



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I728993 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105125628

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C08L101/02 (2006.01)**
C08L23/02 (2006.01)
C08K9/04 (2006.01)
C08L53/00 (2006.01)

C08L101/12 (2006.01)
C08K3/34 (2006.01)
C08L91/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/17 日本
2016/05/16 日本

2015-184491
2016-098268

(71)申請人：日商捷客斯能源股份有限公司 (日本) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：知野圭介 CHINO, KEISUKE (JP)；鈴木宏明 SUZUKI, HIROAKI (JP)；金正哲 JIN, ZHENGZHE (CN)；松尾雄介 MATSUO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1769353A

CN 102993998A

CN 103013017A

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 194 頁

(54)名稱

熱可塑性彈性體組成物及其製造方法

(57)摘要

一種熱可塑性彈性體組成物，其特徵為含有：由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體(elastomer)成份，與含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的黏土，與不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂。

公告本

發明摘要

※申請案號：105125628

※申請日：105 年 08 月 11 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

熱可塑性彈性體組成物及其製造方法

【中文】

一種熱可塑性彈性體組成物，其特徵為含有：

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體(elastomer)成份，與

含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的黏土，與

不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱可塑性彈性體組成物及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明為有關熱可塑性彈性體組成物及其製造方法。

【先前技術】

[0002] 熱可塑性彈性體(elastomer)，於其成型加工時可熔融於加工溫度，依公知之樹脂成型法予以成型，故產業上極為有用的材料。

[0003] 該些熱可塑性彈性體，例如，日本特開 2006-131663 號公報(專利文獻 1)中，揭示一種含有具有含羰基之基及含氮雜環的氫鍵結性交聯部位之側鏈，與含有共價鍵結性交聯部位的其他之側鏈，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性(elastomer type)聚合物所形成之熱可塑性彈性體。但，該些專利文獻 1 所記載之熱可塑性彈性體，於耐熱性及斷裂強度之觀點，則並非極為充份者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1] 日本特開 2006-131663 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

[0005] 本發明，為鑑於前述以往技術所產生之問題所提出者，而以提供一種具有極高的耐熱性及斷裂強度的熱可塑性彈性體組成物，及，其製造方法為目的。

[解決問題之方法]

[0006] 本發明者們，就達成前述目的，經過深入且重複之研究結果，得知含有由

彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，與

含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的黏土，與

不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂

所得的熱可塑性彈性體組成物，可具有極高的耐熱性及斷裂強度，因而完成本發明。

[0007] 即，本發明之熱可塑性彈性體組成物為含有

由

彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，與含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的黏土，與

不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂所得者。

[0008] 上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述 α -烯烴系樹脂之含有比例，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 5~250 質量份為佳。

[0009] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述 α -烯烴系樹脂，以由聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丁烯共聚物及乙烯-丙烯共聚物所成之群所選擇之至少 1 種為佳，以聚丙烯、聚乙烯及乙烯-丙烯共聚物所成之群所選擇之至少 1 種為較佳。

[0010] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物，於依前述 α -烯烴系樹脂之 JIS K6922-2(2010 年發行)為基準所測定之於 190℃、2.16kg 荷重下的熔體流動速率(MFR)，以 40g/10 分鐘以上為佳。

[0011] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述彈性體性聚合物(B)之側鏈所含有的氫鍵結性交聯部位，以具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位為佳。

[0012] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述黏土，以由矽及鎂為主成份之黏土，及，有機化黏土所成之群所選擇之至少 1 種為佳，又以有機化黏土為較佳。

[0013] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述彈性體性聚合物(B)之側鏈所含有的前述共價鍵結性交聯部位中之交聯，以由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個的鍵結所形成者為佳。

[0014] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述側鏈(a)的前述氫鍵結性交聯部位以含有下述通式(1)所表示之構造部份者為佳；

[0015]

[化1]



[0016] [式(1)中，A 為含氮雜環；B 為單鍵結、氧原子、式： NR' (R' 為氫原子或碳數 1~10 之烷基)所表示之胺基或硫原子，或可包含該些原子或基的有機基]。

[0017] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物

中，前述含氮雜環以 5 員環及/或 6 員環為佳。

[0018] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述含氮雜環，以由三唑環、噻二唑環、吡啶環、咪唑環、三吡環、異三聚氰酸酯環及乙內醯脲環中所選擇之至少 1 種為佳。

[0019] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈分別以由二烯系橡膠、二烯系橡膠之氫化物、烯烴系橡膠、可被氫化的聚苯乙烯系彈性體性聚合物、聚烯烴系彈性體性聚合物、聚氯乙烯系彈性體性聚合物、聚胺基甲酸酯系彈性體性聚合物、聚酯系彈性體性聚合物，及，聚醯胺系彈性體性聚合物之中所選擇之至少 1 種所形成者為佳。

[0020] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，被含有作為前述彈性體成份的聚合物之主鏈，以烯烴系共聚物，且該聚合物之側鏈具有異三聚氰酸酯環者為佳。

[0021] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，被含有作為前述彈性體成份的聚合物之主鏈為烯烴系共聚物，且該聚合物之側鏈具有異三聚氰酸酯環時，於前述熱可塑性彈性體組成物之紅外線吸收圖譜中，烯烴系樹脂(前述烯烴系樹脂中，除不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂以外，尚含有作為形成前述彈性體成份的聚合物之主鏈的烯烴系樹脂(例如烯烴系共聚物))的 C-H 伸縮振動所產生之波長 2920cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度

(A)，與異三聚氰酸酯環中的羰基所產生之波長 1695cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(B)之比($[\text{吸收強度(B)}]/[\text{吸收強度(A)}]$)，以 0.01 以上為較佳。

[0022] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，以再含有石蠟油者為佳。

[0023] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，以再含有不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物者為佳。

[0024] 本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，為包含

將側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與黏土，與不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂予以混合，而製得混合物的第一步驟，與

於前述混合物中，添加可與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位的化合物(I)，及，前述化合物(I)及可與前述環狀酸酐基反應而形成共價鍵結性交聯部位的化合物(II)的混合原料中之至少 1 種的原料化合物，經前述聚合物與前述原料化合物反應之方式，而製得熱可塑性彈性體組成物的第二步驟。

前述第二步驟中所得之前述熱可塑性彈性體組成物為含有

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25°C 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，
與

含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的前述黏土，與

前述 α -烯烴系樹脂

所形成之組成物；

前述第一步驟為，以前述熱可塑性彈性體組成物中的前述黏土之含量相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下之比例使用前述黏土，使前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與前述黏土，與前述 α -烯烴系樹脂混合之方法。

[0025] 上述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法中，前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物以馬來酸酐變性彈性體性聚合物為佳。

[0026] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法中，前述化合物(I)及/或(II)，以使用與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者的化合物為佳。

[0027] 又，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法中，前述化合物(I)及/或(II)，以使用具有羥基、硫醇基、胺基及亞胺基中之至少 1 種的取代基的化合物為

佳。

[發明之效果]

[0028] 本發明可提供一種具有極高的耐熱性及斷裂強度的熱可塑性彈性體組成物，及，其之製造方法。

[實施發明之形態]

[0029] 以下，本發明將詳細說明其較佳之實施形態。

[0030]

[熱可塑性彈性體組成物]

本發明之熱可塑性彈性體組成物為含有

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，與

含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的黏土，與

不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂者。

[0031]

(彈性體成份)

該些彈性體成份，為由上述彈性體性聚合物(A)～(B)

所成之群所選擇之至少 1 種。該些彈性體性聚合物(A)~(B)中，「側鏈」係指，彈性體性聚合物之側鏈及末端。又，「側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者」係指，於形成彈性體性聚合物之主鏈的原子(通常、碳原子)上，具有化學性安定鍵結(共價鍵結)的含羰基之基及/或含氮雜環(更佳為含羰基之基及含氮雜環)作為氫鍵結性交聯部位之意。又，「側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位」係指，包含具有氫鍵結性交聯部位之側鏈(以下，於簡便上，依情形之不同，亦稱為「側鏈(a')」)，與具有共價鍵結性交聯部位之側鏈(以下，於簡便上，依情形之不同，亦稱為「側鏈(b)」)二者之側鏈，而於聚合物之側鏈上含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之情形以外，亦包含具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之側鏈(1個側鏈中含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位等二者之側鏈(以下，該些側鏈於簡便上，依情形之不同，亦稱為「側鏈(c)」)、聚合物之側鏈上，含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之情形的概念。

[0032] 該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈(形成主鏈部份之聚合物)，只要為一般的公知之天然高分子或合成高分子，且其玻璃轉移點為室溫(25℃)以下之聚合物所形成者即可(即由所謂的彈性體所形成者即可)，而未有特別之限定。因此，彈性體性聚合物(A)~(B)可包含：例如，含有天然高分子或合成高分子等的玻璃轉移點為室溫

(25℃)以下之彈性體性聚合物為主鏈，且，含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位之側鏈(a)；天然高分子或合成高分子等的玻璃轉移點為室溫(25℃)以下之彈性體性聚合物為主鏈，且，側鏈為含有具有氫鍵結性交聯部位之側鏈(a')及具有共價鍵結性交聯部位之側鏈(b)；天然高分子或合成高分子等的玻璃轉移點為室溫(25℃)以下之彈性體性聚合物為主鏈，且，含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之側鏈(c)者；等。

[0033] 該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈(形成主鏈部份之聚合物)，例如，天然橡膠(NR)、異丁烯橡膠(IR)、丁二烯橡膠(BR)、1,2-丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)、氯丁烯橡膠(CR)、丁基橡膠(IIR)、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)等之二烯系橡膠及該些氫化物；乙烯-丙烯橡膠(EPM)、乙烯-丙烯酸橡膠(AEM)、乙烯-丁烯橡膠(EBM)、氯磺化聚乙烯、丙烯酸橡膠、氟橡膠、聚乙烯橡膠、聚丙烯橡膠等之烯烴系橡膠；環氧氯丙烷橡膠；多硫化橡膠；矽氧橡膠；胺基甲酸酯橡膠；等。

[0034] 又，前述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈(形成主鏈部份之聚合物)，可為由含有樹脂成份之彈性體性的聚合物所形成者即可，例如，可被氫化的聚苯乙烯系彈性體性聚合物(例如，SBS、SIS、SEBS等)、聚烯烴系彈性體性聚合物、聚氯乙烯系彈性體性聚合物、聚胺基甲酸酯系彈性體性聚合物、聚酯系彈性體性聚合物、聚醯胺系

彈性體性聚合物等。

[0035] 該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈，以由二烯系橡膠、二烯系橡膠之氫化物、烯烴系橡膠、可被氫化的聚苯乙烯系彈性體性聚合物、聚烯烴系彈性體性聚合物、聚氯乙烯系彈性體性聚合物、聚胺基甲酸酯系彈性體性聚合物、聚酯系彈性體性聚合物，及，聚醯胺系彈性體性聚合物之中所選擇之至少 1 種為佳。又，該些前述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈，就非為容易老化的雙鍵系之觀點，以二烯系橡膠之氫化物、烯烴系橡膠為佳，就費用之節約、高反應性(具有多數可使馬來酸酐等化合物產生烯反應(Ene reaction)之雙鍵)之觀點，以二烯系橡膠為佳。

[0036] 又，該些被作為彈性體成份所含有的聚合物之主鏈，就具有低結晶性、亦產生橡膠彈性，且不具有容易老化之雙鍵等觀點時，以烯烴系共聚物為佳。

[0037] 又，彈性體性聚合物(A)~(B)，可為液體狀或固體狀皆可，其分子量並未有特別之限定，而可配合本發明之熱可塑性彈性體組成物所使用之用途或所要求之物性等作適當之選擇。

[0038] 若注重本發明之熱可塑性彈性體組成物加熱(脫交聯等)時之流動性時，上述彈性體性聚合物(A)~(B)以液體狀為佳，例如，主鏈部份為異丁烯橡膠、丁二烯橡膠等的二烯系橡膠時，就使彈性體性聚合物(A)~(B)為液體狀物之觀點，該主鏈部份的重量平均分子量以 1,000~

100,000 為佳，以 1,000~50,000 左右為特佳。

[0039] 又，若重視本發明之熱可塑性彈性體組成物之強度時，上述彈性體性聚合物(A)~(B)則以固體狀為佳，例如，主鏈部份為異丁烯橡膠、丁二烯橡膠等的二烯系橡膠時，就使彈性體性聚合物(A)~(B)為固體狀物之觀點，該主鏈部份的重量平均分子量以 100,000 以上為佳，以 500,000~1,500,000 左右為特佳。

[0040] 該些重量平均分子量，為使用凝膠滲透色層分析法(Gel permeation chromatography(GPC))所測定之重量平均分子量(聚苯乙烯換算)。測定中，以使用四氫呋喃(THF)作為溶劑使用為佳。

[0041] 本發明之熱可塑性彈性體組成物中，可將 2 種以上前述彈性體性聚合物(A)~(B)混合使用。此情形中之各彈性體性聚合物相互之間的混合比，可配合本發明之熱可塑性彈性體組成物所使用之用途或所要求之物性等，而調整為任意的比例。

[0042] 又，前述彈性體性聚合物(A)~(B)之玻璃轉移點，如前述所述般為 25℃ 以下。彈性體性聚合物之玻璃轉移點於此範圍時，本發明之熱可塑性彈性體組成物於室溫下可顯示橡膠狀彈性。又，本發明中之「玻璃轉移點」，為使用差示掃描熱量測定(DSC-Differential Scanning Calorimetry)所測定之玻璃轉移點。測定時，升溫速度以設定為 10℃/min 為佳。

[0043] 該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈，就彈性

體性聚合物(A)~(B)之玻璃轉移點為 25℃ 以下時，可使所得之熱可塑性彈性體組成物所形成之成型物，於室溫(25℃)下顯示出橡膠狀彈性之觀點，以使用天然橡膠(NR)、異丁烯橡膠(IR)、丁二烯橡膠(BR)、1,2-丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、丁基橡膠(IIR)等之二烯系橡膠；乙烯-丙烯橡膠(EPM)、乙烯-丙烯酸橡膠(AEM)、乙烯-丁烯橡膠(EBM)等之烯烴系橡膠；為佳。又，前述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈，分別使用烯烴系橡膠時，具有可提高所得之熱可塑性彈性體組成物之拉伸強度，且更能充份抑制因不存在雙鍵之原因所造成之組成物的劣化之傾向。

[0044] 彈性體性聚合物(A)~(B)所可使用的前述苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)之鍵結苯乙烯量，或氫化彈性體性聚合物之氫化率等，並未有特別之限定，本發明之熱可塑性彈性體組成物所使用的用途，或組成物所要求的物性等，而調整為任意的比例。

[0045] 又，上述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈，於使用乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、乙烯-丙烯酸橡膠(AEM)、乙烯-丙烯橡膠(EPM)、乙烯-丁烯橡膠(EBM)時，就於室溫下可產生良好的橡膠狀彈性之觀點，特別是以結晶化度未達 10%(更佳為 5~0%)者為佳。又，上述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈，於使用乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、乙烯-丙烯酸橡膠(AEM)、乙烯-丙烯橡膠(EPM)、乙烯-丁烯橡膠(EBM)時，其乙烯之含量，較佳為

10~90 莫耳%，更佳為 30~90 莫耳%。乙烯含量於此範圍時，可使作為熱可塑性彈性體(組成物)時的壓縮永久變形、機械性強度，特別是拉伸強度更為優良，而為較佳。

[0046] 又，前述彈性體性聚合物(A)~(B)，就於室溫下亦可產生良好的橡膠狀彈性之觀點，以非晶性者為佳。又，該些彈性體性聚合物(A)~(B)，亦可為一部份具有結晶性(結晶構造)之彈性體，即使於該情形中，結晶化度亦以未達 10%(最佳為 5~0%)為佳。又，該些結晶化度，可使用測定裝置之 X 線繞射裝置(例如，理學公司製之商品名「MiniFlex300」)，測定繞射波峰，以計算由結晶性/非晶性所產生之散射波峰之積分比之方式而求得。

[0047] 又，上述彈性體性聚合物(A)~(B)，如上所述般，側鏈為具有：含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位之側鏈(a)；含有氫鍵結性交聯部位之側鏈(a')及含有共價鍵結性交聯部位之側鏈(b)；及，含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位之側鏈(c)；中之至少 1 種者。又，本發明中，側鏈(c)亦可稱為具有側鏈(a')之機能或具有側鏈(b)之機能的側鏈。以下，將說明各側鏈之內容。

[0048]

<側鏈(a')：含有氫鍵結性交聯部位之側鏈>

含有氫鍵結性交聯部位之側鏈(a')，只要為具有經由氫鍵結而形成交聯之基(例如，羥基、後述之側鏈(a)所含有的氫鍵結性交聯部位等)，且以該基為基礎形成氫鍵結

之側鏈即可，其構造並未有特別之限制。其中，氫鍵結性交聯部位係指，經由氫鍵結而於聚合物相互之間(彈性體相互之間)形成交聯之部位。又，因有氫之受體(含有含孤電子對之原子之基等)與氫之供體(具有與負電性較大之原子形成共價鍵結的氫原子之基等)時始可形成經由氫鍵結之交聯，於彈性體相互的側鏈之間，不存在氫之受體與氫之供體二者之情形時，並不會形成經由氫鍵結之交聯。因此，於彈性體相互的側鏈之間，存在氫之受體與氫之供體二者之時，反應系中才開始存在氫鍵結性交聯部位。又，本發明中，於彈性體相互的側鏈之間，經由存在可作為氫之受體的機能之部份(例如羰基等)，與可作為氫之供體的機能之部份(例如羥基等)之二者時，方可將該側鏈之可作為氫之受體的機能之部份與可作為供體的機能之部份判斷為氫鍵結性交聯部位。

[0049] 該些側鏈(a')中的氫鍵結性交聯部位，就可形成更強固的氫鍵結之觀點，如以下所說明般，以具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位(側鏈(a)所含之氫鍵結性交聯部位)為佳。即，該側鏈(a')，以後述之側鏈(a)為更佳。又，基於相同之觀點，前述側鏈(a')中的氫鍵結性交聯部位，亦以具有含羰基之基及含氮雜環的氫鍵結性交聯部位為較佳。

[0050] <側鏈(a)：含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位之側鏈>

含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯

部位之側鏈(a)，只要為具有含羰基之基及/或含氮雜環者即可，其他之構成內容並未有特別之限定。該些氫鍵結性交聯部位，以具有含羰基之基及含氮雜環者為更佳。

[0051] 該些含羰基之基，只要為含有羰基者即可，並未有特別之限定，其具體例，可列舉如，例如，醯胺、酯、醯亞胺、羧基、羰基等。該些含羰基之基，可使用於前述主鏈導入含羰基之基而得之化合物，而導入於前述主鏈(主鏈部份的聚合物)之基亦可。可將該些含羰基之基導入前述主鏈之化合物並未有特別之限定，其具體例，可列舉如，酮、羧酸及其衍生物等。

[0052] 該些羧酸，例如，具有飽和或不飽和之烴基的有機酸等，該烴基，可為脂肪族、脂環族、芳香族等中之任一者。又，羧酸衍生物，具體而言，例如，羧酸酐、胺基酸、硫代羧酸(含氫硫基之羧酸)、酯、胺基酸、酮、醯胺類、醯亞胺類、二羧酸及其單酯等。

[0053] 又，前述羧酸及其衍生物等，具體而言，例如，丙二酸、馬來酸、琥珀酸、戊二酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、p-伸苯基二乙酸、p-羥基安息香酸、p-胺基安息香酸、氫硫基乙酸等之羧酸及含有取代基的該些羧酸；琥珀酸酐、馬來酸酐、戊二酸酐、苯二甲酸酐、丙酸酐、安息香酸酐等之酸酐；馬來酸酯、丙二酸酯、琥珀酸酯、戊二酸酯、乙酸乙酯等之脂肪族酯；苯二甲酸酯、異苯二甲酸酯、對苯二甲酸酯、乙基-m-胺基苯甲酸酯、甲基-p-羥基苯甲酸酯等之芳香族酯；醌、蒽

醌、萘醌等之酮；甘胺酸、酪氨酸、二甘氨酸、丙胺酸、纈氨酸(Valine)、白胺酸、絲氨酸(Serine)、蘇胺酸、離胺酸(Lysine)、天門冬酸、麩醯胺酸、半胱氨酸(Cysteine)、甲硫胺酸、脯氨酸(Proline)、N-(p-胺基苯甲醯基)- β -丙胺酸等之胺基酸；馬來醯胺、馬來醯胺酸(馬來單醯胺)、琥珀酸單醯胺、5-羥基戊醯胺、N-乙醯基乙醇胺、N,N'-伸六甲基雙(乙醯胺)、丙二醯胺、環絲氨酸(CycloSerine)、4-乙醯胺酚、p-乙醯胺安息香酸等之醯胺類；馬來醯亞胺、琥珀醯亞胺等之醯亞胺類；等。

[0054] 該些中，導入羰基(含羰基之基)而得之化合物，以琥珀酸酐、馬來酸酐、戊二酸酐、苯二甲酸酐等的環狀酸酐為佳，以馬來酸酐為特佳。

[0055] 又，前述側鏈(a)具有含氮雜環時，前述含氮雜環，可直接或介由有機基導入前述主鏈中即可，其構成內容等並未有特別之限制。該些含氮雜環，只要為雜環內含有氮原子者即可，但亦可使用雜環內具有氮原子以外的雜原子，例如，亦可使用具有硫原子、氧原子、磷原子等者亦可。其中，前述側鏈(a)中使用含氮雜環之情形中，因具有雜環構造，故可使形成交聯的氫鍵結更為強固，而可提高所得的本發明之熱可塑性彈性體組成物之拉伸強度，而為更佳。

[0056] 又，上述含氮雜環亦可具有取代基，該取代基，例如，甲基、乙基、(異)丙基、己基等之烷基；甲氧基、乙氧基、(異)丙氧基等之烷氧基；氟原子、氯原子、

溴原子、碘原子等之鹵素原子所形成之基；氰基；胺基；芳香族烴基；酯基；醚基；醯基；硫醚基；等，亦可使用該些組合。該些取代基的取代位置並未有特別之限定、取代基數目也未有別之限定。

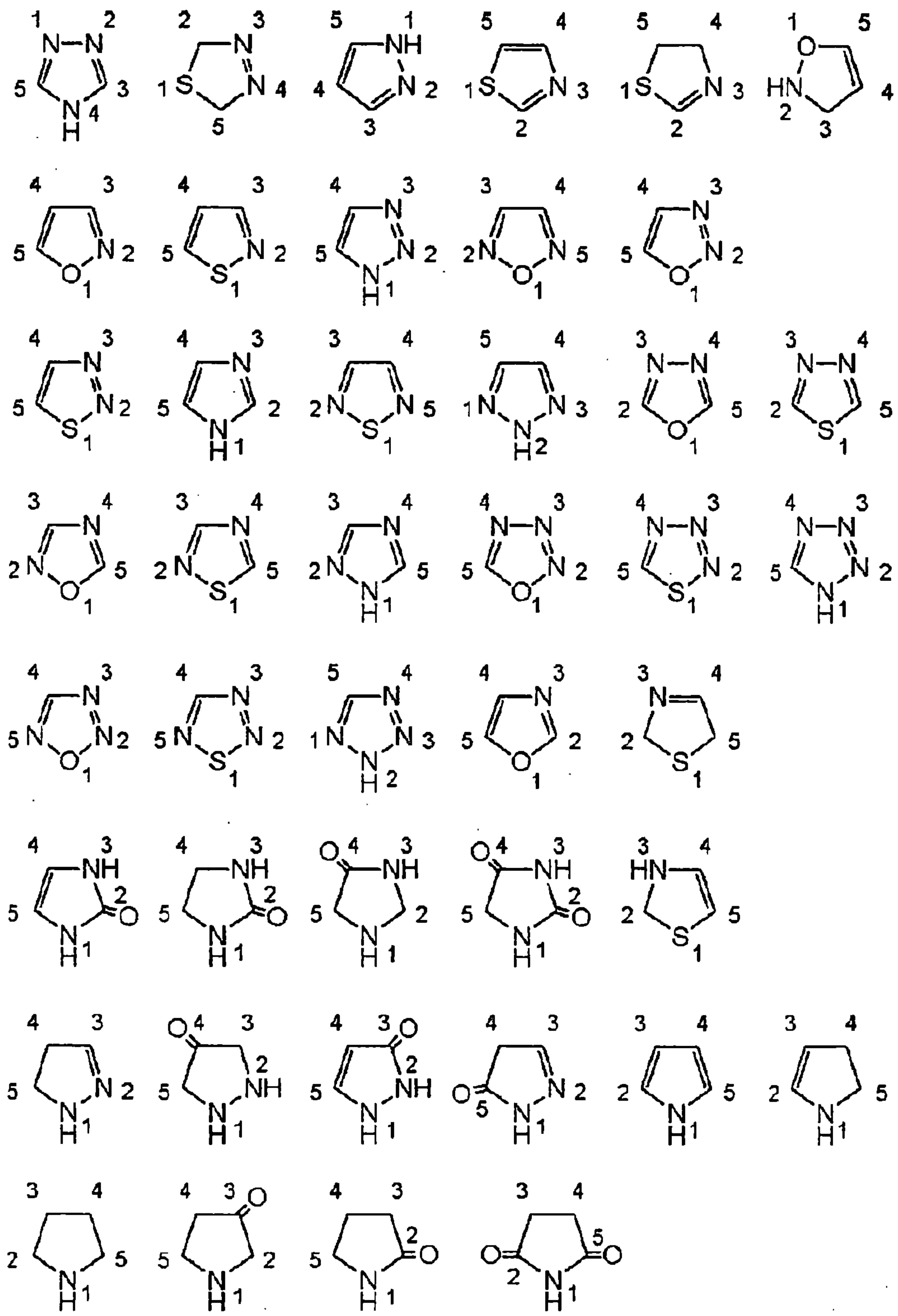
[0057] 又，上述含氮雜環，可具有芳香族性者亦可、不具有者亦可，具有芳香族性時，可使所得的本發明之熱可塑性彈性體組成物之壓縮永久變形或機械性強度更向上提升，而為更佳。

[0058] 又，該些含氮雜環，並未有特別之限制，但就使氫鍵結更為強固，使壓縮永久變形或機械性強度更向上提升等觀點，以 5 員環、6 員環為佳。該些含氮雜環，具體而言，例如，吡咯啉、吡咯啉酮、氧代吲哚(2-氧代吲哚)、吲哚酚(3-氧代吲哚)、二氧代吲哚、靛紅(isatin)、吲哚基、茛甲內醯胺(phthalimidine)、 β -異靛(isoindigo)、單卟啉、二卟啉、三卟啉、氮雜卟啉、酞青、血紅蛋白(Hemoglobin)、尿卟啉(uroporphyrin)、葉綠素(Chlorophyll)、葉紅素、咪唑、吡唑、三唑、四唑、苯併咪唑、苯併吡唑、苯併三唑、咪唑啉、咪唑酮(imidazolone)、咪唑啉酮(imidazolidone)、乙內醯脲、吡唑啉、吡唑酮(pyrazolone)、吡唑啉酮(pyrazolidone)、吲唑、並吲哚(pyridoindole)、嘌呤、辛啉(cinnoline)、吡咯、二氫吡咯(pyrroline)、吲哚、吲哚啉、羥吲哚、卟啉、啡噻吡(phenothiazine)、假吲哚(indolenine)、異吲哚、噁唑、噻唑、異噁唑、異噻唑、噁二唑、噻二唑、氧

雜三唑、硫代三唑、啡啉(phenanthroline)、噁吡、苯併噁吡、呋吡、喋啶、吡吡、啡吡、四吡、苯併噁唑、苯併異噁唑、鄰胺基苯甲(酸)(anthranilic(acid))、苯併噁唑、苯併呋咕(furazan)、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、蔥唑啉(Anthrazoline)、1,5-二氮萘(naphthyridine)、噁吡、嗒吡、嘧啶、喹唑啉、喹噁啉(quinoxaline)、三吡、組胺酸、三偶氮離胺酸、三聚氰胺、腺嘌呤、鳥嘌呤、胸腺嘧啶(thymine)、胞嘧啶(Cytosine)、羥乙基異三聚氰酸酯及該些衍生物等。該些中，特別是含氮 5 員環，以下述之化合物(化學式所記載之環狀構造)、下述通式(10)所表示之三唑衍生物及下述通式(11)所表示之咪唑衍生物為較佳之例示。又，該些可具有上述各種取代基，或經加成氫原子或解離者亦可。

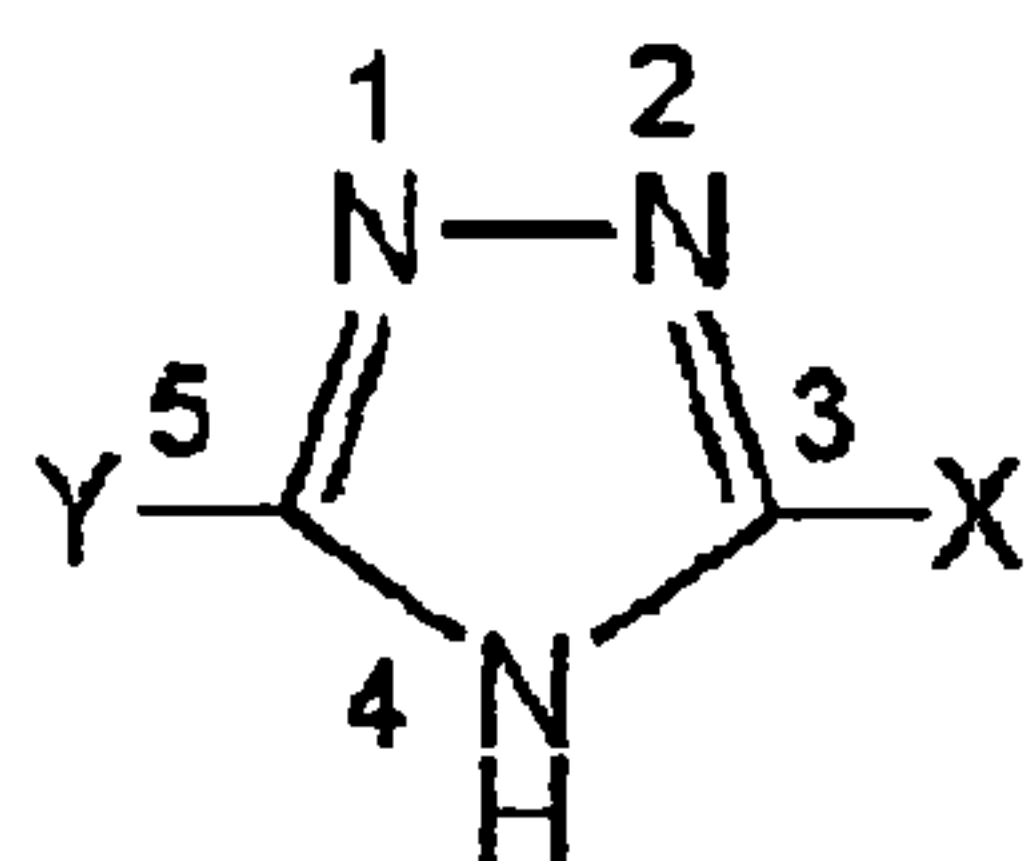
[0059]

[化2]

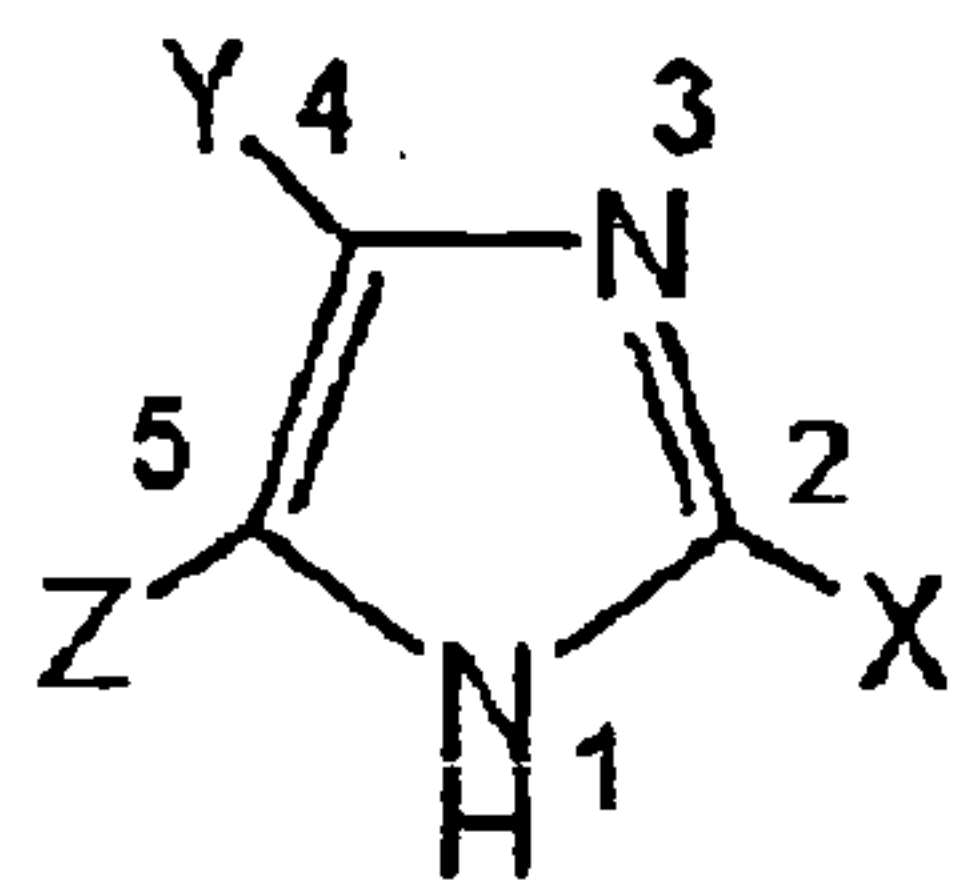


[0060]

[化3]



(10)



(11)

[0061] 上述通式(10)及(11)中之取代基 X、Y、Z，各自獨立為氫原子、碳數 1~30 之烷基、碳數 7~20 之芳烷基、碳數 6~20 之芳基或胺基。又，上述通式(10)中的 X 及 Y 之任一者並不為氫原子，同樣的，上述通式(11)中的 X、Y 及 Z 中之至少一個不為氫原子。

