

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權
美國 1998年6月22日 09/102,492 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

熱塑性彈性體(TPE)呈現傳統熱固性橡膠之官能性質，然而它們能夠重複熔化，因而適於在傳統熱塑膠製造設備中加工。大部份TPE包括二相，一種由橡膠材料(彈性體)組成，其不溶於另一相中，和一種可流動之熱塑性材料。該橡膠材料係如分散相般存在，且該熱塑膠為連續相。

雖然原則上不需要在TPE中交聯該橡膠，但頃經證明使用交聯技術得到較佳化學抗性，機械性質和較佳之相分離控制是有效的。此類TPE組合物，其中交聯反應和加工係用以達到使相分離為個別區域，係稱為熱塑性硫化物(TPV)。為了保持其熱塑性特徵，基本上僅橡膠相交聯。關於TPV技術之廣泛和詳細敘述及回顧，參考例如S. 阿布達-沙貝特(Abdou-Sabet)，R. C. 普達克(Puydak)和C. P. 拉達(Rader)之橡膠化學和技術(Rubber Chemistry and Technology)，vol. 69，pp 476-493，1996。

此外，頃證明TPV之機械性能隨橡膠相之交聯程度改良，且與橡膠區域之粒子大小成反比。動態交聯(由細密混合可相容聚合物之摻合物，然後當混合加工持續時將交聯系統導入混合物中組成)係用以從聚合物之均相摻合物產生細密分散，高度交聯之橡膠相。

為了熱力和流體動力的原因，較佳在發生交聯時聚合物之黏性提高，因為在相分離時粒子易於凝聚。此外，倘若當交聯時能夠發生相逆轉法，這對於形成可以提供特定機械性質之纖維橡膠區域是有利的。然而，頃發現較佳選擇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

一種交聯機構，其能夠多少包括熱塑膠相，未到達TPV熱塑性特徵被移除之目的，但僅達到較佳之聚合物黏性和相容性。

交聯法和化學品之選擇係由加工必要條件所決定，例如，在加工溫度之反應速率；與彈性體之相容性；與熱塑膠之副反應；效率(由各交聯劑分以產生之交聯數)；無不希望之反應；毒性和危險；顏色和氣味。

在美國專利第3,130,535號中敘述此類TPV之一個實例為EPDM/PP。EPDM和PP係在內部混合器中細密混合，添加過氧化物將EPDM交聯。過量之過氧化物和/或太高之加工溫度及/或太過反應性之聚合物將導致PP相劣解和/或焦化。相反地，過氧化物不足和/或加工溫度太低及/或反應性不良之EPDM將導致交聯不充分。

一個聚烯基底TPV之缺點在於無預先表面處理則不能夠油漆。其係在美國專利第4,311,628號中揭示，能夠使用其它交聯劑，例如，二羥甲基辛酚樹脂和硫。能夠達成出色之機械性質，但不幸地二系統皆苦於過量氣味和/或產生之物質變黃，以及難以控制硫熟化反應。

在歐洲專利第0 324 434號中揭示在熱塑膠相中使用矽烷接枝聚合物。混合後，材料成形並留待與大氣濕度反應。因而在水份熟化後能夠得到更具彈性之物質。然而，得到之水分熟化物件不再包含熱塑性彈性體且不能夠回收再循環。為了克服此限制，歐洲專利第0 409 542號揭示將一種EPR(乙烯-丙烯橡膠)或EPDM與一種晶形乙烯-丙烯熱塑膠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

，有機官能矽烷和自由基產生劑混合。該矽烷係以自由基產生劑接枝於樹脂，並經由矽烷與水反應發生交聯。

上述方法之補強係於歐洲專利第0 510 559號中揭示，其中首先將EPR或EPDM接枝，然後混合到熱塑性PP和包含水之交聯添加劑。揭示相同之方法，其使用非常低或超低密度之聚乙烯(VLDPE或ULDPE)降低粗料成本並降低混合溫度。見德國專利第DE 44 02 943 號。亦建議同時添加PP組份和PE組份及矽烷與自由基產生物如乾燥化合物般，在其後階段中添加水和縮合觸媒。然而，在相當高於水沸點之溫度將水添加於擠製物中是一種困難之處理。此外，水之需要量很低，所以其測量需要複雜之儀器，與本發明之目的相反。

在亞馬莫特(Yamamoto)et al. 之美國專利第4,146,529號中揭示將一種酸調整之聚丙烯與胺基或環氧基矽烷反應，但此一反應之目的係使用烷氧基黏合於填充劑並與未接枝之羧酸酐反應，以形成低氣味，非揮發性產物，並非將烷氧基官能在本身之間交聯。這些組合物之用意係將礦物填充劑偶合並非形成熱塑性硫化物；或者，在無填充劑存在下，有利於矽烷之胺基或環氧基與自由之揮發性未接枝酸或酐反應。

德國專利第DE 196 29 429號教導(在其它文獻之間)使用乙烯基矽烷，胺基矽烷和不飽和羧酸酐之預摻合物，其係用以分別將聚烯交聯。

附圖簡述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

圖 1-5 說明實例中製造之 TPV 的物理性質。

發明摘要

本發明教導使用聚合物，羧酸酐和胺基矽烷製造 TPV。

發明詳述

本發明之目的係製備具有廣泛性質之新穎 TPV，低成本 TPV，可油漆之 TPV，容許在傳統混合器中製備 TPV，不需要昂貴之額外設備，避免在製備 TPV 時使用大量交聯劑(例如有機物或過氧化物)，以及得到安定之 TPV 組合物。

組合物

TPV 係以下之摻合物

- (a) 一種第一聚合物(橡膠相)；
 - (b) 一種晶形或部份晶形之熱塑性聚合物(熱塑膠相)；
 - (c) 一種羧酸酐，如組份(a)之共單體般參入或接枝於組份(a)上；以及
 - (d) 一種胺基矽烷；
- 任其交聯。

A. 聚合物

適當之聚烯橡膠相組份(a)係任何能夠反應之聚合物，如產生包含聚合物之羧酸酐，該聚合物例如為乙烯丙烯共聚物(EPR)；乙烯丙烯二烯三聚物(EPDM)；丁基橡膠(BR)；天然橡膠(NR)；氯化聚乙烯(CPE)；矽酮橡膠；異戊二烯橡膠(IR)；丁二烯橡膠(BR)；苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)；乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)；乙烯丙烯酸丁酯(EBA)，甲基丙烯酸伸乙酯(EMA)，乙基丙烯酸伸乙酯(EEA)，乙烯- α -烯烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

