、捏合機或密閉式班布里混煉機等熔融捏合裝置，使熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體及末端改質之加成聚合嵌段共聚物熔融捏合。熔融捏合條件為端賴於所用熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體及末端改質的加成聚合嵌段共聚物之種類，裝置的類型而定，但通常熔融捏合之溫度為 180 至 250℃，時間約 1 至 15 分鐘。

除前述之製法外，聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 之製法亦可例如在由高分子量二醇、有機二異氰酸酯及鏈增長劑於擠壓機中反應開始或反應過程中加入末端改質之加成聚合嵌段共聚物，而得含聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 之反應產物，然後萃取／回收聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II)。

前述由聚胺基甲酸酯反應產物萃取收集聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 之方法例如是任意使聚胺基甲酸酯反應

五、發明說明 (14)

產物粉末化成適當之尺寸，以聚胺基甲酸酯之好溶劑如二甲基甲醯胺萃取／移除未反應之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，然後以末端改質加成聚合嵌段共聚物之好溶劑如環己烷萃取移除未反應之末端改質加成聚合嵌段共聚物，並乾燥殘留的固體物質。

欲用來製備聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 之末端改質加成聚合嵌段共聚物往往摻自末端無官能基之加成聚合嵌段共聚物及／或其氫化產物，亦即對應加成聚合嵌段共聚物 (I) 之聚合物。

因此，由熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體和末端改質之加成聚合嵌段共聚物反應所得聚胺基甲酸酯反應產物往往是下列四種成分之混合物：聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II)，未反應之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，加成聚合嵌段共聚物 (I) 及末端改質之加成聚合嵌段共聚物。

因此，本發明之熱塑性聚合物組成物之製法乃混合末端改質加成聚合嵌段共聚物，加成聚合嵌段共聚物 (I)，聚胺基甲酸酯彈性體 (II) 及石蠟油 (IV)，使組成物中的末端改質加成聚合嵌段共聚物和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (II) 反應，而存在於組成物中的聚胺基甲酸酯反應產物則保持不變 (亦即聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 乃呈反應產物之形式，並未從聚胺基甲酸酯反應產物中分離純製)。

在此場合下，用來製備聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 II 之末端改質加成聚合嵌段共聚物可例如利用下列之陰離子

五、發明說明(15)

聚合法製備之。亦即嵌段共聚物之製法是在例如正己烷及環己烷之惰性有機溶劑中，以烷基鋰化合物為引發劑，使芳族乙烯基化合物和共軛二烯化合物依序聚合，當獲得所欲的分子結構及分子量時，加入具環氧乙烷結構之化合物，如環氧乙烷，環氧丙烷或苯乙烯化氧或例如 ϵ -己內酯， β -丙內酯或二甲基丙內酯之內酯化合物，然後加入例如醇、羧酸及水之含活性氫化合物以中止聚合反應。然後較佳為使所得嵌段共聚物在例如正己烷、環己烷之惰性有機溶劑中，於例如齊格勒觸媒之氫化觸媒，如鈷及鎳之存在下，在20至150℃及1至150仟克／厘米²之氫化壓力下進行氫化，而得氫化末端改質加成聚合嵌段共聚物。

若末端改質加成聚合嵌段共聚物具直鏈結構，則分子之一個末端可具一個羥基，或分子的兩個末端共具兩個羥基。另一方面，若末端改質之加成聚合嵌段共聚物具分枝或輻射結構，則分子的末端可具有一或多個羥基。每個末端改質加成聚合嵌段共聚物分子之末端上之羥基數較佳為0.5至1，尤佳為0.7至1。

欲用於本發明之熱塑性聚合物組成物之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)乃由高分子量二醇、有機二異氰酸酯及鏈增長劑反應所得之熱塑性聚胺基甲酸酯。

用來形成熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)之高分子量二醇較佳為具有1,000至6,000的數量平均分子量，如此可使本發明之熱塑性聚合物組成物之機械性，耐熱及低

五、發明說明(16)

溫彈性令人滿意。在此種場合下，在本發明說明書中所述之高分子量二醇的數量平均分子量是利用日本工業規格 JIS K 1557 以羥基值 (SITE 測量) 計算而得。

用來製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (Ⅱ) 之高分子量二醇之例子有聚酯二醇、聚醚二醇、聚酯醚二醇、聚碳酸酯二醇及聚碳酸酯二醇，而熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (Ⅱ) 可由一或多種高分子量二醇製得。

用來製備熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之聚酯例如聚酯二醇，其可由至少一種二羧酸成分選自脂族二羧酸，芳族二羧酸及其成酯衍生物，和低分子量二醇反應而得，聚酯二醇亦可由內酯開環聚合而得。

更具體而言，前述之聚酯二醇例如是由一或多種具 C₆₋₁₀ 之脂族二羧酸，如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸及十二烷二酸；芳族二羧酸，如對酞酸，異酞酸及鄰酞酸及其成酯衍生物，和一或多種具 C₂₋₁₀ 脂族二醇，如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇及 2-甲基-1,8-辛二醇、聚碳酸酯二醇及聚戊內酯二醇，進行聚縮合反應而得。

可用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (Ⅱ) 之聚醚二醇，包含例如聚乙二醇、聚丙二醇及聚四甲撐二醇。

可用來製備熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (Ⅱ) 之聚碳酸酯二醇例如是由一或多種脂族二醇，如 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇及 1,8-辛二醇，和碳酸酯，如碳

五、發明說明 (17)