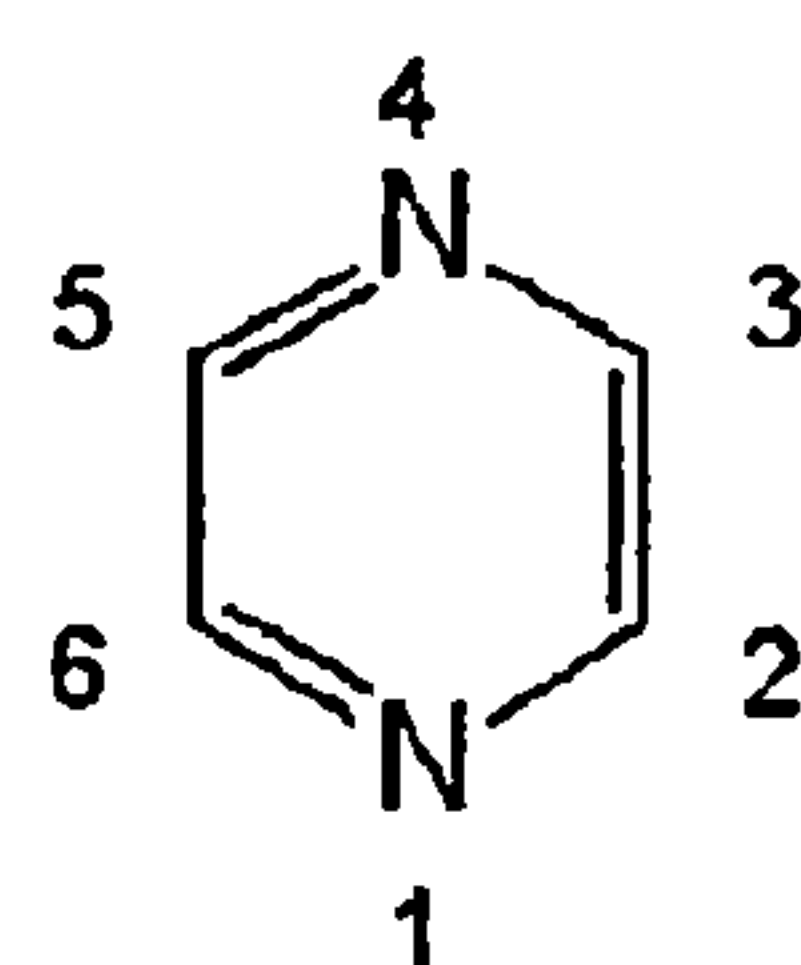
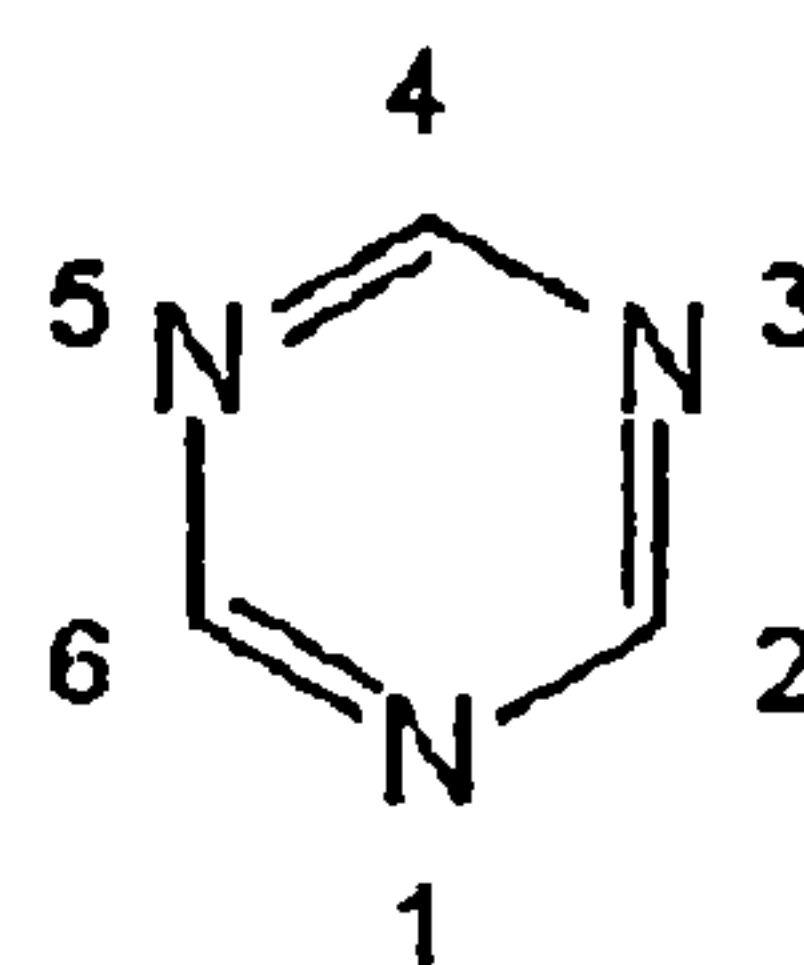
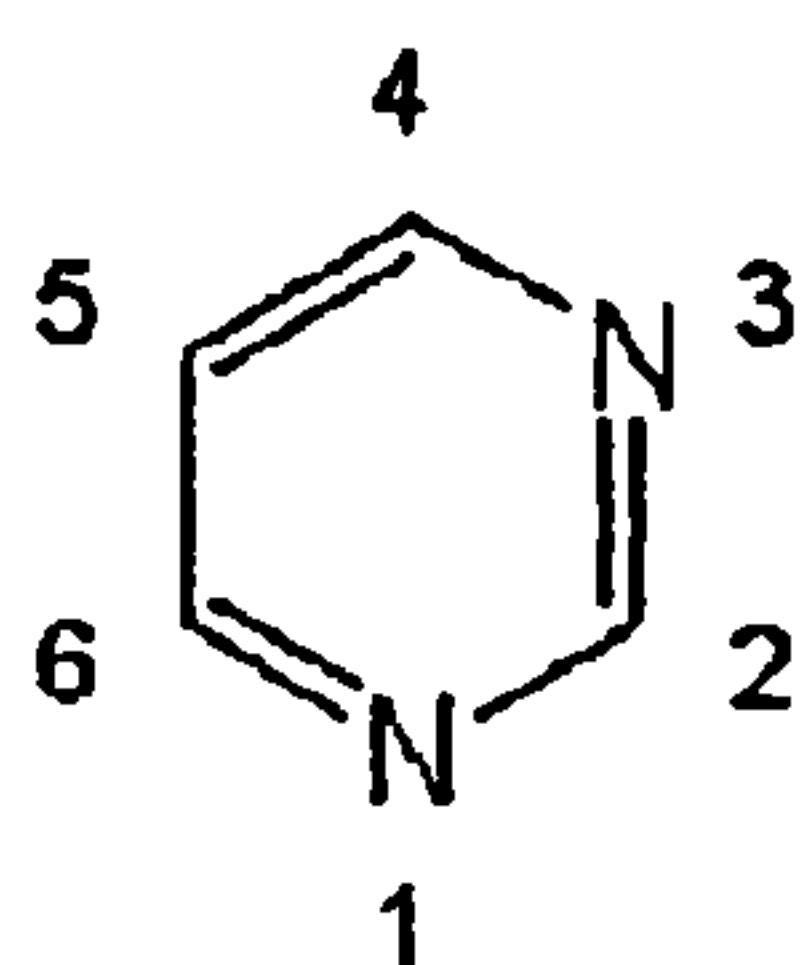
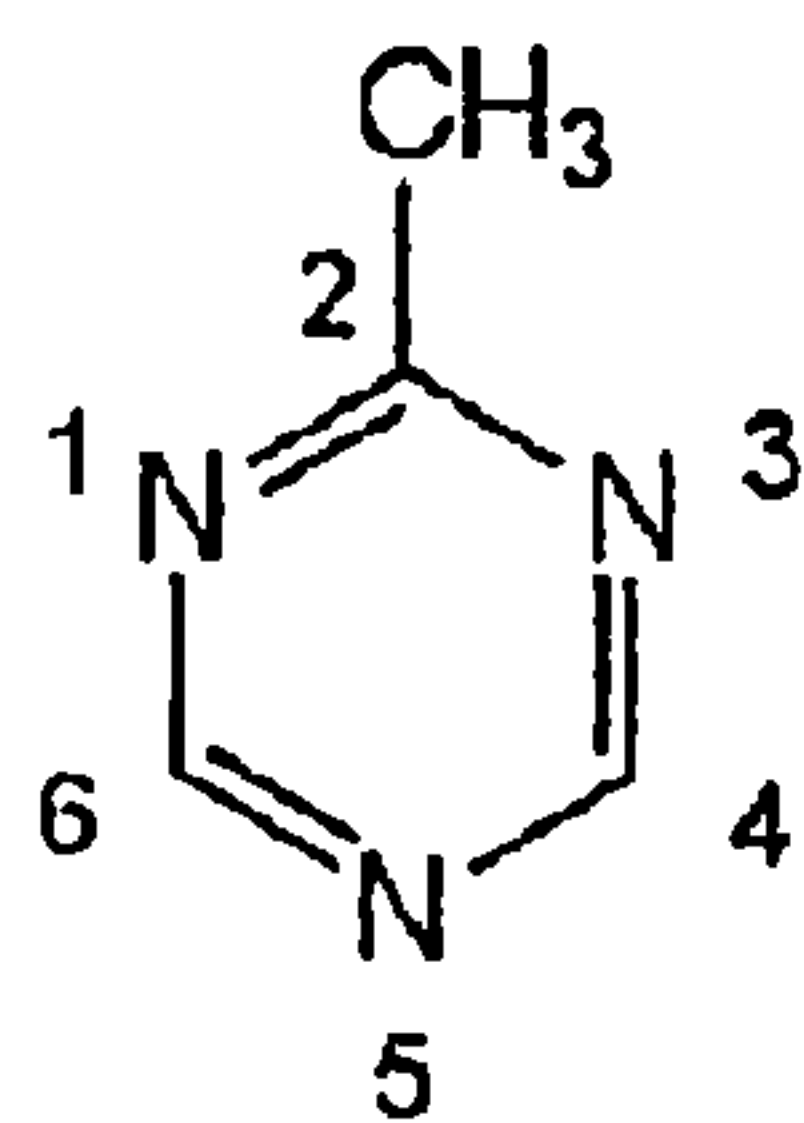
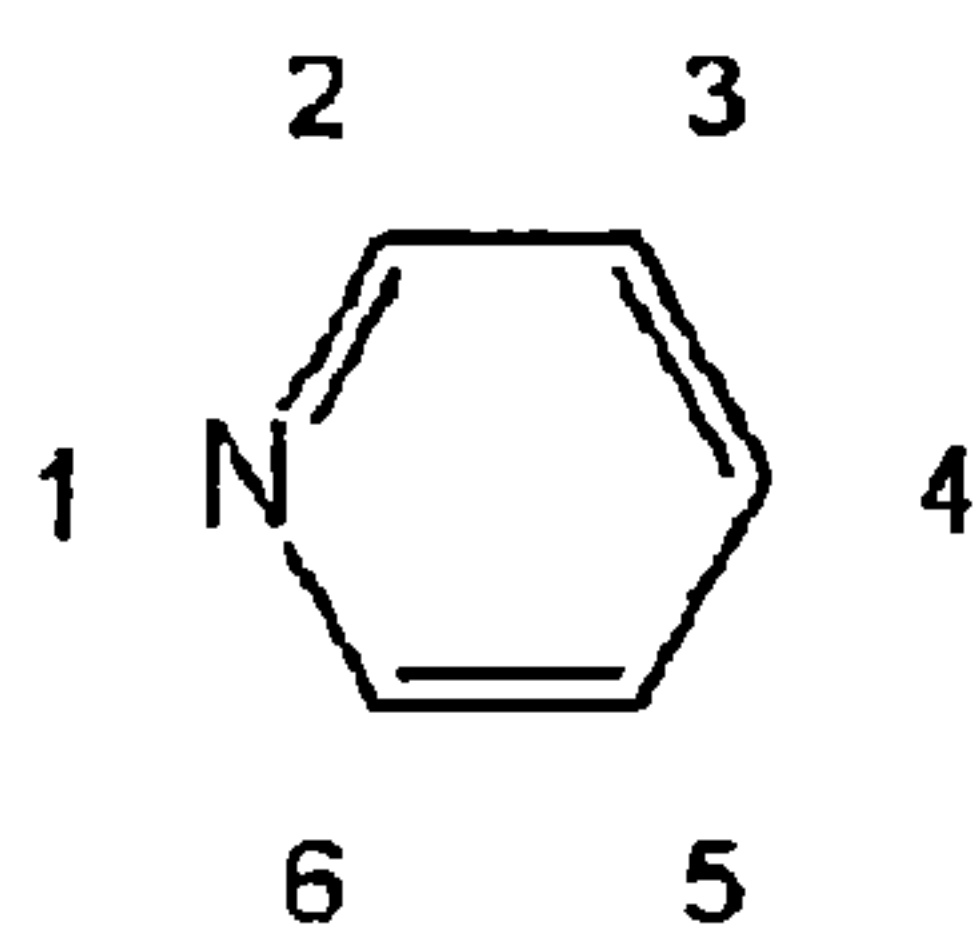
[0062] 該些取代基 X、Y、Z，除氫原子、胺基以外，具體而言，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基、十二烷基、硬脂基等之直鏈狀之烷基；異丙基、異丁基、s-丁基、t-丁基、異戊基、新戊基、t-戊基、1-甲基丁基、1-甲基庚基、2-乙基己基等之分支狀之烷基；苄基、苯乙基等之芳烷基；苯基、甲苯基(o-、m-、p-)、二甲苯基、三甲苯基等之芳基；等。

[0063] 該些中，取代基 X、Y、Z 為烷基，特別是為丁基、辛基、十二烷基、異丙基、2-乙基己基時，以其可使所得之本發明之熱可塑性彈性體組成物之加工性更為良好，而為更佳。

[0064] 又，含氮 6 員環，以下述之化合物為較佳之例示。該些可具有上述各種之取代基(例如，可具有前述含氮雜環之取代基)，經加成氫原子或解離者亦可。

[0065]

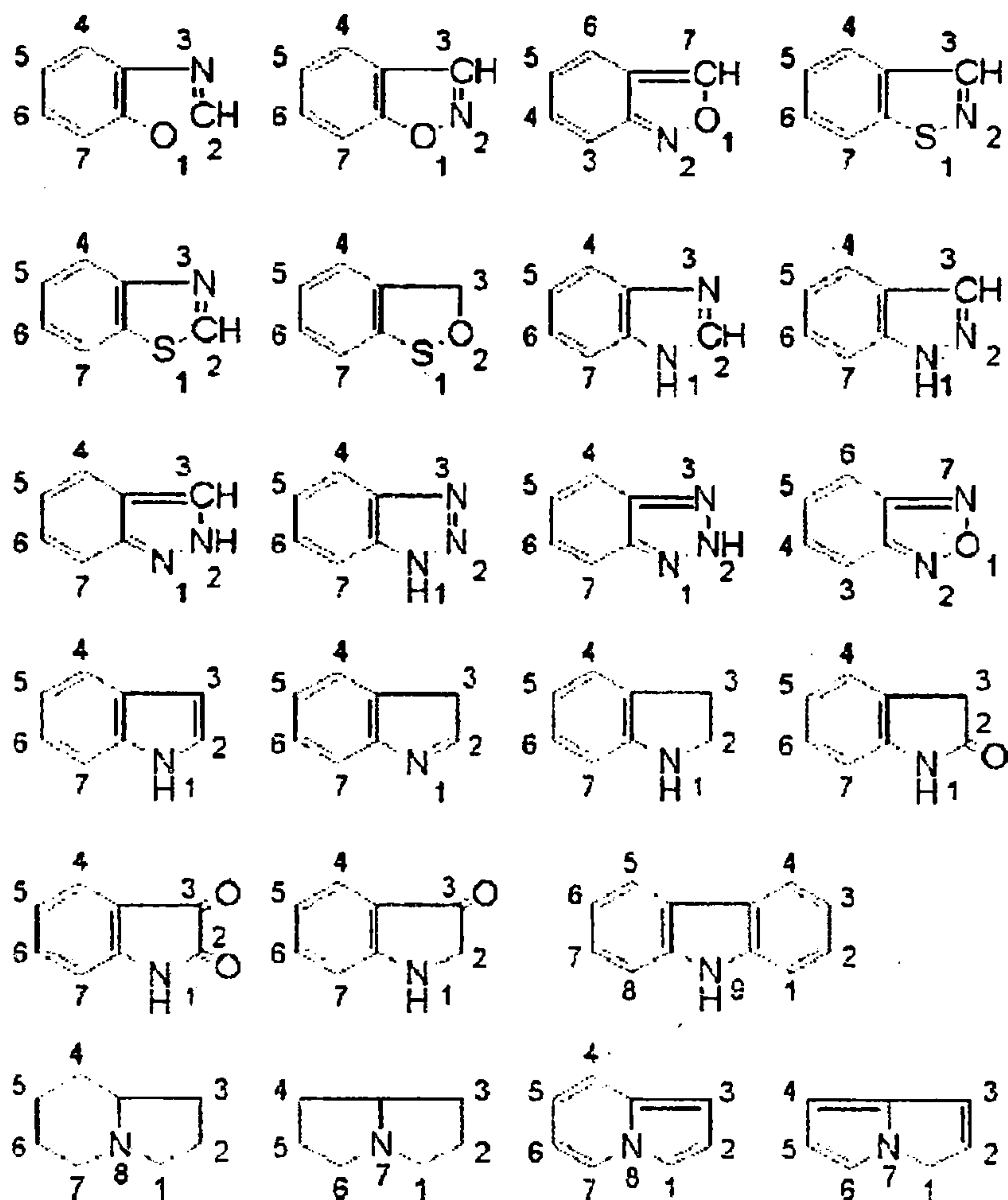
[化4]



[0066] 又，亦可使用上述含氮雜環與苯環或含氮雜環相互之間產生縮合者，具體而言，例如，以下述縮合環為較佳之例示。該些縮合環，可具有上述各種取代基，經加成氫原子或解離者亦可。

[0067]

[化5]



[0068] 該些含氮雜環中，就使所得之本發明之熱可塑性彈性體組成物之再利用性、壓縮永久變形、硬度及機械性強度、特別是拉伸強度更為優良之觀點，以使用由三唑環、異三聚氰酸酯環、噁二唑環、吡啶環、咪唑環、三吡啶環及乙內醯脲環中所選擇之至少 1 種為佳，以使用由三唑環、噁二唑環、吡啶環、咪唑環及乙內醯脲環中所選擇之至少 1 種為佳。

[0069] 又，前述側鏈(a)中，含有上述含羰基之基及上述含氮雜環二者之情形中，上述含羰基之基及上述含氮雜環，可以互相獨立之側鏈的方式導入主鏈中，又以上述

含羰基之基與上述含氮雜環介由互相相異之基鍵結而形成 1 個側鏈之方式導入主鏈者為更佳。因此，側鏈(a)以具有上述含羰基之基及上述含氮雜環的含有氫鍵結性交聯部位之側鏈，作為 1 個側鏈之方式導入主鏈者為佳，以含有下述通式(1)所表示之構造部份的側鏈以 1 個側鏈之方式導入主鏈者為更佳。

[0070]

[化6]



[0071]

[式(1)中，A 為含氮雜環；B 為單鍵結、氧原子、式：NR'(R'為氫原子或碳數 1~10 之烷基)所表示之胺基或硫原子，或可該些原子或基的有機基]。

如上所述般，前述側鏈(a)之前述氫鍵結性交聯部位，以含有上述通式(1)所表示之構造部份者為佳。

[0072] 其中，上述式(1)中之含氮雜環 A，具體而言，例如，上述所例示之含氮雜環等。又，上述式(1)中之取代基 B，具體而言，例如，單鍵；氧原子、硫原子或式：NR'(R'為氫原子或碳數 1~10 之烷基)所表示之胺基(又，以下，於簡便上，依情形之不同，式：NR'所表示之胺基亦僅稱為「胺基 NR'」)；可含有該些原子或基的碳數 1~20 之伸烷基或伸芳烷基；末端具有該些原子或基的碳數 1~20 之伸烷醚基(伸烷氧基、例如，-O-CH₂CH₂-

基)、伸烷基胺基(例如, $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基等)或伸烷基硫醚基(伸烷基硫基、例如, $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基);末端具有該些原子或基的碳數 1~20 之伸芳烷基醚基(伸芳烷基氧基)、伸芳烷基胺基或伸芳烷基硫醚基;等。

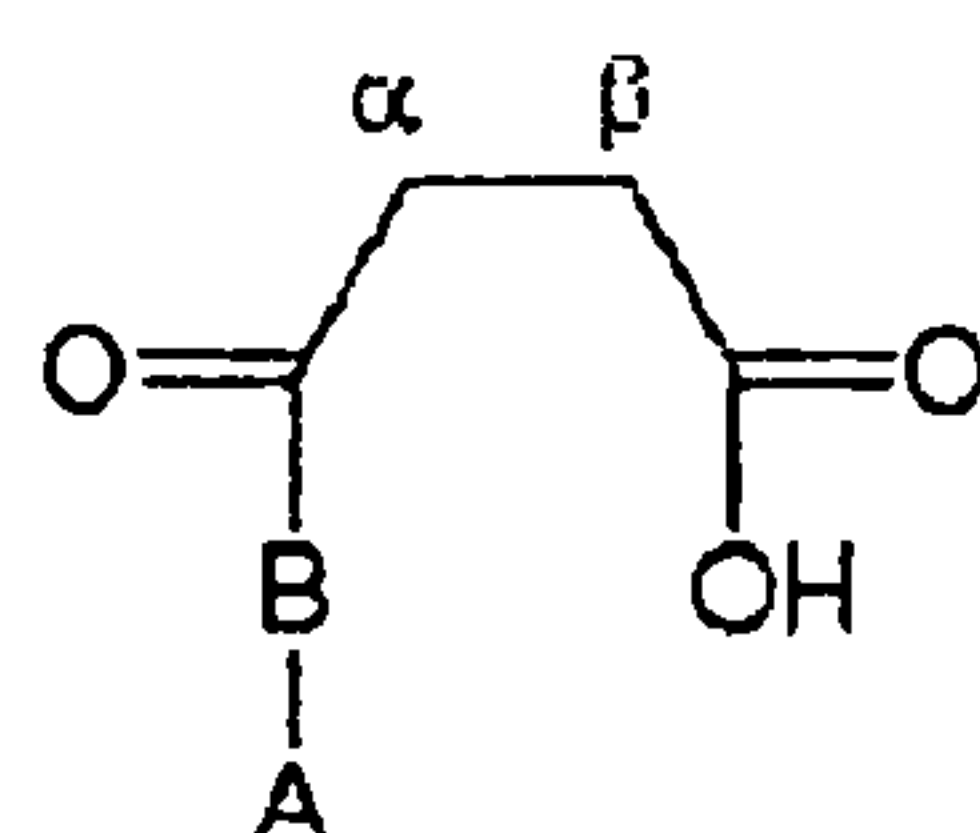
[0073] 其中,上述胺基 NR' 中,被選作為 R' 的碳數 1~10 之烷基,可列舉如,包含異構物之甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。上述式(1)中之取代基 B 中的氧原子、硫原子及胺基 NR' ;及末端具有該些原子或基的碳數 1~20 之伸烷基醚基、伸烷基胺基、伸烷基硫醚基,或伸芳烷基醚基、伸芳烷基胺基、伸芳烷基硫醚基等的氧原子、胺基 NR' 及硫原子,以其可與鄰接之羰基組合,而形成共軛系的酯基、醯胺基、醯亞胺基等為佳。

[0074] 該些中,前述取代基 B,以可形成共軛系的氧原子、硫原子或胺基;末端具有該些原子或基的碳數 1~20 之伸烷基醚基、伸烷基胺基或伸烷基硫醚基為佳,以胺基(NH)、伸烷基胺基($-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基)、伸烷基醚基($-\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基)為特佳。

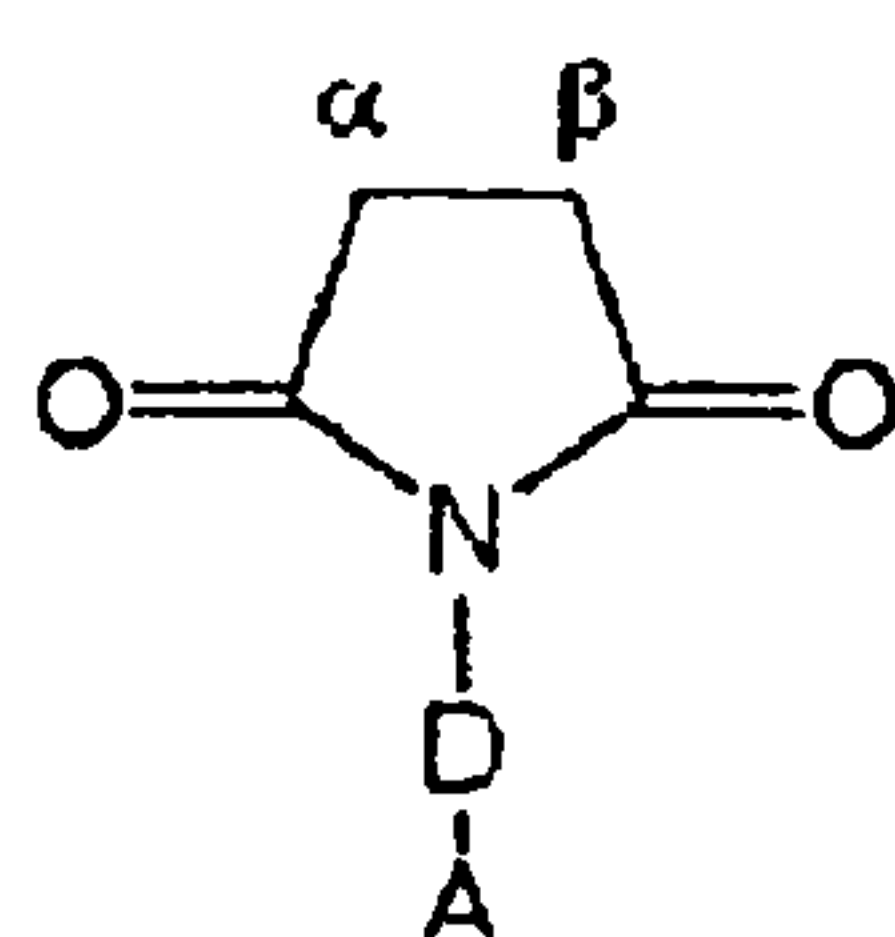
[0075] 又,側鏈(a)為,具有上述含羰基之基及上述含氮雜環的含有氫鍵結性交聯部位之側鏈時,具上述含羰基之基及上述含氮雜環的前述氫鍵結性交聯部位,以將下述式(2)或(3)所表示之 1 個側鏈,導入上述聚合物主鏈之 α 位或 β 位的側鏈者為較佳。

[0076]

[化7]



(2)



(3)

[0077] [式中，A 為含氮雜環，B 及 D 各自獨立為單鍵；氧原子、胺基 NR' (R' 為氫原子或碳數 1~10 之烷基) 或硫原子；或為可含有該些原子或基的有機基]。

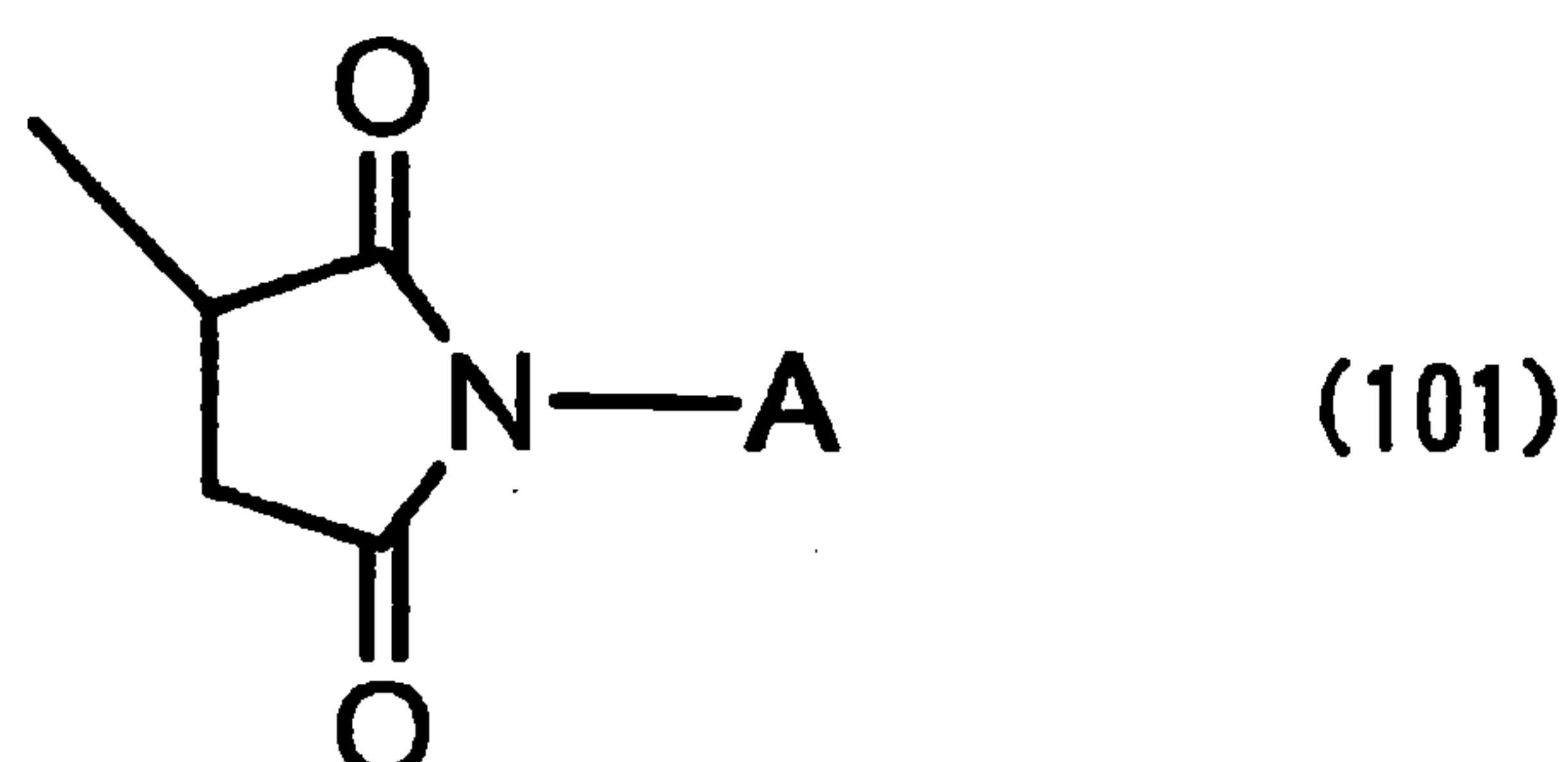
其中，含氮雜環 A 基本上與上述式(1)之含氮雜環 A 為相同內容，取代基 B 及 D 基本上各自獨立與上述式(1)之取代基 B 為相同之內容。但，上述式(3)中之取代基 D，以形成上述式(1)之取代基 B 所例示之內容中的單鍵；可含有氧原子、氮原子或硫原子的碳數 1~20 之伸烷基或伸芳烷基的共軛系者為佳，又以單鍵為特佳。即，以與上述式(3)之醯亞胺氮同時形成可含有氧原子、氮原子或硫原子的碳數 1~20 之伸烷基胺基或伸芳烷基胺基者為佳，以上述式(3)之醯亞胺氮直接鍵結含氮雜環(單鍵)者為特佳。具體而言，例如，上述取代基 D，可列舉如，單鍵；末端具有上述氧原子、硫原子或胺基的碳數 1~20 之伸烷醚或伸芳烷基醚基等；包含異構物之伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、伸苯基、二甲苯基等。

[0078] 又，側鏈(a)為具有上述含羰基之基及上述含氮雜環的含有氫鍵結性交聯部位之側鏈時，前述側鏈(a)之

前述氫鍵結性交聯部位以含有下述通式(101)所表示之構造部份者為佳。

[0079]

[化8]



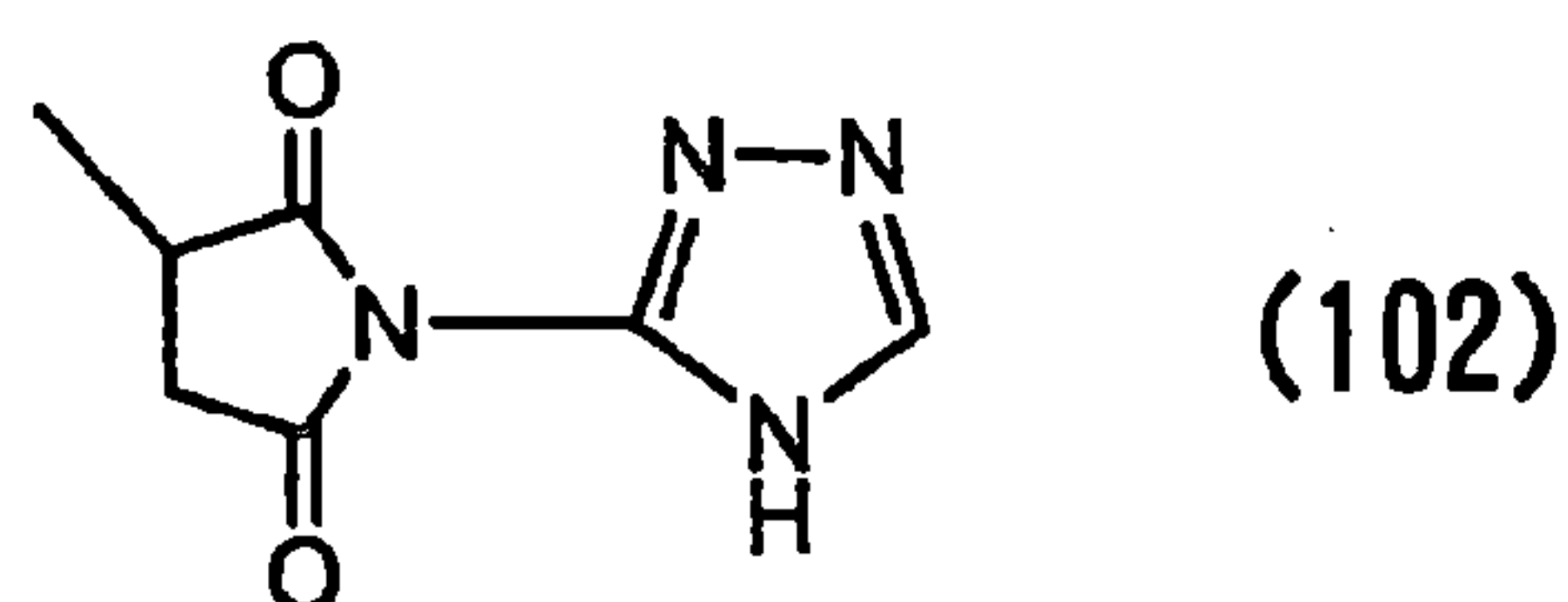
[0080]

[式(101)中，A 為含氮雜環]。

該些式(101)中之含氮雜環 A，基本上與上述式(1)之含氮雜環 A 為相同之內容。又，該些側鏈(a)之前述氫鍵結性交聯部位，就高模數(modulus)、高斷裂強度之觀點，以具下述通式(102)所表示之構造者為更佳。

[0081]

[化9]



[0082] 又，以前述側鏈(a)為上述通式(102)所表示之基為特佳。

[0083] 上述熱可塑性彈性體所具有的上述含羰基之基，與上述含氮雜環之比例，並未有特別之限定，一般以 2：1 時，容易形成具有互補性的相互作用，且容易製造等觀點，而為更佳。

[0084] 該些含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位之側鏈(a)，相對於主鏈部份 100 莫耳%，以導入 0.1~50 莫耳%比例(導入率)者為佳，以導入 1~30 莫耳%比例者為更佳。該些側鏈(a)之導入率未達 0.1 莫耳%時，則交聯時的拉伸強度或有不充份之情形，另外，超過 50 莫耳%時，因交聯密度過高，而會有失去橡膠彈性之情形。即，導入率為上述範圍內時，可經由上述熱可塑性彈性體的側鏈相互之間的相互作用，而可於分子間有效率地形成交聯，而可提高交聯時的拉伸強度，使再利用性優良化，而為更佳。

[0085] 上述導入率，於側鏈(a)為具有上述含羰基之基的含有氫鍵結性交聯部位之側鏈(a-i)，與具有上述含氮雜環的含有氫鍵結性交聯部位之側鏈(a-ii)，分別獨立地導入時，可將含有該含羰基之基的側鏈(a-i)與含有該含氮雜環的側鏈(a-ii)之比例，以將一組設定為 1 個側鏈(a)之方式計算而得。又，側鏈(a-i)及(a-ii)中，若有任一者為過剩之情形時，可以較多側之側鏈為基準，計算上述導入率即可。

[0086] 又，上述導入率，例如，主鏈部份為乙烯-丙烯橡膠(EPM)時，每一乙烯基及丙烯基單體單位 100 單位，於側鏈部份導入 0.1~50 單位左右的單體。

[0087] 又，側鏈(a)，於反應後形成前述主鏈的聚合物(彈性體性聚合物形成用之材料)中，以使用作為官能基的具有環狀酸酐基(更佳為馬來酸酐基)之聚合物(側鏈具有

環狀酸酐基的彈性體性聚合物)，與前述官能基(環狀酸酐基)與該環狀酸酐基進行反應所形成之氫鍵結性交聯部位的化合物(導入含氮雜環而得之化合物)進行反應之方式，而形成氫鍵結性交聯部位，使聚合物之側鏈作為側鏈(a)者為佳。導入該些含氮雜環而得之化合物，只要為上述所例示之含氮雜環者即可，具有可與馬來酸酐等的環狀酸酐基進行反應之取代基(例如，羥基、硫醇基、胺基等)的含氮雜環亦可。

[0088] 以下，將對側鏈(a)中之含氮雜環的鍵結位置進行說明。又，氮雜環於簡便上，亦稱為「含氮 n 員環化合物($n \geq 3$)」。

[0089] 以下說明之鍵結位置(「 $1 \sim n$ 位」)，為基於 IUPAC 命名法為基準所命名者。例如，具有 3 個具非共有電子對的氮原子之化合物時，依 IUPAC 命名法為基準，依序決定其鍵結位置。具體而言，例如，上述所例示之 5 員環、6 員環及縮合環的含氮雜環所記載之鍵結位置。

[0090] 該些側鏈(a)中，直接或介由有機基鍵結於共聚物的含氮 n 員環化合物之鍵結位置並未有特別之限定，可為任一鍵結位置(1 位 $\sim n$ 位)。較佳為，其之 1 位或 3 位 $\sim n$ 位。

[0091] 含氮 n 員環化合物所含之氮原子為 1 個(例如，吡啶環等)時，就容易於分子內形成螯合物，於作為組成物時具有優良的拉伸強度等物性之觀點，以 3 位 $\sim (n-1)$ 位為佳。經由選擇含氮 n 員環化合物之鍵結位置時，

可使彈性體性聚合物，於彈性體性聚合物相互的分子間，經由氫鍵結、離子鍵結、配位鍵結等而容易形成交聯，而容易形成具有優良的再利用性、機械性特性，特別是具有優良拉伸強度之傾向。

[0092]

<側鏈(b)：含有共價鍵結性交聯部位的側鏈>

本說明書中，「含有共價鍵結性交聯部位的側鏈(b)」係指，於形成彈性體性聚合物之主鏈的原子(通常、碳原子)上，共價鍵結性交聯部位(與後述含有胺基之化合物等「產生共價鍵結的化合物」等進行反應，而產生由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個鍵結的官能基等)為具有化學上為安定鍵結(共價鍵結)者之意。又，側鏈(b)為含有共價鍵結性交聯部位的側鏈時，於具有共價鍵結性部位，且具有可形成氫鍵結之基，而於側鏈間經由氫鍵結而形成交聯之情形中，可被使用作為後述之側鏈(c)(其中，若為不具有可於彈性體相互之間的側鏈間形成氫鍵結的氫之供體，與氫之受體等二者之情形，例如，若系中僅存在含有酯基(-COO-)的側鏈之情形時，因酯基(-COO-)相互之間並不會特別形成氫鍵結，故該基並不具有作為氫鍵結性交聯部位之機能。另外，例如，如羧基或三唑環般，於彈性體相互之間的側鏈上，分別含有具有作為氫鍵結的氫之供體的部位，與作為氫之受體的部位等二者的構造之情形中，因彈性體相互之間的側鏈之間形成氫鍵結，而形成含有氫鍵結

性交聯部位。又，例如，彈性體相互之間的側鏈間，因酯基與羥基共存，經由該些基而於側鏈間形成氫鍵結之情形時，形成該氫鍵結的部位則為氫鍵結性交聯部位。因此，可於配合側鏈(b)所具有的構造本身，或側鏈(b)所具有的構造與具有其他側鏈的取代基之種類等，皆可作為側鏈(c))。又，此處所稱之「共價鍵結性交聯部位」係指，經由共價鍵結而於聚合物相互之間(彈性體相互之間)進行交聯之部位。

[0093] 該些含有共價鍵結性交聯部位的側鏈(b)並未有特別之限制，可列舉如，以側鏈具有官能基之彈性體性聚合物(形成前述主鏈部份的聚合物)，與前述官能基反應形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)進行反應所形成的含有共價鍵結性交聯部位者為佳。該些側鏈(b)中之前述共價鍵結性交聯部位中的交聯，以形成由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個鍵結者為佳。因此，構成前述主鏈的聚合物所具有的前述官能基，以可產生由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個鍵結的官能基為佳。

[0094] 該些「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」，例如，1 分子中具有 2 個以上胺基及/或亞胺基(同時具有胺基及亞胺基之情形時，該些基之合計為 2 個以上)的聚胺化合物；1 分子中具有 2 個以上羥基的聚醇化合物；1 分子中具有 2 個以上異氰酸酯

(NCO)基的聚異氰酸酯化合物；1 分子中具有 2 個以上硫醇基(氫硫基)的聚硫醇化合物；1 分子中具有 2 個以上環氧基的聚環氧化合物；1 分子中具有 2 個以上羧基的聚羧酸化合物；1 分子中具有 2 個以上烷氧基矽烷基聚烷氧基矽烷化合物；等。其中，「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」係指，依該化合物所具有的取代基之種類，或利用該化合物進行反應時，反應的進行程度等，而導入前述氫鍵結性交聯部位及前述共價鍵結性交聯部位二者所形成的化合物(例如，利用具有 3 個以上羥基的化合物，經由共價鍵結形成交聯部位之情形中，依反應的進行程度，而會產生側鏈具有官能基之彈性體性聚合物中之該官能基與 2 個羥基進行反應，剩餘的 1 個羥基作為羥基方式留存的狀況，於該情形中，也可使形成氫鍵結性的交聯部位可同時導入其中)。因此，此處所例示的「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」中，亦包含「形成氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者的化合物」。基於該些觀點，於形成側鏈(b)之情形中，可於「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」之中，配合目的的設計，可經由適當地選擇化合物，或適當地控制反應進行之程度等，而形成側鏈(b)即可。又，形成共價鍵結性交聯部位之化合物具有雜環之情形，因可同時製造更有效率的氫鍵結性之交聯部位，故於後述的側鏈(c)中，可以更有效率地形成前述具有共價鍵結性交聯部位之側鏈。因此，具有該

雜環的化合物之具體例，將與製造側鏈(c)所使用的較佳化合物，特別是與說明側鏈(c)之同時進行說明。又，側鏈(c)，基於該構造內容，可稱為側鏈(a)或側鏈(b)等側鏈的較佳形態。

[0095] 可被利用作為該些「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」的聚胺化合物，例如，以下所示之脂環族胺、脂肪族聚胺、芳香族聚胺、含氮雜環胺等。

[0096] 該些脂環族胺、具體而言，例如，1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、二胺基環己烷、二-(胺基甲基)環己烷等。

[0097] 又，前述脂肪族聚胺，並未有特別之限制，可列舉如，甲基二胺、乙基二胺、丙基二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基戊烷、六甲基二胺、二胺基庚烷、二胺基十二烷、二乙基三胺、二乙胺基丙胺、N-胺基乙基哌嗪、三仲乙基四胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二異丙基乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、N,N'-二異丙基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、N,N'-二乙基-1,6-己二胺、N,N,N''-三甲基雙(六甲基)三胺等。

[0098] 前述芳香族聚胺及前述含氮雜環胺，並未有特別之限制，可列舉如，二胺基甲苯、二胺基二甲苯、四甲基二甲苯二胺、參(二甲胺基甲基)酚、甲基苯基二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒、3-胺基-1,2,4-三唑

等。

[0099] 又，前述聚胺化合物中，其 1 個以上之氫原子，可被烷基、伸烷基、伸芳烷基、氧基、醯基、鹵素原子等所取代，又，其骨架上，可含有氧原子、硫原子等的雜原子。

[0100] 又，前述聚胺化合物，可單獨使用 1 種或將 2 種以上合併使用。將 2 種以上合併使用情形的混合比，可配合本發明之熱可塑性彈性體(組成物)所使用的用途、本發明之熱可塑性彈性體(組成物)所要求之物性等，任意地調整比例。

[0101] 上述所例示之聚胺化合物中，又以六甲基二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、二胺基二苯基砜等，就壓縮永久變形、機械性強度，特別是拉伸強度的改善效果極高，而為更佳。