共聚物(例如EXACT和ENGAGE, LLDPE(直鏈低密度聚乙烯)), 高密度聚乙烯(HDPE)和晴橡膠(NBR)。聚丙烯不適於作為此相, 因為它易於在交聯期間降解; 然而, 倘若聚丙烯是一種聚丙烯與酸酐之共聚物或接枝體則可以使用。較佳該聚合物係一種乙烯聚合物或與至少50%乙烯含量(以單體)之共聚物, 更佳該單體中至少70%為乙烯。

適當之熱塑性聚合物(b)為聚丙烯(PP); 聚乙烯, 尤指高密度(PE); 聚苯乙烯(PS); 丙烯晴丁二烯苯乙烯(ABS); 苯乙烯丙烯腈(SAN); 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA); 熱塑性聚酯類(PET, PBT); 聚碳酸酯(PC); 和聚醯胺(PA)。

此類聚合物可以以任何該技藝中已知之方法製造, 包括, 但不限於散相, 泥相, 氣相, 溶劑相, 界面, 聚合反應(反應基, 離子性, 金屬引發(例如金屬錯離子, 戚-納(Ziegler-Natta)), 聚縮合反應, 聚加成或這些方法之組合。

能夠使該聚合物之二相為相同, 其中該酸酐係預添加於一部份聚合物, 該預處理之聚合物將作為TPV中之橡膠相。此一預添加包括能夠使該酸酐在聚合物中以共單體般存在, 或將該酸酐與聚合物預反應。在此二例之任一例中, 個別酸酐之添加將是不需要的, 因為它係存在聚合物中。既定此複雜程度, 較佳該二種聚合物彼此相異。

第三種選擇為該橡膠相和熱塑膠相可以是相同聚合物, 但酸酐係全部添加於聚合物。在此一例中, 當添加矽烷時, 部份聚合物將形成橡膠相, 而另一部份將不反應(既定存在較小量之酸酐和矽烷)。重要的是在方法期間於產生之橡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

膠和熱塑性相間相適當程度分離。此方法將未必產生TPV，因為無顯著增加方法複雜性未必達成需要之相，因而較不佳。

以二種不同聚合物而論，更具與酸酐之反應性之聚合物將以酸酐接枝，且將作為TPV中之橡膠相。

將變成橡膠相之聚合物必需是可擠製，且應該能夠與該酸酐接枝。

該熱塑膠相之熔點應該低於胺基矽烷之分解點，以及該酸酐之分解點(除非在該聚合物中酸酐為一種共單體)。

該聚合物可以具有單形態，雙形態或多形態分子量分佈。聚合物之熔化流動可以是任何該技藝中已知用於形成熱塑膠和橡膠者。

B. 羧酸酐

可以使用任何能夠以任何可能之機構接枝於橡膠相之羧酸酐。較佳在聚合物中或更佳在酸酐中存在不飽和，以達成接枝。羧酸酐之不飽和，倘若存在，可以在環結構內部或外部，只要容許與聚合物反應。該酸酐可以包括鹵化物。可以使用各種酸酐之混合物。使用之不飽和酸酐實例為異丁烯基丁二酸酐，(+/-)-2-辛-1-基丁二酸酐，分解烏頭酸酐，2-十二碳-1-烯基丁二酸酐，順-1,2,3,6-四氫太酸酐，順-5-去坎烯-內-2,3-二羧酸酐，內-二環[2,2,2]辛-5-烯基-2,3-二羧酸酐，甲基-5-去坎烯-2,3-羧酸酐，氧基-3,6-環氧基-1,2,3,6-四氫太酸酐，順丁烯二酸酐，檸檬酸酐，2,3-二甲基順丁烯二酸酐，1-環戊烯-1,2-二羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

酐，3,4,5,6-四氫太酸酐，溴基順丁烯二酸酐和二氯順丁烯二酸酐。

這些酸酐可以以共單體般存在於橡膠相之聚合物中，或者接枝於將成為橡膠相之聚合物上。

酸酐之用量為0.01至1.0重量%，以存在之聚合物總量為基準。

C. 胺基矽烷

此處使用之胺基矽烷具有至少一個可水解之基，例如烷氧基，乙醯氧基或鹵基，烷氧基較佳。較佳存在至少二個此類能夠進行交聯縮合反應之可水解基，所以產生之化合物能夠進行此一交聯。可以使用不同胺基矽烷之混合物。

該胺必需具有與酸酐反應之有效速率。通常，三級胺類不與酸酐適當反應，應該避免。胺基可以以分枝基橋聯於矽原子，以降低產生之組合物變黃。

該矽烷可以以化學式 $\text{YNHBSi(OR)}_a(\text{X})_{3-a}$ 表示，其中 $a=1$ 至 3 ， 3 較佳， Y 為氫，烷基，烯基，羥基烷基，芳烷基，烷基甲矽基，烷基胺， C(=O)OR 或 C(=O)NR ， R 為醯基，烷基，芳基或烷芳基， X 可以是 R 或鹵基。 B 為二價橋聯基，其較佳為伸烷基，其可以是分枝(例如伸新己基)或環系。 B 可包含雜原子橋聯，例如醚基。較佳 B 為伸丙基。較佳 R 為甲基或乙基。包含甲氧基之矽烷類可以確保交聯性能較乙氧基佳。較佳 Y 為胺基烷基，氫，或烯丙基。更佳 Y 為氫或一級胺基烷基(例如胺基乙基)。較佳 X 為 Cl 和甲基，甲基更佳。實例之矽烷類為 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷

五、發明說明 (8)

(SILQUEST^R A-1110矽烷，來自美國葛林威克(Greenwich)之威寇公司(Witco Corp.)； γ -胺基丙基三乙氧基矽烷(SILQUEST A-1100)； γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷；4-胺基-3,3-二甲基丁基三乙氧基矽烷，4-胺基-3,3-二甲基丁基甲基二氧基矽烷，N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷(SILQUEST A-1120)， $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (SILQUEST A-1130)和N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷(SILQUEST A-2120)。其它適當之胺基矽烷如下：3-(N-烯丙基胺基)丙基三甲氧基矽烷，4-胺基丁基三乙氧基矽烷，4-胺基丁基三甲氧基矽烷，(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基矽烷，胺基苯基三甲氧基矽烷，3-(1-胺基丙氧基)-3,3-二甲基-1-丙烯基三甲氧基矽烷，雙[(3-三甲氧基矽基)丙基]乙二胺，N-甲基胺基丙基三甲氧基矽烷，雙-(γ -三乙氧基矽基丙基)胺(SILQUEST A-1170)，和N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷(SILQUEST Y-9669)。