酸二苯酯及碳酸烷酯或光氣反應而得。

欲用來製備熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅱ)之有機二異氰酸酯之種類並無特殊限制，但較佳為分子量500或以下之一或多種芳族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯及脂族二異氰酸酯。有機二異氰酸酯例如包含4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯，甲苯二異氰酸酯，對苯撐二異氰酸酯，二甲苯二異氰酸酯，苯二異氰酸酯，氫化4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯)，異氰醯酮二異氰酸酯，及六甲撐二異氰酸酯，而在前述的有機二異氰酸酯中較佳為4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯。

可用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅱ)之鏈增長劑乃常用於製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之任何鏈增長劑，其種類並無特殊限制。鏈增長劑較佳為一或多種的脂族二醇、脂環族二醇及芳族二醇。鏈增長劑之具體例子較佳為二醇，如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,9-壬二醇、環己烷二醇及1,4-雙(β -羥乙氧)苯。其中較佳為C₂₋₆脂族二醇，尤佳為1,4-丁二醇。

在本發明之熱塑性聚合物組成物中可做為熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅱ)之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體及由高分子量二醇，鏈增長劑及有機二異氰酸酯反應而得，其中高分子量二醇對鏈增長劑之莫耳比為1:0.2至0.8，而高分子量二醇及鏈增長劑之莫耳數和對有機二異氰酸酯莫耳數之比為1:0.98至1.04。含有此種熱塑性聚胺基

五、發明說明(18)

甲酸酯彈性體(Ⅲ)之本發明熱塑性聚合物組成物在例如擠壓成形或注塑成形的熔融模塑時，黏度不會暴增，故能順利地加工成層合結構等所欲產物，其耐熱性亦令人滿意。

熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)之硬度(JIS-A硬度，在25℃測得)較佳為55至90，因為由熱塑性聚合物組成物所得之模塑產物及層合結構可具有令人滿意的機械性，及合適的硬度。若熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)之硬度低於55，則由熱塑性聚合物組成物所製之模塑產物及層合結構之機械性質太差。另方面，若熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之硬度大於90，則由熱塑性聚合物組成物所製之模塑製品及層合結構的撓性太低。

在本發明之熱塑性聚合物組成物中，若以數量平均分子量為2,000之熱塑性具聚(3-甲基-1,5-戊烷己二酸酯)二醇為軟嵌段之聚胺基甲酸酯為熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)，亦即由己二酸和3-甲基-1,5-戊二醇及前述鏈增長劑進行聚縮合形成數量平均為2,000或以上之聚酯二醇，然後和有機二異氰酸酯反應而成熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，則如此所得之熱塑性聚合物組成物具前述之極佳的撓性、彈性、機械性、耐油性、模塑性及熔融黏著性，特別是極佳的耐壓縮變形及模塑性。

熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)之製法並無特殊限制，例如可用預聚物法，或利用前述的高分子量二醇，有機二異氰酸酯及鏈增長劑直接做已知的胺基甲酸酯化反

五、發明說明(19)

應進行所謂的一步成形法。其中聚胺基甲酸酯彈性體之製法較佳為不用溶劑而做熔融聚合，特別是利用多螺桿擠壓機做鏈增長劑聚合。

在本發明之熱塑性聚合物組成物中，較佳之石蠟油(IV)在40℃之動力黏度為20至800厘史，流化點為0至-40℃，閃點為200至400℃，尤佳之石蠟油(IV)在40℃之動力黏度為50至600厘史，流化點為0至-30℃，閃點為250至350℃。

一般而言，欲做為加工油之油乃具例如苯環及萘環之芳族成分和石蠟(直鏈烴)成分之混合物。若加工油中有50%或以上重量之碳數得自於石蠟鏈，則此種油稱之為石蠟油。

用於本發明熱塑性聚合物組成物之石蠟油(IV)可為任何的石蠟油，但較佳為其中芳環成分含量佔5%重量或以下。

本發明之熱塑性聚合物組成物含5至200份重量的聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)，10至300份重量的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)和10至300份重量石蠟油(IV)，以及100份重量的加成聚合嵌段共聚物(I)。

若100份重量的加成聚合共聚物(I)，用少於5份重量的聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)，則加成聚合嵌段共聚物(I)和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)之相容性不足，結果是由熱塑性聚合物組成物所製之模塑製品及層合結構之表面粗糙，層間之黏著性下降。

五、發明說明(20)

另方面若每100份重量加成聚合嵌段共聚物(I)，對應超過200份重量的聚胺基甲酸酯嵌段共聚物，則所得熱塑性聚合物組成物之熔融流動性下降，所製之模塑製品及層合結構之表面粗糙，層間之黏著力亦下降。

特別是較佳為本發明之熱塑性聚合物組成物中每100份重量的加成聚合嵌段共聚物(I)對應10至180份重量，較佳為20至150份重量的聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)。

若每100份重量加成聚合嵌段共聚物(I)對應少於10份重量的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)，則由熱塑性聚合物組成物所得之模塑製品及層合結構之永久變形率上升，和其他材料之熔融黏著力下降，模塑製品之表面粗糙，而且模塑性亦不穩定。另方面，若每100份重量加成聚合嵌段共聚物用300份重量的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)，則其和其他材料之熔融黏著性差，模塑製品之表面粗糙且硬度上升。

本發明之熱塑性聚合物組成物較佳為含100份重量加成聚合嵌段共聚物(I)及50至250份重量的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)。

若每100份重量的加成聚合嵌段共聚物(I)用少於10份重量的石蠟油(IV)，則由熱塑性聚合物組成物所得之模塑製品及層合結構之永久變形率上升，表面粗糙，且模塑製品之硬度上升。另方面，若每100份重量的加成聚合嵌段共聚物(I)用大於300份重量的石蠟油(IV)，

五、發明說明(21)