[0102] 前述聚醇化合物，只要為具有 2 個以上羥基的化合物時，其分子量及骨架等並未有特別之限定，例如，以下所示之聚醚聚醇、聚酯聚醇、其他之聚醇，及該些混合聚醇等。

[0103] 該些聚醚聚醇，具體而言，例如，乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丙三醇、1,1,1-三羥甲基丙烷、1,2,5-己三醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、4,4'-二羥基苯基丙烷、4,4'-二羥基苯基甲烷、季戊四醇等的多元醇所選出之至少 1 種，經附加由環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、苯乙烯氧化物等所選出之至少 1 種而得之聚醇；聚

氧四甲基氧化物；等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0104] 前述聚酯聚醇，具體而言，例如，由 1 種或 2 種以上之乙二醇、丙二醇、丁烷二醇戊烷二醇、己烷二醇、環己烷二甲醇、丙三醇、1,1,1-三羥甲基丙烷之其他低分子聚醇，與 1 種或 2 種以上之戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、對苯二甲酸、異苯二甲酸、二聚物酸其他之低分子羧酸或低聚物酸所形成之縮合聚合物；丙內酯、戊內酯等之開環聚合物；等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0105] 其他之聚醇，具體而言，例如，聚合物聚醇、聚碳酸酯聚醇；聚丁二烯聚醇；氫化聚丁二烯聚醇；丙烯酸聚醇；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、聚乙二醇月桂胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)月桂胺)、聚丙二醇月桂胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)月桂胺)、聚乙二醇辛胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)辛胺)、聚丙二醇辛胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)辛胺)、聚乙二醇硬脂胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)硬脂胺)、聚丙二醇硬脂胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)硬脂胺)等之低分子聚醇；等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0106] 前述聚異氰酸酯化合物，例如，2,4-甲苯基二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯基二異氰酸酯(2,6-TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷

二異氰酸酯(2,4'-MDI)、1,4-伸苯基二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、甲苯胺二異氰酸酯(TODI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)等之芳香族聚異氰酸酯、六甲基二異氰酸酯(HDI)、三甲基六甲基二異氰酸酯(TMHDi)、離胺酸二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸甲酯(NBDI)等的脂肪族聚異氰酸酯、反環己烷-1,4-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、H₆XDI(氫化XDI)、H₁₂MDI(氫化MDI)、H₆TDI(氫化TDI)等的脂環式聚異氰酸酯等之二異氰酸酯化合物；聚甲基聚苯基聚異氰酸酯等聚異氰酸酯化合物；該些異氰酸酯化合物之碳二醯亞胺變性聚異氰酸酯；該些異氰酸酯化合物之異三聚氰酸酯變性聚異氰酸酯；該些異氰酸酯化合物與上述所例示之聚醇化合物反應而得的胺基甲酸酯預聚合物；等，該些可單獨使用1種，或將2種以上合併使用皆可。

[0107] 聚硫醇化合物，只要為具有2個以上的硫醇基之化合物時，其分子量及骨架等並未有特別之限定，其具體例，可列舉如，甲烷二硫醇、1,3-丁烷二硫醇、1,4-丁烷二硫醇、2,3-丁烷二硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、1,10-癸烷二硫醇、1,2-乙烷二硫醇、1,6-己烷二硫醇、1,9-壬烷二硫醇、1,8-辛烷二硫醇、1,5-戊烷二硫醇、1,2-丙烷二硫醇、1,3-丙烷二硫醇、甲苯-3,4-二硫醇、3,6-二氯-1,2-苯二硫醇、1,5-萘二硫醇、1,2-苯二甲烷硫醇、1,3-苯二甲烷硫醇、1,4-苯二甲烷硫醇、4,4'-硫代雙苯硫醇、2,5-二氫硫基-1,3,4-噻二唑、1,8-二

氫硫基-3,6-二氧雜辛烷、1,5-二氫硫基-3-硫代戊烷、1,3,5-三吡-2,4,6-三硫醇(三氫硫基-三吡)、2-二-n-丁胺基-4,6-二氫硫基-s-三吡、三羥甲基丙烷參(β -硫代丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(硫代乙醇酸酯)、聚硫醇(聚硫醚聚合物(Thiokol)或硫醇變性高分子(樹脂、橡膠等))、三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0108] 又，前述聚環氧化合物，例如，只要為具有 2 個以上環氧基的化合物時，其分子量及骨架等並未有特別之限定，其具體例，可列舉如，雙酚 A 二縮水甘油醚(雙酚 A 型環氧樹脂)、雙酚 F 二縮水甘油醚(雙酚 F 型環氧樹脂)、3,4-環氧環己基甲基-3'4'-環氧環己烷羧酸酯、DCPD 型環氧樹脂、環氧酚醛清漆樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0109] 又，前述聚羧酸化合物，例如，為具有 2 個以上羧基的化合物時，其分子量及骨架等並未有特別之限定，其具體例，可列舉如，草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、丙烷三羧酸、苯三羧酸等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0110] 又，前述聚烷氧基矽烷化合物，例如，具有 2 個以上烷氧基矽烷基的化合物時，其分子量及骨架等並未有特別之限定，其具體例，可列舉如，三-(三甲氧基矽烷

基丙基)異三聚氰酸酯、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、1,6-雙(三甲氧基矽烷基)己烷、雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]胺等，該些可單獨使用 1 種，或將 2 種以上合併使用皆可。

[0111] 該些與「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」進行反應之構成前述主鏈的聚合物所具有的官能基，可列舉如，以可與由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個的(產生：形成)鍵結之官能基為佳，該官能基，又以環狀酸酐基、羥基、胺基、羧基、異氰酸酯基、硫醇基等為較佳之例示。

[0112] 又，具有前述側鏈(b)的彈性體性聚合物(B)中，該側鏈(b)之部份中，1 分子中至少具有 1 個前述共價鍵結性交聯部位中之交聯，即，經由前述官能基與上述「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」進行反應而形成的共價鍵結所得之交聯，特別是形成由內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個的鍵結所得之交聯時，以具有 2 個以上者為佳，以具有 2~20 個為較佳，以具有 2~10 個為更佳。

[0113] 又，前述側鏈(b)之共價鍵結性交聯部位中的交聯，於含有三級胺基鍵結(-N=)、酯鍵結(-COO-)時，以其可更容易改善所得熱可塑性彈性體(組成物)之壓縮永久變形及機械性強度(斷裂伸度、斷裂強度)等之理由，而

為更佳。又，該情形中，相對於三級胺基鍵結(-N=)、酯鍵結(-COO-)而言，包含於彈性體中之具有含可形成氫鍵結之基的側鏈時(例如，另外存在有具有含有羥基等之側鏈的彈性體等情形)中，前述共價鍵結性交聯部位，為具有作為後述側鏈(c)之機能。例如，作為前述側鏈(a')的具有前述側鏈(a)之彈性體性聚合物(B)(即彈性體性聚合物(B)為具有側鏈(a)及(b)二者之彈性體性聚合物的情形)中，共價鍵結性交聯部位中之交聯為具有前述三級胺基鍵結及/或前述酯鍵結時，該些基，與側鏈(a)(具有含羰基之基及/或含氮雜環的側鏈)中之基會形成氫鍵結(相互作用)，而為可使交聯密度更向上提升者。又，就形成含有該些三級胺基鍵結(-N=)、酯鍵結(-COO-)的構造之側鏈(b)的觀點，「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」於上述所例示之內容中，以聚乙二醇月桂胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)月桂胺)、聚丙二醇月桂胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)月桂胺)、聚乙二醇辛胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)辛胺)、聚丙二醇辛胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)辛胺)、聚乙二醇硬脂胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)硬脂胺)、聚丙二醇硬脂胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)硬脂胺)為佳。

[0114] 又，也有即使利用上述形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)時，可經由反應的進行速度或取代基之種類、所使用的原料之化學計量比等，可與氫鍵結性的交聯部位同時導入之情形，故前述共

價鍵結性交聯部位的較佳構造，將與說明側鏈(c)中的共價鍵結性交聯部位之較佳構造時同時說明。

[0115]

<側鏈(c)：含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位等二者的側鏈>

該些側鏈(c)為，1個側鏈中，含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位等二者的側鏈。該些側鏈(c)所含的氫鍵結性交聯部位，與側鏈(a')中所說明的氫鍵結性交聯部位為相同之內容，又以與側鏈(a)中的氫鍵結性交聯部位為相同之內容為佳。又，側鏈(c)所含之共價鍵結性交聯部位，也可利用與側鏈(b)中之共價鍵結性交聯部位為相同之內容(其較佳之交聯亦可利用相同之內容)。

[0116] 該些側鏈(c)為，側鏈具有官能基之彈性體性聚合物(形成前述主鏈部份之聚合物)，與可與前述官能基進行反應，而形成具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物(導入有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物)進行反應而形成之側鏈為佳。

形成具有該些氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物(導入有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物)，以具有雜環(最佳為含氮雜環)且可形成型成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)為佳，其中，又以含有雜環之聚醇、含有雜環之聚胺、含有雜環之聚硫醇等為更佳。

[0117] 又，含有該些雜環之聚醇、聚胺及聚硫醇，除為具有雜環(最佳為含氮雜環)者以外，亦可適當利用與前述「可形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」中所說明的聚醇、聚胺及聚硫醇為相同之內容者。又，該些含有雜環之聚醇，並未有特別之限制，可列舉如，雙、參(2-羥乙基)異三聚氰酸酯、麴酸(kojic acid)、二羥基二噻烷、三羥乙基三吡等。又，前述含有雜環之聚胺，並未有特別之限制，可列舉如，乙醯呱吡、哌嗪、雙(胺基丙基)哌嗪、苯併呱吡、三聚氰胺等。又，該些含有雜環之聚硫醇，可列舉如，二氫硫基噻二唑、三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯等。如上所述般，側鏈(c)，以側鏈具有官能基之彈性體性聚合物(形成前述主鏈部份之聚合物)，與含有雜環之聚醇、聚胺及聚硫醇等進行反應，而得之側鏈為佳。

[0118] 又，與「形成具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物(導入有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物)」進行反應之構成前述主鏈的聚合物所具有的官能基，以可產生(產生：形成)至少 1 個由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出的鍵結之官能基為佳，該官能基，以環狀酸酐基、羥基、胺基、羧基、異氰酸酯基、硫醇基等為較佳之例示。

[0119] 又，具有前述側鏈(c)之彈性體性聚合物(B)中，於該側鏈(c)之部份中，1 分子中至少具有 1 個前述前

述共價鍵結性交聯部位之交聯，特別是形成至少 1 個由內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之鍵結而得之交聯時，以具有 2 個以上為佳，以具有 2~20 個為較佳，以具有 2~10 個為更佳。又，前述側鏈(c)之共價鍵結性交聯部位中之交聯，因含有三級胺基鍵結(-N=)、酯鍵結(-COO-)，故就更能改善所得之熱可塑性彈性體(組成物)之壓縮永久變形及機械性強度(斷裂伸度、斷裂強度)等理由，而為更佳。

[0120]

(側鏈(b)~(c)中之共價鍵結性交聯部位的較佳構造)

有關側鏈(b)及/或(c)中，共價鍵結性交聯部位中之交聯，於含有三級胺基鍵結(-N=)、酯鍵結(-COO-)時，該些鍵結部位亦具有作為氫鍵結性交聯部位之機能，故就可更高度地改善所得熱可塑性彈性體(組成物)之壓縮永久變形及機械性強度(斷裂伸度、斷裂強度)之理由而為更佳。如上所述般，具有共價鍵結性交聯部位之側鏈中的三級胺基鍵結(-N=)或酯鍵結(-COO-)，於與其他側鏈之間，於形成氫鍵結時，該含有三級胺基鍵結(-N=)、酯鍵結(-COO-)的共價鍵結性交聯部位，亦具有氫鍵結性交聯部位，故具有作為側鏈(c)之機能。

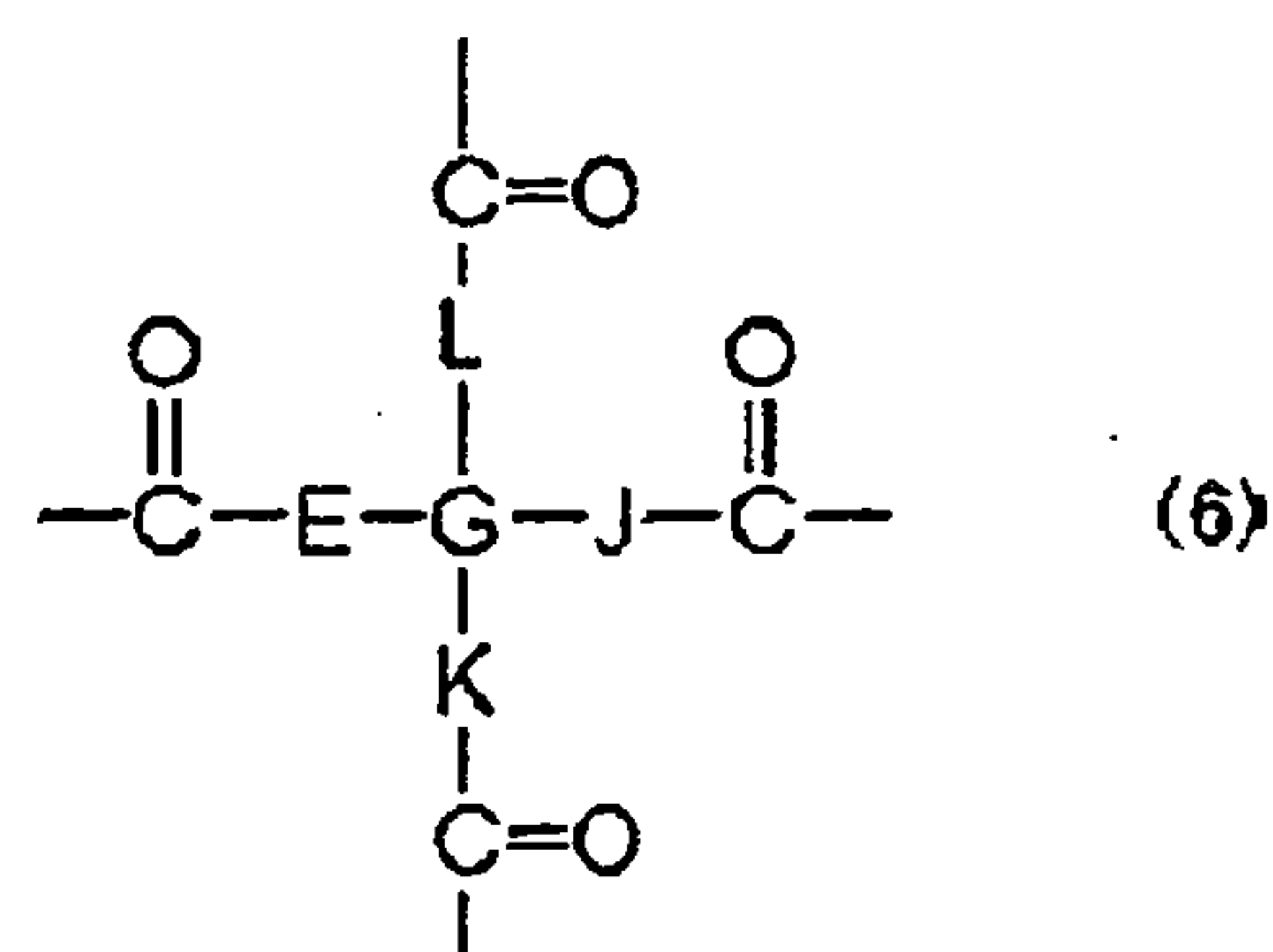
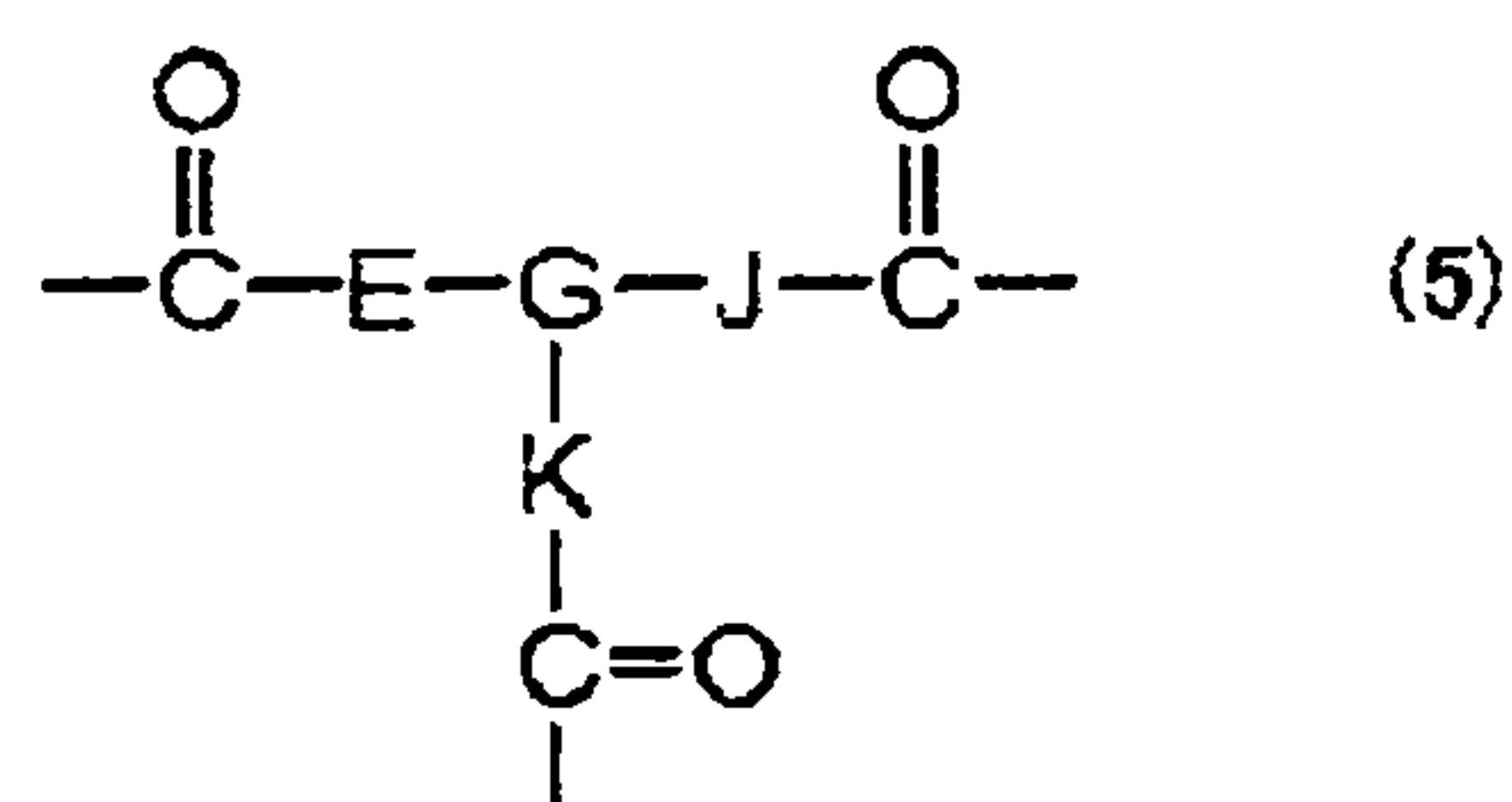
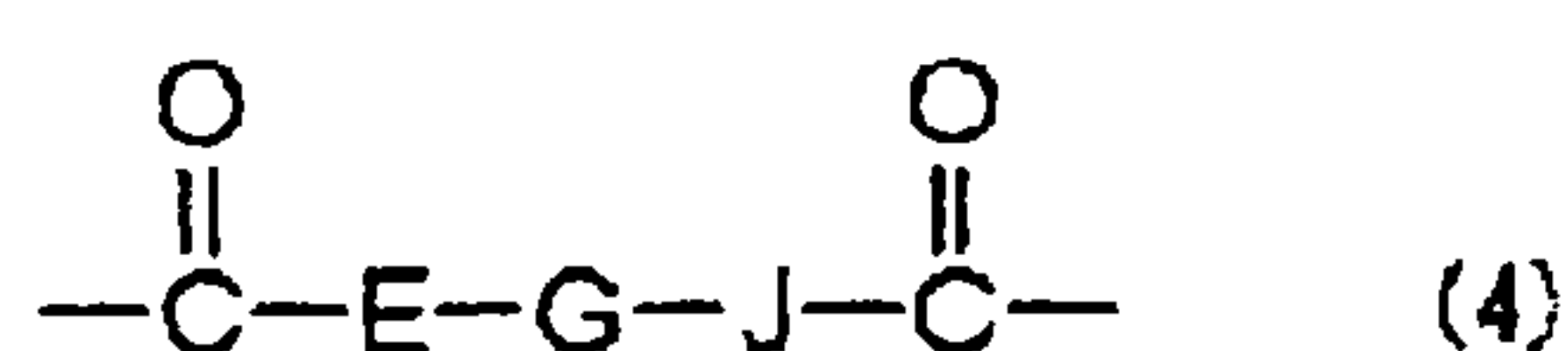
[0121] 又，例如，作為前述側鏈(a')之具有前述側鏈(a)的彈性體性聚合物(B)時，於含有前述三級胺基鍵結及/或前述酯鍵結的具有共價鍵結性交聯部位之情形中，前述三級胺基鍵結及/或前述酯鍵結，於與前述側鏈(a)中之基

形成氫鍵結(相互作用)時，將更能提高交聯密度。其中，可與構成前述主鏈之聚合物所具有的官能基進行反應，形成含有前述三級胺基鍵結及/或前述酯鍵結之共價鍵結性交聯部位的化合物(可形成具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物)，可列舉如，聚乙二醇月桂胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)月桂胺)、聚丙二醇月桂胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)月桂胺)、聚乙二醇辛胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)辛胺)、聚丙二醇辛胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)辛胺)、聚乙二醇硬脂胺(例如，N,N-雙(2-羥乙基)硬脂胺)、聚丙二醇硬脂胺(例如，N,N-雙(2-甲基-2-羥乙基)硬脂胺)為較佳之例示。

[0122] 前述側鏈(b)及/或側鏈(c)之上述共價鍵結性交聯部位中之交聯，以含有至少 1 個下述通式(4)~(6)之任一者所表示之構造者為佳，以式中之 G 為含有三級胺基鍵結、酯鍵結者為更佳(又，以下的構造中，含有氫鍵結性交聯部位時，具有該構造的側鏈，可作為側鏈(c)使用)。

[0123]

[化10]



[0124] 上述通式(4)~(6)中，E、J、K 及 L 各自獨立

為單鍵；氧原子、胺基 NR' (R' 為氫原子或碳數 1~10 之烷基)或硫原子；或為可含有該些原子或基的有機基， G 為可含有氧原子、硫原子或氮原子的直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 1~20 之烴基。

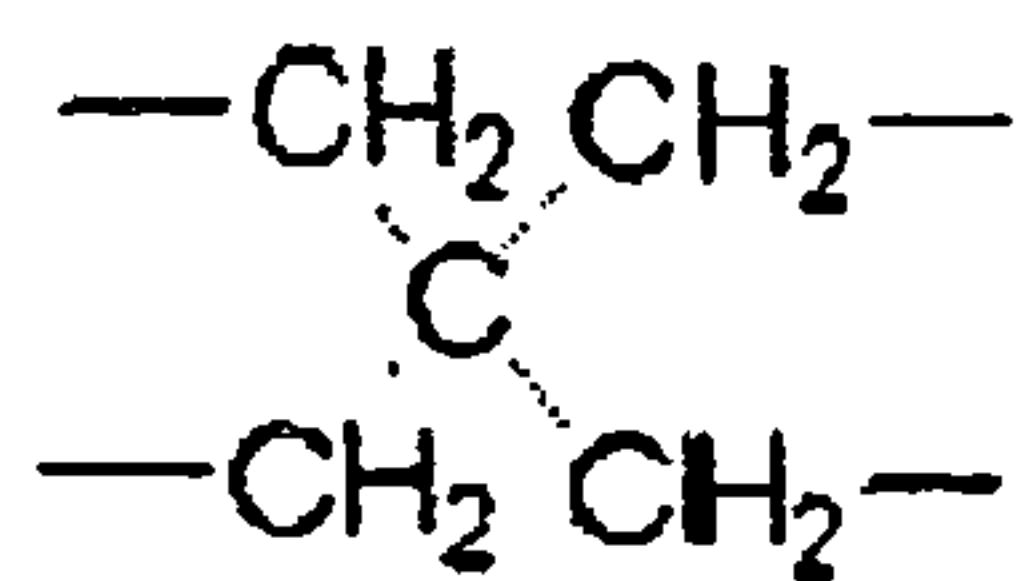
[0125]，其中，取代基 E 、 J 、 K 及 L 基本上各自獨立與上述通式(1)之取代基 B 為相同之內容。

[0126] 又，取代基 G ，例如，伸甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,5-伸戊基、1,6-伸己基、1,7-伸庚基、1,8-伸辛基、1,9-伸壬基、1,10-伸癸基、1,11-十一烷基、1,12-十二烷基等伸烷基； N,N -二乙基十二烷基胺-2,2'-二基、 N,N -二丙基十二烷基胺-2,2'-二基、 N,N -二乙基辛胺-2,2'-二基、 N,N -二丙基辛胺-2,2'-二基、 N,N -二乙基硬脂胺-2,2'-二基、 N,N -二丙基硬脂胺-2,2'-二基；伸乙烯基；1,4-伸環己基等的 2 價的脂環式烴基；1,4-伸苯基、1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,3-伸苯基雙(伸甲基)基等之 2 價之芳香族烴基；丙烷-1,2,3-三基、丁烷-1,3,4-三基、三甲胺-1,1,1'''-三基、三乙胺-2,2,2'''-三基等的 3 價的烴基；異三聚氰酸酯基、三吡基等的含有氧原子、硫原子或氮原子之 3 價的環狀烴；下述式(12)及(13)所表示之 4 價的烴基；及該些組合而形成的取代基；等。又，該些式中之取代基 G ，就具有高耐熱性、氫鍵結，而可形成高強度之觀點，以具有異三聚氰酸酯基(異三聚氰酸酯環)之構造者為佳。又，該些式中之取代基 G ，就具有高耐熱性、氫鍵結，而可形成高強度之觀點，以下述通式(111)所表

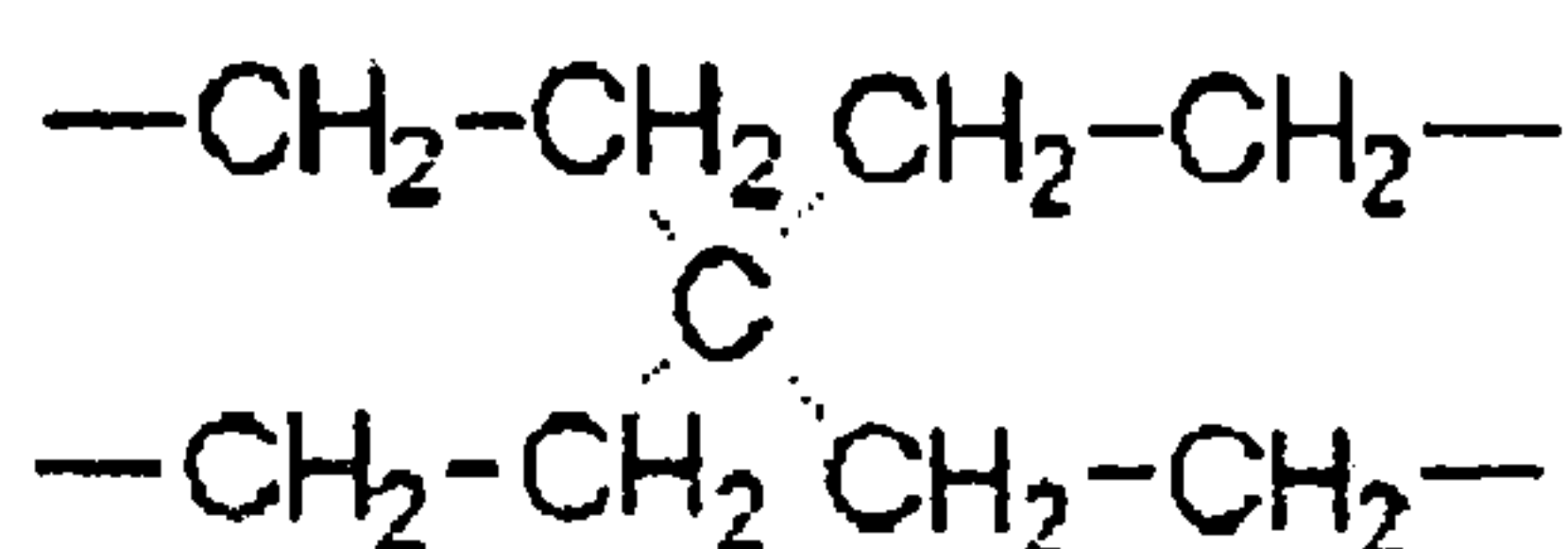
示之基及下述通式(112)所表示之基為較佳。

[0127]

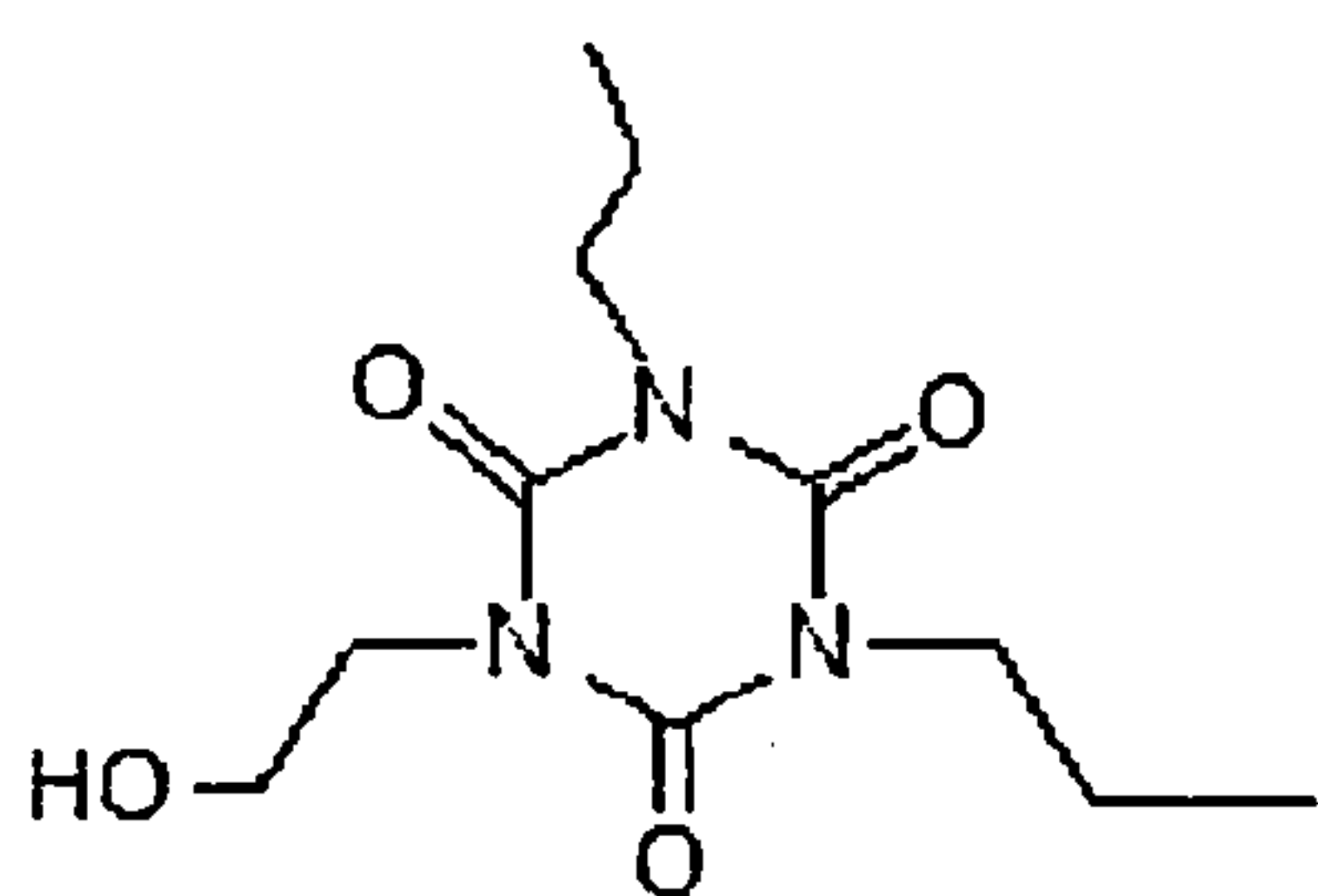
[化11]



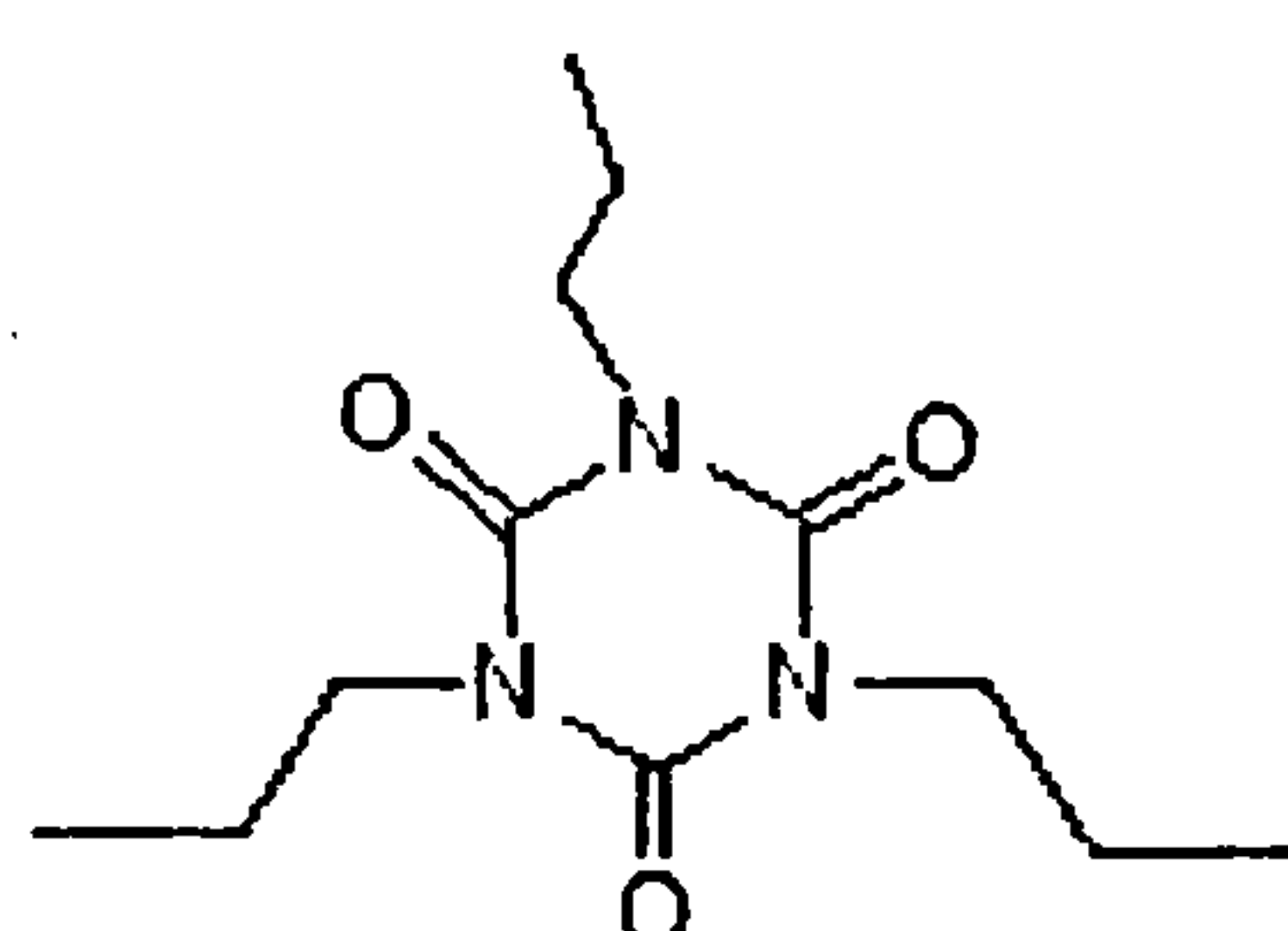
(12)



(13)



(111)

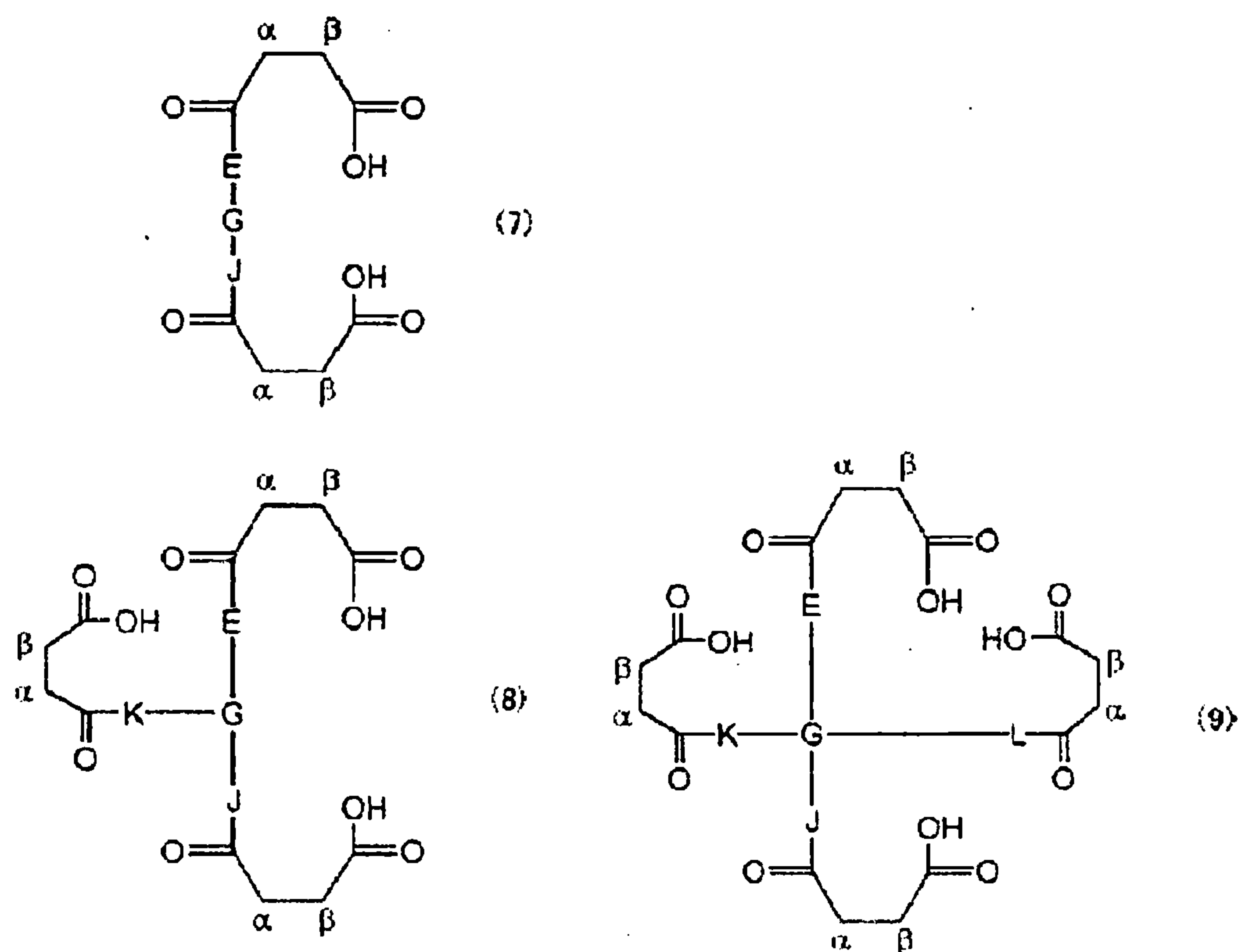


(112)