倘若胺基矽烷係一種潛伏胺基矽烷，即一種脲基矽烷或胺甲酸甲鹽基矽烷，則摻合溫度必需充分，以便來自胺之個別阻隔基離去，並容許胺與酸酐官能度反應，約為150至230°C。此類潛伏胺基矽烷類為三級丁基-N-(3-三甲氧基矽基丙基)胺甲酸酯，脲基丙基三乙氧基矽烷，和脲基丙基三甲氧基矽烷。其它可以使用之胺甲酸鹽基矽烷係於美國專利第5,220,047號中揭示，併入本文供參考。較佳為免去阻隔之額外複雜性，該胺基矽烷並非此一潛伏胺基矽烷。

五、發明說明(9)

胺基矽烷應該以 250 至 25,000 ppm 存在，以該二聚合物之重量為基準。亦應該以與酸酐之莫耳當量比例為約 0.1 至 10 存在，0.9 至 1.1 較佳，約 1 : 1 之比例最佳。

矽烷可以於載體上被帶動，如多孔聚合物，矽石，二氧化鈦或碳黑，所以易於在混合加工期間添加至聚合物。此類材料之實例為 ACCUREL 聚烯(艾克索諾貝爾(Akzo Nobel))，STAMPOR 聚烯(DSM)和 VALTEC 聚烯(蒙戴爾(Montell))，SPHERILENE 聚烯(蒙戴爾)，AEROSIL 矽石(道格沙(Degussa))，MICRO-CELE(曼威利(Manville))和 ENSACO 350G 碳黑(MMM 卡本(Carbon))。

E. 視需要選用之添加劑

倘若羧酸酐係以自由基機構接枝於聚合物上，則將需要自由基產生劑，但倘若酸酐係經由另一機構接枝或係該聚合物之共單體，則不需要。適當之自由基觸媒可以從水溶性或油溶性過氧化物中選擇，如過氧化氫，過硫酸銨，過硫酸鉀，各種有機過氧基觸媒，如二烷基過氧化物，例如過氧化二異丙基，過氧化二月桂基，二-過氧化三級丁基，二(2-三級丁基過氧基異丙基)苯；3,3,5-三甲基-1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷；2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷，2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔-3；過氧化二異丙苯基，烷基過氧化氫，如三級丁基過氧化氫，三級戊基過氧化氫，異丙苯基過氧化氫，二醯基過氧化物，例如過氧化乙醯基，過氧化月桂醯基，過氧化苯甲

五、發明說明 (10)

鹽基，過氧酯，如過氧苯甲酸乙酯，及偶氮化合物，如2-偶氮雙(異丁腈)。

自由基產生劑可以以1/100至1/1存在，以該酸酐之莫耳數量為基準。

可以將標準添加劑，如安定劑(UV，光或熱成)，抗氧化劑，金屬去活性劑，加工輔助劑，蠟，填充劑(矽石， TiO_2 ， CaCO_3 ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，碳黑等等)，和染色劑添加於TPV。此外，可以將起泡劑添加於聚合物，所以當它們被擠製時將形成泡沫。此類起泡劑之實例為揮發性烴，氫氟碳，和氯氟碳。一般已知之起泡劑，如偶氮碳酸鹽胺或碳酸氫鈉(鹼式碳酸氫鈉)在高溫分解，產生氣體產物。這些全部是化學起泡方法。泡沫亦能夠藉由將液體或氣體起泡劑注射於聚合物熔融體中而產生。實例為例如丁烷， CO_2 ，氮，水，氫等等。此類起泡劑應該以聚合物之0.1至50重量百分比存在。

方法

在第一反應中，係將羧酸酐接枝(較佳以自由基機構)於橡膠相聚合物上。該反應可以以二聚合物皆存在，或者二聚合物分離而完成，雖然較佳以二聚合物皆存在而達成。如先前所述般，此步驟可以以在橡膠相聚合物中包括羧酸酐作為共單體而有效達成(於該例中，不需要自由基產生劑)。聚合物應該在與胺基矽烷反應前與羧酸酐接枝/共聚合，因為酸酐和胺基矽烷間之反應產物僅具有不良之接枝效果。胺基矽烷和酸酐之先前反應將導致半醯胺之形成，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

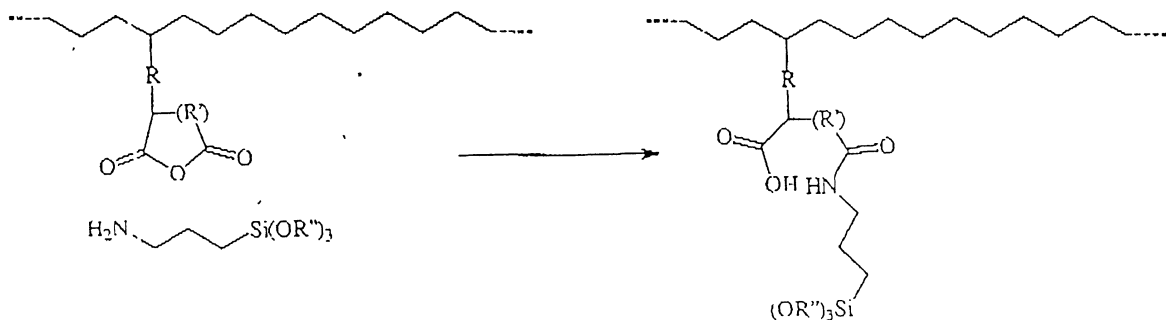
五、發明說明 (11)

將具有不良之接枝性質。在此例中，無交聯產生。相反地，聚合物之部份降解和/或半醯胺之塑化效果可能導致熔融流動指數(MFI)提高。

較佳在接枝步驟期間添加自由基產生劑及酸酐，以誘發酸酐接枝於橡膠相聚合物上。

倘若在接枝期間不存在第二熱塑性聚合物，則應該在添加胺基矽烷前與已接枝之橡膠相聚合物摻合；然而，從所產生TPV機械性質之觀點，此一方法苦於無效。

第二步驟係於橡膠相接枝聚合物/熱塑性聚合物摻合物添加胺基矽烷。這是在胺基矽烷和已接枝酸酐間非常迅速之反應。已接枝酸酐部份與 γ -胺基丙基矽烷之反應可以判斷為：



矽烷和已接枝酸酐部份間之反應必需迅速以得到交聯物質，且較烷氧基與酸酐間之反應為快。延滯反應可能與烷氧基部份之交聯一起發生，其能夠避免交聯。胺基和酸酐間之反應非常迅速，當使用例如一級胺基時。反應可以藉由使用二級胺基而緩慢。此外，此步驟在高溫應是一個步驟

五、發明說明 (12)