則其與其他材料之熔融黏著力下降，模塑製品之機械性質如抗張強度及斷裂點伸長率下降，表面粗糙，且在注塑時注道殘料斷脫。本發明之熱塑性聚合物組成物中每100份重量加成聚合嵌段共聚物(I)，較佳為採用50至250份重量的石蠟油(IV)。

本熱塑性聚合物組成物中可任意含有其他熱塑性聚合物，如烯烴聚合物，苯乙烯樹脂，聚苯醚樹脂或聚乙二酯。

特別是在本發明之熱塑性聚合物組成物中加入烯烴聚合物，則可改善熱塑性聚合物組成物之加工性及機械強度。烯烴聚合物包含例如一或多種聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯樹脂或丙烯和其他 α -烯烴如乙烯及1-丁烯之嵌段共聚物及無規共聚物。一般而言，每100份重量的加成聚合嵌段共聚物(I)200份重量或以下之烯烴聚合物則可防止熱塑性聚合物組成物之撓性劣化。

此外，本發明之熱塑性聚合物組成物可任意含有無機填充料。無機填充料可提高熱塑性聚合物組成物之硬度，並且可降低成本。無機填充料例如是一或多種的碳酸鈣、滑石、黏土、合成矽、二氧化鈦、碳黑及硫酸鋇。無機填充料之摻混量較佳為不使熱塑性聚合物組成物之撓性(柔韌性)變差之範圍內，通常每100份重量加成聚合嵌段共聚物(I)較佳為用100份重量或以下的無機填充料。

本發明之熱塑性聚合物組成物除有前述成分外，可任

五、發明說明(22)

何含有一或多種潤滑劑、光安定劑、顏料、阻燃劑、抗靜電劑、矽酮油、抗相黏劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、脫模劑、發泡劑及香料。

熱塑性聚合物組成物之製法並無特殊限制，只要能使用於熱塑性聚合物組成物之前述成分均勻混合之任何方法均可，通常是採用熔融捏合法。熔融捏合可利用熔融捏合裝置，如單螺桿擠壓機、雙螺桿擠壓機、捏合機、雙輥機或班布里密閉式混練機進行，在170至250℃熔融捏合約30秒至5分鐘即可獲得本發明之熱塑性聚合物組成物。

因為本發明之熱塑性聚合物組成物可熔融加工且模塑性極佳，故單獨採用本組成物即可製得各種模塑品、撓性、彈性、機械性及耐油性均極佳。本組成物可採用熱塑性聚合物之常用加工法，例如注塑、擠壓、壓塑、吹塑、壓延及流延等均可使用。

此外，因為本發明之熱塑性聚合物組成物之熔融黏著性極佳，在熔融狀態可強力地黏著於各種材料，如合成樹脂、橡膠、金屬、木材、陶瓷、紙及織物，故特別適合和其他材料一起製造層合結構（複合結構）。因此，本發明包含本熱塑性聚合物組成物層和其他材料層所組成之層合結構（複合結構）。

欲與本發明熱塑性聚合物組成物熔融黏合之其他材料種類並無特殊限制。因為本發明之熱塑性聚合物組成物對於極性材料之熔融黏合性極佳，所以本發明之較佳體

五、發明說明(23)

系乃本熱塑性聚合物組成物和其他極性材料之層合結構。

可用於本發明層合結構之其他材料具體例包含例如各種合成樹脂，如熱塑性聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醚、聚砜、丙烯腈／苯乙烯共聚物（AS樹脂），苯乙烯／順丁烯二酸酐共聚物（SMA樹脂）、橡膠強化之聚苯乙烯（HIPS樹脂）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS樹脂）、甲基丙烯酸甲酯／苯乙烯共聚物（MS樹脂）、甲基丙烯酸甲酯／丁二烯／苯乙烯共聚物（MBS樹脂）、丙烯腈／苯乙烯／丁二烯共聚物、氯乙烯聚合物、偏二氯乙烯聚合物、氯乙烯／醋酸乙烯酯共聚物、聚偏二氯乙烯、酚樹脂及環氧樹脂；各種合成橡膠，如異戊間二烯橡膠、丁二烯橡膠、丁二烯-苯乙烯橡膠，丁二烯-丙烯腈橡膠、氯丁二烯橡膠、丁基橡膠、胺基甲酸酯橡膠、矽酮橡膠、氟橡膠及丙烯腈橡膠；金屬，如不銹鋼、錫板及鍍鋼。然而構成本發明層合結構之其他材料並不局限於前述材料。

本發明層合結構之層數，各層厚度、形狀及構造並無特別限制，而是視層合結構的應用而定。

本發明之層合結構包含例如一層本熱塑性聚合物組成物及一層其他材料之兩層結構，本熱塑性聚合物組成物包夾其他材料之三層結構，其他材料包夾本熱塑性聚合物組成物之三層結構，至少一層本熱塑性聚合物組成物及兩層或以上之其他相同或不同之材料的層合結構。

五、發明說明(24)

若層合結構包含兩層或以上之其他材料，則構成各層之其他材料可為相同或不同。若層合結構含兩層或以上的本發明熱塑性聚合物組成物，則構成此等層之本熱塑性聚合物組成物可為相同或不同。

包含一層本熱塑性聚合物組成物及一層其他材料之本發明層合結構之製法並無特殊之限制，任何製造層合結構之熔融黏合法均可使用。本發明層合結構之製法包含各種熔融加工法，例如注塑，如嵌件注塑、兩色注塑、包芯注塑、夾芯注塑、注壓塑；擠壓，如T-型模層合擠壓、共擠壓、流延擠壓；吹塑；壓延；壓塑及壓鑄。