[0128] 又，前述側鏈(c)之上述共價鍵結性交聯部位中之交聯，以含有至少 1 個鍵結於上述彈性體性聚合物之主鏈的 α 位或 β 位的下述式(7)~(9)之任一者所表示之構造者為佳，以含有式中之 G 為三級胺基者為更佳(式(7)~(9)所示構造為含有羥基與羰基，亦稱為含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者的構造，具有該構造之側鏈具有作為側鏈(c)之機能)。

[0129]

[化12]

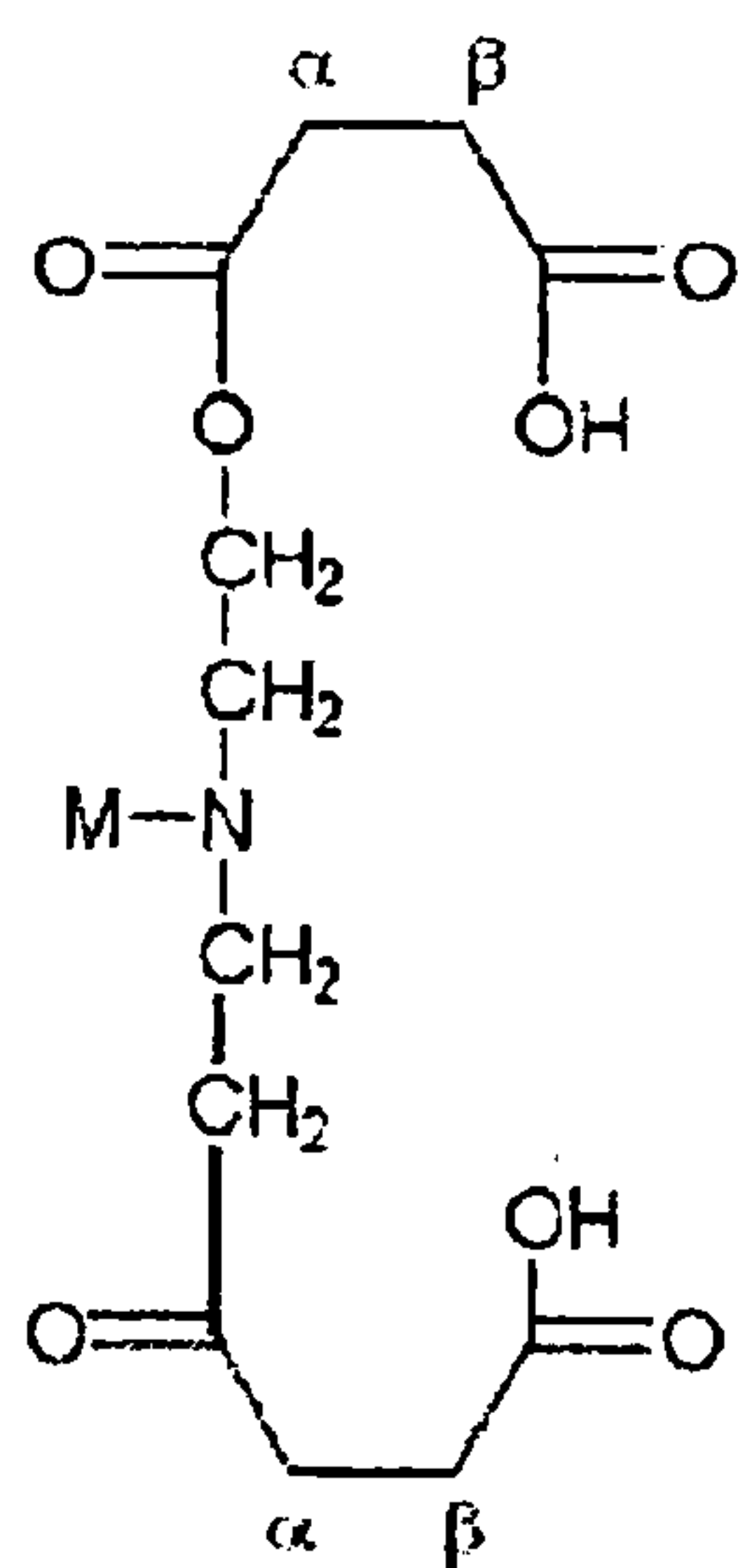


[0130] 式(7)~(9)中，取代基 E、J、K 及 L，基本上各自獨立與上述式(4)~(6)之取代基 E、J、K 及 L 為相同之內容，取代基 G，基本上與上述式(4)之取代基 G 為相同之內容。

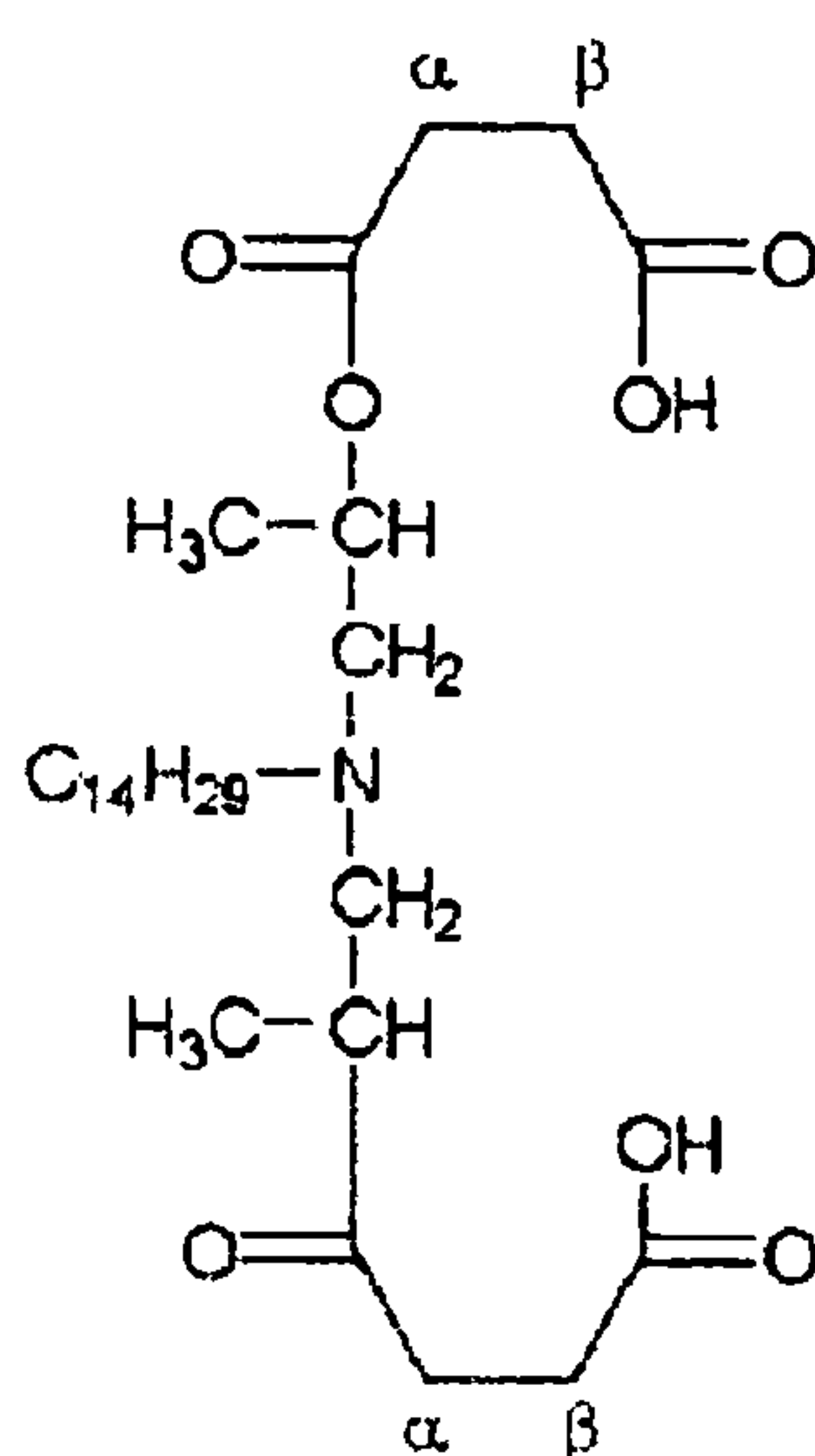
[0131] 又，該些式(7)~(9)之任一者所表示之構造，具體而言，例如，下述式(14)~(25)所表示之構造為較佳之例示內容。

[0132]

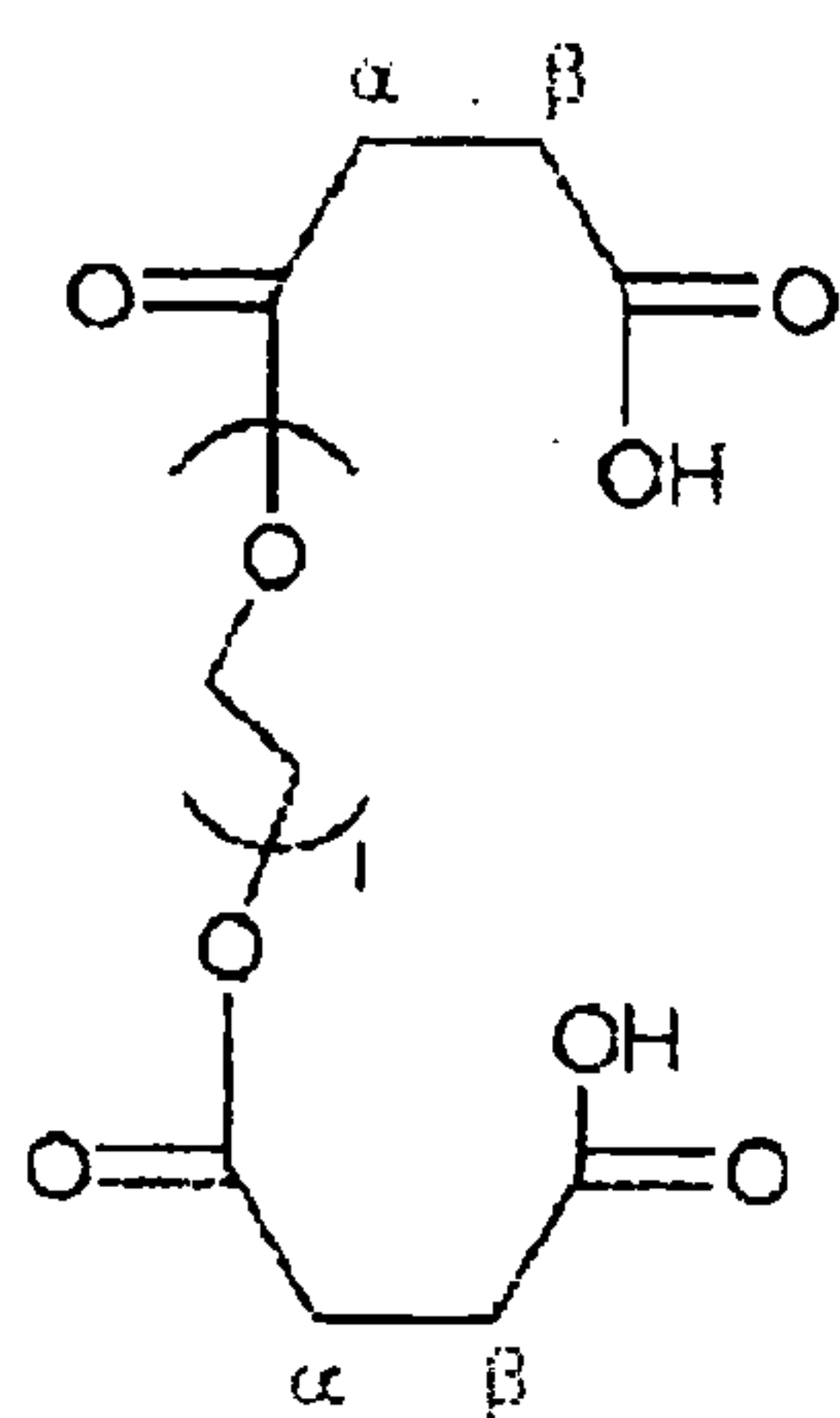
[化13]



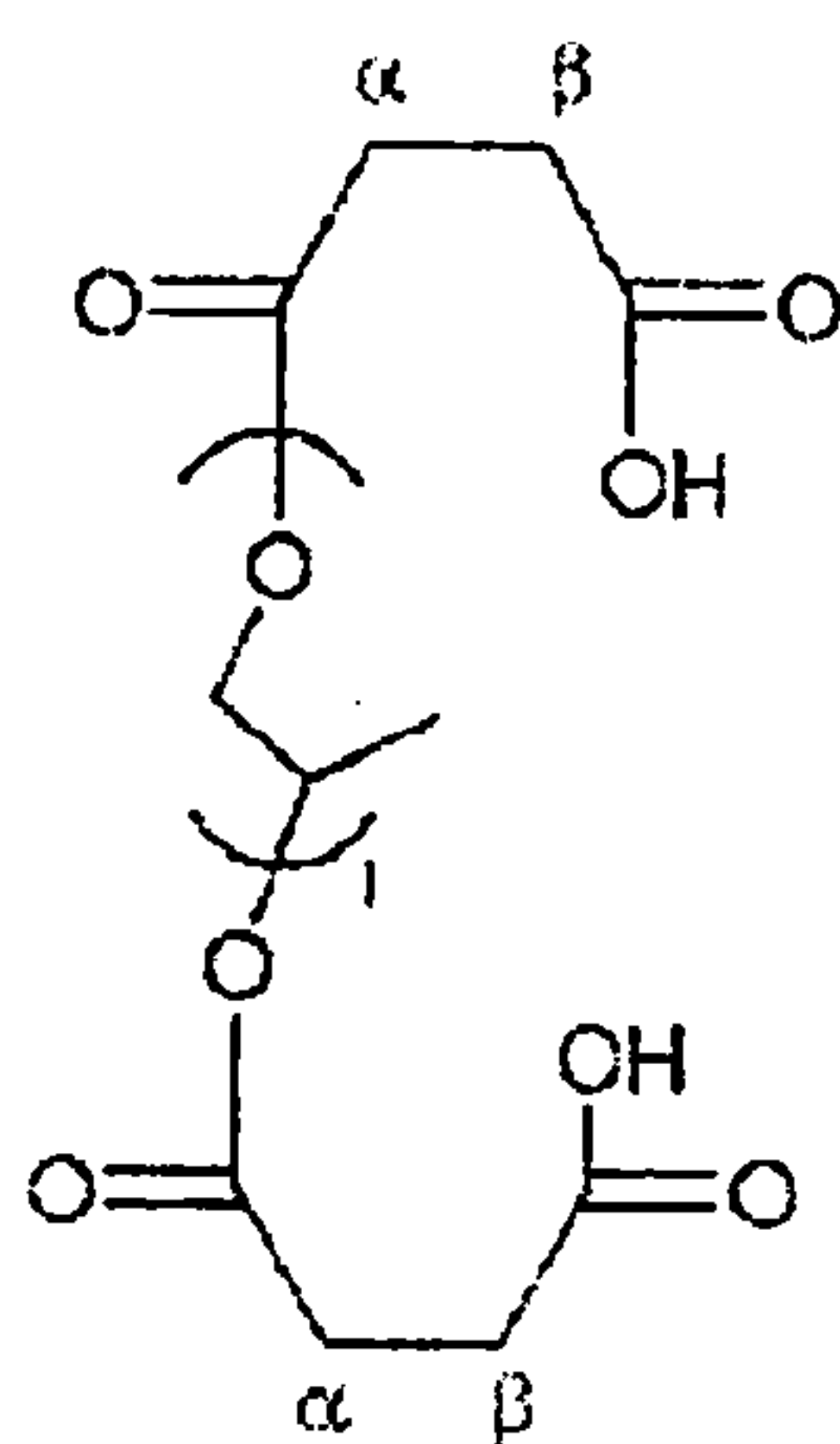
$M = C_8H_{17}, C_{12}H_{25}, C_{18}H_{37}$
(14)



(15)



(16)

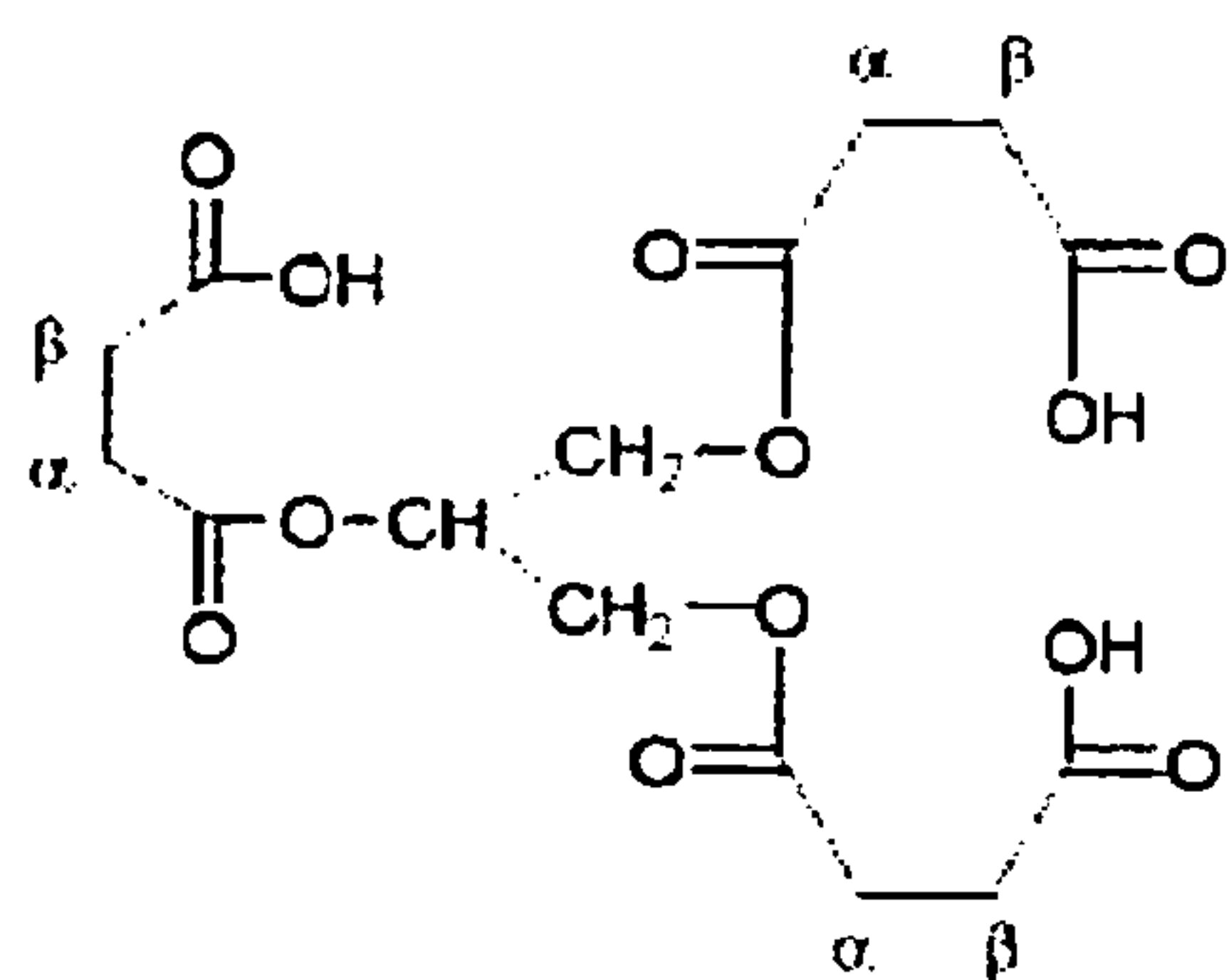


(17)

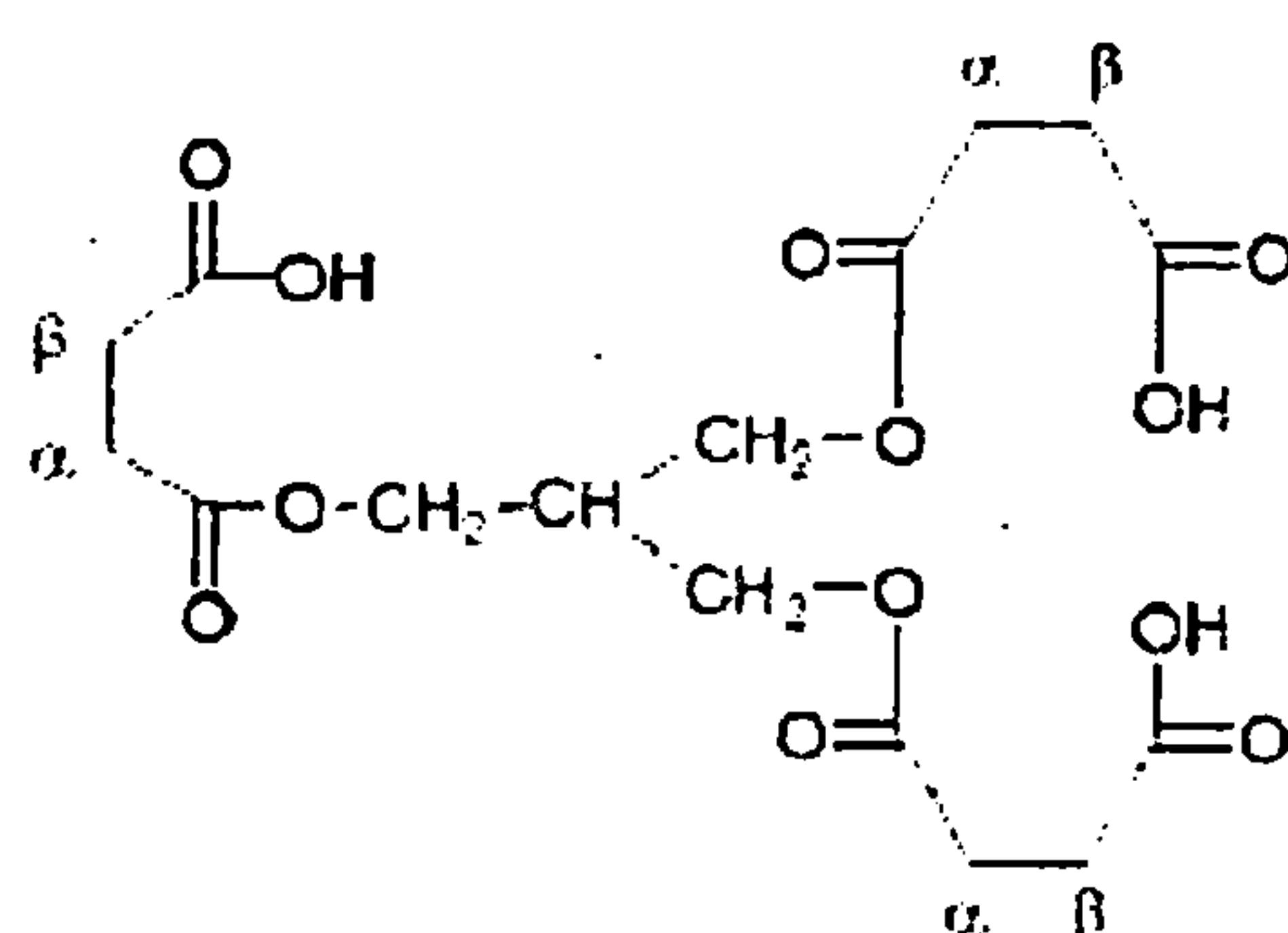
[0133] (式中，1 表示 1 以上之整數)。

[0134]

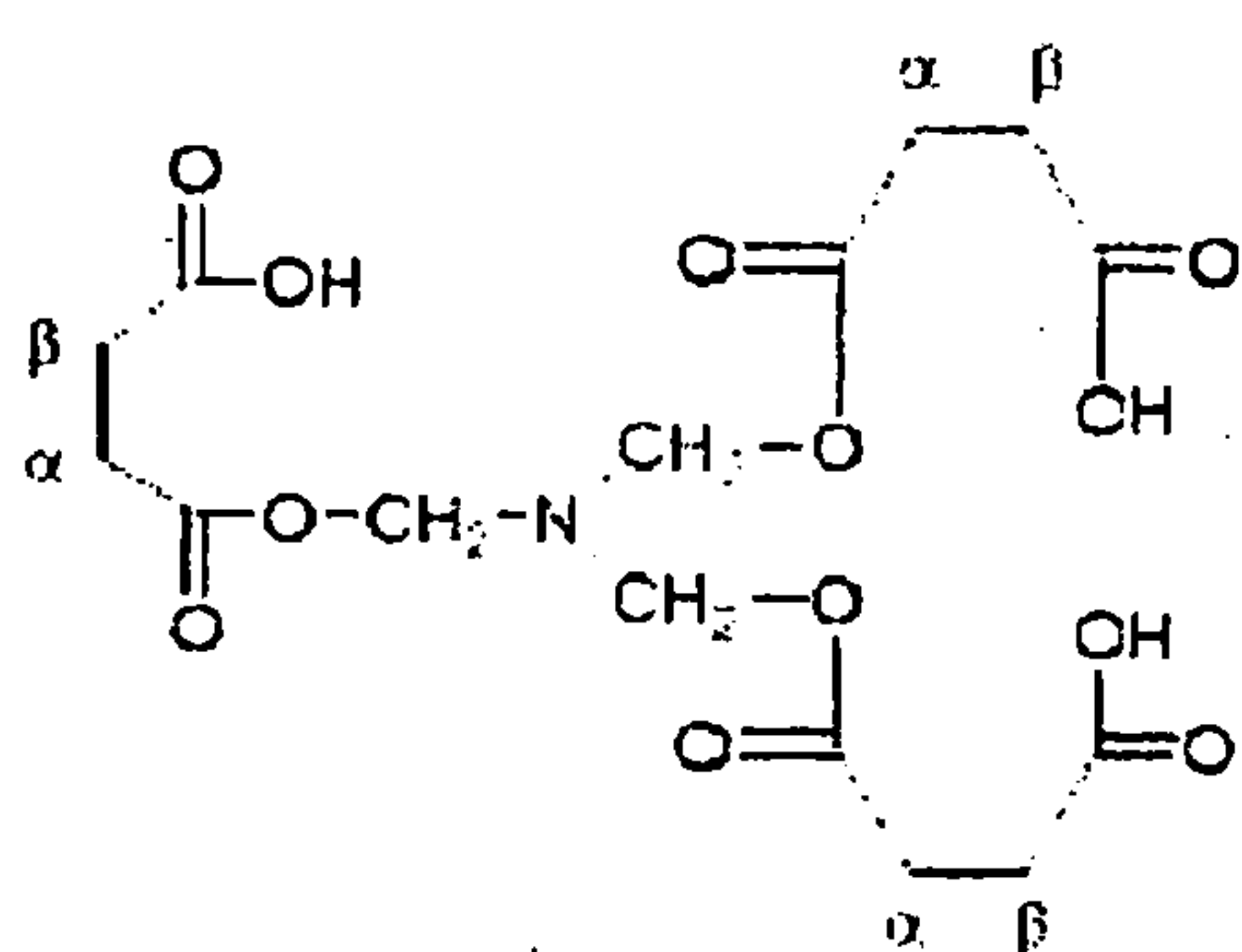
[化14]



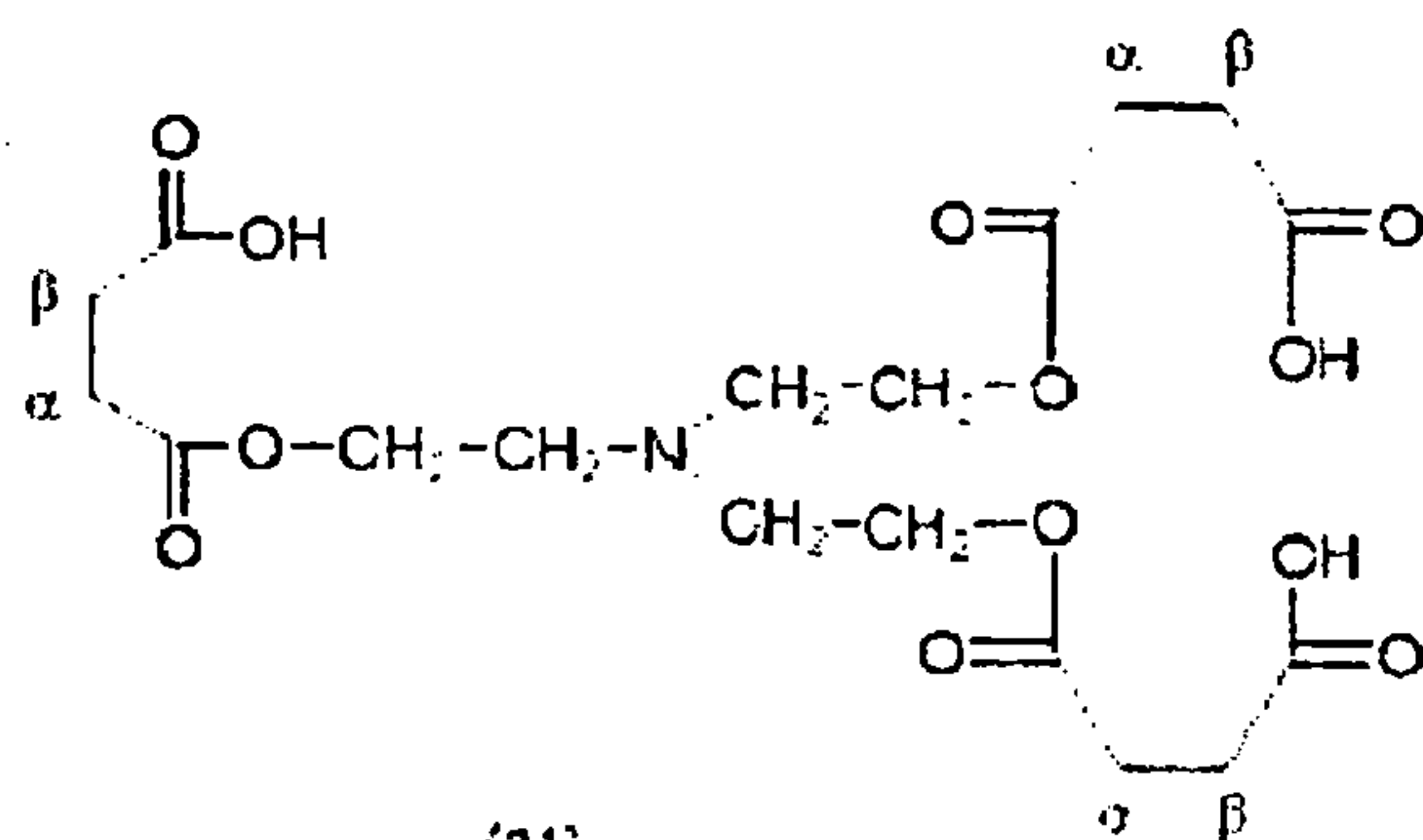
(18)



(19)



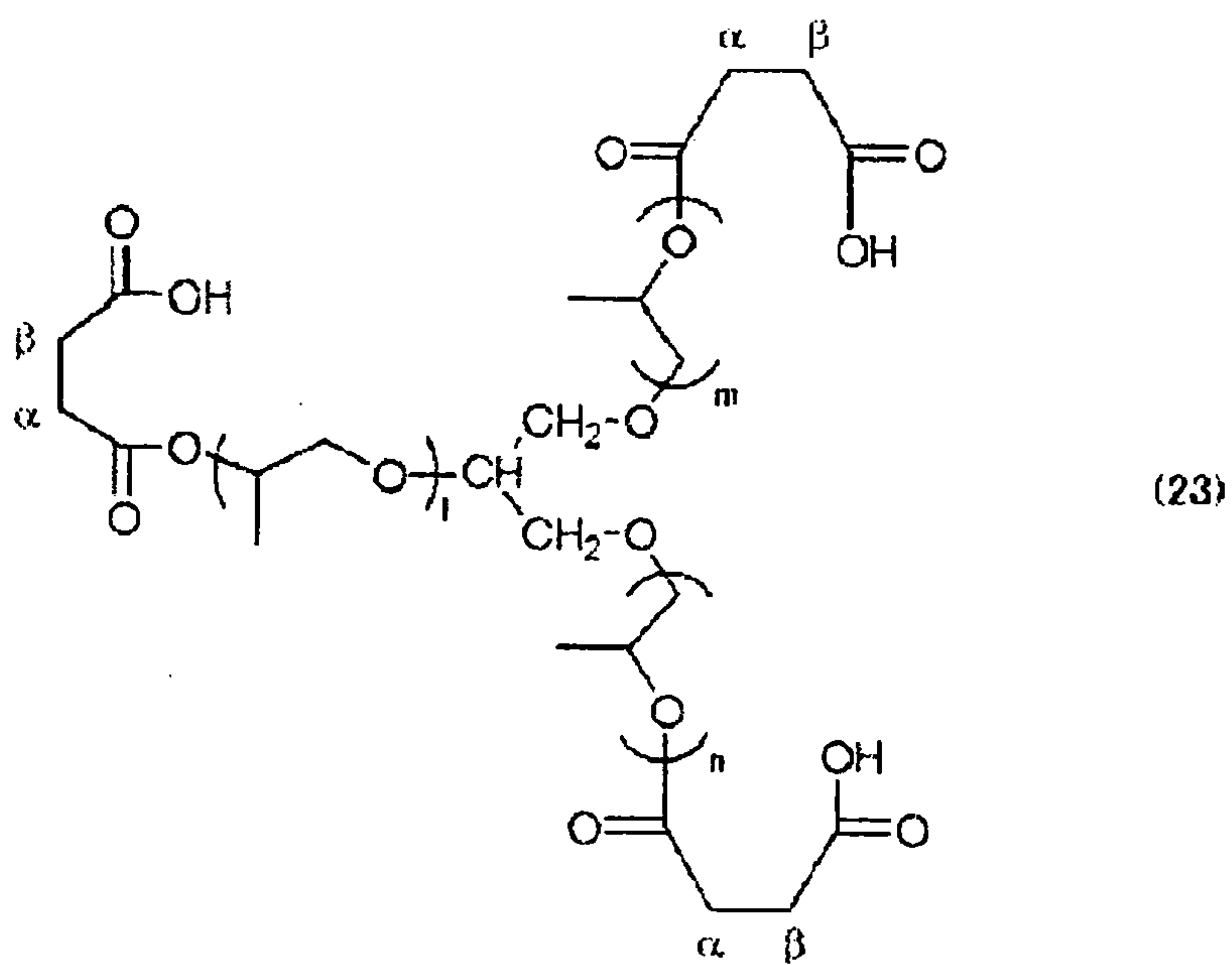
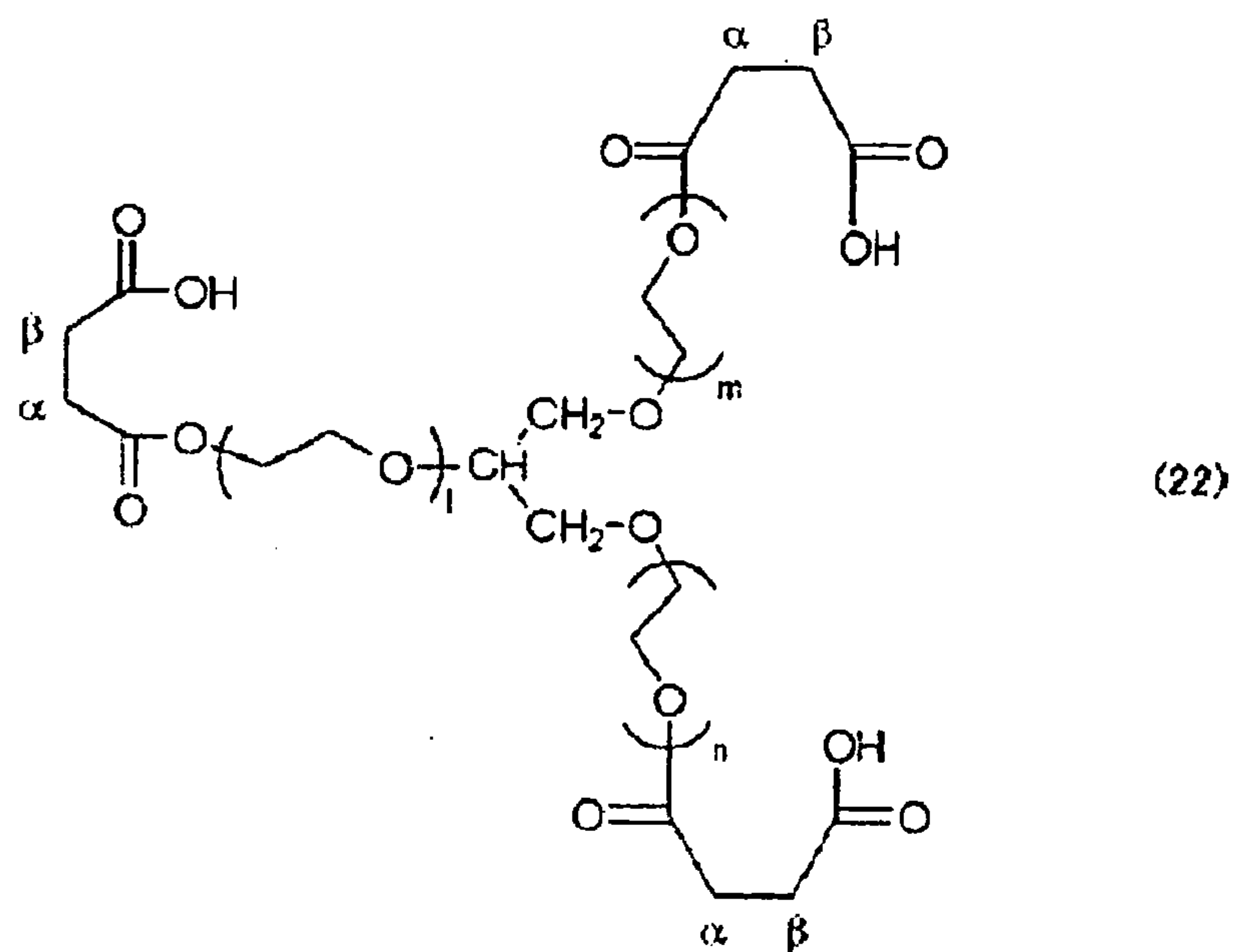
(20)



(21)

[0135]