，例如50至200°C，取決於該聚合物摻合物。較佳該聚合物摻合物係一熔化階段，當於聚合物添加胺基矽烷時。

爲了形成交聯聚合物之凝膠相，在胺基矽烷接枝於一種聚合物後應該任由交聯。不需要發生個別之濕度熟化。可以使用縮合觸媒以促進交聯法，雖然半醯胺應該是足夠之觸媒。在60至200°C之高溫1至10分鐘應該確保此一交聯發生。

必需注意添加劑之總添加量僅爲全部組合物之0.4%，約較過氧化物或乙烯基矽烷熟化所需之量少五倍。此有利於二方面，總成本降低且臨時之過氧化物降低，其能夠表現安全性結果。

在交聯期間或之後，全部成份應該在一種內部混合器中摻合。該混合器可以是一擠製機(單螺旋，雙螺旋等等)，一種BUSS KO-KNEADER混合器或一種簡單之內部形型混合器。混合條件取決於聚合物和交聯之程度。

性質

產生之產物係一種具有優良機械性質之熱塑性硫化物。已交聯物質具有顯著之凝膠含量且MFI遠較起始聚合物低，其應該改良潛變抗性，提供較高之破裂點張力，並提供較非交聯聚合物摻合物堅硬之物質。最終產物具有彈性性質(即破裂點延伸大於400%)，但能夠以該技藝中通常已知之方法熔化加工。最終產物之較佳凝膠含量(即橡膠含量)係在10至50重量%之間，25-35重量%最佳。沿機械和反方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

向之張力和彈性模數受到改良，如同該物質之猛烈衝擊強度。

該TPV係可油漆且具有較佳抗油性。該TPV可以用於例如黏合劑和密封劑，電纜線絕緣，導管，側面像，模製零件，起泡零件，薄張等等。

該胺基矽烷橡膠相調整之聚合物將傾向與熱塑性聚合物更相容，提供一種更強韌之TPV。

實例

所有使用之矽烷係如以上所列，除了SILQUEST A-186(γ -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷，SILQUEST A-187(γ -縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷)和SILQUEST A-189(γ -巰基丙氧基三甲氧基矽烷)。化合參數：布雷本德壓頭(Brabender Head)為190°C/RPM 120。所有百分比為重量百分比除非特別指定。

方法 I：配方成份之總量：55克。將全部成份供料於布雷本德壓頭中，除了均聚物聚丙烯VALTEC HL003(+5%矽烷)。5分鐘後(注意布雷本德壓頭轉矩數值)，將VALTEC HL003(+5%矽烷)添加於布雷本德壓頭中。注意極大布雷本德轉矩之時間和數值作為交聯指示。在布雷本德轉矩落回到最初程度且達到化合物均化後(約10分鐘)，將化合物從布雷本德回收。在壓機中以210°C/20巴模製一厚度為1.5毫米之樣品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

方法II：同方法I之步驟，但將全部成份同時供料於布雷本德壓頭中。化合時間15分鐘。在壓機中以210°C/100巴200秒以模製一厚度為1.5毫米之樣品。

實例1-3係用以表示能夠得到廣泛之性質，取決於聚合物之級數。在另一材料上帶動之材料的重量百分比係以載體和帶動材料之重量為基準。

實例 1：組成：75% ENGAGE 8452超低密度聚乙烯(來自杜邦道耳彈性體(Dupont Dow Elastomers)，熔化指數 190°C/2.16 公斤)：3克/10分鐘；密度：0.875克/cc)，17% VALTEC HL003聚丙烯均聚物(來自蒙戴爾之 SPHERIPOL® 多孔顆粒：熔化指數(230°C/2.16 公斤)：0.7克/10分鐘；密度：0.900 克/cc)，1% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 INTEROX DHBP(來自慕承(Munchen)普俄矽德化學品(Peroxid-Chemie)之2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷)，2% VALTEC HL003(+5% 浸泡之順丁烯二酸酐)，5% VALTEC HL003(+5% 浸泡之A-1100)，方法I。藉由熔化該酸酐(熔點53°C)而將順丁烯二酸酐吸收於聚合物中，將其與聚合物摻合然後冷卻。

實例 2：組成：75% NORDEL 2722乙烯丙烯二烯單體橡膠(杜邦道耳彈性體：密度：0.88克/立方公分，在121°C慕尼黏度(Mooney Viscosity)ML 1+4：28)，17% VALTEC HL003，1% VALTEC HL003(+5% 浸泡之INTEROX DHBP)，2% VALTEC HL003(+5% 浸泡之順丁烯二酸酐)，5% VALTEC HL003(+5% 浸泡之A-1100)，方法I。

五、發明說明 (15)

實例 3：組成：75% ENGAGE D8842.00超低密度聚乙烯(來自杜邦道耳彈性體：熔化指數(190°C/2.16公斤)(1.0 克/10 分鐘)：密度：0.857 克/cc)，17% VALTEC HL003，1% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 INTEROX DHBP)，2% VALTEC HL003(+5% 浸泡之順丁烯二酸酐)，5% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 A-1100)，方法 I。

實例 4-7 係說明方法和成份之影響。

實例 4(比較)：組成：75% ENGAGE 8452，25% VALTEC HL003，方法 II。

實例 5(比較)：組成：75% ENGAGE 8452，22% VALTEC HL003，1% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 INTEROX DHBP)，2% VALTEC HL003(+5% 浸泡之順丁烯二酸酐)，方法 I。

實例 6(比較)：組成：75% ENGAGE 8452，17% VALTEC HL003，1% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 INTEROX DHBP)，2% VALTEC HL003(+5% 浸泡之順丁烯二酸酐)，5% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 A-1100)，方法 II。

實例 7(比較)：組成：75% ENGAGE 8452，17% VALTEC HL003，1% VALTEC HL003(+5% 浸泡之 INTEROX DHBP)，2% VALTEC HL003(+5% 浸泡之順丁烯二酸酐)，5% VALTEC HL003(+5% 浸泡之六癸基胺)，方法 I。

實例 8-17 係說明矽烷形態變化之影響。實例 15-17 係對照。所有添加之矽烷係以 5 重量% 添加，以 VALTEC HL003 為基準。化合物之製備係根據方法 I。

物理性質

五、發明說明 (18)

圖1表示不同矽烷得到之凝膠含量，圖2表示在化合物製備期間觀察到之極大轉矩。在圖1和圖2中顯示之數據表示化合期間觀察到之極大轉矩係與交聯反應相關。顯然所有一級胺類(SILQUEST A-1100, A-1110, A-1120, A-1130和A-2120矽烷)誘發直接交聯，當在順丁烯二酸酐接枝後混合於聚合物摻合物中時。