在前述的模塑法中，若欲以嵌件注塑製造含一層本發明熱塑性聚合物組成物及一層其他材料之層合結構，則先將其他材料加工成預定的形狀及尺寸之固體，放入模具中，其後才注入熔融之本發明之熱塑性聚合物組成物。在此種場合下，欲嵌入模具中之其他材料半成品之加工法並無特別限制。若欲嵌入的其他材料為合成樹脂或橡膠產物，則可利用例如任何的注塑、擠壓後切割成預定之尺寸、壓塑及鑄塑。此外，若其他材料為金屬，則可利用金屬製品之常用加工法（鑄、軋、切、削及磨）加工成預定的形狀及尺寸。

若欲以兩台或以上的注塑機依雙色注塑法製造層合結構，則先將第一種材料注入第一個模具，利用旋轉或移動模具，然後將本發明之熱塑性聚合物組成物注入第二個模具壁和第一次模塑第一種材料模得之模塑件所夾之

五、發明說明 (25)

空間中若欲利用一台注塑機及一個模具依包芯注塑法形成層合結構，則通常是將第一種材料注入模具中，放大模穴後，才注入本發明之熱塑性聚合物組成物。

在前述之注塑法中，亦可改變材料之注塑順序，亦可以先注塑本發明之熱塑性聚合物組成物，然後注入其他材料（如熱塑性樹脂等），以形成層合結構。

為製含至少一層本發明之熱塑性聚合物組成物及至少一層其他熱塑性材料之層合結構，亦可利用熔融擠壓，使本發明之熱塑性聚合物組成物和其他熱塑性材料一起同時擠經模頭而分佈內層及外層，上層及下層，右層和左層等多層。若其他材料不呈熱塑性，則可將本發明之熱塑性聚合物組成物擠壓塗佈於其他材料之上面或周圍。

此外，若以壓延法製造層合結構，則可將本發明之熱塑性聚合物組成物熔融塗佈在固態之其他材料上，或和熔融塑化之其他材料一起層合。利用壓塑製造層合結構時，可將本發明熱塑性聚合物組成物熔融壓貼於其他材料上。

本發明層合結構之種類、形狀、結構及應用並無特別限制，本發明包含任何具本熱塑性聚合物組成物層及其他材料層之層合結構。

本發明之層合結構可用於各種工業產品及零件，而無特別限制。各種產品之具體例子有汽車及交通工具的內部零件，如儀表板、中控板、中央整理盒、門飾、樑柱、輔助把手；汽車之外部零件，如飾邊；家電零件，如

五、發明說明(26)

真空吸應器之緩衝器、遙控開關及按鈕，各種辦公室自動化設備之鑰匙頭；水底用之產品，如水中玻璃及水底照相機盒蓋；各種蓋子；各種工業零件、供應封、防火、隔音及震動衰減之用者；汽車功能零件，如齒條或齒輪護板、懸吊護板，等速接頭護板；電機及電子零件，如捲曲電線、皮帶、軟管、小軟管及無音齒輪；運動用品；建材，如門及窗框；各種接頭；閥件及醫用石膏。

若本發明之熱塑性聚合物組成物層存在於層合結構之至少一表面，因熱塑性聚合物組成物具彈性及柔韌性，故所得產物呈柔軟、觸感好，有吸震性（緩衝性），且具極佳的耐衝擊性，故就安全的觀點而言，其為極佳之產物。

實施例：

茲以實施例及對照例對本發明做更具體的說明，但本發明之範圍並不局限於所有的實施例中所述者。在下列實施例及對照例中用於製造模塑品及層合結構之熱塑性組成物（顆粒）之製法如下。亦按照下列之方法，由熱塑性聚合物組成物（顆粒）製造模塑品（試片）及層合結構，又依下述試法測定物性，亦即外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數、模塑品之壓縮變形，以及層合結構之剝離強度。

(1) 熱塑性聚合物組成物（顆粒）之製法

在實施例及對照例中均先混合石蠟油以外之聚合物原料，然後將混料浸入石蠟油中，而在對照例1至3，7

五、發明說明 (27)

及 8 中則不用石蠟油，利用雙螺桿擠壓機（塑膠工業協會所製之 "BT-30"），於 220℃ 之擠筒溫度及 150 轉 / 分鐘之螺桿轉速，擠壓成條，然後切成粒。

(2) 模塑製品之外觀評估

由前述 (1) 所得之熱塑性聚合物組成物顆粒或單獨之聚合物（對照例 1-3），利用注塑機（Nissei 樹脂工業公司製，合模力 80 噸），於 220℃ 擠筒溫度及 40℃ 模溫注塑成長度 200 毫米，寬度 200 毫米，厚度 2 毫米之模塑製品（試片），以肉眼按下列表 I 之評估標準評估之。

表 1：

- ◎：模塑製品整個表面光滑，並顯示極佳的模塑性
- ：模塑製品表面只有小區域的不平滑，並且實質上整個表面平滑，並顯示良好的模塑性
- △：模塑製品表面在相當大的區域有流痕，有不平滑區，且模塑性差
- ×：模塑製品之整個表面均有流痕，且粗糙，並顯出極差的模塑性

(3) 硬度之測定

利用日本工業規格 JIS K 6301（方法 A）測定 (2) 中所製之每一個模塑製品（試片）。

(4) 斷裂點抗張強度，斷裂點伸長率及 100% 模數

由前面 (1) 所製之熱塑性聚合物組成物顆粒或單一聚合物材料（對照例 1-3），利用注塑機（Nissei 樹脂工業公司製，合模力 80 噸），於 220℃ 之擠筒溫度，40℃ 之

五、發明說明 (28)