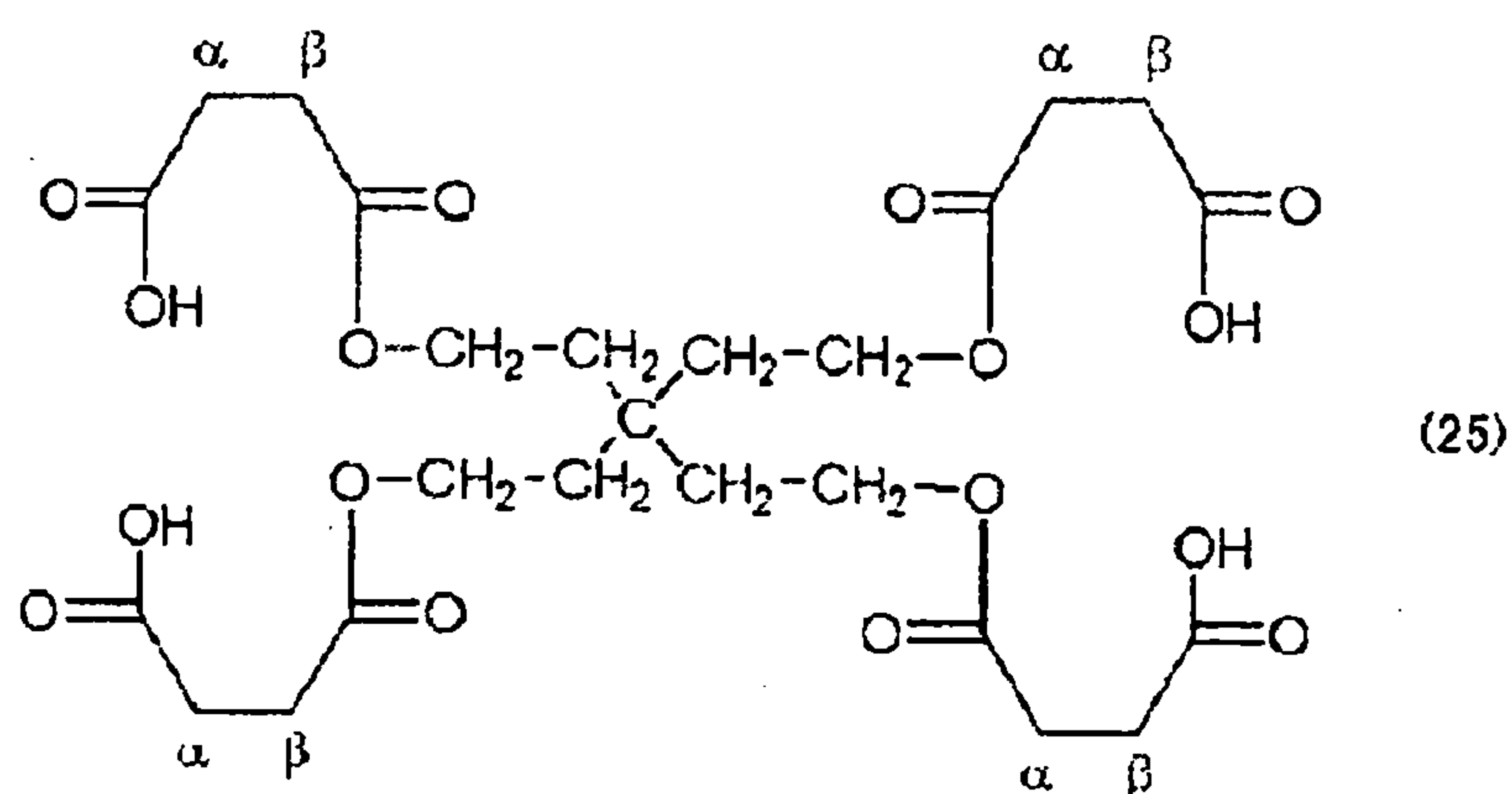
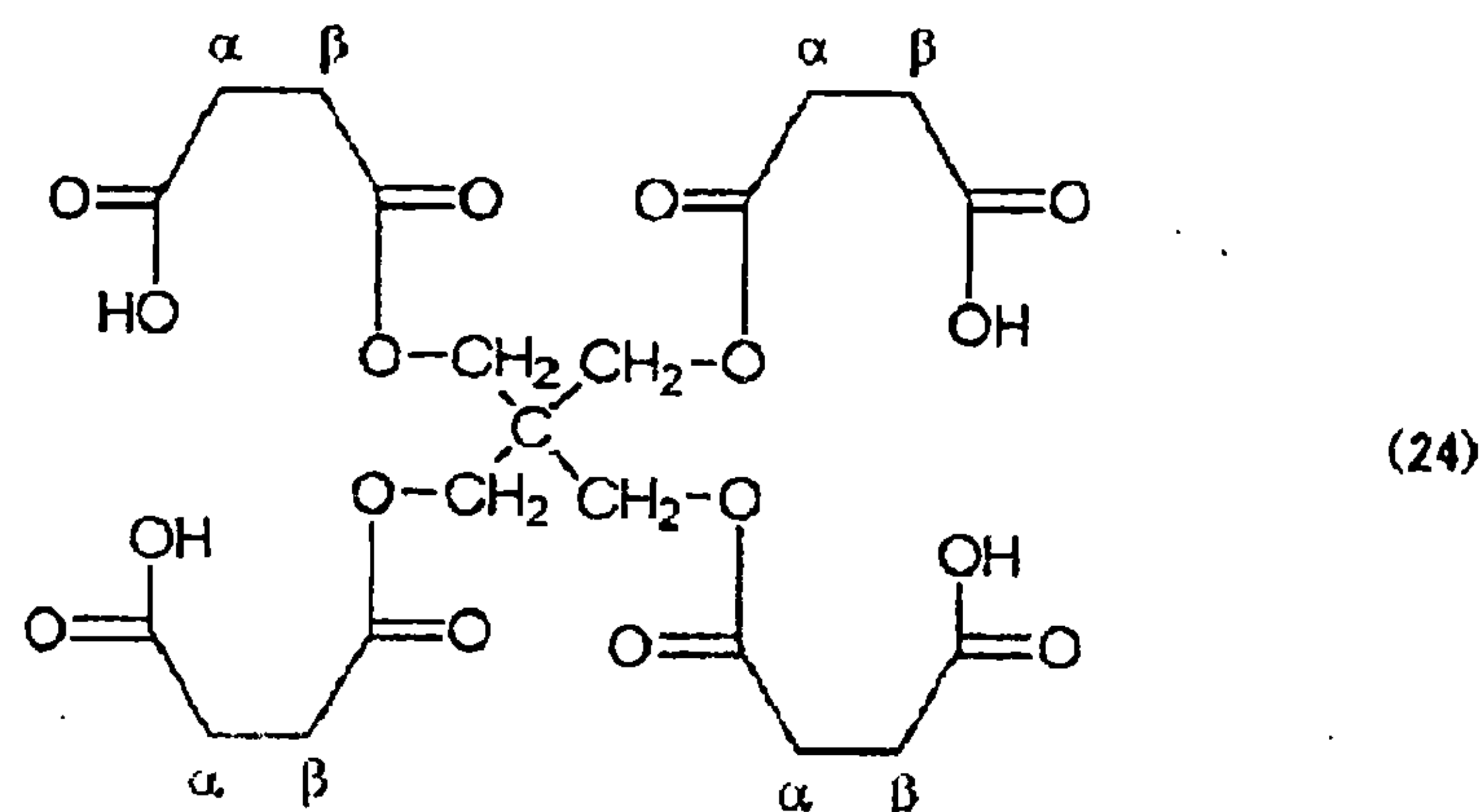
[化15]



[0136] (式中， l 、 m 及 n ，各自獨立表示 1 以上之整數)。

[0137]

[化16]



[0138] 又，前述側鏈(b)及(c)中，上述共價鍵結性交聯部位中之交聯，以由環狀酸酐基，與羥基或胺基及/或亞胺基進行反應而形成者為佳。例如，反應後所形成主鏈部份之聚合物為具有作為官能基的環狀酸酐基(例如馬來酸酐基)時，可由該聚合物之環狀酸酐基，與具有羥基或胺基及/或亞胺基的前述形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)進行反應，經由共價鍵結形成交聯部位，而於聚合物間進行交聯而形成之交聯亦可。

[0139] 又，該些側鏈(b)及(c)中，前述共價鍵結性交聯部位中之交聯，以經由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個的鍵結所形成者為更佳。又，該些側鏈(b)及(c)中，前述共

價鍵結性交聯部位中之交聯，亦可為經由脲鍵結而形成者。

[0140] 以上，為對側鏈(a')、側鏈(a)、側鏈(b)、側鏈(c)進行之說明，該些聚合物中的側鏈中之各基(構造)等，可使用 NMR、IR 圖譜等通常所使用的分析手段進行確認。

[0141] 又，前述彈性體性聚合物(A)為，具有前述側鏈(a)的玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，前述彈性體性聚合物(B)為，側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位的玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物(側鏈為具有側鏈(a')及側鏈(b)二者之聚合物，或側鏈含有側鏈(c)中至少一個的聚合物等)。該些彈性體成份，可單獨使用前述彈性體性聚合物(A)~(B)中之 1 種，或，將該些中之 2 種以上混合使用。

[0142] 又，彈性體性聚合物(B)，可為具有側鏈(a')及側鏈(b)二者之聚合物，或具有側鏈(c)之聚合物，但就使該些彈性體性聚合物(B)之側鏈所含有的氫鍵結性交聯部位可形成更強固的氫鍵結之觀點，以具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位(更佳為具有含羰基之基及含氮雜環的氫鍵結性交聯部位)為佳。

[0143] 又，該些彈性體性聚合物(A)及(B)所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，以由下述反應物(I)~(VI)所成之群所選擇之至少 1 種為佳。

[反應物(I)]

馬來酸酐變性彈性體性聚合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「彈性體性聚合物(E1)」)，與，可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之吡啶、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之噻二唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之咪唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之異三聚氰酸酯、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三吡、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之乙內醯脲、具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之烴化合物、三羥乙基異三聚氰酸酯、硫醯胺，及，聚醚聚醇中之至少 1 種之化合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「化合物(M1)」)

之反應物；

[反應物(II)]

含有羥基之彈性體性聚合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「彈性體性聚合物(E2)」)，與，具有 2 個以上由羧基、烷氧基矽烷基及異氰酸酯基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「化合物(M2)」)

之反應物；

[反應物(III)]

含有羧基之彈性體性聚合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「彈性體性聚合物(E3)」)，與，具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之化合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「化合物(M3)」)

之反應物；

[反應物(IV)]

含有胺基之彈性體性聚合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「彈性體性聚合物(E4)」)，與，具有 2 個以上由羧基、環氧基、烷氧基矽烷基及異氰酸酯基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「化合物(M4)」)

之反應物；

[反應物(V)]

含有烷氧基矽烷基之彈性體性聚合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「彈性體性聚合物(E5)」)，與，具有 2 個以上由羥基、羧基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「化合物(M5)」)

之反應物；

[反應物(VI)]

含有環氧基之彈性體性聚合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「彈性體性聚合物(E6)」)，與，具有 2 個以上由硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物(以下，於簡便上，依情形之不同，亦僅稱為「化合物(M6)」)

之反應物。

[0144] 該些彈性體性聚合物(E1)~(E6)可使用通常的實施方法，例如，於上述彈性體成份中可形成主鏈部份的聚合物中，依通常進行之條件，例如，可於加熱下經由攪拌等，配合目的之設計，將可作為官能基導入之化合物(例如，馬來酸酐等)經由接枝聚合方法等而製得。又，該些彈性體性聚合物(E1)~(E6)亦可使用市售品。

[0145] 又，該些彈性體性聚合物(E1)~(E6)之玻璃轉移點，以與前述彈性體成份相同般，以 25℃ 以下為佳。因彈性體性聚合物之玻璃轉移點於此範圍時，可使所得本發明之熱可塑性彈性體組成物於室溫下顯示出橡膠狀彈性。又，該些彈性體性聚合物(E1)~(E6)之主鏈部份的重量平均分子量之較佳範圍，與前述彈性體性聚合物(A)及(B)之主鏈部份的重量平均分子量之較佳範圍為相同。

[0146] 該些馬來酸酐變性彈性體性聚合物(E1)，例如，LIR-403(克拉雷公司製)、LIR-410A(克拉雷公司試作品)等之馬來酸酐變性異丁烯橡膠；NUCREL(三井杜邦聚

合物化學公司製)、優卡龍(三菱化學公司製)、達夫瑪 M(例如, MP0610(三井化學公司製)、MP0620(三井化學公司製))等之馬來酸酐變性乙烯-丙烯橡膠; 達夫瑪 M(例如, MA8510、MH7010、MH7020(三井化學公司製)、MH5010、MH5020(三井化學公司製)、MH5040(三井化學公司製))等之馬來酸酐變性乙烯-丁烯橡膠; ADTX 系列(馬來酸酐變性 EVA、馬來酸酐變性 EMA(日本聚烯烴公司製))、HPR 系列(馬來酸酐變性 EEA、馬來酸酐變性 EVA(三井・杜邦聚烯烴公司製))、BONDFAST 系列(馬來酸酐變性 EMA(住友化學公司製))、DUMILANE 系列(馬來酸酐變性 EVOH(武田藥品工業公司製))、BONDINE(伸乙基・丙烯酸酯・馬來酸酐三元共聚物(ATOFINA 公司製))、TUFTEC(馬來酸酐變性 SEBS、M1943(旭化成公司製))、GLENDON(馬來酸酐變性 SEBS、FG1901、FG1924(GLENDON 聚合物公司製))、TUFPRENE(馬來酸酐變性 SBS、912(旭化成公司製))、SEPTON(馬來酸酐變性 SEPS(克拉雷公司製))、REXPERL(馬來酸酐變性 EVA、ET-182G、224M、234M(日本聚烯烴公司製))、AUROREN(馬來酸酐變性 EVA、200S、250S(日本製紙化學公司製))等之馬來酸酐變性聚乙烯; ADMER(例如, QB550、LF128(三井化學公司製))等之馬來酸酐變性聚丙烯; 等。

[0147] 又, 該些馬來酸酐變性彈性體性聚合物(E1), 就具有高分子量與高強度之觀點, 以馬來酸酐變性乙烯-

丙烯橡膠、馬來酸酐變性乙烯-丁烯橡膠為更佳。

[0148] 該些含有羥基之彈性體性聚合物(E2)，例如，含有羥基之 BR、含有羥基之 SBR、含有羥基之 IR、含有羥基之天然橡膠、聚乙烯醇、乙烯基乙烯醇共聚物等。

[0149] 該些含有羥基之彈性體性聚合物(E2)中，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以兩末端為羥基之彈性體性聚合物為佳，其中，又以含有羥基之 BR、含有羥基之 IR、乙烯基乙烯醇共聚物為較佳，以含有羥基之 BR 為更佳。

[0150] 該些含有羧基之彈性體性聚合物(E3)，例如，含有羧基之 BR、含有羧基之 SBR、含有羧基之 IR、含有羧基之天然橡膠、聚丙烯酸、乙烯基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸、乙烯基甲基丙烯酸共聚物等。

[0151] 該些含有羧基之彈性體性聚合物(E3)，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以含有羧基之 IR、乙烯基丙烯酸共聚物、乙烯基甲基丙烯酸共聚物為佳，以含有羧基之 IR 為更佳。

[0152] 又，該些含有胺基之彈性體性聚合物(E4)，可列舉如，含有胺基之 BR、含有胺基之 SBR、含有胺基之 IR、含有胺基之天然橡膠、含有胺基之聚乙烯亞胺等。

[0153] 該些含有胺基之彈性體性聚合物(E4)，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以含有胺基之聚乙烯亞胺為更佳。

[0154] 又，含有胺基之彈性體性聚合物(E4)，其胺價

以 1~50mmol/g 為佳，以 5~40mmol/g 為較佳，以 10~30mmol/g 為更佳。該些胺價未達前述下限時需大量添加，又，交聯密度降低時其物性會有降低之傾向，又，超過前述上限時，即使少量添加也會有造成交聯密度過高之傾向。又，該些胺價，可採用電位差滴定法所測定之值。

[0155] 又，該些含有烷氧基矽烷基之彈性體性聚合物(E5)，例如，含有烷氧基矽烷基之 BR、含有烷氧基矽烷基之 SBR、含有烷氧基矽烷基之 IR、含有烷氧基矽烷基之天然橡膠、含有烷氧基矽烷基之聚乙烯、含有烷氧基矽烷基之聚丙烯等。

[0156] 該些含有烷氧基矽烷基之彈性體性聚合物(E5)，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以含有烷氧基矽烷基之聚乙烯為更佳。

[0157] 該些含有環氧基之彈性體性聚合物(E6)，例如，含有環氧基之 BR、含有環氧基之 SBR、含有環氧基之 IR、含有環氧基之天然橡膠等。

[0158] 該些含有環氧基之彈性體性聚合物(E6)，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以含有環氧基之 SBR 為更佳。

[0159] 又，作為該些化合物(M1)使用的具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之烴化合物，例如，由前述聚醇化合物、聚硫醇化合物、聚胺化合物之中，主骨架為烴化合物所形成者等。作為該些主骨架之烴基，以脂肪族烴化合物(更佳為碳數 1~30 之

脂肪族烴化合物)為佳。又，作為該些化合物(M1)使用的具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之烴化合物，例如，就工業上容易取得、高交聯密度，且具有優良物性之觀點，以季戊四醇、乙烷二硫醇、乙烷二胺為佳，以季戊四醇為更佳。

[0160] 又，作為化合物(M2)使用之具有 2 個以上由羧基、烷氧基矽烷基及異氰酸酯基中所選擇之至少 1 種的取代基之化合物，例如，可適當地使用前述聚羧酸化合物、聚烷氧基矽烷基化合物、聚異氰酸酯化合物，其中，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以 2,6-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、二甲苯二異氰酸酯(XDI)為更佳。

[0161] 又，作為化合物(M3)使用之具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之化合物，例如，可適當地使用前述聚醇化合物、聚硫醇化合物、聚胺化合物，其中，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以三羥乙基異三聚氰酸酯、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡、三-[(3-氫硫基丙基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯為更佳。

[0162] 又，作為化合物(M4)使用之具有 2 個以上由羧基、環氧基、烷氧基矽烷基及異氰酸酯基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物，例如，可適當地使用前述聚羧酸化合物、聚環氧化合物、聚烷氧基矽烷基化合物、聚異氰酸酯化合物，其中，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以 2,6-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸、三-(2,3-環

氧丙基)-異三聚氰酸酯為更佳。

[0163] 又，作為化合物(M5)使用的具有 2 個以上由羥基、羧基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物，例如，可適當地使用前述聚醇化合物、聚羧基化合物，其中，就工業上容易取得、具有優良物性之觀點，以三羥乙基異三聚氰酸酯、2,6-吡啶二羧酸、2,4-吡啶二羧酸為更佳。

[0164] 又，作為化合物(M6)使用之具有 2 個以上由硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物，例如，可適當地使用前述聚硫醇化合物、聚胺化合物，其中，以三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡為更佳。

[0165] 又，前述彈性體性聚合物(E1)～(E6)之主鏈，與前述彈性體性聚合物(A)及(B)之主鏈所說明之內容為相同內容(其較佳之內容亦為相同)。製造各個反應物所使用的彈性體性聚合物(E1)～(E6)時，為由各聚合物所具有之官能基(馬來酸酐基、羥基、羧基、胺基、烷氧基矽烷基、環氧基)的部份，與製造各反應物所使用的化合物(M1)～(M6)所具有的取代基進行反應，而形成具有由化合物(M1)～(M6)之主骨架所產生之構造的側鏈，但基本上因反應前後中，主鏈並未產生變化，故前述反應物(I)～(VI)之主鏈(前述彈性體性聚合物(A)及(B)之主鏈)，為由彈性體性聚合物(E1)～(E6)之主鏈所產生者。

[0166] 又，該些反應物(I)～(VI)之中，就工業上容

易取得、具有優良物性之觀點，以實施例所列舉之內容(馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物與三羥乙基異三聚氰酸酯之反應物、後述各實施例相關之表 8 所記載之彈性體性聚合物(E)與化合物(M)之反應物等)為佳。

[0167] 又，前述反應物(I)，就工業上取得之容易性、有效率地進行反應之觀點，以馬來酸酐變性彈性體性聚合物，與，可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之吡啶、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之噻二唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之咪唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之異三聚氰酸酯、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三吡、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之乙內醯脲、三羥乙基異三聚氰酸酯、硫醯胺，及，聚醚聚醇中之至少 1 種之化合物而得之反應物為更佳。

[0168] 製造作為前述彈性體成份使用之前述反應物(I)~(VI)的方法，並未有特別之限制，其可適當地選擇彈性體性聚合物(E1)~(E6)，與，與其進行反應之化合物(M1)~(M6)，以形成目的設計的側鏈之方式，適當地進行反應而製得反應物(I)~(VI)之方法，該些反應條件(溫度條件或環境條件等)，可配合製得目的反應物所使用的原料之彈性體性聚合物(E1)~(E6)之官能基或主鏈之種類，及可與其反應之化合物(M1)~(M6)之種類進行設定

即可。

[0169] 製造該些反應物(I)~(VI)時，例如，可配合目的設計，降適當地選自彈性體性聚合物(E1)~(E6)中之聚合物，添加於加壓捏合器中，於攪拌中，再將與該聚合物進行反應之化合物(M1)~(M6)所選擇之化合物添加於其中，經進行反應而可製得，此時，可適當地設定進行反應所需要之溫度。又，製造前述反應物(I)~(VI)時，可採用將適當選自於製造反應物(I)~(VI)所使用的彈性體性聚合物(E1)~(E6)中之聚合物，於與選自於前述化合物(M1)~(M6)之化合物進行反應之前，使該聚合物與有機化黏土混合，隨後，經由添加前述化合物進行反應之方式，而於製造彈性體成份的同時，形成組成物之方法(先添加有機化黏土之方法)。又，就能更提高有機化黏土之分散性，而得到更高度的耐熱性之觀點，於組成物之製造中，以採用先添加前述有機化黏土之方法為佳。

[0170] 又，被含有作為前述彈性體成份的聚合物，因不具有雙鍵，故不易劣化，就引起異三聚氰酸酯環相互間及其他氫鍵結部位或黏土的氫鍵結等的相互作用之觀點，該聚合物之主鏈，以烯烴系共聚物，且該聚合物之側鏈具有異三聚氰酸酯環者為佳。該些主鏈為烯烴系共聚物，且該側鏈為具有異三聚氰酸酯環之聚合物，例如，以經由馬來酸酐變性的烯烴系共聚物所形成之馬來酸酐變性彈性體性聚合物(更佳為馬來酸酐變性乙烯-丙烯橡膠、馬來酸酐變性乙烯-丁烯橡膠)，與三羥乙基異三聚氰酸酯之

反應物為較佳之例示內容。

[0171] 又，被含有作為前述彈性體成份的聚合物為，前述主鏈為烯烴系共聚物，且側鏈具有異三聚氰酸酯環之聚合物時，該聚合物所含之熱可塑性彈性體組成物之紅外線吸收圖譜中，烯烴系樹脂(前述烯烴系樹脂中，不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂以外，亦含有形成被含有作為前述彈性體成份的聚合物之主鏈的烯烴系樹脂(例如前述烯烴系共聚物))的 C-H 伸縮振動所產生之波長 2920cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(A)，與異三聚氰酸酯環中之羰基所產生之波長 1695cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(B)之比([吸收強度(B)]/[吸收強度(A)])，以 0.01 以上(更佳為 0.012~10、更較佳為 0.015~5)為佳。

該些紅外線吸收圖譜(IR 圖譜)中之吸收波峰強度(A)與吸收波峰強度(B)之強度比未達前述下限時，將會降低組成物中具有異三聚氰酸酯環之側鏈的存在比例，於反應系中會降低交聯密度，而具有使機械強度等物性降低之傾向。又，前述強度比超過前述上限時，反應系中因彈性體成份之分支過多，而會降低反應系全體的交聯密度，因而會有降低機械特性之傾向。又，該些熱可塑性彈性體組成物之紅外線吸收圖譜(IR 圖譜)，為使用具備有全反射型單位的 IR 測定裝置(例如，THERMO 公司製之「NICOLET380」)，使用含有前述聚合物(主鏈為烯烴系共聚物，且側鏈具有異三聚氰酸酯環者，被含有作為前述彈性體成份的聚合物)的熱可塑性彈性體組成物 40g，以使

其表面平滑之方式，經加壓成型後，製得厚度 2mm 之測定用的樣品，經使用全反射測定(ATR)法，於 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 波數範圍，進行紅外線吸收圖譜(紅外線衰減全反射(FTIR-ATR)圖譜)測定所求得之吸收圖譜的圖表。經由該些測定結果，得知側鏈的異三聚氰酸酯環中之羰基的紅外線吸收圖譜之波峰為出現於波長 1695cm^{-1} 附近(約為 $1690 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 之範圍)，烯烴系樹脂(前述烯烴系樹脂，除前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂以外，亦包含前述彈性體成份之主鏈(基礎聚合物)之烯烴系樹脂(例如烯烴系共聚物))之 C-H 伸縮振動的紅外線吸收圖譜之波峰出現於波長 2920cm^{-1} 附近(約為 $2910 \sim 2930\text{cm}^{-1}$ 之範圍)。

[0172] 又，列舉含有由經馬來酸酐變性之烯烴系共聚物所形成之馬來酸酐變性彈性體性聚合物(更佳為馬來酸酐變性乙烯-丙烯橡膠或馬來酸酐變性乙烯-丁烯橡膠)，與三羥乙基異三聚氰酸酯之反應物的熱可塑性彈性體組成物為例示說明時，前述反應物為，於製造該反應物中，使馬來酸酐變性彈性體性聚合物中之酸酐基，與三羥乙基異三聚氰酸酯之羥基進行反應而形成側鏈，而於聚合物之側鏈導入異三聚氰酸酯環而得者。如上所述般，該聚合物(反應物)之側鏈的異三聚氰酸酯環中的羰基所產生之紅外線吸收圖譜之波峰，顯示於波長 1695cm^{-1} 附近($1690 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 之範圍)，另外，該聚合物(反應物)之主鏈(基礎聚合物)之烯烴系共聚物之 C-H 伸縮振動及前述不具有化

學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之 C-H 伸縮振動所產生之波峰，則顯示於波長 2920cm^{-1} 附近($2910\sim 2930\text{cm}^{-1}$ 之範圍)。於含有該反應物的前述組成物中，求取波長 1695cm^{-1} 附近之波峰，與波長 2920cm^{-1} 附近的波峰之強度之比時，即可得知相對於存在於反應系中之烯烴系樹脂之總量，導入有異三聚氰酸酯環的側鏈(上述例示中，所形成之側鏈，基本上為具有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者)之比例，再經由該數據而可類推反應系全體中之交聯密度。因此，該些強度比於前述下限值以上時，具有異三聚氰酸酯環之側鏈的存在比例為極充份，而可使反應系全體之交聯密度形成極為充份，而可形成具有充份機械強度等物性者。

[0173] 製造該些彈性體性聚合物(A)~(B)之方法並未有特別之限制，可適當使用公知方法將由側鏈(a)；側鏈(a')及側鏈(b)；，及側鏈(c)；所成之群所選擇之至少 1 種，導入玻璃轉移點為 25°C 以下的彈性體性聚合物作為側鏈。例如，製造彈性體性聚合物(B)之方法，可採用特開 2006-131663 號公報所記載之方法。又，欲製得上述具備有側鏈(a')及側鏈(b)之彈性體性聚合物(B)時，例如，可將作為官能基之環狀酸酐基(例如馬來酸酐基)，利用可與前述環狀酸酐基反應而形成共價鍵結性交聯部位的化合物(產生共價鍵結的化合物)，與可與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位的化合物(導入含氮雜環而得之化合物)之混合物(混合原料)，於具有側鏈之彈性體性聚合物

上，同時導入各自之側鏈。

[0174] 又，製造該些彈性體性聚合物(A)~(B)之方法，例如，使用側鏈具有官能基(例如環狀酸酐基等)之彈性體性聚合物，將該彈性體性聚合物，與前述官能基進行反應而形成氫鍵結性交聯部位之化合物，及，與前述官能基進行反應而形成氫鍵結性交聯部位之化合物及與前述官能基進行反應而形成共價鍵結性交聯部位之化合物之混合原料中之至少1種的原料化合物進行反應，而製造具有前述側鏈(a)之彈性體性聚合物；具有側鏈(a')及側鏈(b)之彈性體性聚合物；及/或具有前述側鏈(c)之彈性體性聚合物(前述彈性體性聚合物(A)~(B))之方法。又，進行該些反應時所使用的條件(溫度條件或環境條件等)並未有特別之限制，其可配合官能基或與該官能基進行反應之化合物(形成氫鍵結性交聯部位之化合物及/或形成共價鍵結性交聯部位之化合物)種類，作適當之設定即可。又，前述彈性體性聚合物(A)之情形，亦可將具有氫鍵結部位的單體進行聚合而製得。

[0175] 側鏈具有該些官能基(例如環狀酸酐基)之彈性體性聚合物，以可形成前述彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈的聚合物，且側鏈具有官能基者為佳。其中，「側鏈具有官能基之彈性體性聚合物」係指，形成主鏈之原子與官能基(上述官能基等，例如，環狀酸酐基等)形成化學且安定的鍵結(共價鍵結)之彈性體性聚合物之意，又以使用彈性體性聚合物(例如公知的天然高分子或合成高分子)與導

入官能基而得之化合物進行反應所得者為佳。

[0176] 又，該些官能基，以可產生至少 1 個由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之鍵結的官能基為佳，其中，又以環狀酸酐基、羥基、胺基、羧基、異氰酸酯基、硫醇基等為佳，就使組成物中之黏土可以更有效率地分散之觀點，以環狀酸酐基為特佳。又，該些環狀酸酐基，又以琥珀酸酐基、馬來酸酐基、戊二酸酐基、苯二甲酸酐基為佳，其中，就容易導入聚合物側鏈上，且工業上容易取得之觀點，以馬來酸酐基為更佳。又，前述官能基為環狀酸酐基之情形，例如，於導入前述官能基之化合物時，亦可使用琥珀酸酐、馬來酸酐、戊二酸酐、苯二甲酸酐及該些衍生物等的環狀酸酐，將官能基導入彈性體性聚合物(例如公知的天然高分子或合成高分子)中。

[0177] 又，與前述官能基進行反應而形成氫鍵結性交聯部位之化合物，並未有特別之限制，又以使用前述「形成氫鍵結性交聯部位之化合物(導入含氮雜環而得之化合物)」為佳。又，與前述官能基進行反應而形成共價鍵結性交聯部位之化合物，並未有特別之限制，又以前述「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」為佳。又，形成氫鍵結性交聯部位之化合物(導入含氮雜環而得之化合物)，及，形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)，亦可使用與前述官能基進行反應而形成具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交

聯部位二者之化合物(例如，含有含氮雜環之聚醇、聚胺、聚硫醇等)。

[0178] 又，製造該些彈性體成份(彈性體性聚合物(A)～(B))之方法為，使側鏈具有官能基(例如環狀酸酐基)之彈性體性聚合物，將該彈性體性聚合物，與前述官能基進行反應而形成氫鍵結性交聯部位之化合物，及，與前述官能基進行反應而形成氫鍵結性交聯部位之化合物及與前述官能基進行反應而形成共價鍵結性交聯部位之化合物之混合原料中之至少 1 種的原料化合物進行反應，以製造具有前述側鏈(a)的前述彈性體性聚合物(A)、側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位之前述彈性體性聚合物(B)之方法中，將側鏈具有官能基之彈性體性聚合物，於與前述原料化合物進行反應之前，先使黏土與側鏈具有官能基之彈性體性聚合物混合，隨後，再添加前述原料化合物，進行反應，而於製造彈性體成份的同時形成組成物之方法(先添加黏土之方法)。

[0179] 又，就更能提高黏土之分散性，得到更高度的耐熱性之觀點，於製造彈性體成份(彈性體性聚合物(A)～(B))之際，以使用前述先添加黏土之方法，而同時製造彈性體成份與製得組成物為佳。又，該些先添加黏土之方法，以使用後述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法為更佳。

[0180]

(黏土)

本發明所使用的黏土並未有特別之限制，而可適當使用公知的黏土(黏土礦物等)。又，該些黏土，可列舉如，天然黏土、合成黏土、有機化黏土等。該些黏土，例如，蒙脫石、皂石、鋰膨潤石、鋁膨潤石、矽鎂石(stevensite)、綠土、蛭石(vermiculite)、多水高嶺土(halloysite)、雲母、氟化雲母、高嶺土(高陵石)、葉臘石(Pyrophyllite)、蒙脫石(smectite)、絹雲母(Sericite)、伊萊石(illite)、海綠石(glaucinite)、綠泥石(chlorite)、滑石(滑石)、沸石(沸石)、水滑石等。

[0181] 該些黏土中，以由矽及鎂作為主成份之黏土，及，有機化黏土所成之群所選擇之至少 1 種為佳。

[0182] 又，本發明中，以矽及鎂作為主成份之黏土，係指黏土構成成份之金屬氧化物之金屬的主成份為矽(Si)及鎂(Mg)之黏土之意，亦可含有其他金屬氧化物(鋁(Al)、鐵(Fe)等)作為副成份。以矽及鎂作為主成份之黏土並未有特別之限制，其可適當使用公知之內容。使用以矽及鎂作為主成份之黏土時，因粒徑較小故具有高度之補強性。又，以該些矽及鎂作為主成份之黏土，就容易取得之觀點，以具有蒙脫石構造之黏土為佳。

[0183] 又，以該些矽及鎂作為主成份之黏土，例如，矽鎂石、鋰膨潤石、皂石、滑石等，其中，就分散性之觀點，以矽鎂石、鋰膨潤石、皂石為更佳。

[0184] 又，以矽及鎂作為主成份之黏土，以合成黏土為佳。該些合成黏土，亦可使用市售品。例如，可適當

第 105125628 號

民國 109 年 7 月 13 日修正

使用 KUNIMINI 工業公司製之商品名「SUMEKUTON SA」、「SUMEKUTON ST」、水澤化學工業公司製之商品名「IONIGHT」、KOPU 化學公司製之商品名「RUSENITE」等。

[0185] 又，前述有機化黏土並未有特別之限制，又以黏土經由有機化劑形成有機化者為佳。該些有機化前之黏土並未有特別之限制，只要為所謂黏土礦物即可，例如，蒙脫石、皂石、鋰膨潤石、鋁膨潤石、矽鎂石(stevensite)、綠土、蛭石(vermiculite)、多水高嶺土(halloysite)、雲母、氟化雲母、高嶺土(高陵石)、葉臘石(Pyrophyllite)、蒙脫石(smectite)、絹雲母(Sericite)(絹雲母)、伊萊石(illite)、海綠石(glaucinite)(海綠石)、綠泥石(chlorite)、滑石(滑石)、沸石(沸石)、水滑石等。又，該些黏土可為天然物亦可、合成物亦可。

[0186] 又，前述有機化劑並未有特別之限制，其可適當地使用使黏土有機化之公知的有機化劑，例如，可使用己銨離子、辛銨離子、2-乙基己銨離子、十二烷基銨離子、月桂銨離子、十八烷基銨離子、二辛基二甲銨離子、三辛銨離子、二十八烷基二甲銨離子、三辛銨離子、二十八烷基二甲基銨離子、三十八烷基銨離子等。

[0187] 又，該些有機化黏土，就單層分散性之觀點，以黏土的四級銨鹽為適合使用者。該些有機化黏土的四級銨鹽，並未有特別之限制，可列舉如，三甲基硬脂基銨鹽、油基雙(2-羥基乙基)之鹽、甲基銨鹽、二甲基硬脂

基苧基鉍鹽、二甲基十八烷基鉍鹽，及，該些中之 2 種以上的混合物皆適合使用。又，該些有機化黏土的四級鉍鹽，就提高拉伸強度、耐熱性之觀點，以使用二甲基硬脂基苧基鉍鹽、二甲基十八烷基鉍鹽，及，該些混合物為較佳，以使用二甲基硬脂基苧基鉍鹽與二甲基十八烷基鉍鹽之混合物為更佳。

[0188] 又，該些有機化黏土，亦可使用市售之成品，例如，KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFUL-D36」、「KUNIFUL-B1」、「KUNIFUL-HY」等以外，亦可適當地使用 HOJUN 公司製之商品名「ESBEN 系列(C, E, W, WX, N-400, NX, NX80, NZ, NZ70, NE, NEZ, NO12S, NO12)」、「ORGNITE 系列(D, T)等。該些市售之有機化黏土中，又以使用 KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFUL-D36」與 HOJUN 公司製之商品名「ESBEN 系列 WX」為佳。

[0189] 如上所述般，本發明之黏土，就具有高分散性之觀點，以使用以矽及鎂作為主成份之黏土、有機化黏土為佳，其中，就可得到更高度之拉伸應力(模數(modulus))之觀點，以使用有機化黏土為特佳。

[0190]

(不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂)

本發明之 α -烯烴系樹脂，為不具有化學鍵結性之交聯部位者。此處所稱「化學鍵結性之交聯部位」係指，於氫鍵結、共價鍵結、金屬離子-極性官能基間之螯合

(chelation)、金屬-不飽和鍵結(雙鍵、三重鍵結)間之 σ - π 相互作用所形成之鍵結等的化學鍵結而形成交聯之部位之意。因此，本發明中之「不具有化學鍵結性之交聯部位」係指，不具有因上述所記載之氫鍵結、共價鍵結、金屬離子-極性官能基間之螯合(chelation)、金屬-不飽和鍵結(雙鍵、三重鍵結)間之 σ - π 相互作用所形成之鍵結等的化學鍵結之狀態之意。該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂，較佳為使用不含有經由化學鍵結而形成交聯點般的官能基(例如，羥基、羰基、羧基、硫醇基、醯胺基、胺基)，又，不含有於高分子鏈相互之間產生直接交聯的鍵結部位(具有共價鍵結之交聯部位等)者。又，該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂為，至少不具有上述之側鏈(a)、側鏈(a')、側鏈(b)、側鏈(c)等的聚合物。

[0191] 又，此處所稱之「 α -烯烴系樹脂」係指， α -烯烴之均聚物、 α -烯烴之共聚物之意。此處所稱之「 α -烯烴」係指， α 位具有碳-碳雙鍵之烯烴(末端具有碳-碳雙鍵之烯烴：又，該烯烴可為直鏈狀者亦可、支鏈狀者亦可，又以碳數 2~20(更佳為 2~10)為佳)之意。例如，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。

[0192] 該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂，只要為 α -烯烴之聚合物(聚 α -烯烴：可為均聚物亦可、共聚物亦可)即可，並未有特別之限制，可列舉

如，聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯共聚物等。該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之中，就對作為母體的彈性體之相溶性的觀點，以聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物為佳，以聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物為更佳。又，該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂可單獨使用 1 種，或將 2 種以上組合使用亦可。

[0193] 該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂，以結晶化度為 10%以上者為佳，以 10~80%者為較佳，以 10~75%者為更佳。該些結晶化度未達前述下限時，因樹脂的性質極為稀薄，故會有不易製得更高度機械特性、流動性物品之傾向，另外，超過前述上限時，因會增強樹脂的性質，故會有不易使機械特性達到更高水準且可均衡地發揮之傾向。又，該些結晶化度，可使用測定裝置之 X 線繞射裝置（例如，理學公司製之商品名「MiniFlex300」，經測定其繞射波峰，並計算結晶性/非晶性所產生之散射波峰之積分比之方式而求得。

[0194] 又，該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂，以依 JIS K6922-2(2010 年發行)為基準，所測定之於 190℃、2.16kg 荷重下的熔體流動速率(MFR)為 40g/10 分鐘以上者為佳。該些熔體流動速率(MFR)未達前述下限時，即使添加於彈性體組成物中，也會有不易提高流動性之傾向。又，該些熔體流動速率(MFR)為依 JIS

K6922-2(2010 年發行)所記載之 B 法為基準所測定之值，熔體流動速率測定裝置為使用東洋精機製作所製之商品名「Melt Indexer G-01」，添加 3g 前述 α -烯烴系樹脂於該裝置之爐體內之後，將溫度設定為 190℃ 下保持 5 分鐘之後，於維持 190℃ 下荷重 2.16kg 之條件，由連接於前述爐體底部的直徑 1mm、長度 8mm 之筒狀孔口(orifice)構件的開口部，測定 10 分鐘之間所流出的彈性體之質量(g)(於前述爐體內中，溫度於 190℃ 下保持 5 分鐘之後，開始荷重之後，開始測定所流出之彈性體的質量)之方式而可求得該值。

[0195] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之重量平均分子量(Mw)，以 1 萬以上、200 萬以下為佳，以 3 萬以上、150 萬以下為較佳，以 5 萬以上、125 萬以下為更佳。該些重量平均分子量未達前述下限時，機械強度會有降低之傾向，又，超出前述上限時，會降低對於彈性體成份之相溶性，而有容易形成相分離之傾向。

[0196] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之數平均分子量(Mn)，以 1 萬以上、200 萬以下為佳，以 3 萬以上、150 萬以下為較佳，以 5 萬以上、125 萬以下為更佳。該些數平均分子量未達前述下限時，機械強度會有降低之傾向，又，超出前述上限時，會降低對於彈性體成份之相溶性，而有容易形成相分離之傾向。