相反地，同時混合所有物質(對照實例6)不產生任何顯著交聯。相較於A-1100矽烷，交聯程度之輕微差異能夠由於不同之莫耳含量，不同數目和/或烷氧基之種類和每分子之胺基官能。使用二級胺基矽烷A-1170得到之物質亦顯示交聯程度較高，而Y-9669(二級胺基矽烷)無引起顯著交聯。注意的是因為A-1170之分子量相當高於使用之其它矽烷，且實驗係以相等矽烷重量操作，A-1170之莫耳量低於其它矽烷，且在相等莫耳量產生提高之凝膠形成。對於其它測試之矽烷，以及在使用六癸基胺取代矽烷的地方而言，後者亦是真實。

圖3-5中提出之數據表示所有觀察到交聯之例中，物質性質相對於該二聚合物之純摻合物有顯著改變。融化指數落至約1/10，以A-1110矽烷而論，甚至到達1/30。該物質亦顯著較硬，破裂點較高且破裂點延展較低。性質之改變與這些化合物中交聯程度較高相符合。

關於使用之其它矽烷，產生物質之性質不能歸咎於高交聯程度。然而，所有矽烷導致MFI降低，表示發生一些鏈延伸。相較於所有對照實例，尤其相較於對照實例5(僅過氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

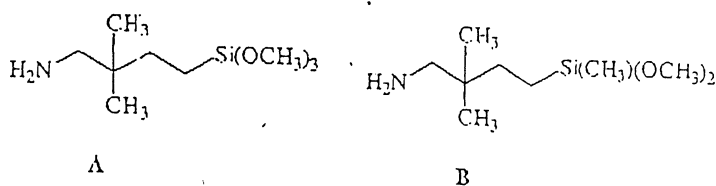
五、發明說明 (19)

化物和順丁烯二酸酐)，這是明顯的，其中甚至啓發生某程度之降解。注意亦測量到高MFI，當A-1100矽烷係如其它成份般同時混合時。

以六癸基胺改變胺基矽烷(對照實例7)亦產生具有優異機械性質和較高硬度之物質。性質之改良可能與長支鏈連接於聚合物骨架(梳形聚合物("comb polymers"))相關，因為不可能交聯。因此，未製造TPV(無凝膠含量)。

實例18-21胺基矽烷之變化

根據上述步驟製備TPV。所有操作之胺基矽烷皆保持相同(莫耳基準)。矽烷A和B如下：



五、發明說明 (20)

	Ex.18 (A-1100)	Ex.19 (矽烷 A)	Ex.20 (矽烷 B)	Ex.21 (A-1170)
配 方	份數	份數	份數	份數
ENGAGE 8452	75	75	75	75
VALTEC HL003	17	17	17	17
VALTEC HL003+ 5% DHBP	1	1	1	1
VALTEC HL003+ 5% 順丁烯二酸酐	2	2	2	2
VALTEC HL003+ 5% 矽烷	5	5	4.64	7.72
凝膠含量 [%]	26	25	8	23
光學外觀 [卡德納 (Gardner)刻度]	3	2	1	1-2
相對黏性(加熱)	普通	普通	普通	優良

矽烷 A，B 和 A-1170 得到產物，其略比使用 A-1100，A-1170 作為交聯劑得到之產物黃，產生具有非常改良黏合性質之物質，當相較於其它樣品時。

起泡應用 - 實例 22-25

評估於泡應用使用 TPV 產物 (實例 22 和 23)，並與僅分別與過氧化物和僅與順丁烯二酸酐 (實例 24) 或過氧化物 (實例 25) 反應之配方比較。將除了起泡劑偶氮二碳酸鹽胺之物質

五、發明說明 (21)

在180°C於布雷本德中反應(製備TPV之細節如上)。10分鐘後，配方冷卻至160°C並添加起泡劑。在實例23中，胺基矽烷係在添加起泡劑後添加。再混合3分鐘後，以170°C/100巴/100秒製備測試樣品。在200°C之爐中將樣品發泡3至5分鐘。配方如下：

配方	份數	Ex.22	Ex.23	Ex.24	Ex.25
1)ENGAGE 8452	75	×	×	×	×
2)VALTEC HL003	17	×	×	×	×
3)VALTEC HL003+5% DHBP	1	×	×	×	×
4)VALTEC HL003+5% MAH	2	×	×	×	
5)VALTEC HL003+5% A-1100	5	×	×		
6)起泡劑GCS2 AC	15	×	×	×	×
起泡期間之熔化安定性		良好	良好	中等	不佳
凝膠含量[%](² =起泡後)		26(33 ²)	33(31 ²)	1(1 ²)	1(1 ²)

¹ 泡沫結構外觀

熔化強度高至足以支撐偶氮二碳酸鹽胺之分解溫度(在200°C數分鐘)。在原始尺寸內保持形狀且不黏附於支撐體上。相反地，未交聯樣品在起泡期間改變尺寸，因而導致較不良之峰窩結構並黏附於支撐體表面上。添加順序(偶氮二碳酸鹽胺前後添加矽烷)似乎不會顯著影響所產生泡沫外觀或凝膠量。

五、發明說明 (22)

實例 26-29 單一聚合物 TPV

一般步驟與以上相同，然而，在實例 27-29 中，僅使用一種聚合物，在實例 27 中，使用聚乙烯，在實例 28 中使用 HDPE LUPOLEN 5031L，由 Elenac：MFI(190℃，2.16 公斤)=6.5；密度：0.952 且在實例 29 中，聚丙烯。

實驗	26	27	28	29
	份數	份數	份數	份數
Engage 8452	37.5	46	0	0
LUPOLEN HDPE	0	0	46	0
Valtec HL003	8.5	0	0	46
5% DHBPA 於 Valtec HL003	0.5	0.5	0.5	0.5
5% (MAH 溶於 McOH) 於 Valtec HL003	1.5	1.5	1.5	1.5
5% A-1100 於 Valtec HL003	2.5	2.5	2.5	2.5
凝膠含量[%]	24	19	20	0

系統接枝之順丁烯二酸酐/胺基矽烷能夠用以交聯純 ENGAGE 樹脂以及純 HDPE，但當用於聚丙烯時不產生任何凝膠。

公 告 本

88.7.13

申請日期	88.7.13
案 號	88110458
類 別	C08L67/02, C08K7/02, C08G67/41

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正頁(90年11月)

發 明 專 利 說 明 書 548313

一、發明名稱	中 文	熱塑性硫化物組合物及其製備方法
	英 文	THERMOPLASTIC VULCANIZATE COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME
二、發明人	姓 名	1.賈奎斯 F. 史克柏格 2.彼德 克拉克斯納 3.威利 富爾 4.阿德拉堤夫 阿德博茲克
	國 籍	1.比利時 2.德國 3.瑞士 4.摩洛哥
	住、居所	1.瑞士康目尼市淺民博斯康特路1號 2.瑞士吉施瓦市歐蘭吉路3號 3.瑞士金金市英普蘭達路 4.瑞士米林市普魯雷路70號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商CK韋可公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州克仁維契市亞美利加路1號
	代 表 人 姓 名	喬瑟夫·偉特