模溫，射製啞鈴型試片，並利用 JIS K 6301 試法測試此等啞鈴型試片的斷裂點抗張強度，斷裂點伸長率及 100% 模數。

(5) 壓縮變形之測量

由 (1) 所製之熱塑性聚合物組成物顆粒或單一聚合物材料（對照例 1-3），利用注塑機（Nissei 樹脂工業公司製，合模力 80 噸），於 220℃ 之擠筒溫度及 40℃ 之模溫射製成圓筒形產物（試樣：直徑 29.0 厘米，厚度 12.7 毫米），按照 JIS K 6301 於 70℃，壓縮變形 25%，歷 22 小時後，測量永久壓縮變形率。

(6) 層合結構之剝離強度的測量

(a) 先將樹脂板（長度 200 毫米、寬度 150 毫米、厚度 1 毫米）或金屬板（長度 200 毫米、寬度 150 毫米、厚度 0.2 毫米）排放入模具中，然後由前述 (1) 之熱塑性聚合物組成物或單一之聚合物原料（對照例 1-3）利用注塑機（Nissei 樹脂工業公司製，合模力 80 噸）於 220℃ 之擠筒溫度及 40℃ 之模溫注射層合結構，亦即在樹脂板或金屬板表面加一層熱塑性聚合物組成物或熱塑性彈性體聚合物 (I)（長度 200 毫米、寬度 150 毫米、厚度 2 毫米）。

(b) 由前面 (a) 所得之諸層合結構切取長度 80 毫米、寬度 25 毫米、厚度 2 毫米之試片測其剝離強度，亦即依照 JIS K 6854 之試法進行 180℃ 剝離試驗，而測量剝離強度。

五、發明說明 (70)

○ TPU 9180: 聚醚聚胺基甲酸酯彈性體 [Kuraray公司出品之 Kramilon® U-9180, 其中聚乙二醇為柔軟鏈嵌段]

○ TPU 8175: 聚酯聚胺基甲酸酯彈性體 [Kuraray公司出品之 Kramilon® U-8175, 其中聚(3-甲基-1,5-戊烷己二酸酯)為柔軟鏈嵌段]。

[石蠟油 (IV)]

○ 石蠟油: 出光公司出品之 "PW-30"。

[層合結構上之合成樹脂板所用合成樹脂]

○ PC : 聚碳酸酯樹脂 (帝人公司之 Panlite® L-1225)

○ ABS : 丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物樹脂 (旭化學工業公司出品之 Stylac® 101)

○ PA66: 尼龍 66 樹脂 (旭化學工業公司出品之 Leone® S 1300)

○ PBT : 聚對酞酸丁撐酯 (Kuraray公司出品之 Houser® KL 263F)

例 1-7

(1) 由組成如表 2 所示之 SEPS[加成聚合嵌段共聚物 (I)], PU/SEPS[聚胺基甲酸酯嵌段聚合物 (II)], TU1180 或 TU9180 [熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III)] 及石蠟油, 依前述方法製備熱塑性聚合物組成物顆粒。

(2) 由 (1) 所得之各別顆粒, 依前法製造模塑品 (試片) 及層合結構。依前述方法及標準評估所得模塑品之外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數、模塑品之壓縮變形, 層合結構之剝離強度, 結果亦列於表

五、發明說明 (31)

2 中。

例 8-14

(1) 由下列表 3 所示組成之 SEPS[加成聚合嵌段共聚物 (I)]，PU/SEPS[聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II)]，TPU 8175[熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III)]及石蠟油，依前述方法製備熱塑性聚合物組成物顆粒。

(2) 依前方法，將前述 (1) 之各別顆粒加工成模塑品 (試片) 及層合結構。亦按前述方法評估所得模塑產物之外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數、模塑產物之壓縮變形，以及層合結構之剝離強度，結果亦列於表 3 中。

對照例 1-3

依前述方法由 TPU 1180，TPU 9180或 TPU 8175[均為熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III)]製造模塑品 (試片) 及層合結構]，亦依前述方法評估所得模塑品外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數及壓縮變形，以及層合結構之剝離強度，結果列於表 4 中。

對照例 4 及 5

依前述方法及下列表 4 所示之組成[對 100 份重量 SEPS (加成聚合嵌段共聚物) 而言]之 TPU 1180[熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III)]及石蠟油製造模塑品 (試片) 及層合結構，亦依前述方法評估所得模塑品之外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數、壓縮變形，及層合結構之剝離強度，結果如下列表 4 中。

五、發明說明 (32)

對照例 6 至 8

依前述方法，每 100 份重量 SEPS [加成聚合嵌段共聚物] 配表 5 所示之 PU / SEPS [聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (Ⅱ)]，石蠟油，TPU 1180 或 TPU 8175 [熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (Ⅲ)]，亦依前述方法評估所得模塑製品的外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數、壓縮變形及層合結構之剝離強度，結果亦列於表 5 中。

對照例 9-11

依前述方法，每 100 份重量 SEPS [加成聚合嵌段共聚物] 配表 5 所示之 PU / SEPS [聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (Ⅱ)]，TPU 1180 或 TPU 8175 [熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (Ⅲ)] 及石蠟油，亦依前述方法評估所得模塑製品之外觀、硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數及壓縮變形，以及層合結構之剝離強度，結果亦列於表 5。

訂

五、發明說明 (33)