[0197] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -

烯烴系樹脂之分子量分佈之分散度(M_w/M_n)，以 5 以下為佳，以 1~3 為較佳。該些分子量分佈之分散度(M_w/M_n)之值未達前述下限時，流動性會有降低之傾向，又，超出前述上限時，會降低對於彈性體成份之相溶性的傾向。

[0198] 又，上述 α -烯烴系樹脂之重量平均分子量(M_w)或前述數平均分子量(M_n)及分子量分佈之分散度(M_w/M_n)，可使用所謂凝膠滲透色層分析(GPC)法予以求得。又，該些分子量等的測定之具體裝置或條件，為使用島津製作所製「Prominence GPC 系統」。

[0199] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之玻璃轉移點，以 $-150 \sim 5^\circ\text{C}$ 為佳，以 $-125 \sim 0^\circ\text{C}$ 為較佳。該些玻璃轉移點未達前述下限時，因融點降低，故會有降低耐熱性之傾向，又，超出前述上限時，添加彈性體後的橡膠彈性會有容易降低傾向。又，此處所稱之「玻璃轉移點」係指，如前所述之使用差示掃描熱量測定(DSC-Differential Scanning Calorimetry)所測定之玻璃轉移點。進行該些 DSC 測定時之升溫速度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 為佳。

[0200] 製造該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之方法並未有特別之限制，其可適當採用公知之方法。又，該些 α -烯烴系樹脂，亦可使用市售品，例如，可適當地使用三井化學公司製之商品名「達夫瑪」；日本聚乙烯公司製之商品名「NOVATEC HD」「NOVATEC LD」「NOVATEC LL」「KERNEL」；

PRIME 聚合物公司製之商品名「HINEX」「NEOZEX」「VILDOZEX」「EPORU」「PRIMEPOLYPRO」「POLYFINE」「MOSTORONE L」；SunAllomer 公司製之 PP 等。

[0201]

(組成物)

本發明之熱可塑性彈性體組成物為含有，前述彈性體成份，與前述黏土，與前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴樹脂者。

[0202] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物，其具有極高的耐熱性及斷裂強度之理由仍未明確，但本發明者推測應為以下理由。

[0203] 即，首先，本發明中，彈性體成份為含有，至少含有具有氫鍵結性交聯部位之側鏈的彈性體性聚合物(側鏈上，含有側鏈(a)；側鏈(a')及側鏈(b)；及側鏈(c)中之至少 1 種的聚合物)。首先，將該些彈性體性聚合物與黏土組合，使黏土與氫鍵結性交聯部位之間產生相互作用(形成新的氫鍵結等)，再利用黏土表面而與彈性體成份形成面交聯。隨後，經形成該些面交聯時，可經由該構造產生極高的耐熱性。又，本發明者推測，於形成該些面交聯時，可抑制應力集中於交聯點，故與不含有黏土之情形相比較時，可產生更高的斷裂強度(至斷裂為止的拉伸強度)。特別是，於氫鍵結性交聯部位為側鏈(a)中之說明般，為「具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯

部位(更佳為，具有含羰基之基及含氮雜環的氫鍵結性交聯部位)」之情形，可於更多點上形成氫鍵結，而於彈性體相互之間，除可以多點形成氫鍵結以外，於與黏土之間，亦可於多點上形成氫鍵結，故可形成更強固的面交聯，就拉伸強度(斷裂強度)或耐熱性之觀點，其具有可得到更高效果之傾向。

[0204] 又，不使用氫鍵結性的交聯部位具有側鏈之彈性體性聚合物(A)及(B)中之至少 1 種作為彈性體成份，而僅使用其他彈性體成份時，例如利用與黏土之組合時，也無法達成上述之效果。就此點進行研究時，首先，一般的熱可塑性彈性體，可區分為經由高分子分子鏈間之物理性的相互作用而形成擬似性交聯之形態(經由高分子的分子間力等的相互作用，而形成物理性較弱的鍵結形態)，與熱可塑性樹脂之基質中分散有橡膠之形態等 2 個大類。利用該些擬似性交聯形態的熱可塑性彈性體中，具有代表性之成份，可列舉如，具有嵌段聚合物或胺基甲酸酯彈性體等的軟鏈段與硬鏈段的聚合物等。其中，不導入具有上述側鏈的聚合物，而僅添加利用擬似性交聯形態的熱可塑性彈性體之黏土等的填料時，該擬似性交聯點中之相互作用(高分子分子鏈間之物理性相互作用)將受到黏土之阻礙，因而造成高分子的機械性強度降低，於作為橡膠製品時將會造成無法實際使用的物品。因此，以往僅利用擬似性交聯形態的熱可塑性彈性體所形成的熱可塑性彈性體，將其僅與黏土組合時，於該組成物中，將會阻礙擬似性交

聯之形成，而會降低組成物之機械性強度(拉伸應力等)。又，熱可塑性樹脂之基質中，分散有橡膠的形態之熱可塑性彈性體，由其組成內容得知，黏土等的填料僅僅導入於基質相中。其中，由不具有上述側鏈的熱可塑性樹脂所形成之基質中，於基質中並不會與黏土形成相互作用。因此，即使單純導入填料時，也會形成某一部份高濃度地導入填料、某一部份幾乎無導入填料之狀態。其結果，基於上述填料的濃度差，而於彈性體內部產生硬度的差異，因而造成機械性強度等之降低。因此，於熱可塑性樹脂之基質中分散有橡膠的形態之熱可塑性彈性體中，使用側鏈不含有氫鍵結性的交聯部位之聚合物的情形中，即使單純地導入黏土，該黏土也無法充份分散，而降低組成物之機械性強度(斷裂強度等)。基於該些觀點，本發明者們推測，作為母體之彈性體成份中，未利用彈性體性聚合物(A)及(B)時，不僅無法於黏土間形成相互作用，反而因黏土的存在，造成機械性強度降低，而形成不具有作為彈性體(橡膠)時所應具有的充份特性之物。

[0205] 又，於本發明中，本發明者觀察出，即使前述黏土之含量相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下，於該含有比例(極低之比例)時，於耐熱性等亦可得到極高之效果。基於此點，如上所述般，組成物中之黏土可充份地均勻分散，而充份形成面交聯(又，單層分散之比例更高時，於彈性體內具有可形成更多面交聯之傾向，而可稱為更佳之形態)，如此，即使含量為 20 質量份

以下之微量時，亦可發揮極高的拉伸應力與充份的高耐熱性。

[0206] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，與前述熱可塑性彈性體組成物及黏土同時含有不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴樹脂。組成物中含有該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴樹脂時，因分散於作為母體的彈性體成份之交聯構造之中，故能產生 α -烯烴樹脂固有之物性。因此，本發明者推測，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，可賦予經由不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴樹脂所產生之優良流動性、機械特性等。又，本發明中， α -烯烴樹脂與彈性體成份因形成具有高相溶性之組合，故 α -烯烴樹脂與彈性體成份可互相充份且均勻地分散於組成物中。因此，經由該些充份分散的彈性體成份，與黏土相互作用(氫鍵結等)結果，使得黏土也形成充份分散之狀態。因此，本發明者推測，本發明可以在充份維持使用 α -烯烴樹脂而得到之效果(例如賦予優良流動性、機械特性之效果等)中，也可使黏土充份分散，而可形成具有極高水準的耐熱性或斷裂強度等之物。又，本發明中，依彈性體成份之全體的構造等，或依彈性體成份之種類之不同，經由該彈性體成份所含之側鏈中的氫鍵結性交聯部位所形成之氫鍵結，也可充份發揮橡膠特性或流動性(成型性)。此點應為基於該構造之內容，於加熱加工時即使氫鍵結暫時消失，於硬化時也會再度形成氫鍵結，因而可充份保持橡膠特性或流動性(成型性)。又，本

發明之組成物中，因含有上述各成份，故作為橡膠製品時，也可同時產生具有實用性的充份硬度等。

[0207] 又，本發明中，本發明者推測，側鏈上含有含共價鍵結性交聯部位之彈性體成份之情形(例如，含彈性體性聚合物(B)之情形)中，經由含有共價鍵結性交聯部位之側鏈，而可產生具有更高水準的耐壓縮永久變形性。又，彈性體成份中，於存在氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位之情形(例如，含有彈性體性聚合物(B)之情形、含有彈性體性聚合物(B)與其他彈性體性聚合物之混合物之情形、含有彈性體性聚合物(A)與彈性體性聚合物(B)之混合物之情形、含有彈性體性聚合物(A)與彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)之彈性體性聚合物之混合物之情形等)中，基於存在氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位，而於使用時，可同時產生經由共價鍵結所造成之更高度的機械性強度，與經由氫鍵結於加熱時之開裂所產生之更高度的流動性(成型性)。因此，本發明者推測，配合側鏈之種類而將組成作適當之變更時，即可依用途特性適當地發揮。又，上述彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)的彈性體性聚合物，可使用於使用側鏈具有官能基(例如環狀酸酐基)之彈性體性聚合物時，使該彈性體性聚合物，與前述官能基反應所形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)進行反應，而形成具有前述側鏈(b)的前述彈性體性聚合物的製造方法而製得。又，於該情形中，所形成共價鍵結性交聯部位之化合物

(產生共價鍵結的化合物)，可利用前述「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」。

[0208] 以上，為經由本發明之熱可塑性彈性體組成物，說明可得到上述本發明之效果的理由等，以下，將進一步說明本發明之熱可塑性彈性體組成物之較佳實施形態(各成份之含有比例等之適當條件等)。

[0209] 本發明之熱可塑性彈性體組成物為含有，前述彈性體成份，與前述黏土，與前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂者，前述黏土之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下。該些黏土之含量超過前述上限時，會造成耐熱性及斷裂強度降低。該些熱可塑性彈性體組成物中，黏土之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 0.1~10 質量份為較佳，以 0.5~5 質量份為更佳，以 1~3 質量份為特佳。該些黏土之含量未達前述下限時，因黏土含量過少，而會有無法得到充份效果之傾向，又，超出前述上限時，因交聯過於強大，反而會降低伸度或強度，而會產生不易被利用於各種用途(實用性降低)之傾向。

[0210] 又，該些黏土，以單層之形態的黏土(單層之黏土)存在於組成物中者為佳。該些單層狀形態之黏土的存在與否，可經由透過型電子顯微鏡(TEM)測定組成物表面之方式予以確認。

[0211] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，於使用透過型電子顯微鏡(TEM)測定前述熱可塑性彈性體組

成物表面上的任意 3 點以上的 $5.63 \mu\text{m}^2$ 大小的測定點時，於全測定點中，以個數作為基準，於全黏土中，單層黏土以存在 50%以上(更佳為 70%以上，更較佳為 80~100%，最佳為 85~100%)為佳。單層黏土的存在率未達前述下限時，斷裂伸度、斷裂強度會有降低之傾向。又，於測定該些單層黏土的存在率(比例)之際，可使用透過型電子顯微鏡(例如，日本電子公司製之商品名「JEM-2010」)，並準備作為樣品的前述熱可塑性彈性體組成物 10g，於前述熱可塑性彈性體組成物之表面上分別測定 3 點以上 $5.63 \mu\text{m}^2$ 大小之測定點，並分別求取測定所得之各 TEM 圖像中，單層黏土之個數，與多層狀黏土之個數，並對於各測定點(各 TEM 圖像)，以個數為基準，計算全黏土中之單層黏土的存在率(比例)而求得。又，於形成單層形態前的多層構造之情形中，蒙脫石的層間距離為 $9.8\text{\AA}$ 左右，一般的有機化黏土的層間距離為 $20\sim 40\text{\AA}$ ($2\sim 4\text{nm}$)左右。又，一般的有機化黏土分散於有機溶劑中形成單層之情形，該些的層間距離多為 $50\text{\AA}$ ($> 5\text{nm}$)以上，因此基於 TEM 圖像所可確認的各層的層間距離較該些層間距離為更廣時，即可判斷為單層。因此，依黏土之種類而有所不同，例如，具有 5nm 以上的層之間隔時亦可判斷為單層之狀態，依情形之差異，具有數 10nm 以上的層間隔時，亦可判斷為單層之狀態。

[0212] 又，組成物中，單層之黏土含有上述比例(存在率)時，相較於將多層狀之黏土分散之狀態，其為將黏

土更為分散後再含有之狀態(將多層狀之黏土分解而形成單層之黏土之狀態)，故可以更高的分散性將黏土分散於組成物中。如上所述般，前述黏土，相較於組成物中以多層狀之狀態存在，又以單層狀之黏土依前述比例存在時，可得到更高分散性，且為具有更高度之耐熱性或斷裂強度者。因此，以上述之比例含有單層狀態之黏土者為較佳，如此，可以使黏土更分散而提高耐熱性或斷裂強度，進而可以更效率被使用。又，依上述比例(存在率)含有單層黏土之方法，並未有特別之限制，其可使用後述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，製造熱可塑性彈性體組成物時，即可更有效率地以上述比例含有單層之黏土。

[0213] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，使用透過型電子顯微鏡測定前述熱可塑性彈性體組成物之表面上的任意 3 點以上之 $5.63 \mu\text{m}^2$ 大小的測定點時，於全測定點中，每一 $1 \mu\text{m}^2$ 以分散有 1~100 個(更佳為 3~80 個、更較佳為 5~50 個)為佳。該些單層黏土的個數未達前述下限時，因黏土的量過少，而會有無法得到充份之效果的傾向。又，該些單層黏土之個數，可依與測定單層黏土的存在率(比例)之方法為相同方法，確認 TEM 圖像之方式而可求得。

[0214] 上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之含量(含有比例)，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 250 質量份以下為佳，以 5~250 質量份為較佳，以 10~225

質量份為更佳，以 25～200 質量份為特佳，以 35～175 質量份為最佳。該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之含量未達前述下限時，流動性會有降低之傾向，又，超出前述上限時，機械特性(斷裂強度、壓縮永久變形)會有降低之傾向。

[0215] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之含量，相對於熱可塑性彈性體組成物之總量，以 1～50 質量%為佳，以 3～45 質量%為較佳，以 5～40 質量%為更佳。該些不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂之含量未達前述下限時，流動性會有降低之傾向，又，超出前述上限時，機械特性(斷裂強度、壓縮永久變形)會有降低之傾向。

[0216] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，可將所使用的彈性體成份之種類，配合用途適當的賦予其特性。例如，彈性體性聚合物(A)於作為彈性體成份之熱可塑性彈性體組成物中，可賦予組成物中的側鏈(a)所產生之特性，特別是可提高斷裂伸度、斷裂強度、流動性。又，彈性體性聚合物(B)作為彈性體成份之熱可塑性彈性體組成物中，可賦予組成物中的側鏈中之共價鍵結性交聯部位所產生之特性，特別是可提高對壓縮永久變形之耐性(耐壓縮永久變形性)。又，含有彈性體性聚合物(B)作為彈性體成份的熱可塑性彈性體組成物中，於組成物中，除共價鍵結性交聯部位所產生之特性以外，亦可賦予氫鍵結性交

聯部位(側鏈(a'))中說明之氫鍵結性交聯部位)所產生之特性，而可於保持流動性(成型性)之狀態下，更提高耐壓縮永久變形性，經由適當變更該側鏈之種類或聚合物(B)之種類等時，更能有效率地發揮出配合用途所需要的特性。

[0217] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，可於分別製作將彈性體性聚合物(A)作為彈性體成份的熱可塑性彈性體組成物，與將彈性體性聚合物(B)作為彈性體成份的熱可塑性彈性體組成物之後，將其混合而作為含有作為彈性體成份之彈性體性聚合物(A)及(B)的熱可塑性彈性體組成物。又，本發明中，彈性體成份中，至少含有彈性體性聚合物(A)及(B)者即可，但就於組成物中存在共價鍵結性交聯部位，可更有效率地利用共價鍵結性交聯部位的特性之觀點，也可與彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)之其他彈性體性聚合物混合使用。例如，彈性體成份，於使用彈性體性聚合物(A)時，與彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)之其他彈性體性聚合物組合使用之情形，其與利用組成物中所含的由側鏈產生之側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位的彈性體性聚合物(B)而得的熱可塑性彈性體組成物同樣地，可賦予幾乎相同之特性。又，製造作為彈性體成份之含有彈性體性聚合物(A)及(B)的熱可塑性彈性體組成物之情形中，或製造含有彈性體性聚合物(A)及彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)之其他彈性體性聚合物的熱可塑性彈性體組成物之情形中，可適當地變更各成份(例如彈性體性聚合物(A)與

彈性體性聚合物(B)之各成份)之比例，而可適度地發揮所期待的特性。

[0218] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中之彈性體成份，為含有彈性體性聚合物(A)及(B)之情形中，彈性體性聚合物(A)與彈性體性聚合物(B)之含有比例，以質量比([聚合物(A)]：[聚合物(B)])為 1：9～9：1 者為佳，以 2：8～8：2 者為較佳。該些聚合物(A)之含有比例未達前述下限時，流動性(成型性)、機械性強度會有不充份之傾向，又，超出前述上限時，對壓縮永久變形之耐性會有降低之傾向。

[0219] 此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物中之彈性體成份，為含有彈性體性聚合物(A)，與彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)之其他彈性體性聚合物(以下，依情形之不同，亦稱為「彈性體性聚合物(C)」)之情形中，彈性體性聚合物(A)與彈性體性聚合物(C)之含有比例，以質量比([彈性體性聚合物(A)]：[彈性體性聚合物(C)])為 1：9～9：1 者為佳，以 2：8～8：2 者為較佳。該些聚合物(A)之含有比例未達前述下限時，流動性(成型性)、機械性強度會有不充份之傾向，又，超出前述上限時，對壓縮永久變形之耐性會有降低之傾向。

[0220] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，組成物中同時存在側鏈(a')與側鏈(b)二者之情形中，該側鏈(a')之全量與側鏈(b)之全量，依質量比為基準，以 1：9～9：1 者為佳，以 2：8～8：2 者為較佳。該些側鏈(a')之

全量未達前述下限時，流動性(成型性)、機械性強度會有不充份之傾向，又，超出前述上限時，對壓縮永久變形之耐性會有降低之傾向。又，該些側鏈(a')為包含側鏈(a)之概念。因此，即使側鏈(a')僅含有側鏈(a)之情形時，上述質量比，亦以組成物中存在側鏈(a)與側鏈(b)二者為佳。

[0221] 又，該些本發明之熱可塑性彈性體組成物中，前述彈性體成份、前述黏土及前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂以外，可再適當地含有添加成份(其他成份：添加劑)。

[0222] 如上所述般，本發明之熱可塑性彈性體組成物可再含有的添加成份(其他成份：添加劑)，就不會降低各種物性、可使流動性更為提升之觀點，以石蠟油為佳。又，使用該些石蠟油之情形中，於與後述苯乙烯系嵌段聚合物合併使用時，可使油成份被吸收於嵌段聚合物內，因而可以極高水準之狀態下，同時具有添加油而得之加工性改善(流動性提升)與添加苯乙烯系嵌段聚合物所得之機械特性提升等效果，而可更充份維持機械性特性或耐熱性下，而製得具有更高押出加工性或射出成型性等生產加工性之成品。又，使用石蠟油之情形，例如，由加熱之孔口(orifice)(例如具有直徑 1mm 的開口部者等)押出之情形，孔口的開口部所押出之扭轉狀的熱可塑性彈性體組成物之形狀(絞線形狀)為具有極均勻粗細者，其表面並未出現「起毛」狀態，而具有極優良的押出加工性之傾向。該些石蠟油並未有特別之限制，其可適當地使用公知的石蠟

油。

[0223] 又，該些石蠟油中，對該油進行使用 ASTM D3238-85 為基準之相關環分析(n-d-M 環分析)，分別求得相對於石蠟碳數的全碳數之百分率(石蠟部： C_P)、相對於環烷碳數的全碳數之百分率(環烷部： C_N)，及，相對於芳香族碳數的全碳數之百分率(芳香族部： C_A)時，得知相對於石蠟碳數的全碳數之百分率(C_P)以 60%以上為佳。

[0224] 又，該些石蠟油，以依 JIS K 2283(2000 年發行)為基準測定之 40°C 下之動黏度為 $50\text{mm}^2/\text{s} \sim 700\text{mm}^2/\text{s}$ 者為佳，以 $150 \sim 600\text{mm}^2/\text{s}$ 者為較佳，以 $300 \sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 者為更佳。該些動黏度(ν)未達前述下限時，會有容易引起油滲出之傾向，又，超出前述上限時，將會有無法賦予充份流動性之傾向。又，該些石蠟油之動黏度，為採用於 40°C 之溫度條件下，依 JIS K 2283(2000 年發行)為基準所測定之值，例如，可採用依 JIS K 2283(2000 年發行)為基準之 Cannon-Fenske 式黏度計(例如柴田科學公司製之商品名「SO 系列」)，於 40°C 之溫度條件，自動測定之值。

[0225] 又，該些石蠟油，於依 JIS K2256(2013 年發行)為基準之 U 字管法所測定之苯胺點，以 $80^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $100 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 為較佳，以 $105 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 為更佳。又，該些石蠟油之苯胺點，為採用依 JIS K2256(2013 年發行)為基準之 U 字管法所測定之值，但亦可採用例如，JIS K2256(2013 年發行)為基準之苯胺點測定裝置(例如田中科學機器公司製之商品名「aap-6」)所測定之值。

[0226] 又，該些石蠟油，可適當地選擇使用市售品，例如，可適當地使用 JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P200」、「SUPER OIL M 系列 P400」、「SUPER OIL M 系列 P500S」；出光興產公司製之商品名「戴安拿製程油 PW90」、「戴安拿製程油 PW150」、「戴安拿製程油 PW380」；日本太陽石油公司製之商品名「SUNPAR 系列(110、115、120、130、150、2100、2280 等)」；MOBIL 公司製之商品名「Gargoyle Arctic 系列(1010、1022、1032、1046、1068、1100 等)」；等。

[0227] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，再含有前述石蠟油時，前述石蠟油之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 10~1500 質量份為佳，以 10~1400 質量份為較佳，以 50~1200 質量份為更佳，以 75~1100 質量份為特佳，以 100~1000 質量份為最佳。又，前述石蠟油之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 600 質量份以下為較佳，該情形中，以 10~600 質量份為佳，以 50~550 質量份為較佳，以 75~500 質量份為更佳，以 100~400 質量份為特佳。該些石蠟油之含量未達前述下限時，因石蠟油之含量過少，故會有無法充份得到添加石蠟油所可得到之效果(特別是提高流動性及加工性之效果)之傾向，又，超出前述上限時，會有容易引發石蠟油滲出之傾向。又，將 JIS-A 硬度調整為更低值(較佳為 10 以下)之觀點，前述石蠟油之含量以 500~1500 質量

份為佳，以 600～1400 質量份為較佳，以 800～1200 質量份為更佳。

[0228] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，再含有前述石蠟油時，前述石蠟油之含量，相對於熱可塑性彈性體組成物之總量，以 20～80 質量%為佳，以 20～60 質量%為佳，以 25～55 質量%為較佳，以 35～55 質量%為更佳。該些石蠟油之含量未達前述下限時，因石蠟油之含量過少，就流動性及加工性之點，特別是會有無法充份達到效果之傾向，又，超出前述上限時，會有容易引發石蠟油滲出之傾向。又，將 JIS-A 硬度調整為更低值(較佳為 10 以下)之觀點，前述石蠟油之含量以 50～80 質量%為佳，以 55～75 質量%為較佳，以 60～70 質量%為更佳。

[0229] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，再含有的前述添加成份(其他成份：添加劑)，就不會產生干擾與作為母體的彈性體之交聯反應的成份之觀點，以不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物為佳。又，使用該些苯乙烯嵌段共聚物時，基本上，不會干擾作為母體的彈性體性聚合物(前述彈性體成份)之交聯構造或干涉製造時之交聯反應，故本發明者推測，其不會阻礙交聯後母體的彈性體構造之固有物性，而可於充份維持前述彈性體成份所產生之特性中，將苯乙烯嵌段共聚物所產生之優良機械特性(特別是拉伸特性、壓縮永久變形等)，反映於本發明之熱可塑性彈性體組成物(即，賦予之意)，而可得到具有更高度特性者。

[0230] 該些本發明之熱可塑性彈性體組成物中，作為較佳使用的成份之前述苯乙烯嵌段共聚物，為不具有化學鍵結性之交聯部位者。此處所稱之「不具有化學鍵結性之交聯部位」係與前述 α -烯烴系樹脂中所說明者為相同意義。因此，不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物，較佳使用者為，不含有可經由化學鍵結形成交聯點的官能基(例如，羥基、羰基、羧基、硫醇基、醯胺基、胺基)，且高分子鏈相互之間不含有可直接交聯之鍵結部位(經由共價鍵結形成之交聯部位等)者。又，該些不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物，至少為不具有上述側鏈(a)、側鏈(a')、側鏈(b)、側鏈(c)等之聚合物。

[0231] 又，此處所稱之「苯乙烯嵌段共聚物」，只要任一部份位具有苯乙烯嵌段構造之聚合物即可。又，一般而言，苯乙烯嵌段共聚物為，具有苯乙烯嵌段構造，於常溫下，該苯乙烯嵌段構造之部位可凝集而形成物理性交聯點(擬物理性之交聯點)，經由加熱時，經由該物理性之擬交聯點產生崩壞為基礎，而可被利用作為具有熱可塑性，且常溫下具有橡膠特性(彈性等)者。

[0232] 又，該些不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物，就兼具有橡膠彈性與熱可塑性等二特性之觀點，以使用苯乙烯-異丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯

-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-異丁烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、該些氫化物(即，氫化物)為佳，以SEBS、SEEPS為較佳。該些苯乙烯嵌段共聚物可單獨使用1種，或將2種以上組合使用。

[0233] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物，以苯乙烯含量為20~40質量%(更佳為25~37質量%)之苯乙烯嵌段共聚物為佳。該些苯乙烯含量未達前述下限時，因苯乙烯嵌段成份之減，而會有降低熱可塑性之傾向，又，超出前述上限時，會有因烯烴成份之減而橡膠彈性會有降低之傾向。又，該些苯乙烯嵌段苯乙烯嵌段共聚物中之苯乙烯含量，可依JIS K6239(2007年發行)所記載之IR法為基準之方法予以測定。

[0234] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之重量平均分子量(Mw)，以20萬以上、70萬以下為佳，以30萬以上、60萬以下為較佳，以35萬以上、55萬以下為更佳。該些重量平均分子量未達前述下限時，會有耐熱性降低之傾向，又，超出前述上限時，會有降低與彈性體性聚合物相溶性之傾向。

[0235] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之數平均分子量(Mn)，以10萬以上、60萬以下為佳，以15萬以上、55萬以下為較佳，以20萬以上、50萬以下為更佳。該些數平均分子量未達前述下限時，耐熱性會有降低之傾向，又，超出前述上限時，會

降低與彈性體性聚合物(前述彈性體成份)相溶性之傾向。

[0236] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之分子量分佈的分散度(M_w/M_n)，以 5 以下為佳，以 1~3 為較佳。又，該些重量平均分子量(M_w)或前述數平均分子量(M_n)及分子量分佈之分散度(M_w/M_n)，可使用所謂凝膠滲透色層分析(GPC)法予以求得。又，該些分子量等的測定之具體裝置或條件，可使用島津製作所製之「Prominence GPC 系統」。

[0237] 又，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之玻璃轉移點，以 $-80 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $-70 \sim -50$ 為較佳。該些玻璃轉移點未達前述下限時，因融點過低，而會有耐熱性降低之傾向，又，超出前述上限時，橡膠彈性會有降低之傾向。又，此處所稱之「玻璃轉移點」，係如前述般，為使用差示掃描熱量測定(DSC-Differential Scanning Calorimetry)所測定之玻璃轉移點。進行該些 DSC 測定時，升溫速度以設定為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 為佳。

[0238] 前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之製造方法並未有特別之限制，其可適當採用公知之方法。又，該些苯乙烯嵌段共聚物，亦可使用市售品，例如，可適當使用 GLENDON 公司製之商品名「G1633」「G1640」「G1641」「G1642」「G1643」「G1645」「G1650」「G1651」「G1652」「G1654」「G1657」「G1660」；克拉雷公司製之商品名「S4055」

「S4077」「S4099」「S8006」「S4044」「S8006」「S4033」「S8004」「S8007」「S8076」；旭化成公司製之商品名「TUFTECH1041」「TUFTECN504」「TUFTECH1272」「TUFTECM1911」「TUFTECM1913」「TUFTECMP10」；ARON 化成公司製之商品名「AR-710」「AR-720」「AR-731」「AR-741」「AR-750」「AR-760」「AR-770」「AR-781」「AR-791」；等。

[0239] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，再具有前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物時，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之含量(含有比例)，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 10～400 質量份以下為佳，以 15～350 質量份為較佳，以 20～300 質量份為更佳，以 30～250 質量份為特佳。該些不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之含量未達前述下限時，因不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之含量過少，特別是就流動性及加工性之點，會有無法得到充份效果之傾向，又，超出前述上限時，因交聯之彈性體而會造成母體構造特性(前述彈性體成份所產生之特性)稀薄之傾向。

[0240] 此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，再含有前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物時，前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之含量，相對於熱可塑性彈性體組成物之總量，以 5～60 質量%為佳，以 7～45 質量%為較佳，以 10～30 質

量%為更佳。該些不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之含量未達前述下限時，因前述苯乙烯嵌段共聚物之含量過少，特別是就流動性及加工性之點，會有無法得到充份效果之傾向，又，因交聯之彈性體而會造成母體構造特性(前述彈性體成份所產生之特性)稀薄之傾向。

[0241] 本發明中，前述添加成份，就改善流動性、機械特性之觀點，以再含有前述石蠟油及前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物等二者為佳。即，本發明之熱可塑性彈性體組成物，以含有前述彈性體成份、前述黏土、前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂、前述石蠟油及前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物者為較佳。

[0242] 如前所述般，含有前述彈性體成份、前述黏土、前述 α -烯烴系樹脂、前述石蠟油及前述苯乙烯嵌段共聚物時，具有可以更高水準且均衡地發揮耐熱性或斷裂強度，及耐壓縮永久變形性等特性之傾向。可達成該些效果之理由雖仍未確定，但本發明者推測應為以下理由。即，首先，使用前述石蠟油與前述苯乙烯嵌段共聚物之組合時，因該些相溶性極高，故可使石蠟油充份且均勻地分散於含有前述苯乙烯嵌段共聚物所含之反應系中。又，因前述苯乙烯嵌段共聚物與前述 α -烯烴系樹脂具有高度相溶性，故可於反應系中均勻分散。又，因含有該些前述苯乙烯嵌段共聚物與前述 α -烯烴系樹脂之反應系中，前述彈性體成份相對於兩者具有高度之相溶性，故於組成物

中，前述彈性體成份可形成充份且均勻分散之物。因此，如前所述般，因前述彈性體成份與前述黏土經由相互作用而形成面交聯，伴隨彈性體成份之分散而可使黏土亦以充份分散之狀態下存在。如此，於含有前述彈性體成份、前述黏土、前述 α -烯烴系樹脂、前述石蠟油及前述苯乙烯嵌段共聚物時，各成份可以充份分散之狀態下包含於其中。因此，對於熱可塑性彈性體組成物之具有強烈影響的前述彈性體成份之狀態，經由與前述黏土之相互作用狀態(經面交聯而形成更強鍵結之狀態)，而可形成充份分散之狀態，而可均勻且充份地發揮更高度的機械性強度或耐熱性。又，因對於熱可塑性彈性體組成物之流動性具有強烈影響之成份的 α -烯烴系樹脂或石蠟油，亦可形成充份分散之狀態，故可達成更高度的流動性(加熱時之流動性)。此外，因前述苯乙烯嵌段共聚物，可經由添加量而調節機械強度，故亦可調節至所期待的機械物性。因此，本發明者們推測，含有前述彈性體成份、前述黏土、前述 α -烯烴系樹脂、前述石蠟油及前述苯乙烯嵌段共聚物時，可以更高水準而均衡地發揮特別是耐熱性或斷裂強度，及耐壓縮永久變形性等效果者。

[0243] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物，亦可配合必要性，於無損本發明目的之範圍，可添加含有前述彈性體成份、前述 α -烯烴系樹脂及前述苯乙烯嵌段共聚物)以外的其他聚合物、補強劑(填充劑)、氫鍵結性之補強劑(填充劑)、導入胺基而得之填充劑(以下，亦僅稱為「導

入胺基之填充劑」)、該導入胺基之填充劑以外的含有胺基之化合物、含金屬元素之化合物(以下，亦僅稱為「金屬鹽」)、馬來酸酐變性聚合物、抗老化劑、抗氧化劑、顏料(染料)、前述石蠟油以外的可塑劑(亦包含所謂的軟化劑)、搖變賦予劑、紫外線吸收劑、難燃劑、溶劑、界面活性劑(包含流平劑)、分散劑、脫水劑、防鏽劑、接著賦予劑、抗靜電劑、填料等之各種添加劑等。該些添加劑等，並未有特別之限制，而可適當使用一般所使用者(公知成份)。例如，抗老化劑、抗氧化劑、顏料(染料)、可塑劑，可適當使用以下所記載之內容。

[0244] 前述彈性體成份以外的聚合物，於熱可塑性彈性體之領域中，就硬度之調整或保持機械物性等觀點等，可適當使用公知的聚合物，而未有特別之限制，亦可適當地使用彈性體性聚合物(B)以外的具有側鏈(b)之其他彈性體性聚合物。

[0245] 又，該些補強劑(填充劑)，可列舉如，碳黑、二氧化矽、碳酸鈣等。碳黑，可適當地使用二氧化矽之濕式二氧化矽、碳酸鈣等。

[0246] 該些抗老化劑，例如，可適當地使用受阻酚(hinderedphenol)系、脂肪族及芳香族之受阻胺(hinderedamine)系等之化合物。又，前述抗氧化劑，例如，可適當地使用丁基羥基甲苯(BHT)、丁基羥基苯甲醚(BHA)等。又，前述顏料，例如，可適當地使用二氧化鈦、氧化鋅、群青、氧化鐵紅、鋅鋇白(lithopone)、鉛、

鎘、鐵、鈷、鋁、鹽酸鹽、硫酸鹽等的無機顏料、偶氮顏料、銅酞青顏料等的有機顏料，及該些母料(masterbatch)品等(該些彩色母料可使用市售品(例如，日本 PIGMENT 公司製之商品名「Nippisun Colour」、東洋塗料公司製彩色母料、東洋顏料公司製彩色母料等)，又，前述可塑劑，例如，可適當地使用安息香酸、苯二甲酸、偏苯三甲酸、苯均四酸、己二酸、癸二酸、富馬酸、馬來酸、依康酸、枸橼酸等的衍生物起，至聚酯、聚醚、環氧系等。又，前述可塑劑(軟化劑)，就使流動性更向上提升之觀點，可適當地使用熱可塑性彈性體等，例如，可適當地使用油類。又，該些添加劑等，可適當地使用特開 2006-131663 號公報所例示之內容。

[0247] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物，於含有前述彈性體成份、前述黏土、前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂、前述石蠟油及前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物以外的其他成份(例如，前述添加劑等)之情形中，前述其他成份之含量並未有特別之限制，為聚合物類、補強材(填充劑)之情形時，其分別相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 400 質量份以下為佳，以 20~300 質量份為較佳。該些其他成份之含量未達前述下限時，會有無法充份發揮利用其他成份所得達成之效果的傾向，又，超出前述上限時，依所利用之成份的種類而有所不同，但會有基質之彈性體效果變稀薄、物性降低之傾向。

[0248] 前述其他成份，為其他之添加劑之情形(聚合物類、補強材(填充劑)以外的情形)，前述其他成份之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份，分別以 20 質量份以下為佳，以 0.1~10 質量份為較佳。該些其他成份之含量未達前述下限時，會有無法充份發揮利用其他成份所得達成之效果的傾向，又，超出前述上限時，對基質之彈性體的反應會產生不良影響，反而會有造成物性降低之傾向。

[0249] 本發明之熱可塑性彈性體組成物，經由加熱(例如加熱至 100~250℃)時，於氫鍵結性交聯部位所形成的氫鍵結，或其他交聯構造(含有苯乙烯嵌段共聚物時，為其物理交聯等)會因解離等而軟化，而可賦予其流動性。其推測主要因經由加熱而使分子間或分子內所形成之側鏈相互之間的相互作用(主要為氫鍵結之相互作用)弱化所得到之結果。又，本發明中，側鏈上，因含有至少含有氫鍵結性交聯部位的彈性體成份等，故經由加熱而賦予其流動性之後，於放置之情形中，因解離之氫鍵結再形成鍵結而硬化，故依其組成之差異，於熱可塑性彈性體組成物中，亦可有效率地再發揮出其再利用性。

[0250] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物，於依 JIS K6922-2(2010 年發行)為基準所測定之 230℃、10kg 荷重下之熔體流動速率(MFR)，以 2g/10 分鐘以上為佳，以 4g/10 分鐘以上為較佳，以 8g/10 分鐘以上為更佳。該些熔體流動速率(MFR)未達前述下限時，會有未能充份發揮

加工性的情形之傾向。又，該些熔體流動速率(MFR)，為依 JIS K6922-2(2010 年發行)所記載之 B 法為基準所測定之值，熔體流動速率測定裝置為使用東洋精機製作所製之商品名「Melt Indexer G-01」，於該裝置之爐體內添加 3g 熱可塑性彈性體組成物之後，於溫度 230℃ 下保持 5 分鐘之後，持續維持 230℃ 之 10kg 荷重之條件，由連接於前述爐體底部之直徑 1mm、長度 8mm 之筒狀孔口(orifice)構件之開口部，測定 10 分鐘間所流出之彈性體的質量(g)(前述爐體內中，使溫度設定為 230℃，保持 5 分鐘之後，開始荷重時，作為開始測定流出彈性體之質量的時間)之方式而可求得。

[0251] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物，其減少 5%重量時之溫度以 320℃ 以上為佳，以 325℃ 以上為較佳。該些減少 5%重量時之溫度未達前述下限時，其耐熱性會有劣化之傾向。又，該些減少 5%重量時之溫度為，準備一作為測定樣品之 10mg 的熱可塑性彈性體組成物，使用作為測定裝置之熱重量測定裝置(TGA)，以升溫速度 10℃/min 進行加熱，測定較初期的重量(10mg)減少 5%重量時之溫度的方式而可求得。

[0252] 本發明之熱可塑性彈性體組成物，配合其用途，可經由適當變更組成內容之方式適當地變更硬度等特性。例如，於作為氣閥、墊片、栓塞、3D 印表機用資材時，其硬度以越低者為佳時，可減少組成物中 α -烯烴樹脂之含量、大量添加適合使用作為組成物中之成份的石蠟

油等，將 JIS-A 硬度調整至 0~20 即可，或使用於密封條等的汽車用橡膠零件時，其硬度以越高越佳時，可以增加樹脂或降低油量等，而將 JIS-A 硬度調整至 60~90。如上所述般，本發明之熱可塑性彈性體組成物之 JIS-A 硬度，可配合用途將組成內容作適當之變更，而調整至最佳之值，其數值並未有特別之限制，一般以 0~90 為佳，以 10~80 為較佳。該些 JIS-A 硬度未達前述下限時，會有容易滲出油之傾向，又，超出前述上限時，橡膠彈性會有降低之傾向。

[0253] 本發明之熱可塑性彈性體組成物，例如，可使用於活用橡膠彈性之各種橡膠用途。又，使用作為熱熔膠接著劑，或含有其之添加劑使用時，以其可提高耐熱性及再利用性，而為較佳。本發明之熱可塑性彈性體組成物，適合使用於汽車用橡膠零件、橡膠管、傳動帶、薄片、抗震橡膠、輥、包覆層、橡膠布、密封材料、手提袋、抗振材料、醫療用橡膠(注射器內栓、輸送管、導管)、氣閥(家電用、建築用)、瀝青改質劑、熱熔膠接著劑、鞋類、把手類、玩具、靴、高跟鞋、鍵盤、齒輪、PET 瓶蓋栓等的用途。