五、發明說明 (16)

根據以下標準測量物理性質：

破裂點之延展和張力	ISO 37(50 毫米/分鐘)
MFI	ISO 1872-1, No. 18T
蕭式 A(Shore A)	ISO 868
凝膠含量	ISO 6427
轉矩	在布雷本德上之轉矩計

結果

矽烷之變化

表 I 表示根據實驗部份所提步驟得到之物質之性質。該對照實例(Comp. Ex.)包括：

Ex. 4) EMGAGE 8452(PE) 和 VALTEC HL003(PP)之純摻合物；

Ex. 5) ENGAGE, VALTEC, 過氧化物和順丁烯二酸酐之摻合物；

Ex. 6) ENGAGE, VALTEC, 過氧化物, 順丁烯二酸酐和 A-1100 之摻合物, 但將所有成份一次混合, 以及

Ex. 7) ENGAGE, VALTEC, 過氧化物, 順丁烯二酸酐和六癸基胺之摻合物；

Ex. 4 係使純聚合物摻合物得到性質, Ex. 5 評估單獨矽烷之影響, Ex. 6 表示處理之影響, 對照實例 7 係證明在混合物中具有矽烷之必需性。

五、發明說明 (17)

表 1：化合物之性質

實例	凝膠含量 [%]	破裂點張力 [MPa]	延展性 [%]	MFI(190℃， 5公斤) [克/10分鐘]	蕭式A (Shore A)	轉矩 [Nm]
Ex. 1	35	23	810	1.80	88.00	13
Ex. 2	36	8	400	0.90	85.00	10
Ex. 3	32	8	800	0.60	74.00	12
Ex. 4 (Comp.)	1	14.53	1005	6.00	83.00	5
Ex. 5 (Comp.)	2	16.13	909	7.71	84.50	4
Ex. 6 (Comp.)	1	15	750	7.50	83.00	5
Ex. 7 (Comp.)	0	20.94	922	6.75	87.10	4
Ex. 8 (A-1100)	30	18.13	739	0.46	88.00	12
Ex. 9 (A-1110)	32	20.00	762	0.20	87.30	14
Ex. 10 (A-1120)	31	16.51	756	0.65	88.00	13
Ex. 11 (A-1130)	30	19.30	840	0.70	87.40	13
Ex. 12 (A-1170)	20	19.04	932	0.62	87.10	7
Ex. 13 (A-2120)	27	17.88	810	0.65	86.30	13
Ex. 14 (Y-9669)	1	23.53	861	1.91	82.50	5
Ex. 15 (A-186)	3	23.03	895	4.68	84.30	4
Ex. 16 (A-187)	1	17.63	877	4.28	85.00	5
Ex. 17 (A-189)	2	20.17	934	4.40	84.50	5

五、發明說明 (23)

圖式簡單說明：

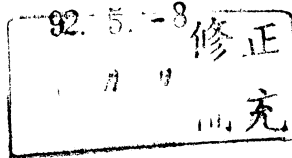


圖1顯示化合物之凝膠含量，

圖2顯示化合物觀察到之極大轉矩，

圖3顯示化合物在190℃／5公斤之熔化指數，

圖4顯示破裂點之延展性和張力，及

圖5顯示化合物之蕭式A(Shore A)值。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：熱塑性硫化物組合物及其製備方法)

熱塑性硫化物之形成可以由二種聚合物完成，其中一種聚合物係接枝，或與羧酸酐共聚合，該酸酐接枝聚合物其後與一種胺基矽烷反應，其與酸酐反應然後交聯。

英文發明摘要 (發明之名稱：

THERMOPLASTIC VULCANIZATE
COMPOSITION AND PROCESS FOR
PREPARING THE SAME

The formation of thermoplastic vulcanates may be accomplished with two polymers, wherein one polymer is grafted, or copolymerized with a carboxylic acid anhydride, which acid anhydride grafted polymer then is reacted with an amino silane, which reacts with the acid anhydride and then cross links.

六、申請專利範圍

91.12.23

1. 一種熱塑性硫化物組合物，其包括以下反應產物：
 - a. 一種第一聚合物，其係選自乙烯- α -烯烴共聚物、乙烯丙烯二烯三聚物及高密度聚乙烯；
 - b. 一種第二聚合物，其係選自聚丙烯及高密度聚乙烯；
 - c. 以聚合物重量計 0.01 至 1.0 重量% 之羧酸酐；以及
 - d. 以聚合物重量計 250 至 25,000 ppm 之胺基矽烷；其中
以整體組合物重量計每 100 份係使用 60 至 90 份範圍之第一聚合物及 10 至 60 份範圍之第二聚合物，且
在添加胺基矽烷前，使酸酐能夠接枝，或共聚合於聚合物之一中，且該組合物具有凝膠含量在 10 至 50 重量% 之間。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該酸酐係在一種自由基產生劑存在下接枝於聚合物之上。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該酸酐係一種在第一聚合物中之共單體。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該胺基矽烷包含一種一級胺。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中有二或多種不同之胺基矽烷。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中有二或多種不同之酸酐。
7. 一種製備熱塑性硫化物組合物之方法，其包括：
 - a. 摻合第一聚合物，其係選自乙烯- α -烯烴共聚物、乙烯丙烯二烯三聚物及高密度聚乙烯，將其與一種羧酸

六、申請專利範圍

- 酐，與一種第二聚合物接枝或共聚合，該第二聚合物係選自聚丙烯及高密度聚乙烯；和
- b. 在 50℃ 至 200℃ 下將步驟(a)之摻合物與一種胺基矽烷反應；以及
- c. 在 60℃ 至 200℃ 下歷 1 至 10 分鐘將步驟(b)之產物交聯。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該第一聚合物係在一種自由基產生劑存在下與不飽和羧酸酐接枝。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該二種聚合物係在酸酐接枝前摻合。
10. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該第一聚合物係一種不飽和羧酸酐之共聚物。
11. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該二種聚合物係在第一聚合物與酸酐接枝後摻合。
12. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該二種聚合物係在一化合擠製機中，以一步驟反應並摻合。
13. 一種製備熱塑性硫化物組合物之方法，其包括：
- (a) 於聚合物添加一種酸酐，該聚合物係選自乙烯- α -烯烴共聚合物、乙烯丙烯二烯三聚物、聚丙烯及高密度聚乙烯；
- (b) 將步驟(a)之產物加熱以將該聚合熔化；
- (c) 在 50℃ 至 200℃ 下於步驟(a)之產物添加一種胺基矽烷；和
- (d) 在 60℃ 至 200℃ 下歷 1 至 10 分鐘將步驟(b)之產物交聯。