表 2

	實 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
(份重量) • SEPS	100	100	100	100	100	100	100
• PU/SEPS	50	50	50	50	50	50	50
• 聚胺基甲酸酯彈性體							
TPU 1180 TPU 9180	50	100	200	100	200	100	200
TPU 8175							
• 石蠟油	100	100	100	200	200	100	100
[模塑產品之性質] • 外觀	○	○	○	○	○	○	○
• 硬度 (JIS A)	41	45	52	28	35	45	50
• 斷裂點抗張強度 (10 ⁶ 巴)	5.9	6.2	6.5	2.8	3	5.9	6.5
• 斷裂點伸長率 (%)	600	620	600	590	510	630	660
• 100%模數 (%)	1.4	1.5	1.7	0.6	0.8	1.5	1.7
• 壓縮變形 (%)	70	69	65	64	57	67	66
[層合結構之剝離強度] • 合成樹脂板 PC板 (公斤/25毫米)	3.7	4.5	6.5	4.4	6	5	6.5
ABS板 (公斤/25毫米)	3.5	4	5.5	3.9	5.2	4.1	6.1
PA66板 (公斤/25毫米)	2	2.4	5	2.5	4.3	2.4	5.4
PBT板 (公斤/25毫米)	2.2	2.7	4	2	3.5	2.3	4.8
• 金屬板 鋁板 (公斤/25毫米)	10.6	12.5	16.3	11.3	15.1	11.7	18.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

表 3

	實 施 例						
	8	9	10	11	12	13	14
(份重量)							
• SEPS	100	100	100	100	100	100	100
• PU/SEPS	50	50	50	50	50	50	50
• 聚胺基甲酸酯彈性體 TPU 1180							
TPU 9180							
TPU 8175	50	100	200	100	200	200	300
• 石蠟油	100	100	100	200	200	300	200
[模塑產品之性質]							
• 外觀	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
• 硬度 (JIS A)	43	46	51	31	38	29	42
• 斷裂點抗張強度 (10^6 巴)	5.8	5.8	6.1	3.1	3.4	1.8	4.6
• 斷裂點伸長率 (%)	630	610	580	600	500	410	590
• 100%模數 (%)	1.3	1.6	1.6	0.7	0.9	0.6	1.3
• 壓縮變形 (%)	66	60	52	57	50	47	54
[層合結構之剝離強度]							
• 合成樹脂板 PC板 (公斤/25毫米)	3.8	5.2	6.8	4.5	6	5.3	5.6
ABS板 (公斤/25毫米)	3	4.5	6.2	4.2	5.4	4.4	5.4
PA66板 (公斤/25毫米)	2.5	2.7	4.6	2.9	4.4	2	3.7
PBT板 (公斤/25毫米)	2.4	2.9	4.4	3	3.7	2.5	3.6
• 金屬板 鋁板 (公斤/25毫米)	8.6	13.8	18.4	12.7	15.8	12.6	15.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

表 4

	對 照 例				
	1	2	3	4	5
(份重量) • SEPS				100	100
• PU/SEPS					
• 聚胺基甲酸酯彈性體 TPU 1180	100			100	200
TPU 9180		100			
TPU 8175			100		
• 石蠟油				100	100
[模塑產品之性質] • 外觀	○	○	○	×	×
• 硬度 (JIS A)	80	80	75	42	47
• 斷裂點抗張強度 (10 ⁶ 巴)	41	33	42	3.5	3.6
• 斷裂點伸長率 (%)	600	640	700	450	350
• 100%模數 (%)	4	4	4	1.6	1.6
• 壓縮變形 (%)	60	55	32	75	75
[層合結構之剝離強度] • 合成樹脂板 PC板 (公斤/25毫米)	8.7	8.0	8.6	1.3	1.3
ABS板 (公斤/25毫米)	1.3	1.2	2	0.6	0.6
PA66板 (公斤/25毫米)	1	1.1	1.1	0.3	0.3
PBT板 (公斤/25毫米)	1	10	1.2	0.4	0.4
• 金屬板 鋁板 (公斤/25毫米)	3.6	4.1	5.8	1.2	1.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

表 5

	對 照 例					
	6	7	8	9	10	11
(份重量) • SEPS	100	100	100	100	100	100
• PU/SEPS	100	50	50	50	50	50
• 聚胺基甲酸酯彈性體 TPU 1180		100		100	350	
TPU 9180						
TPU 8175			100			200
• 石蠟油	100			350	100	400
[模塑產品之性質] • 外觀	△	×	×	×	×	×
• 硬度 (JIS A)	36	75	70	22	60	25
• 斷裂點抗張強度 (10 ⁶ 巴)	3.4	8.9	9.1	1.8	5.8	1.3
• 斷裂點伸長率 (%)	650	500	540	350	500	340
• 100%模數 (%)	1.3	3.3	3.4	0.4	2	0.4
• 壓縮變形 (%)	71	80	75	48	62	44
[層合結構之剝離強度] • 合成樹脂板 PC板 (公斤/25毫米)	0.7	2.4	2.9	1	6.6	0.4
ABS板 (公斤/25毫米)	0.5	1.3	1.7	0.4	2	0.3
PA66板 (公斤/25毫米)	0.3	0.2	0.3	0.2	0.5	0.3
PBT板 (公斤/25毫米)	0.4	0.3	0.2	0.3	0.5	0.3
• 金屬板 鋁板 (公斤/25毫米)	1.0	3.3	5.4	1.8	6.3	0.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(37)

由前面表2及表3之結果可知利用例1-14之熱塑性聚合物組成物：各含5至200份重量聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(Ⅱ)(PU/SEPS)，10至300份重量熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)(TPU 1180，TPU 9180及TPU 8175)及10至300份重量石蠟油(Ⅳ)，及100份重量加成聚合共聚物(Ⅰ)(SEPS)，可得高品質之模塑製品，各種性質均極佳，亦即全部表面均光滑，不粗糙，例如硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數及壓縮變形等各種性質均平衡良好。