[0254] 上述汽車用橡膠零件，具體而言，例如，輪胎之輪面、汽車構架、側壁、內襯、底部輪面、傳動帶部等之輪胎各部；外裝之散熱器格柵、側面造型、裝飾(支柱、後保桿、儀表板)、空力套件(整流罩、擾流板)、輪罩、密封條、正時皮帶、出風口橡膠、進氣口、車蓋進氣

□(hood bulge)、換氣口零件、抗碰撞零件(防撞側條、側邊密封板、造型(窗、車蓬、門邊膠條))、標類；門、燈、雨刷膠條、玻璃槽、玻璃滑槽(glass run channel)等之內裝窗架用零件；空氣膠管、散熱氣膠管、煞車膠管；曲軸、閥桿膠條、上蓋氣閥、A/T 油冷氣膠管、變速油封條、P/S 橡膠管、P/S 油封條等之潤滑油系零件；燃料橡膠管、排放控制膠管、進口填料膠管、膜片類等之燃料系零件；引擎支架、油箱幫浦支架等之抗震用零件；CVJ 套、齒條和小齒輪套等的套管類；A/C 橡膠管、A/C 封條等的空調用零件；正時皮帶、附件傳動帶等之傳動帶零件；擋風玻璃封條、乙烯塑膠填隙料、嫌氣性填隙料、本體填隙料、點焊填隙料等之填隙料類；等。

[0255] 又，橡膠之改質劑，例如，抗流動劑，例如，含有於室溫會引起冷流之樹脂或橡膠時，即可防止押出時之流動或冷流。

[0256] 本發明之熱可塑性彈性體組成物，除為具有更高度之耐熱性組成物以外，亦為具有以斷裂強度為基準之拉伸特性為更高度拉伸特性者。又，該些熱可塑性彈性體組成物中，經由適當地變更其組成內容之方式，即可配合用途適當發揮其必要之特性(例如，自我修復性等之特性)。如上所述般，經由適當變更組成之方式，而可配合熱可塑性彈性體組成物之用途，適當且均衡地發揮出必要之特性，因此，使用於上述各種用途時，可配合該用途於考慮所需特性下，適當地變更組成物中的成份之種類(組

成)予以使用為佳。

[0257] 以上，為說明本發明之熱可塑性彈性體組成物之內容，以下將說明可被利用作為製造本發明之熱可塑性彈性體組成物之方法的本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法。

[0258]

[熱可塑性彈性體組成物之製造方法]

本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，為含有將側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與黏土，與不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂予以混合，而製得混合物的第一步驟，與

於前述混合物中，添加可與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位的化合物(I)，及，前述化合物(I)及可與前述環狀酸酐基反應而形成共價鍵結性交聯部位的化合物(II)的混合原料中之至少 1 種的原料化合物，經前述聚合物與前述原料化合物反應之方式，而製得熱可塑性彈性體組成物的第二步驟，

前述第二步驟中所得之前述熱可塑性彈性體組成物為含有下述成份之組成物：

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性

體性聚合物；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，

與

含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的前述黏土，與

前述 α -烯烴系樹脂；

前述第一步驟為，以前述熱可塑性彈性體組成物中的前述黏土之含量相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下之比例使用前述黏土，使前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與前述黏土，與前述 α -烯烴系樹脂混合之方法。

以下，將分別對第一步驟與第二步驟進行說明。

[0259]

(第一步驟)

第一步驟為：將側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與黏土，與不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂予以混合，而製得混合物的步驟。

[0260]，其中，「側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物」係指，形成聚合物之主鏈的原子與環狀酸酐基具有化學性的安定鍵結(共價鍵結)之彈性體性聚合物之意，例如，可適當地使用使前述彈性體性聚合物(A)~(B)形成主鏈部份之聚合物，與可導入環狀酸酐基之化合物進行反應而製得者。

[0261] 又，可形成該些主鏈部份之聚合物，只要為

由一般的公知天然高分子或合成高分子，且其玻璃轉移點為室溫(25℃)以下之聚合物所形成者(即由所謂的彈性體所形成者即可)時，並未有特別之限定。

[0262] 形成該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈部份之聚合物，例如，天然橡膠(NR)、異丁烯橡膠(IR)、丁二烯橡膠(BR)、1,2-丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)、氯丁烯橡膠(CR)、丁基橡膠(IIR)、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)等之二烯系橡膠及該些氫化物；乙烯-丙烯橡膠(EPM)、乙烯-丙烯酸橡膠(AEM)、乙烯-丁烯橡膠(EBM)、氯磺化聚乙烯、丙烯酸橡膠、氟橡膠、聚乙烯橡膠、聚丙烯橡膠等之烯烴系橡膠；環氧氯丙烷橡膠；多硫化橡膠；矽氧橡膠；胺基甲酸酯橡膠；等。

[0263] 又，形成該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈部份之聚合物，只要為含有樹脂成份之彈性體性的聚合物亦可，例如，可被氫化的聚苯乙烯系彈性體性聚合物(例如，SBS、SIS、SEBS等)、聚烯烴系彈性體性聚合物、聚氯乙烯系彈性體性聚合物、聚胺基甲酸酯系彈性體性聚合物、聚酯系彈性體性聚合物、聚醯胺系彈性體性聚合物等。

[0264] 又，形成該些彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈部份之聚合物，以由二烯系橡膠、二烯系橡膠之氫化物、烯烴系橡膠、可被氫化的聚苯乙烯系彈性體性聚合物、聚烯烴系彈性體性聚合物、聚氯乙烯系彈性體性聚合物、聚

胺基甲酸酯系彈性體性聚合物、聚酯系彈性體性聚合物，及，聚醯胺系彈性體性聚合物之中所選擇之至少 1 種所形成者為佳。又，該些聚合物，就容易導入作為環狀酸酐基之馬來酸酐基之觀點，以二烯系橡膠為佳，就耐老化性之觀點，以烯烴系橡膠為佳。

[0265] 又，導入前述環狀酸酐基之化合物，例如，琥珀酸酐、馬來酸酐、戊二酸酐、苯二甲酸酐及該些衍生物等的環狀酸酐。

[0266] 又，第一步驟所使用的側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物之前述環狀酸酐基，又以琥珀酸酐基、馬來酸酐基、戊二酸酐基、苯二甲酸酐基為佳，其中，又就具有高原料反應性，且於工業上容易取得原料等觀點，以馬來酸酐基為較佳。

[0267] 又，第一步驟所使用的側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，可使用通常進行之方法，例如，形成彈性體性聚合物(A)~(B)之主鏈部份之聚合物，可依通常進行之條件，例如，經由於加熱下之攪拌等而使環狀酸酐進行接枝聚合之方法而可製得。又，第一步驟所使用的側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，亦可使用市售品。

[0268] 該些側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物之市售品，例如，LIR-403(克拉雷公司製)、LIR-410A(克拉雷公司試作品)等之馬來酸酐變性異丁烯橡膠；LIR-410(克拉雷公司製)等之變性異丁烯橡膠；KRYNAC 110、221、231(POLYSA 公司製)等之羧基變性腈橡膠；

CPIB(日石化學公司製)、HRPIB(日石化學公司試作品)等之羧基變性聚丁烯；NUCREL(三井杜邦聚合物化學公司製)、優卡龍(三菱化學公司製)、達夫瑪 M(例如，MP0610(三井化學公司製)、MP0620(三井化學公司製))等之馬來酸酐變性乙烯-丙烯橡膠；達夫瑪 M(例如，MA8510、MH7010、MH7020(三井化學公司製)、MH5010、MH5020(三井化學公司製)、MH5040(三井化學公司製))等之馬來酸酐變性乙烯-丁烯橡膠；ADTX 系列(馬來酸酐變性 EVA、馬來酸酐變性 EMA(日本聚烯烴公司製))、HPR 系列(馬來酸酐變性 EEA、馬來酸酐變性 EVA(三井・杜邦聚烯烴公司製))、BONDFAST 系列(馬來酸酐變性 EMA(住友化學公司製))、DUMILANE 系列(馬來酸酐變性 EVOH(武田藥品工業公司製))、BONDINE(伸乙基・丙烯酸酯・馬來酸酐三元共聚物(ATOFINA 公司製))、TUFTEC(馬來酸酐變性 SEBS、M1943(旭化成公司製))、GLENDON(馬來酸酐變性 SEBS、FG1901、FG1924(GLENDON 聚合物公司製))、TUFPRENE(馬來酸酐變性 SBS、912(旭化成公司製))、SEPTON(馬來酸酐變性 SEPS(克拉雷公司製))、REXPERL(馬來酸酐變性 EVA、ET-182G、224M、234M(日本聚烯烴公司製))、AUROREN(馬來酸酐變性 EVA、200S、250S(日本製紙化學公司製))等之馬來酸酐變性聚乙烯；ADMER(例如，QB550、LF128(三井化學公司製))等之馬來酸酐變性聚丙烯；等。

[0269] 又，前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，以馬來酸酐變性彈性體性聚合物為佳，就高分子量且高強度之觀點，以馬來酸酐變性乙烯-丙烯橡膠、馬來酸酐變性乙烯-丁烯橡膠為較佳。

[0270] 又，第一步驟所使用的前述黏土，為與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之黏土為相同之內容(其較佳之內容亦為相同)。又，第一步驟所使用的前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂，與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂為相同之內容(其較佳之內容亦為相同)。

[0271] 又，第一步驟中，為將側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與黏土，與不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂予以混合，而製得混合物。該些混合物之製造步驟中，側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與黏土，與前述 α -烯烴系樹脂之添加順序並未有特別之限制，就更能提升黏土的分散性之觀點，以於製得含有前述 α -烯烴系樹脂與側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物的混合物之前驅體之後，於該前驅體中添加黏土者為佳。

[0272] 又，為製得前述混合物而添加黏土之際，又使黏土得以充份分散之方式，於預先使側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物可塑化之後，再添加黏土為佳，以先將前述混合物前驅體可塑化，於其中再添加黏土者為較

佳。

[0273] 如前所述，使側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物或前述混合物前驅體可塑化之方法，並未有特別之限制，例如，可適當地使用將該些於可塑化之溫度(例如 100~250℃ 左右)，使用滾筒、捏合機、押出機、萬能攪拌機等直接塑合之方法等。該些側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物或前述混合物前驅體，進行可塑化時之溫度等的條件並未有特別之限制，其可配合所含有的成份之種類(例如側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物之種類)等作適當之設定即可。

[0274] 又，該些混合物之製造步驟中，為以最終得到的熱可塑性彈性體組成物中的黏土含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下(更佳為 0.1~10 質量份、更較佳為 0.5~5 質量份、最佳為 1~3 質量份)之比例而使用前述黏土，又以將前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物與前述黏土與前述不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂混合者為佳。該些黏土之含量超過前述上限時，因交聯過強，反而會有降低伸度或強度之傾向，另一方面，未達前述下限時，因黏土量過少，故會有降低使用黏土所應達到之效果之傾向。

[0275] 又，該些混合物中的黏土之含量，相對於側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物 100 質量份，以 20 質量份以下為佳，以 0.5~5 質量份為較佳，以 1~3 質量份為更佳。該些含量未達前述下限時，因黏土量過少，故

會有降低使用黏土所應達到之效果之傾向。又，超出前述上限時，交聯過強，反而會有降低伸度或強度之傾向。又，使用該些含量之黏土時，可使最終所得的熱可塑性彈性體組成物中的黏土之含量為前述範圍內之值。

[0276] 又，形成該些混合物時所使用的黏土之量，相對於前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物中的環狀酸酐基 1mmol，以含有黏土為 0.01g~2.0g(更佳為 0.02~1.0g)之比例者為佳。相對於該些酸酐基，黏土比例未達前述下限時，因量過少而會有降低效果之傾向，又，超出前述上限時，因交聯過強，反而會有降低伸度或強度之傾向。又，於該些比例之範圍內含有黏土時，可使混合物中所含有的黏土更有效率地分解，而可更有效率地製造單層之黏土，使黏土具有更高度分散性之傾向。

[0277] 又，該些混合物之製造步驟中，最終所得的熱可塑性彈性體組成物中之前述 α -烯烴系樹脂(不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂)之含量，以相對於前述彈性體成份 100 質量份，為 250 質量份以下(更佳為 5~250 質量份、更較佳為 10~225 質量份、最佳為 25~200 質量份、最最佳為 35~175 質量份)的比例使用前述 α -烯烴系樹脂，以將前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物與前述黏土與前述 α -烯烴系樹脂混合者為佳。該些 α -烯烴系樹脂之含量超過前述上限時，會有降低機械特性(斷裂強度、壓縮永久變形)之傾向，又，未達前述下限時，流動性會有降低之傾向。

[0278] 又，該些混合物中，前述 α -烯烴系樹脂之含量，相對於側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物 100 質量份，以 250 質量份以下(更佳為 5~250 質量份、更較佳為 10~225 質量份、最佳為 25~200 質量份、最最佳為 35~175 質量份)者為佳。該些含量未達前述下限時，機械特性(斷裂強度、壓縮永久變形)會有降低之傾向，又，未達前述下限時，流動性會有降低之傾向。

[0279] 又，製得該些混合物所使用的混合方法並未有特別之限制，其可適當地使用公知的方法等，例如，可使用以滾筒、捏合機、押出機、萬能攪拌機等進行混合之方法。

[0280] 又，該些混合物中，就更能增加流動性、機械強度之觀點，可再含有石蠟油及/或不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物。該些石蠟油及不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物，分別與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之石蠟油及不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物為相同之內容(其較佳之內容亦分別為相同)。

[0281] 又，如上所述般，再含有石蠟油及/或不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物時，側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與黏土，與前述 α -烯烴系樹脂、石蠟油及/或不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物之添加順序並未有特別之限制，就更加提升黏土分散性之觀點，以先製得含有前述 α -烯烴系樹

脂，與側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與前述石蠟油及/或前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物的混合物之前驅體之後，於該前驅體中添加黏土者為佳。

[0282] 又，前述混合物中含有前述石蠟油時，石蠟油含量相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 1500 質量份以下為佳，該情形中，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 10~1500 質量份為佳，以 10~1400 質量份為較佳，以 50~1200 質量份為更佳，以 75~1100 質量份為特佳，以 100~1000 質量份為最佳。又，前述石蠟油之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 600 質量份以下為較佳，該情形，又以 10~600 質量份為較佳，以 50~550 質量份為更佳，以 75~500 質量份為特佳，以 100~400 質量份為最佳。該些石蠟油之含量未達前述下限時，因石蠟油之含量過少，會有無法充份發揮添加石蠟油應得之效果(特別是提高最終所得的熱可塑性彈性體組成物之流動性及加工性之效果)的傾向，又，超出前述上限時，最終所得的熱可塑性彈性體組成物中，會有容易引發石蠟油滲出之傾向。又，前述混合物中含有前述不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物時，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 400 質量份以下為佳，以 10~400 質量份為較佳，以 15~350 質量份為更佳，以 20~300 質量份為特佳，以 30~250 質量份為最佳。

[0283] 又，於配合最終所得的熱可塑性彈性體組成

物之用途等，於前述混合物中，於無損本發明之目的的範圍內，可再添加含有前述彈性體成份、前述 α -烯烴系樹脂及前述苯乙烯嵌段共聚物以外的聚合物、補強劑(填充劑)、導入胺基而得之填充劑(以下，亦僅稱為「導入胺基之填充劑」)、該導入胺基之填充劑以外的含有胺基之化合物、含金屬元素之化合物(以下，亦僅稱為「金屬鹽」)、馬來酸酐變性聚合物、抗老化劑、抗氧化劑、顏料(染料)、可塑劑、搖變賦予劑、紫外線吸收劑、難燃劑、溶劑、界面活性劑(包含流平劑)、分散劑、脫水劑、防鏽劑、接著賦予劑、抗靜電劑、填料等之各種添加劑等的其他成份。如此，經由於前述混合物中含有其他成份時，可使最終所得的熱可塑性彈性體組成物中，適當地含有該些成份。又，該些添加劑等，並未有特別之限制，其可適當地使用一般所使用之成份。又，該些添加劑等，可適當地利用上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之內容。

[0284] 又，該些其他成份之含量中，於前述其他成份為聚合物類、補強材(填充劑)時，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 500 質量份以下者為佳，以 20~400 質量份者為較佳。該些其他成份之含量未達前述下限時會有無法充份發揮利用其他成份所得達成之效果的傾向，又，超出前述上限時，雖依所使用成份之種類而有所差異，但會有基質彈性體之效果稀薄化，物性降低之傾向。

[0285] 又，其他成份為其他之添加劑之情形(聚合物

類、補強材(填充劑)以外的成份之情形)，前述其他成份之含量，相對於前述彈性體成份 100 質量份，以 20 質量份以下者為佳，以 0.1~10 質量份者為較佳。該些其他成份之含量未達前述下限時會有無法充份發揮利用其他成份所得達成之效果的傾向，又，超出前述上限時，對基質之彈性體的反應會產生不良影響，反而會有造成物性降低之傾向。

[0286]

(第二步驟)

第二步驟為，於前述混合物中，添加可與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位的化合物(I)，及，前述化合物(I)及可與前述環狀酸酐基反應而形成共價鍵結性交聯部位的化合物(II)的混合原料中之至少 1 種的原料化合物，經前述聚合物與前述原料化合物反應之方式，而製得熱可塑性彈性體組成物的步驟。

[0287] 可與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位的化合物(I)，可適當地使用與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之形成氫鍵結性交聯部位之化合物(導入含氮雜環而得之化合物)為相同之內容，例如，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之含氮雜環該化合物亦可，或於前述含氮雜環鍵結與馬來酸酐等的環狀酸酐基反應之取代基(例如，羥基、硫醇基、胺基等)而得之化合物(具有前述取代基之含氮雜環)亦可。又，該些化合物(I)，可利用形成氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯

部位二者之化合物(可同時導入氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物)者(又，具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之側鏈，可說是具有氫鍵結性交聯部位之側鏈的較佳形態)。

[0288] 又，該些化合物(I)，並未有特別之限制，其可配合目的聚合物中之側鏈種類(側鏈(a)或側鏈(a'))，由上述化合物(I)之中適當地選擇使用較佳之化合物。該些化合物(I)中，就可得到更高反應性之觀點，以可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三唑、吡啶、噻二唑、咪唑、異三聚氰酸酯、三吡及乙內醯脲為佳，以具有前述取代基之三唑、吡啶、噻二唑、咪唑、異三聚氰酸酯、三吡及乙內醯脲為較佳，以具有前述取代基之三唑、異三聚氰酸酯、三吡為更佳，以具有前述取代基之三唑為特佳。又，該些可具有取代基之三唑、吡啶、噻二唑、咪唑及乙內醯脲，例如，4H-3-胺基-1,2,4-三唑、胺基吡啶、胺基咪唑、胺基三吡、胺基異三聚氰酸酯、羥基吡啶、羥乙基異三聚氰酸酯等。

[0289] 又，可與前述環狀酸酐基反應而形成共價鍵結性交聯部位的化合物(II)，可使用與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之「形成共價鍵結性交聯部位之化合物(產生共價鍵結的化合物)」為相同之內容(該些化合物所列舉之較佳內容亦為相同)。又，該些化合物(II)，可使用形成氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物(可同時導入氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交

聯部位二者之化合物)(又，具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之側鏈，可說是具有共價鍵結性交聯部位之側鏈的較佳形態)。

[0290] 該些化合物(II)，就耐壓縮永久變形性之觀點，以三羥乙基異三聚氰酸酯、硫醯胺、聚醚聚醇為佳，以三羥乙基異三聚氰酸酯、硫醯胺為較佳，以三羥乙基異三聚氰酸酯為更佳。

[0291] 又，前述化合物(I)及/或(II)，就導入氫鍵結性交聯部位之觀點，以使用具有羥基、硫醇基、胺基及亞胺基中之至少 1 種的取代基的化合物為佳。又，前述化合物(I)及/或(II)，就得以於組成物中更有效率地導入氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之觀點，以使用可與前述環狀酸酐基進行反應，而形成具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物(可同時導入氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物)為佳。該些形成具有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物，例如，可適當地使用前述含有雜環之聚醇、前述含有雜環之聚胺、前述含有雜環之聚硫醇等，其中，又以三羥乙基異三聚氰酸酯為特佳。

[0292] 又，前述原料化合物(化合物(I)及/或(II))，以可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之吡啶、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之噻二唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取

代基之咪唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之異三聚氰酸酯、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三吡、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之乙內醯脲、具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之烴化合物、三羥乙基異三聚氰酸酯、硫醯胺，及，聚醚聚醇中之至少 1 種之化合物為佳。又，該些具有 2 個以上由羥基、硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之烴化合物，例如，以季戊四醇、乙烷二硫醇、乙烷二胺為佳，以季戊四醇為較佳。

[0293] 又，化合物(I)及化合物(II)之添加量(該些總量：於僅使用一者之化合物時，為該一者之化合物之量)，並未有特別之限制，於該化合物中，含有胺、醇等的活性氫時，相對於環狀酸酐基 100 莫耳%，以使該化合物中之胺、醇等的活性氫達 20~250 莫耳%之量為佳，以達 50~150 莫耳%之量為較佳，以達 80~120 莫耳%之量為更佳。該些添加量未達前述下限時，會造成所導入之側鏈量減少，而不易形成具有極高交聯密度者，且拉伸強度等的物性會有降低之傾向，又，超出前述上限時，因所使用的化合物之量過多，分支過多，反而會有使交聯密度降低之傾向。

[0294] 又，化合物(I)及化合物(II)之添加量中，該些總量(僅使用一者之化合物時，為其一者之化合物之量)相對於前述混合物中的前述聚合物(側鏈具有環狀酸酐基的

彈性體性聚合物)100 質量份，以 0.1~10 質量份為佳，以 0.3~7 質量份為較佳，以 0.5~5.0 質量份為更佳。該些化合物(I)及化合物(II)之添加量(以質量份為基礎之量)未達前述下限時，因量過少而無法提高交聯密度，而會有無法發揮所期待之物性的傾向，又，超出前述上限時，因量過多，分支過多，而會有使交聯密度降低之傾向。

[0295] 使用化合物(I)及化合物(II)二者時，添加化合物(I)及化合物(II)之順序並未有特別之限制，任一者皆可先行添加。使用又，化合物(I)及化合物(II)二者時，化合物(I)，可與側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物之環狀酸酐基的一部份進行反應。如此，可使未反應的環狀酸酐基(未進行反應之環狀酸酐基)，與化合物(II)進行反應而形成共價鍵結性交聯部位。此處所稱之一部份係指，相對於環狀酸酐基 100 莫耳%，以 1 莫耳%以上、50 莫耳%以下為佳。於該範圍時，於所得彈性體性聚合物(B)中，可充份發揮導入有由化合物(I)產生之基(例如含氮雜環等)所應得之效果，而具有更高再利用性之傾向。又，化合物(II)經由共價鍵結進行交聯時，以適當個數(例如，1 分子中為 1~3 個)之方式與前述環狀酸酐基進行反應者為佳。

[0296] 前述聚合物與前述原料化合物(化合物(I)及/或化合物(II))進行反應時，可使前述聚合物所具有的環狀酸酐基形成開環，而使環狀酸酐基與前述原料化合物(前述化合物(I)及/或化合物(II))產生化學鍵結。該些前述聚合物與前述原料化合物(前述化合物(I)及/或化合物(II))進行

反應(使環狀酸酐基開環)時之溫度條件並未有特別之限制，可配合前述化合物與環狀酸酐基之種類，調整可進行反應之溫度即可，就使軟化後之反應可以瞬間進行之觀點，以 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 者為佳，以 $120\sim 230^{\circ}\text{C}$ 者為較佳。

[0297] 經由該些反應，而使前述化合物(I)與環狀酸酐基進行反應之處，至少會形成氫鍵結性交聯部位，而可於前述聚合物之側鏈上形成含有氫鍵結性交聯部位(具有含羰基之基及/或含氮雜環的部位、更佳為具有含羰基之基及含氮雜環之部位)。經由該些反應，可使所形成(導入)之側鏈，含有上述式(2)或(3)所表示之構造。

[0298] 又，經由該些反應，而使前述化合物(II)與環狀酸酐基進行反應之處，至少會形成共價鍵結性交聯部位，而可於前述聚合物之側鏈上形成含有共價鍵結性交聯部位者(側鏈(b)或側鏈(c))。因此，經由該些反應，可使所形成之側鏈含有上述式(7)~(9)所表示之構造。

[0299] 又，該些聚合物中之側鏈的各基(構造)，即，未反應的環狀酸酐基、上述式(2)、(3)及(7)~(9)所表示之構造等，可使用 NMR、IR 圖譜等通常使用之分析手段進行確認。

[0300] 經進行該些反應時，即可製得含有

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25°C 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及

共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，與含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的黏土，與

前述 α -烯烴系樹脂

之組成物。又，依此方式所製得之熱可塑性彈性體組成物中的彈性體性聚合物(A)、彈性體性聚合物(B)，除各聚合物中之側鏈(a)、側鏈(a')、側鏈(b)、側鏈(c)分別與環狀酸酐基進行反應所產生者(例如，含有上述式(2)、(3)及(7)~(9)所表示之構造之側鏈等)以外，其他皆與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物中所說明之彈性體性聚合物(A)、彈性體性聚合物(B)為相同之內容。

[0301] 又，本發明中，側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物為馬來酸酐變性彈性體性聚合物，且，

前述彈性體成份為，馬來酸酐變性彈性體性聚合物，與可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之吡啶、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之噻二唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之咪唑、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之異三聚氰酸酯、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之三吡、可具有羥基、硫醇基及胺基中之至少 1 種的取代基之乙內醯脲、具有 2 個以上由羥基、

硫醇基及胺基中所選擇之至少 1 種的取代基之烴化合物、三羥乙基異三聚氰酸酯、硫醯胺，及，聚醚聚醇中之至少 1 種之化合物的反應物為佳。

[0302] 又，依本發明之內容，可即有效率地製得具有極高的耐熱性及斷裂強度之熱可塑性彈性體組成物。依本發明之內容，雖可達成該些效果之理由雖仍未確定，但本發明者們，推測應為以下之理由。即，首先，本發明中，熱可塑性彈性體組成物，可將前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物(以下，依情形之不同，亦稱為「酸酐含有聚合物」)予以變性而製得。如上所述般，將黏土與酸酐聚合物混合，使黏土預先於酸酐聚合物中分散，經由酸酐基與黏土之相互作用，而使黏土的層間容易產生剝離。特別是黏土，於本發明中為較佳使用的有機化之黏土(有機化黏土)時，因存在於層間之銨鹽等的有機物，經由酸酐而可有效率地相互作用，而形成更容易將層剝離之傾向。因此，黏土於分散之後，置入前述原料化合物(具有形成交聯之交聯劑之機能。以下，依情形之差異，亦稱為「交聯劑」)時，使交聯劑與酸酐基反應，而於反應系中，至少會產生氫鍵結性交聯部位(例如羧酸基等)。因此，與黏土之間，經由氫鍵結而引起相互作用，再使黏土於彈性體中形成分散。因此，本發明者推測，本發明所得之熱可塑性彈性體組成物，為可使黏土充份分散者，又，該黏土與氫鍵結性交聯部位經由相互作用而得以均勻地形成面交聯部位，故可得到充份之耐熱性。又，本發明中，

於所得之熱可塑性彈性體組成物中，於前述 α -烯烴系樹脂中，為同時含有前述黏土與前述彈性體成份者。本發明者推測，該些 α -烯烴系樹脂，為具有高結晶性之物質，故經由加熱而由結晶構造產生變化所產生之高流動性者。因此，本發明者推測，本發明中，所得之熱可塑性彈性體組成物，除具有極高的耐熱性及斷裂強度的同時，亦具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及硬度，此外，亦為可賦予加熱時之流動性者。

[0303] 又，如前所述般，本發明所得之熱可塑性彈性體組成物，可於組成物中，含有單層之黏土者。又，依此方式所製得之熱可塑性彈性體組成物中，使用透過型電子顯微鏡(TEM)測定前述熱可塑性彈性體組成物之表面上的任意 3 點以上之 $5.63 \mu\text{m}^2$ 大小之測定點時，於全測定點中，以個數為基準時，於全黏土中的 50%以上(更佳為 70%以上，更較佳為 80~100%，最佳為 85~100%)為以單層黏土形式存在者。該些單層黏土的存在率未達前述下限時，斷裂伸度、斷裂強度會有降低之傾向。

[0304] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法中，熱可塑性彈性體組成物中，單層形態之黏土(單層之黏土)的存在比例可以有效率地形成上述較佳之比例。有關此點，本發明者推測，於上述第一步驟中，經由黏土與環狀酸酐基之相互作用，而可有效率地剝離多層構造的黏土之層間，而使黏土以單層之狀態形成分散(微分散)狀態，故可以更高之比例，於組成物中存在單層形態

之黏土(單層之黏土)，而可使組成物中以上述較佳之比例含有單層之黏土。又，該些單層狀形態之黏土的存在與否，可使用透過型電子顯微鏡(TEM)測定所得之組成物之表面的方式予以確認。

[0305] 又，依本發明之內容，例如，可分別製得將彈性體性聚合物(A)作為彈性體成份之熱可塑性彈性體組成物，與將彈性體性聚合物(B)作為彈性體成份之熱可塑性彈性體組成物之後，將其混合，而製得含有作為彈性體成份之彈性體性聚合物(A)及(B)的熱可塑性彈性體組成物。又，於製造含有作為彈性體成份之彈性體性聚合物(A)及(B)之組合的熱可塑性彈性體組成物時，可適當地變更彈性體性聚合物(A)與彈性體性聚合物(B)之比例，而使存在於組成物中的氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位之比例等產生適當之變更，而可發揮出所期待之特性。

[0306] 依此方式所製得之熱可塑性彈性體組成物，例如，可活用該橡膠彈性而使用於各種的橡膠用途，例如，熱熔膠接著劑或其所含有之添加劑、汽車用橡膠零件、橡膠管、傳動帶、薄片、抗震橡膠、輥、包覆層、橡膠布、密封材料、手提袋、抗振材料、醫療用橡膠(注射器內栓、輸送管、導管)、氣閥(家電用、建築用)、瀝青改質劑、熱熔膠接著劑、鞋類、把手類、玩具、靴、高跟鞋、鍵盤、齒輪、PET瓶蓋栓等的用途。

[0307] 如前所述，本發明之熱可塑性彈性體組成物，例如，適合作為製造於電氣・電子、家電、化學、醫

藥品、玻璃、土石、鐵鋼、非鐵金屬、機械、精密機器、化粧品、纖維、礦業、紙漿、紙、建築・土木・建設、食料・飲料、一般消費財・服務、運送用機器、建設機器、電氣機器、設備(產業、空調、熱水器、家用燃料電池)、金屬、音響、資訊、通信機器、照明、顯示器、農業、漁業、林業、水產業、農業經濟、生物科技、奈米科技等的區域中所使用的各種橡膠零件的材料等。

[0308] 以上，為說明製造本發明之熱可塑性彈性體組成物中，較佳利用之方法中之一，及說明含有上述第一步驟及上述第二步驟的本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，但製造本發明之熱可塑性彈性體組成物所可使用的較佳方法，並不僅限定於此。例如，上述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，可適當地利用前述彈性體成份為上述反應物(I)之情形等，例如，製造將前述彈性體成份作為反應物(II)而作為彈性體成份的熱可塑性彈性體組成物時，可將含有羥基之彈性體性聚合物取代上述第一步驟所使用的側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，且，使用具有 2 個以上之由羧基及烷氧基矽烷基中所選擇之至少 1 種的取代基的化合物，替代上述第二步驟所使用的原料化合物使用以外，其他皆採用與上述本發明之熱可塑性彈性體組成物之製造方法為相同之方法。如前所述般，其可配合目的之彈性體成份之種類，適當地變更第一步驟所使用的彈性體性聚合物之種類，與原料化合物之種類以外，其他皆採用與上述本發明之熱可塑性彈性體組成

物之製造方法為相同之方法，例如，將上述反應物(II)～(VI)作為彈性體成份，而可適當地製得熱可塑性彈性體組成物。

【實施方式】

[實施例]

[0309] 以下，將以實施例及比較例為基礎，對本發明作具體性之說明，但本發明並不受以下實施例所限定。

[0310] 首先，將對各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體組成物之特性的評估方法進行說明。

[0311]

< 熔體流動速率(MFR) >

分別使用各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體組成物，依 JIS K6922-2(2010 年發行)所記載之 B 法為基準測定熔體流動速率(MFR、單位：g/10 分鐘)。即，分別使用各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體組成物，並使用作為熔體流動速率測定裝置之東洋精機製作所製之商品名「Melt Indexer G-01」，將熱可塑性彈性體組成物 3g 添加於該裝置之爐體內之後，將溫度設定為 230℃，保持 5 分鐘之後，於維持 230℃、荷重 10kg 之條件(又，實施例 47 及實施例 51～54 及比較例 17 及比較例 21～24 中，為分別將荷重條件變更為 5Kg、實施例 48～50 及比較例 18～20 之荷重條件變更為 2.16Kg)，由連接於前述爐體底部之直徑 1mm、長度 8mm 之筒狀孔口構件的開口部

(直徑 1mm 之開口部)，測定 10 分鐘間所流出之彈性體的質量(g)(前述爐體內中，使溫度設定為 230℃，保持 5 分鐘之後，開始荷重時，作為開始測定流出彈性體之質量的時間)方式予以求得。

[0312] 又，各實施例及各比較例所使用的 α -烯烴系樹脂(PP，PE、EBM)之熔體流動速率(MFR、單位：g/10 分鐘)，除將溫度由 230℃ 變更為 190℃ 的同時，荷重由 10kg 變更為 2.16kg 以外，其他皆使用與上述熱可塑性彈性體組成物之熔體流動速率(MFR、單位：g/10 分鐘)之測定方法為相同之方法進行測定。

[0313]

< 壓縮永久變形(C-Set) >

分別使用各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體組成物，首先，將該熱可塑性彈性體組成物於 200℃ 下熱壓 10 分鐘，而製得厚度約 2mm 之薄片。將依此方式所得之薄片敲打為直徑 29mm 之圓盤狀，並將 7 片重疊，而製得高(厚度)為 12.5 ± 0.5 mm 之樣品。使用依此方式所得之樣品，以專用鑄具壓縮 25%，於 70℃ 下放置 22 小時後，使用 JIS K6262(2013 年發行)為基準測定壓縮永久變形(單位：%)。又，壓縮裝置為使用 DAIBEL 公司製之商品名「加硫橡膠壓縮永久變形試驗器 SCM-1008L」。

[0314]

< 減少 5%重量時之溫度 >

分別使用各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體

組成物，並使用熱重量測定裝置(TGA)、作為測定裝置，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 進行測定，並測定較初期的重量減少 5%重量時之溫度(單位： $^{\circ}\text{C}$)。又，測定樣品為使用約 10mg。

[0315]

< 拉伸特性 >

分別使用各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體組成物，首先，將該熱可塑性彈性體組成物於 200°C 下熱壓 10 分鐘，製得 2mm 厚之薄片。將依此方式所得之薄片敲打為 3 號啞鈴狀之試驗片，依 JIS K6251(2010 年發行)為基準，進行拉伸速度 $500\text{mm}/\text{分鐘}$ 之拉伸試驗，並於室溫(25°C)下測定斷裂強度(T_B)[單位： MPa]，及，斷裂伸度(E_B)[單位： $\%$]。

[0316]

< JIS-A 硬度 >

分別使用各實施例及各比較例所得之熱可塑性彈性體組成物，首先，將該熱可塑性彈性體組成物於 200°C 下熱壓 10 分鐘，而製得厚度約 2mm 之薄片。其次，將依此方式所得之薄片敲打為直徑 29mm 之圓盤狀，將 7 片重疊，製得高(厚度)為 $12.5\pm 0.5\text{mm}$ 之樣品。使用依此方式所製得之樣品，依 JIS K6253(2012 年發行)為基準，測定 JIS-A 硬度。

[0317]

(實施例 1)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬～50 萬、苯乙烯含量：30 質量%)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃ 之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」、動黏度：472mm²/s、Cp 值：68.7%，苯胺點：123℃)100g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、 α -烯烴系樹脂之聚丙烯(PP：SunAllomer 公司製之商品名「PWH00N」、結晶化度：62%，MFR：500g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、重量平均分子量(Mw)：200000)100g 及抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.3g，將溫度設定為 200℃ 後，再進行 2 分鐘純混練，而得第一混合物(含有 PP 與馬來醯化 EBM 之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFUL D-36」)2g，於 200℃ 下進行 4 分鐘混練，而製得第二混合物。