年 月 日
頁 充

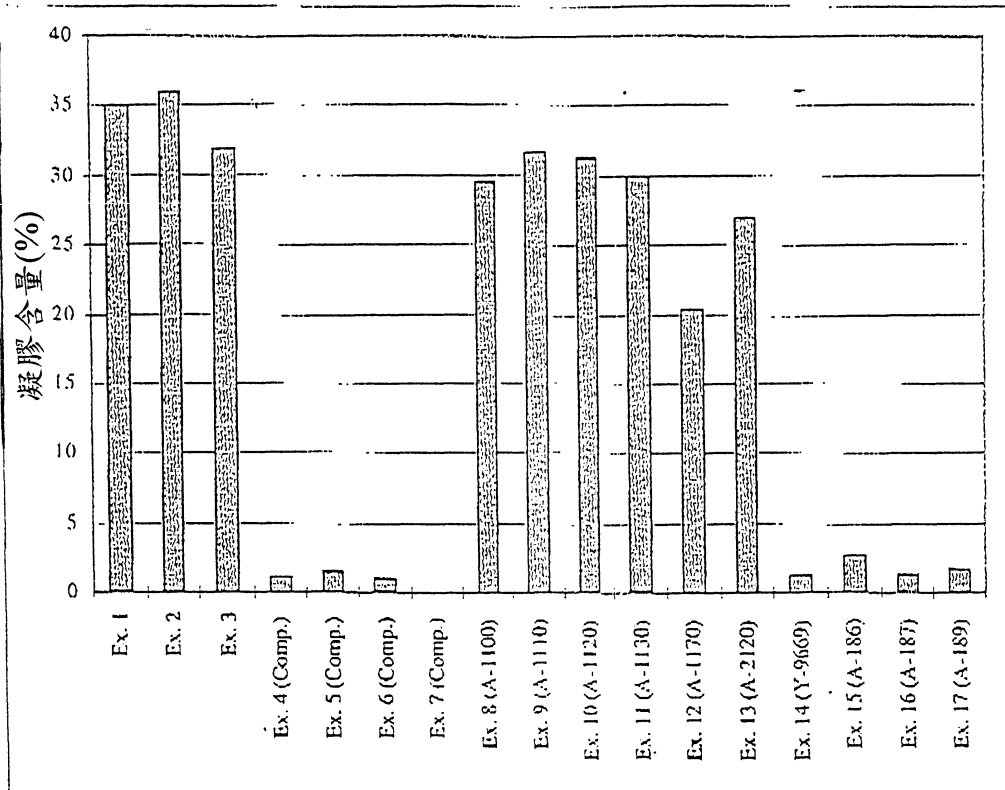


圖 1

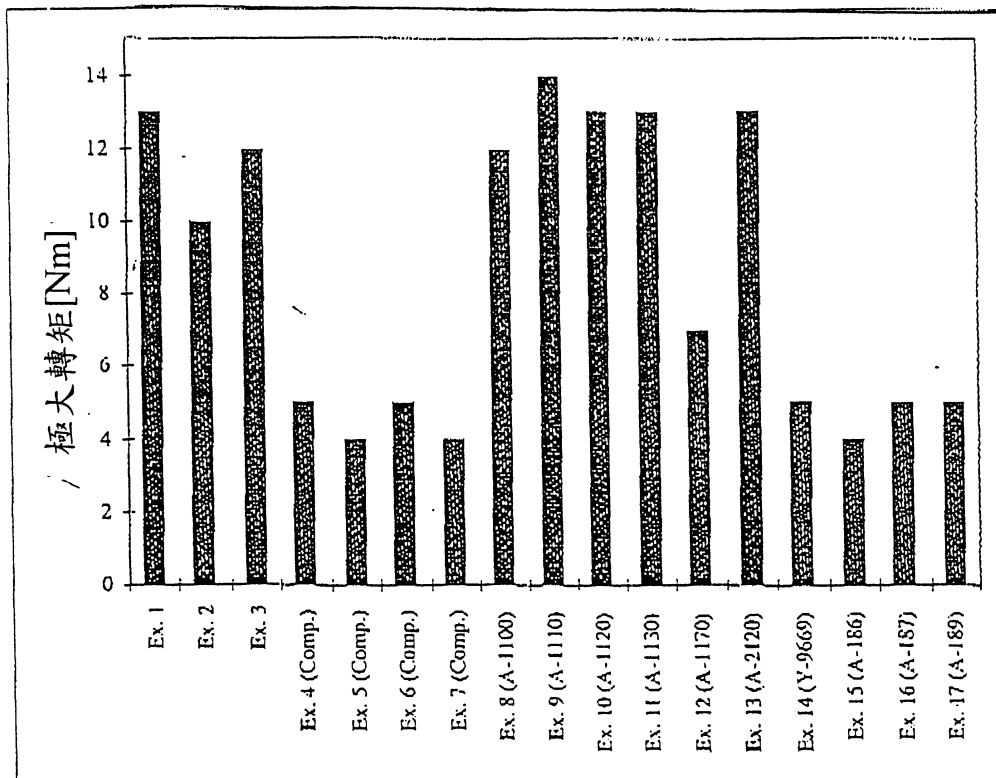


圖 2

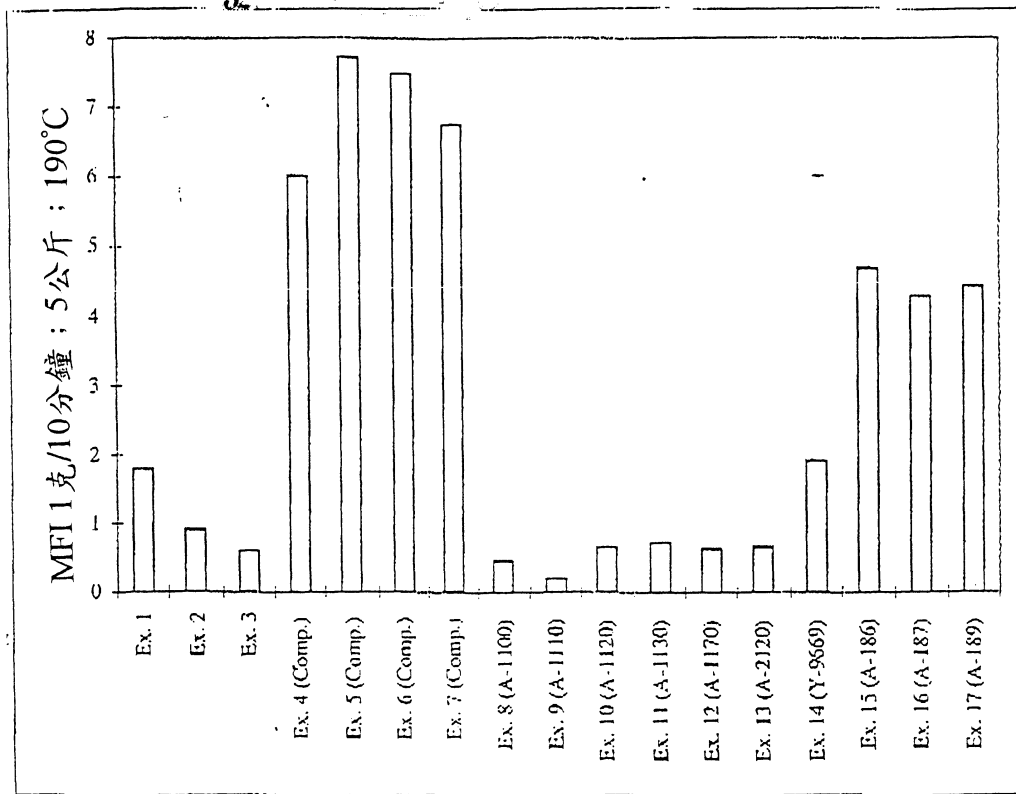