此外，由表2及表3之結果可知例1至14之熱塑性聚合物組成物和例如合成樹脂或金屬之各種材料均擁有很高的熔融黏著性，只要利用例如嵌入注塑，不必黏著劑，即可容易地順利地熔融貼合於各種材料，而形成包含本發明熱塑性聚合物組成物層之層合結構，具有高剝離強度，而不會引發脫層。

然後由前面表3之例8至14的結果可知在本發明之熱塑性聚合物組成物中採用聚(3-甲基-1,5-戊二烷己二酯)聚胺基甲酸酯彈性體做為熱塑性彈性體(Ⅲ)可得模塑性及永久變形性極佳之熱塑性聚合物組成物及模塑產物。

另方面，由前面表4及表5中之對照例1至8之結果可知在對照例1至8中之聚合物或熱塑性聚合物組成物不同時具有加成聚合嵌段共聚物(Ⅰ)，聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(Ⅱ)，熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)及石蠟油(Ⅳ)等四種成分，而是欠缺其中一種或多種成分，則

五、發明說明(38)

所得模塑產品之外觀、硬度、斷裂點抗張強度，斷裂點伸長率、100%模數及壓縮變形中之一項或多項性質會變差，而且模塑性，外觀、硬度、機械性、撓性及彈性等各種性質無法獲得良好的平衡。

此外，由表4及表5之對照例1至8的結果可知對照例1至8對於各種材料的熔融黏著性不高，只對很少種類的材料才有熔融黏著性，對於大多數的材料均無熔融黏著性。

又由表5之對照例9至11之結果可知雖然熱塑性聚合物組成物同時包含加成聚合嵌段共聚物(I)，聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)，熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)及石蠟油(IV)等四種成分，但諸成分之比例不在本發明之範圍內，則所得模塑製品相當粗糙，外觀很差，諸如硬度、斷裂點抗張強度、斷裂點伸長率、100%模數壓縮變形等性質無法平衡良好。

對照例9至11之熱塑性組成物對於各種材料沒有很好的熔融黏著性，只對很少數的材料有熔融黏著性，對大多數的材料均無熔融黏著性。

由前述的說明可知本發明之熱塑性聚合物組成物具有令人滿意的彈性、撓性、機械性、耐油性及模塑性，而且熔融黏著性極佳，在熔融狀態下可強力地黏著於各種材料，利用熔融模塑或其他熔融黏著技術，可簡易地順利地製得包含本發明熱塑性聚合物組成物層及其他材料層之層合結構，或複合材料。

五、發明說明(39)

以本發明熱塑性聚合物組成物為至少一部分的表面之層合結構(複合材料)具有柔韌性、良好彈性觸感,而且由於有吸震及緩衝效果,故安定性極佳,其原因是本發明之熱塑性聚合物組成物彈性及撓性均極佳。

再者,本發明之熱塑性聚合物組成物即使單獨使用,亦能有效地製得各種模塑產物,而擁有極佳的彈性、柔軟性、撓性、機械性、耐油性及模塑性。

因此,由本發明熱塑性聚合物組成物所製之模塑品,及包含本發明熱塑性聚合物組成物層及其他材料層之層合結構能保持前述極佳之性質有效地適合廣泛範圍之應用,如汽車或交通工具之各種內裝元件,例如儀表板、中控板、中央整理盒、門飾、樑柱、輔助握手;汽車的外部元件,如邊飾、防撞板;家庭用品,如搖控開關或吸塵器之按鈕及各種辦公室用自動化設備之鑰匙頭;水底用產品,如水中玻璃或水底照相機防水蓋;針對密封性、防水性、隔音性及震動衰減性而設計之各種蓋子及工業用墊片;汽車功能元件,如齒條及小齒輪之護板、懸吊護板,等速接頭護板;電機及電子元件,如撓曲電線罩、皮帶、軟管、小軟管及堅固齒輪;運動器材;建材,如門及窗框;各種接頭;閥件及醫用石膏。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

熱塑性聚合物組成物

本發明提供熱塑性聚合物組成物，包含(i) 100份由芳族乙烯基嵌段及共軛二烯嵌段組成之嵌段共聚物，(ii) 5至200份具有熱塑性聚胺基甲酸酯嵌段之聚胺基甲酸酯嵌段共聚物，(iii) 10至300份熱塑性聚胺基甲酸酯，及(iv) 10至300份石蠟油。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION)

訂

There is provided a thermoplastic polymer composition containing (i) 100 parts of a block copolymer comprising an aromatic vinyl block and a conjugated diene block, (ii) 5 to 200 parts of a polyurethane block copolymer having a thermoplastic polyurethane block, (iii) 10 to 300 parts of a thermoplastic polyurethane and (iv) 10 to 300 parts of a paraffin oil.

線

93年8月5日修正/更正/補充

五、發明說明 (6)

物 (B1),

(2) 5 至 200 份重量之聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II): 其包括主要為芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段 (A2) 和主要為共軛二烯化合物之聚合物嵌段 或其氫化產物 (B2) 所成之加成聚合物 (C), 和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段 (D) 所組成,

(3) 10 至 300 份重量之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III), 及

(4) 10 至 300 份重量之石蠟油 (IV)。

此外, 本發明提供包含本熱塑性聚合物組成物層及其他材料層之層合結構。

此外, 本發明亦提供在熔融狀態下層合模塑本熱塑性聚合物組成物和其他材料而形成層合製法之方法。

較佳體系之詳細說明:

茲具體地說明本發明。

欲用於本發明之熱塑性聚合物組成物中之加成聚合嵌段共聚物 (I) 包含至少一種主要為芳族乙烯基化合物組成之聚合物嵌段 (A1) (以下略為芳族乙烯聚合物嵌段 A1), 主要為共軛二烯化合物組成之聚合物嵌段 (B1), 或其氫化產物 (以下略為共軛二烯化合物嵌段 B1)。

用於本發明之熱塑性聚合物組成物中之聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 及加成聚合之嵌段共聚物 (C), 包含主要為芳族乙烯基化合物所組成之聚合物嵌段 (A2) (以下略為芳族乙烯聚合物嵌段 A2), 及主要為共軛二烯化合物所組成之聚合物嵌段 (B2) 或其氫化產物 (以下略為共

五、發明說明 (11)

共聚物 (II) 之加成聚合嵌段 (C) 中，芳族乙烯聚合物嵌段 (A1) 及 (A2) 及共軛二烯聚合物嵌段 (B1) 及 (B2) 並無特別的限制，但芳族乙烯聚合物嵌段 (A1) 及 (A2) 之數量平均分子量較佳為 2,500 至 75,000，而共軛二烯聚合物嵌段 (B1) 及 (B2) 之數量平均分子量較佳為 10,000 至 150,000，如此可使熱塑性聚合物組成物之橡膠性質變成極佳。

就機械性及模塑性兼顧的觀點而言，加成聚合嵌段共聚物 (I) 之數量平均分子量，及在聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 中之加成聚合嵌段 (C) 之數量平均分子量較佳為 15,000 至 300,000。

在本發明的說明書中，數量平均分子量之測定乃利用膠體滲透層析法 (GPC)，而以標準聚苯乙烯曲線校正。

用於本發明熱塑性聚合物組成物中之加成聚合嵌段共聚物 (I) 具前述之嵌段結構，而且通常在分子之末端並無例如羥基之官能基。

用於本發明熱塑性聚合物組成物之聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 乃具前述嵌段結構之加成聚合嵌段 (C) 和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段 (D) 連接之聚胺基甲酸酯嵌段共聚物。

在聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II) 中之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段 (D) 可為任何包含熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之聚合物嵌段，但較佳為包含和下述熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III) 相同或相似之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，如此所得之熱塑性聚合物組成物中聚合物之相

五、發明說明(29)

用於實施例及對照例中的熱塑性彈性聚合物(I)，聚胺基甲酸酯共聚物(II)，熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)及石蠟油(IV)，以及構成實施例及對照例中之層合結構之合成樹脂之簡號及內含如下所述：

[熱塑性彈性聚合物(I)]

○SEPS：含聚苯乙烯嵌段-聚異戊間二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段之三嵌段共聚物之氫化產物，數量平均分子量200,000，苯乙烯含量30%重量，聚異戊間二烯嵌段之氫化率98%。

[聚胺基甲酸酯嵌段共聚物(II)]

○PU/SEPS：熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU 1180)和加成聚合嵌段共聚物SEPS之三嵌段共聚物之製法乃使100份重量的具末端羥基之聚苯乙烯嵌段-聚異戊間二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段(SEPS-OH)之三嵌段氫化共聚物(數量平均分子量200,000，苯乙烯含量30%重量，在聚異戊間二烯嵌段中之氫化率98%，羥基平均數=0.9當量/分子)及100份重量下述熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU 1180)利用雙螺桿擠壓機(塑膠工業協會製之BT-30)於220℃之擠筒溫度及150rpm之螺桿轉速熔融捏合並擠壓切粒，以二甲基甲醯胺萃取如此所得顆粒移除未反應之聚胺基甲酸酯，然後以環己烷萃取移除未反應之SEPS-OH，並乾燥殘留之固體。

[熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(III)]

○TPU 1180：聚酯聚胺基甲酸酯彈性體[Kuraray公司出品之Kramilon® U 1180，其中脂族聚酯乃柔軟鏈嵌段]

六、申請專利範圍

第 88103259 號「熱塑性聚合物組成物」專利案

(93 年 8 月 5 日修正本)

六、申請專利範圍：

1. 一種熱塑性聚合物組成物，包含

- (1) 100 份重量至少一種加成聚合嵌段共聚物 (I)：主要為數量平均分子量 2,500-75,000 的芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段 (A1) 和主要為數量平均分子量 10,000-150,000 的共軛二烯化合物之聚合物嵌段或其氫化產物 (B1) 的嵌段共聚物；
- (2) 5 至 200 份重量之聚胺基甲酸酯嵌段共聚物 (II)：其包括主要為數量平均分子量 2,500-75,000 的芳族乙烯基化合物之聚合物嵌段 (A2) 和主要為數量平均分子量 10,000-150,000 的共軛二烯化合物之聚合物嵌段或其氫化產物 (B2) 所成之加成聚合物嵌段 (C)，和熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體嵌段 (D) 所組成；
- (3) 10 至 300 份重量之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 (III)，及
- (4) 10 至 300 份重量之石蠟油 (IV)；

其中共軛二烯聚合物嵌段 (B1) 及 / 或 (B2) 係聚異戊間二烯嵌段、異戊間二烯 / 丁二烯共聚物嵌段或其氫化嵌段，且共軛二烯聚合物嵌段 (B1) 和 (B2) 的氫化率係分別為 80 莫耳 % 或以上。

2. 一種層合結構，其包含申請專利範圍第 1 項之熱塑

六、申請專利範圍

性聚合物組成物單一層或複數層及其他材料單一層或複數層。

3. 如申請專利範圍第 2 項之層合結構，其中其他材料為至少一種選自合成樹脂及金屬之材料。
4. 一種製造如申請專利範圍第 2 項之層合結構之方法，其中申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合物組成物在熔融狀態下和其他材料層合模塑而得。
5. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合物組成物，其中熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Ⅲ)乃高分子量二醇、有機二異氰酸酯及鏈增長劑反應所得之熱塑性聚胺基甲酸酯。