圖 3

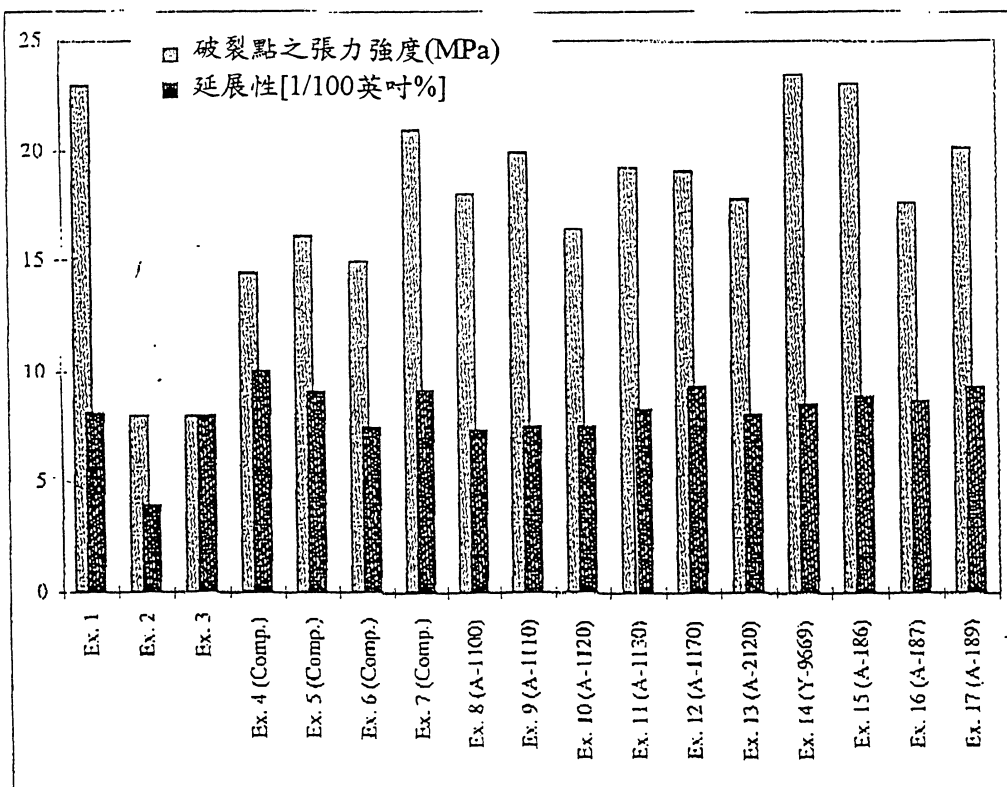


圖 4

修正
92. 5. -8
補充

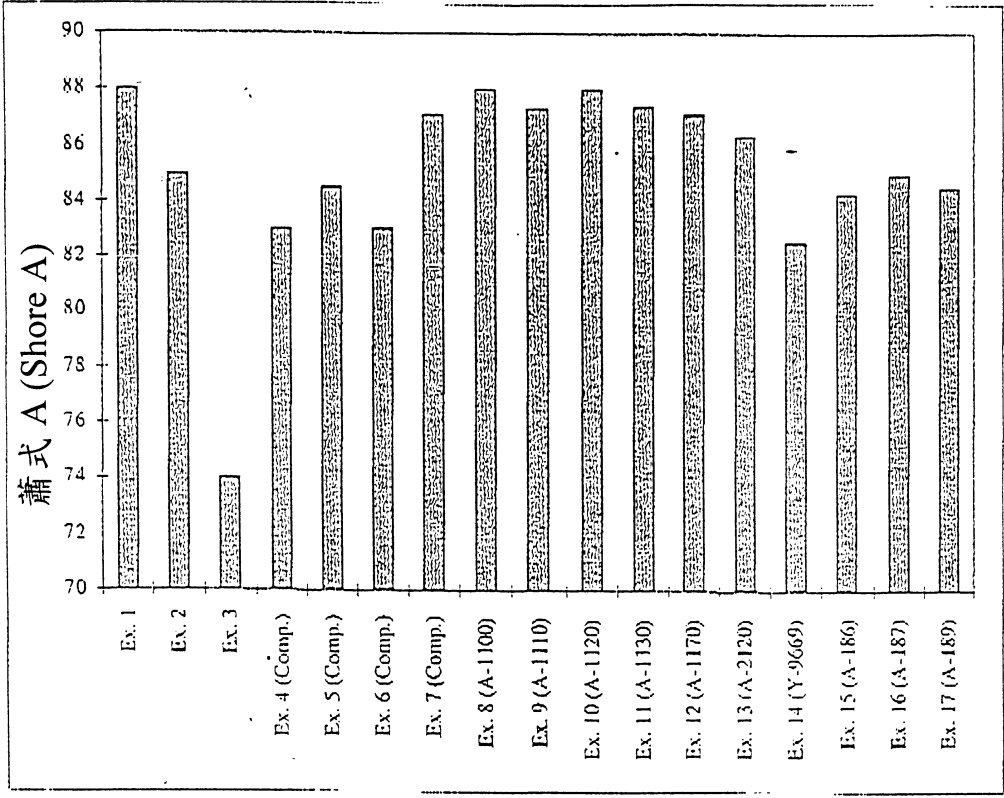


圖 5