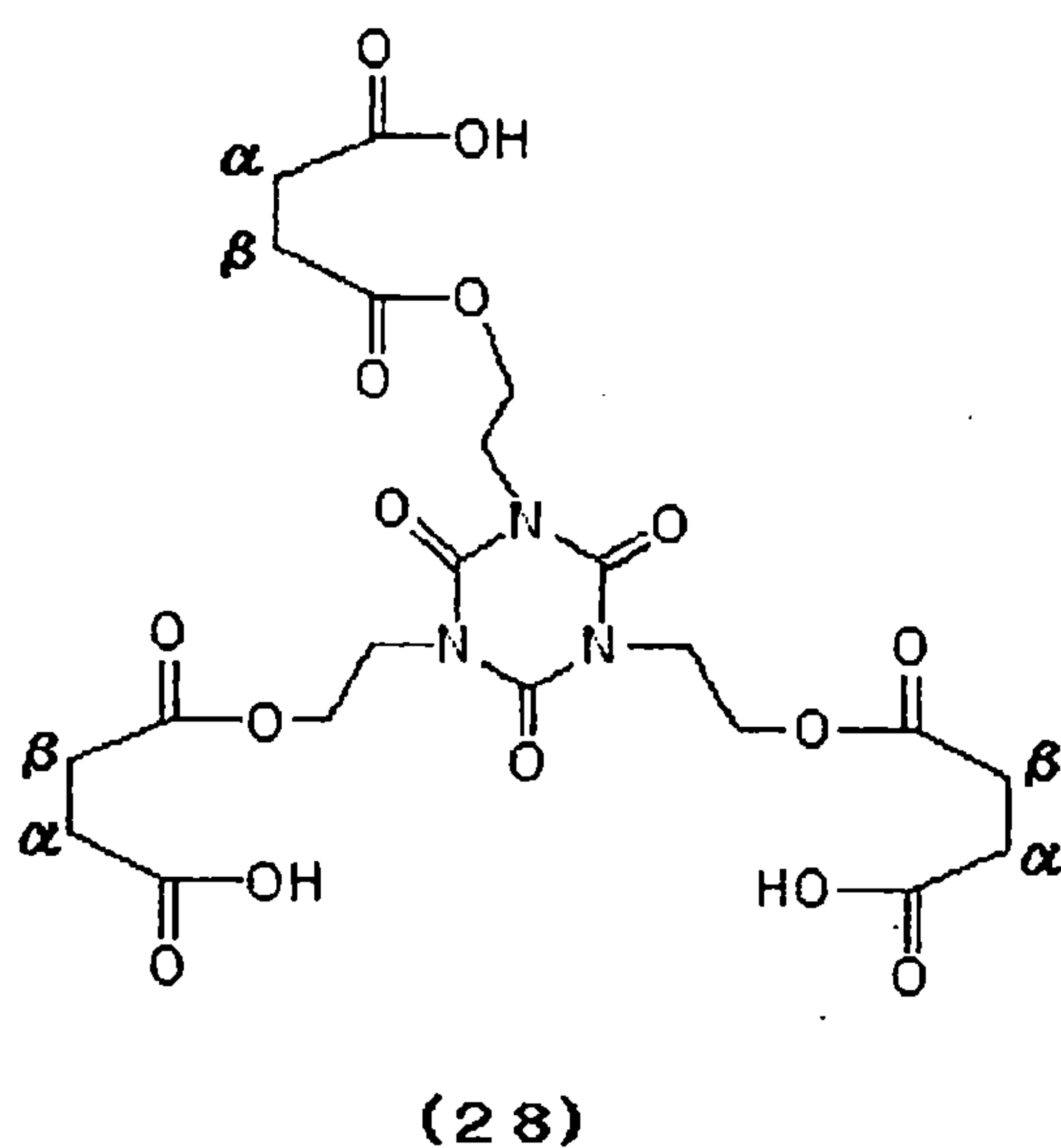
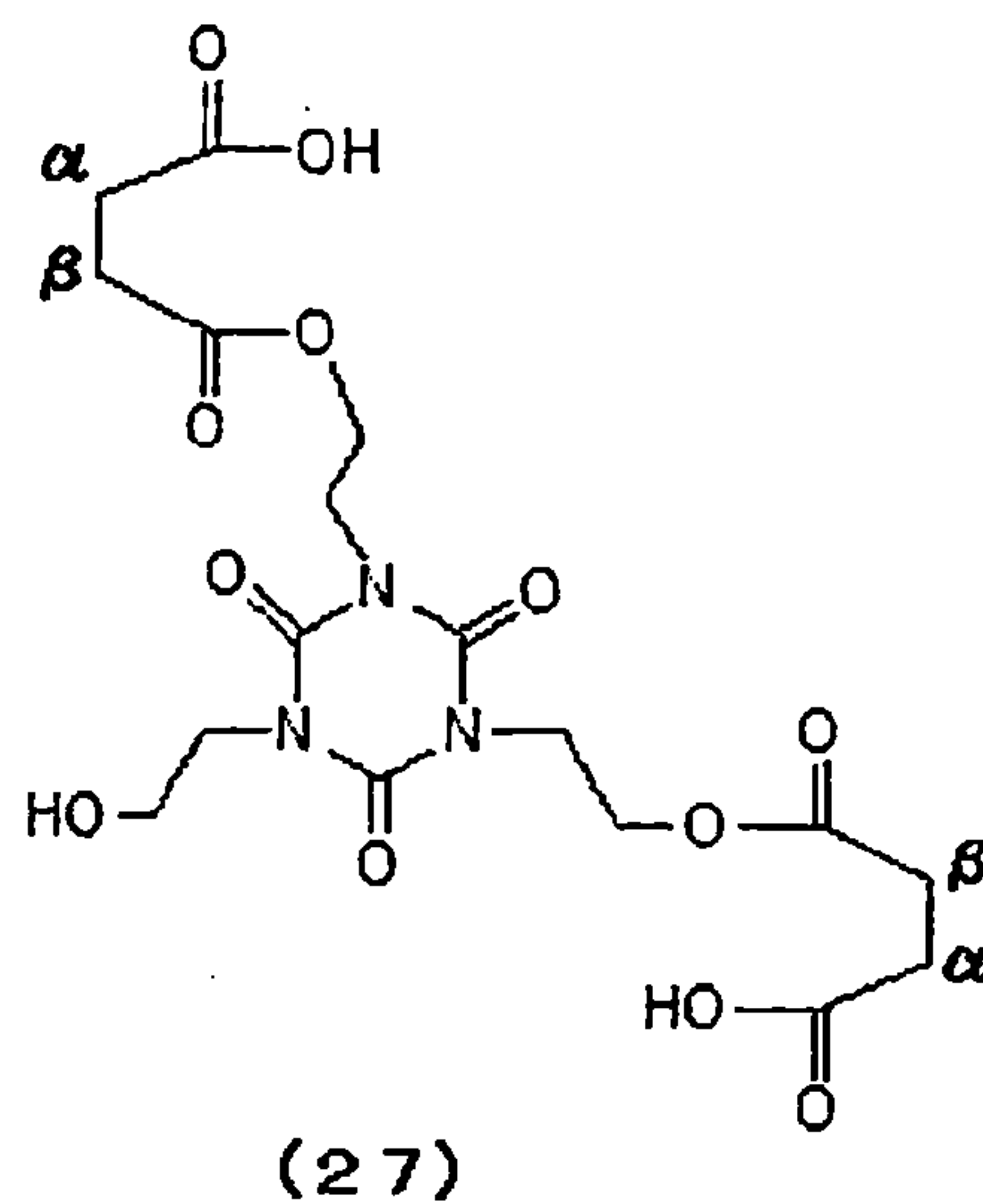
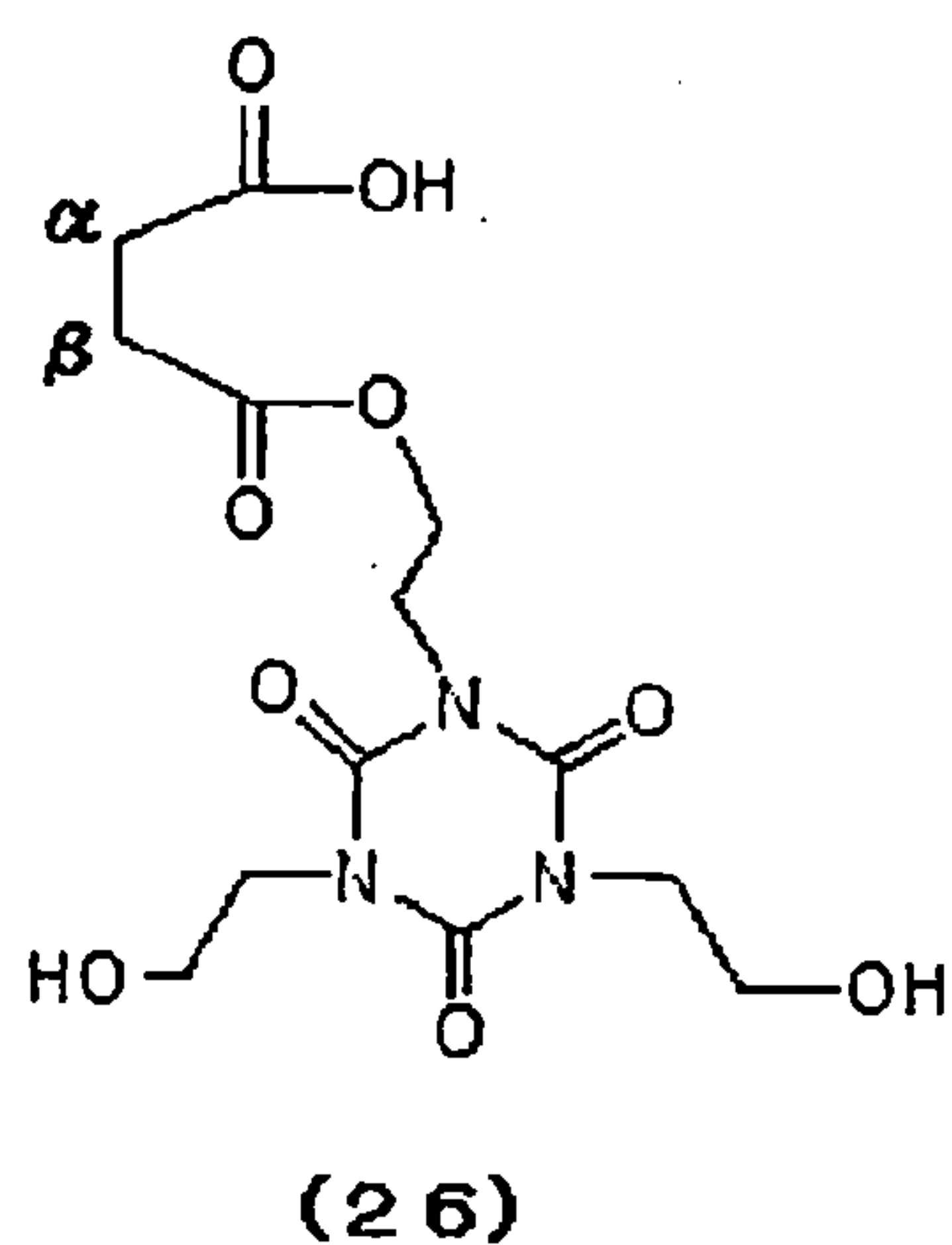
[0318] 其次，於前述加壓捏合機中的前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，製得熱

可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表 1 所示。

[0319] 又，該些組成物中，所使用的原料化合物經紅外線分光分析結果，得知馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物中之馬來酸酐基與三羥乙基異三聚氰酸酯進行反應，而形成具有，於含有下述式(26)所表示之構造的側鏈(以下，依情形之不同，亦僅稱「側鏈(i)」)、含有下述式(27)所表示之構造的側鏈(以下，依情形之不同，亦僅稱「側鏈(ii)」)，及，含有下述式(28)所表示之構造的側鏈(以下，依情形之不同，亦僅稱「側鏈(iii)」)中，以前述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物(又，有關該些側鏈(i)~(iii)，於所使用原料考慮化學計量性時，得知主要為形成側鏈(iii)，但經聚合物之側鏈位置等，得知亦形成側鏈(i)及/或側鏈(ii)。以下，基於所使用的原料，經由反應所形成之側鏈種類中主要為側鏈(iii)之彈性體性聚合物，依情形之不同，亦僅稱為「具有以側鏈(iii)為主之彈性體性聚合物」)。又，該些彈性體性聚合物中，主鏈為由乙烯與丁烯所構成，故確認其玻璃轉移點為 25℃ 以下者。

[0320]

[化17]



[0321] [式(26)~(28)中， α 及 β 所示之碳為，該些之碳的位置(α 位或 β 位)中之任一者，為鍵結於彈性體性聚合物之主鏈之意]。

(實施例 2~4)

除變更 α -烯烴系樹脂之種類，將聚丙烯(PP)以後述 α -烯烴系樹脂分別替代使用以外，其他皆依與實施例 1

為相同之方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 1～4 所得之熱可塑性彈性體組成物，除 α -烯烴系樹脂之種類相異以外，其他組成內容皆為相同。依此方式，於各實施例中所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表 1 所示。

<實施例 2 所使用之 α -烯烴系樹脂>

聚乙烯 (PE：日本聚乙烯公司製之商品名「HJ590N」、結晶化度：74%，MFR：40g/10 分鐘 (2.16kg、190℃)、Mw：70000)

<實施例 3 所使用之 α -烯烴系樹脂>

聚乙烯 (PE：日本聚乙烯公司製之商品名「UJ790」、結晶化度：74%，MFR：50g/10 分鐘 (2.16kg、190℃)、Mw：120000)

<實施例 4 所使用之 α -烯烴系樹脂>

乙烯-丁烯共聚物 (EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%，MFR：35g/10 分鐘 (2.16kg、190℃)、Mw：100000)。

[0322]

(比較例 1)

除於前述第一混合物中，不添加有機化黏土 (KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)，而

對前述第一混合物加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於 200℃ 下混合 8 分鐘以外(除不使用有機化黏土以外)，其他皆依與實施例 1 為相同之方法製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表 1 所示。

[0323]

[表1]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1
組成物之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5040)		100	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)		2	2	2	2	-
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)		2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS (G1633)		50	50	50	50	50
	石蠟油 (P500S)		100	100	100	100	100
	α-烯烴 系樹脂	聚丙烯 (PP:PWH00N) [結晶化度:62%]	100	—	—	—	—
		聚乙烯 (PE:HJ590N) [結晶化度:74%]	—	100	—	—	—
		聚乙烯 (PE:UJ790) [結晶化度:52%]	—	—	100	—	—
		乙烯-丁烯 共聚物 (EBM:DF7350) [結晶化度:10%]	—	—	—	100	100
物性值	減少5%重量之溫度 (°C)		341	340	339	342	317
	斷裂強度 (MPa)		10.2	9.5	7.0	4.4	3.2
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)		43	40	40	36	38
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)		85	5	6	9	8
	斷裂伸度 (%)		239	624	598	422	475
	JIS-A硬度		70.5	74	66	35.5	33

[0324]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 1~4 及比較例 1)之特性評估]

由表 1 所示結果可瞭解般，實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物之組成，與比較例 1 所得之熱可塑性彈性體組成物之組成，僅為是否具有有機化黏土之差異。就將該組成之相異點與組成物相互間之特性評估結果合併檢討時，於熱可塑性彈性體組成物中，含有有機化黏土時(實施例 4)，相較於不使用有機化黏土的情形(比較例 1)，其減少 5%重量時之溫度為更高之溫度，故確認本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4)中，具有更高度的耐熱性。

[0325] 又，由實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物，與比較例 1 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4)中，相較於不使用有機化黏土之情形(比較例 1)，確認斷裂強度為具有更高度水準者。此外，由實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物，與比較例 1 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果得知，確認本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4)，其流動性(MFR)及對壓縮永久變形之耐性亦為更高。

[0326] 如上所述，由實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物，與比較例 1 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實

施例 4)中，於使用黏土時，無論於耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)等，皆顯示出高度效果，故確認其為可以極高的水準與極佳均衡性具有該些特性之組成物。

[0327] 又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 1~4)中之任一者，與比較例 1 所得之熱可塑性彈性體組成物相比較時，得知以減少 5%重量時之溫度作為基準時，其具有更高之耐熱性，此外，斷裂強度亦具有更高之值。特別是，如表 1 所示結果確認，經由變更 α -烯烴樹脂之種類時，可使斷裂強度更向上提升。又，由表 1 所示結果得知，實施例 1~3 所得之熱可塑性彈性體組成物中，其壓縮永久變形之值或硬度之值，於作為橡膠製品使用時，為具有相當之水準。又，由表 1 所示結果得知，實施例 1~4 所得之熱可塑性彈性體組成物中，其任一者皆可產生流動性，而為具有充份之加工性者。

[0328] 如上所述，依本發明(實施例 1~4)之內容，可製得一種除具有更高度的耐熱性與斷裂強度的同時，亦具有充份加工性(流動性)及耐壓縮永久變形性的熱可塑性彈性體組成物。

[0329]

(實施例 5)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬~50 萬、苯乙烯含量：30 質

量%)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃ 之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」、動黏度：472mm²/s、Cp 值：68.7%，苯胺點：123℃)100g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5020」、結晶化度：4%)100g、 α -烯烴系樹脂之乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%，MFR：35g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：100000)100g 及抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.3g，將溫度設定為 200℃ 後，再進行 2 分鐘純混練，而得第一混合物(含有 EBM 與馬來醯化 EBM 之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)2g，於 200℃ 下進行 4 分鐘混練，而製得第二混合物。

[0330] 其次，於前述加壓捏合機中的前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)1.31g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，製得熱可塑性彈性體組成物。又，該些組成物中，所使用的原料化合物經紅外線分光分析結果，得知馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物中之馬來酸酐基與三羥乙基異三聚氰酸酯進行

反應，而形成主要具有上述側鏈(iii)的彈性體性聚合物(含有上述側鏈(i)~(iii)者)。又，該些彈性體性聚合物中，因主鏈為由乙烯與丁烯所形成，故玻璃轉移點為 25℃ 以下者。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表 2 所示。

[0331]

(實施例 6~8)

除將 α -烯烴系樹脂(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%，MFR：35g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：100000)之使用量由 100g，分別變更為 75g(實施例 6)、50g(實施例 7)、25g(實施例 8)以外，其他皆依與實施例 5 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 5~8 所得之熱可塑性彈性體組成物，除 α -烯烴系樹脂之含量相異以外，其他組成皆為相同之內容。依此方式，於各實施例中所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表 2 所示。

[0332]

[表2]

		實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
組成物 之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5020)	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)	2	2	2	2
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	1.31	1.31	1.31	1.31
	抗老化劑 (AO-50)	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS (G1633)	50	50	50	50
	石蠟油 (P500S)	100	100	100	100
	α -烯烴系樹脂 (EBM:DF7350) [結晶化度:10%]	100	75	50	20
物性值	減少5%重量之溫度 (°C)	341	340	340	340
	斷裂強度 (MPa)	5.1	6.0	5.4	5.6
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)	31	20	23	30
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)	2.5	2.2	0.5	0.2
	斷裂伸度 (%)	618	784	706	690
	JIS-A 硬度	39.5	39.0	36.5	34.0

[0333]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 5~8)之特性評估]

由表 2 所示結果亦可明確得知，含有前述彈性體成份(具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -烯烴系樹脂(EBM)，與黏土(有機化黏土)的本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 5~8)中，其減少 5%重量時之溫度皆為 340°C 以上，而確認其為具有極高的耐熱性者。

又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 5～8)中，亦確認具有 5.1MPa 以上充份高水準的斷裂強度者。如上所述，確認依本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 5～8)，可製得具有極高的耐熱性及斷裂強度之成品。又，由表 2 所示結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 5～8)，除可得到極高的耐熱性及斷裂強度的同時，於亦具有充份的加熱時之流動性與耐壓縮永久變形性，而確認可製得具有各種均衡特性之組成物。

[0334] 如上所述，於考慮表 2 所示結果時，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 5～8)，無論於耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)中任一種，皆為具有充份水準者，故確認其為可以極高的水準與極佳均衡性具有該些特性之組成物。

[0335] 又，如上所述般，實施例 5～8 所得之熱可塑性彈性體組成物中， α -烯烴系樹脂之乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%，MFR：35g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、 M_w ：100000)之使用量雖各自不同，但無論任一例示中，接具有極高的水準且充份均衡之耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)之特性者。因此，即使於該些實施例 5～8 之中，皆可確認出例如， α -烯烴系樹脂(EBM)之使用量為 100g 時(實施例 5：EBM 之使用量，相對於馬來醯化 EBM100 質量份，為 100 質量份之情形)，亦可形成具有極高流動性(MFR)及硬度者，又，

α -烯烴系樹脂(EBM)之使用量為 25g、50g 或 75g 時(實施例 6~8: EBM 之使用量相對於馬來醯化 EBM100 質量份，為 25~75 質量份之情形)，亦可為具有極高斷裂強度者，此外， α -烯烴系樹脂(EBM)之使用量為 50g 或 75g 時(實施例 6~7: EBM 之使用量相對於馬來醯化 EBM100 質量份，為 50~75 質量份之情形)，為具有更高度水準的壓縮永久變形之值者。如上所述，本發明之熱可塑性彈性體組成物，除為具有極高水準的耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)者以外，就更能提高配合目的用途等之特性的觀點，而可經由適當地變更 α -烯烴系樹脂(EBM)之使用量等，適當地變更配合用途之設計予以使用。

[0336]

(實施例 9)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬~50 萬、苯乙烯含量：30 質量%)200g 投入加壓捏合機中，於 200℃之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」)400g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、 α -烯烴

系樹脂之聚乙烯(PE：日本聚乙烯公司製之商品名「HJ590N」、結晶化度：74%，MFR：40g/10分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：70000)200g及抗老化劑(ADKA公司製之商品名「AO-50」)0.3g，將溫度設定為200℃後，再進行2分鐘純混練，而得第一混合物(含有PE與馬來醯化EBM之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(KUNIMINI工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)0.1g，於200℃下進行4分鐘混練，而製得第二混合物。

[0337] 其次，於前述加壓捏合機中的前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於200℃下混合8分鐘，製得熱可塑性彈性體組成物。又，該些組成物中，所使用的原料化合物經紅外線分光分析結果，確認馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物中之馬來酸酐基與三羥乙基異三聚氰酸酯進行反應，而形成主要為具有以上述側鏈(iii)的彈性體性聚合物(含有上述側鏈(i)~(iii))。又，該些彈性體性聚合物中，因主鏈為由乙烯與丁烯所形成者，故得知其玻璃轉移點為25℃以下者。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表3所示。

[0338]

(實施例 10~13)

除將 α -烯烴系樹脂(PE：日本聚乙烯公司製之商品名

「HJ590N」、結晶化度：74%，MFR：40g/10分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：70000)之使用量200g，於各實施例中分別變更為150g(實施例10)、100g(實施例11)、75g(實施例12)、50g(實施例13)以外，其他皆依與實施例9相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例9～13所得之熱可塑性彈性體組成物，除 α -烯烴系樹脂之含量相異以外，其他組成皆為相同內容者。依此方式，於各實施例中所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表3所示。

[0339] 又，有關實施例9～13所得之熱可塑性彈性體組成物，可依以下方式測定其紅外線吸收圖譜。即，首先，將實施例9～13所得之熱可塑性彈性體組成物40g加壓成型為表面平滑且厚度為2mm之測定用樣品，測定裝置為使用具有全反射型單位的IR測定裝置(THERMO公司製之「NICOLET380」)，經由全反射測定(ATR)法，於 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 之波數範圍，測定紅外線吸收圖譜(紅外線衰減全反射(FIR-ATR)圖譜)。由依此方式所得之紅外線吸收圖譜之圖表求得，烯烴系樹脂(組成物中所含之 α -烯烴系樹脂(PE)及彈性體成份之主鏈之烯烴系共聚物)之C-H伸縮振動所產生之波長 2920cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(A)，與前述異三聚氰酸酯環中之羰基所產生之波長 1695cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(B)，該些強度比([吸收強度(B)]/[吸收強度(A)])。所得之結果併於表3所示。

[0340]

[表3]

		實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13
組成物之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS (G1633)	200	200	200	200	200
	石蠟油 (P500S)	400	400	400	400	400
	α -烯烴系樹脂 (PE:HJ590N) [結晶化度:74%]	200	150	100	75	50
物性值	減少5%重量之溫度 (°C)	335	335	336	335	337
	斷裂強度 (MPa)	10.7	9.1	7.8	6.3	4.7
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)	30	26	22	16	14
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)	73.5	45.9	20.2	11.8	5.9
	斷裂伸度 (%)	742	726	753	691	675
	JIS-A硬度	61	52	41	35	30
	IR圖譜之強度比 ([吸收強度(B)]/[吸收強度(A)])	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03

[0341]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 9~13)之特性評估]

由表 3 所示結果亦可明確得知，含有前述彈性體成份(具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -烯烴系樹脂(PE)，與黏土(有機化黏土)之本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9~13)中，減少 5%重量時之溫度為 335°C 以上之溫度，得知其可達成極高的耐熱性。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9~13)，其為斷

裂強度為 4.7MPa 以上之具有極高水準的組成物。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9～13)，確認可製得作為橡膠製品所應具有的極高水準的耐壓縮永久變形性者。此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9～13)中，無論任一者於加熱時皆可得到流動性，而確認為具有充份的加工性者。此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9～13)，亦確認具有可被作為橡膠製品充份利用之硬度。

[0342] 由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9～13)，具有極高的耐熱性及斷裂強度。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9～13)，如上所述般，除具有極高的耐熱性及斷裂強度的同時，亦可具有加熱時的流動性與耐壓縮永久變形性，且可充份且均衡地具有該些性能。

[0343] 如上所述，由表 3 所示結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 9～13)，無論耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)等皆為具有極佳水準者，故確認其為可以極高的水準與極佳均衡性具有該些特性之組成物。

[0344] 又，實施例 9～13 所得之熱可塑性彈性體組成物中，作為 α -烯烴系樹脂之聚乙烯(PE：日本聚乙烯公司製之商品名「HJ590N」、結晶化度：74%，MFR：40g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：70000)之使用量雖有不同，但如上所述般，無論任一例示中，於耐熱性、流動

性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)之特性等，皆為具有極高的水準且充份均衡之組成物。又，該些實施例 9~13 之中，例如， α -烯烴系樹脂(PE)之使用量較 100g 為更低時(相對於馬來醯化 EBM100 質量份，未達 100 質量份之情形)時，因壓縮永久變形較 20%為更小，故確認其具有更高的耐壓縮永久變形性，又， α -烯烴系樹脂(PE)之使用量為 100g 以上(相對於馬來醯化 EBM100 質量份，為 100 質量份以上之情形)時，MFR 為 20g/10 分鐘以上，因而確認其可得到更高度的流動性者。又，實施例 9~13 所得之熱可塑性彈性體組成物中， α -烯烴系樹脂(PE)之使用量更多時，得知其斷裂強度及硬度可顯示出更高之數值。如上所述，本發明之熱可塑性彈性體組成物，於耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)等為具有極高的水準者的同時，就更能提高配合目的用途等之特性的觀點，而可經由適當地變更 α -烯烴系樹脂(EBM)之使用量等，適當地變更配合用途之設計予以使用。

[0345]

(實施例 14)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)：GLENDON 公司製之商品名「G1633」)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「P200」、動黏度：75mm²/s、Cp

值：67.9%，苯胺點：109℃)100g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行1分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、聚丙烯(PP：SunAllomer 公司製之商品名「VMD81M」、結晶化度：60%)100g 及抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.3g，將溫度設定為 200℃後，再進行2分鐘純混練，而得第一混合物(SEBS、石蠟油、馬來醯化 EBM、PP 及抗老化劑之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)2g，於 200℃下進行4分鐘混練，而製得第二混合物。

[0346] 其次，於前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於 200℃下混合8分鐘，製得熱可塑性彈性體組成物。又，該些組成物中，所使用的原料化合物經紅外線分光分析結果，馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物中之馬來酸酐基與三羥乙基異三聚氰酸酯進行反應，而形成主要為具有以上述側鏈(iii)的彈性體性聚合物(含有上述側鏈(i)~(iii))。又，該些彈性體性聚合物中，因主鏈為由乙烯與丁烯所形成者，故得知其玻璃轉移點為 25℃以下者。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果

等，係如表 4 所示。

[0347]

(實施例 15～17)

除將石蠟油之種類進行變更，於各實施例中分別使用後述石蠟油以外，其他皆依與實施例 14 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 14～17 所得之熱可塑性彈性體組成物，除石蠟油之種類相異以外，其他之組成皆為相同之內容。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 4 所示。

<實施例 15 所使用之石蠟油>

JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P400」、動黏度： $156\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.1%，苯胺點：113℃

<實施例 16 所使用之石蠟油>

出光興產公司製之商品名「戴安拿製程油 PW380」、動黏度： $380\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.0%，苯胺點：143℃

<實施例 17 所使用之石蠟油>

JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」、動黏度： $472\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.7%，苯胺點：123℃。

[0348]

(實施例 18)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)：GLENDON 公司製之商品名「G1633」)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃ 之條件下進行混練中，投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、 α -烯烴系樹脂之聚丙烯(PP：SunAllomer 公司製之商品名「VMD81M」、結晶化度：60%)100g 及抗氧化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.3g 之後，使溫度設定為 200℃，進行 2 分鐘之純混練，而製得混合物之前驅體。又，經由該純混練步驟，而使前述混合物之前驅體可塑化。其次，對於前述加壓捏合機中的前述混合物之前驅體，再加入有機化黏土(KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)2g，於 200℃ 下進行 4 分鐘混練，而製得混合物。

[0349] 其次，於前述混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，而製得未含有石蠟油形態的熱可塑性彈性體組成物。如上所述，除未使用石蠟油以外，其他皆依與實施例 14 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 18 所得之熱可塑性彈性體組成物，與實施例 14~17 所得之熱可塑性彈性體組成物中，除未含有石蠟油之點以外，其他

組成內容皆為相同。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 4 所示。

[0350]

[表4]

		實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18
組成物之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)	2	2	2	2	2
	三經乙基異三聚氰酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS (G1633)	50	50	50	50	50
	PP (VMD81M)	100	100	100	100	100
	石蠟油 (P200)	100	—	—	—	—
	石蠟油 (P400)	—	100	—	—	—
	石蠟油 (製程油PW380)	—	—	100	—	—
	石蠟油 (P500S)	—	—	—	100	—
石蠟油之動黏度 (mm ² /s)		75	156	380	472	—
物性值	減少5%重量之溫度 (°C)	337	349	340	341	425
	斷裂強度 (MPa)	3.5	4.6	5.1	5.0	8.5
	壓縮永久變形 (%，70°C,22H, 25%)	51	46	43	42	55
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)	98	65	60	56	10
	JIS-A硬度	69.5	70.5	71	71	75

[0351]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)之特性評估]

由表 4 所示結果亦可明確得知，前述彈性體成份(含有具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -烯烴系樹脂(PP)，與黏土(有機化黏土)的本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)中，無論任一成份，其減少 5%重量時之溫度皆為 337℃ 以上，而得知其可達成極高的耐熱性。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)，為斷裂強度可達 3.5MPa 以上之極高水準者。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)，確認其具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及硬度。此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)中，無論任一者於加熱時皆可產生流動性，確認其為具有充份加工性者。

[0352] 由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)，為具有極高的耐熱性及斷裂強度者。

[0353] 又，由實施例 14~18 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果得知，使用石蠟油時(實施例 14~17)，其 MFR 之值產生飛躍性的提升，而得之其可達成更高度的流動性者。又，由實施例 14~18 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果得知，使用石蠟油時(實施例 14~17)，其壓縮永久變形之值為更小之值。又，由實施例 14~17 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果得知，除添加石蠟油時之動黏度為更高之值以外，壓縮

永久變形亦為更小，而為具有更高度的耐壓縮永久變形性者。如上所述，本發明之熱可塑性彈性體組成物中，就更能提高配合目的用途等之特性的觀點，可適當添加或不添加所使用之成份，或適當變更其種類(石蠟油之種類等)等，配合其用途作適當之變更、使用。

[0354]

(實施例 19～21)

除變更石蠟油之種類，分別使用後述石蠟油以外，其他皆依與實施例 4 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 19～21 所得之熱可塑性彈性體組成物，除石蠟油之種類相異以外，其他皆與實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物之組成為相同之內容。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 5 所示。

<實施例 19 所使用之石蠟油>

JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P200」、動黏度： $75\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：67.9%，苯胺點：109℃

<實施例 20 所使用之石蠟油>

JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P400」、動黏度： $156\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.1%，苯胺點：113℃

<實施例 21 所使用之石蠟油>

出光興產公司製之商品名「戴安拿製程油 PW380」、
動黏度： $380\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.0%，苯胺點：143℃。

[0355]

(實施例 22)

除使用香薰油 (Aroma Oils)(JX 日礦日石能量公司製之商品名「T-DAE」、動黏度： $32\text{mm}^2/\text{s}$)替代石蠟油使用以外，其他皆依與實施例 4 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 22 所得之熱可塑性彈性體組成物，除油之種類相異以外，其他皆與實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物具有相同之組成內容。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 5 所示。

[0356]

(實施例 23)

除使用環烷油 (JX 日礦日石能量公司製之商品名「GRADE 200」、動黏度： $1.56\text{mm}^2/\text{s}$)替代石蠟油使用以外，其他皆依與實施例 4 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 23 所得之熱可塑性彈性體組成物，除油之種類相異以外，其他皆與實施例 4 所得之熱可塑性彈性體組成物具有相同之組成內容。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 5 所示。

[0357] 又，表 5 中，併入有實施例 4 及比較例 1 所

得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果。

[0358]

[表5]

		實施例9	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例4	比較例1
組成物之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)	2	2	2	2	2	2	—
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS (G1633)	50	50	50	50	50	50	50
	EBM (DF7350)	100	100	100	100	100	100	100
	石蠟油 (P200)	100	—	—	—	—	—	—
	石蠟油 (P400)	—	100	—	—	—	—	—
	石蠟油 (製程油PW380)	—	—	100	—	—	—	—
	石蠟油 (P500S)	—	—	—	—	—	100	100
	香薰油 (T-DAE)	—	—	—	100	—	—	—
	環烷油 (GRADE200)	—	—	—	—	100	—	—
油之動黏度 (mm ² /s)		75	156	380	32	1.56	472	472
物性值	減少5%重量之溫度 (°C)	336	356	341	336	334	342	317
	斷裂強度 (MPa)	4.2	4.5	4.5	4.3	4.4	4.4	3.2
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)	46	40	38	50	55	36	38
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)	12	10	9	7	7	9	8
	JIS-A硬度	35.5	35	35	52	53	35.5	33

[0359]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 4、19~23 及比較例 1)之特性評估]

由表 5 所示結果亦可明確得知，含有前述彈性體成份 (具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -

烯烴系樹脂(PP)，與黏土(有機化黏土)之本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4 及 19~23)中，無論任一者，其減少 5%重量時之溫度皆為 334℃ 以上，而得知其可達成極高的耐熱性。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4 及 19~23)，為斷裂強度為 4.2MPa 以上，而為具有極高水準者。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 14~18)，確認其具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及硬度。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4 及 19~23)，無論任一者於加熱時皆可產生流動性，而確認為具有充份的加工性者。

[0360] 由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 4 及 19~23)，除具有極高的耐熱性及斷裂強度的同時，亦具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及硬度。

[0361] 又，由實施例 4 及 19~23 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果得知，使用石蠟油作為油使用之情形(實施例 4 及實施例 19~21)，與使用其他油類之情形(實施例 22~23)相比較時，其 MFR 之值為更高者，而確認其為可達成更高度之流動性的同時，亦具有更高度的耐壓縮變形性者。又，由實施例 4 及實施例 19~21 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果得知，所添加之石蠟油的動黏度為越高值時，其壓縮永久變形為越小，而確認其具有更高度的耐壓縮永久變形性。

[0362]

(實施例 24)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)：GLENDON 公司製之商品名「G1633」)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃ 之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P200」、動黏度：75mm²/s、Cp 值：67.9%，苯胺點：109℃)100g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、乙烯-丙烯共聚物(EPM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 PN20300」、結晶化度：12%)100g 及抗氧化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.3g，將溫度設定為 200℃ 後，再進行 2 分鐘純混練，而得第一混合物(SEBS、石蠟油、馬來醯化 EBM、EPM 及抗氧化劑之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)2g，於 200℃ 下進行 4 分鐘混練，而製得第二混合物。

[0363] 其次，於前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，而製得不含

石蠟油之形態的熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 4 所示。又，該些組成物中，所使用的原料化合物經紅外線分光分析結果，如前述所述般，得知為含有具有以側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物之組成物。又，該些彈性體性聚合物中，因主鏈為由乙烯與丁烯所形成者，故得知其玻璃轉移點為 25℃ 以下者。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 6 所示。

[0364]

(實施例 25～27)

除變更石蠟油之種類，於各實施例中，分別使用後述之石蠟油以外，其他皆依與實施例 24 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 6 所示。

<實施例 25 所使用之石蠟油>

JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P400」、動黏度： $156\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.1%，苯胺點：113℃

<實施例 26 所使用之石蠟油>

出光興產公司製之商品名「戴安拿製程油 PW380」、動黏度： $380\text{mm}^2/\text{s}$ 、Cp 值：68.0%，苯胺點：143℃

<實施例 27 所使用之石蠟油>

JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」、動黏度：472mm²/s、Cp 值：68.7%，苯胺點：123℃

[0365]

[表6]

		實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27
組成物 之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)	2	2	2	2
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS (G1633)	50	50	50	50
	EPM (PN20300)	100	100	100	100
	石蠟油 (P200)	100	—	—	—
	石蠟油 (P400)	—	100	—	—
	石蠟油 (製程油PW380)	—	—	100	—
	石蠟油 (P500S)	—	—	—	100
油之動黏度 (mm ² /s)		75	156	380	472
物性值	減少5%重量之溫度 (°C)	337	345	354	340
	斷裂強度 (MPa)	4.0	6.4	6.0	5.3
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)	55	48	46	45
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)	45	38	35	34
	JIS-A硬度	35	37	36	37

[0366]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)之特性評估]

由表 6 所示結果亦可明確得知，含有前述彈性體成份(具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -烯烴系樹脂(EPM)，與黏土(有機化黏土)的本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)中，無論任一者，其減少 5%重量時之溫度皆為 337℃ 以上，而得知其可達成極高的耐熱性。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)，確認其斷裂強度亦可達 4.0MPa 以上，而為具有極高斷裂強度者。此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)，亦確認具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及硬度。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)中，無論任一者於加熱時皆具有流動性，故確認為具有充份加工性者。

[0367] 由該些結果得知，確認本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)，為具有極高的耐熱性及斷裂強度者。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 24~27)，除具有極高的耐熱性及斷裂強度的同時，亦具有充份且均衡的加熱時之流動性與耐壓縮永久變形性者。

[0368] 又，由實施例 24~27 所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果得知，所添加之石蠟油的動黏度為越高之值時，其壓縮永久變形為更小，而得知其為具有更高度的耐壓縮永久變形性者。如上所述，確認於本發明之熱可塑性彈性體組成物中，可適當利用作為添加成份之石

蠟油等，而配合用途更提高所需要的特性者。

[0369]

(實施例 28)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬～50 萬、苯乙烯含量：30 質量%)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」)100g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%)75g 及抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.3g，將溫度設定為 200℃後，再進行 2 分鐘純混練，而得第一混合物(含有 EBM 與馬來醯化 EBM 之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(KUNIMINI 工業公司製之商品名「KUNIFULD-36」)1g，於 200℃下進行 4 分鐘混練，而製得第二混合物。

[0370] 其次，於前述加壓捏合機中的前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商

品名「TANAC」)2.62g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性評估結果等，係如表 1 所示。又，該些組成物中，所使用的原料化合物經紅外線分光分析結果，如前所述般，得知其為含有具有以側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物。又，該些彈性體性聚合物中，因主鏈為由乙烯與丁烯所形成者，故得知其玻璃轉移點為 25℃ 以下者。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 7 所示。

[0371]

(實施例 29～32)

除變更苯乙烯嵌段共聚物之種類，於各實施例中，分別使用後述苯乙烯嵌段共聚物以外，其他皆依與實施例 28 相同方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，由該些製造方法之記載內容亦可瞭解，實施例 28～32 所得之熱可塑性彈性體組成物，除苯乙烯嵌段共聚物之種類相異以外，其他之組成皆為相同之內容。依此方式，於各實施例中所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 7 所示。

<實施例 29 所使用之苯乙烯嵌段共聚物>

SEBS:GLENDON 公司製之商品名「G1641」、分子量：25 萬～35 萬、苯乙烯含量：33 質量%

<實施例 30 所使用之苯乙烯嵌段共聚物>

SEBS:GLENDON 公司製之商品名「G1651」、分子量：25 萬～35 萬、苯乙烯含量：33 質量%

<實施例 31 所使用之苯乙烯嵌段共聚物>

SEEPS:克拉雷公司製之商品名「4077」、分子量：40 萬～50 萬、苯乙烯含量：30 質量%

<實施例 32 所使用之苯乙烯嵌段共聚物>

SEEPS:克拉雷公司製之商品名「4099」、分子量：50 萬～60 萬、苯乙烯含量：30 質量%。

[0372]

(比較例 2)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬～50 萬、苯乙烯含量：30 質量%)50g 投入加壓捏合機中，於 200℃之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」)100g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)100g、乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%)75g 及抗老化劑(ADKA 公司

製之商品名「AO-50」)0.3g，於溫度 200℃ 下進行 2 分鐘純混練，而製得混合物(含 EBM 與馬來醯化 EBM 之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述混合物可塑化。其次，於前述混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)2.62g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之特性之評估結果等，係如表 7 所示。

[0373]

[表7]

		實施例28	實施例29	實施例30	實施例31	實施例32	比較例2
組成物之原料 (g)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100	100	100
	有機化黏土 (KUNIFUL D-36)	1	1	1	1	1	-
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	石蠟油 (P500S)	100	100	100	100	100	100
	EBM (DF7350)	75	75	75	75	75	75
	SEBS (G1633) [Mw:40萬~50萬、苯乙烯含量:30質量%]	50	-	-	-	-	50
	SEBS (G1641) [Mw:25萬~35萬、苯乙烯含量:33質量%]	-	50	-	-	-	-
	SEBS (G1651) [Mw:25萬~35萬、苯乙烯含量:33質量%]	-	-	50			
	SEEPS (4077) [Mw:40萬~50萬、苯乙烯含量:30質量%]	-	-	-	50	-	-
物性值	SEEPS (4099) [Mw:50萬~60萬、苯乙烯含量:30質量%]	-	-	-	-	50	-
	減少5%重量之溫度 (°C)	341	342	340	341	343	319
	斷裂強度 (MPa)	4.4	4.0	4.3	4.2	4.2	2.8
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)	20	28	27	22	23	20
	MFR (g/10min, 230°C, 10Kg)	13	9	8	10	6	14
	斷裂伸度(%)	650	721	674	595	555	456
JIS-A 硬度		36	34	35	35	41	33

[0374]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32 及比較例 2)之特性評估]

由表 7 所示結果亦可明確得知，含有以前述彈性體成份(具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -烯烴系樹脂(EBM)，與黏土(有機化黏土)的本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)中，無論任一者，其減少 5%重量時之溫度皆為 340℃ 以上。另外，不含有黏土(有機化黏土)的熱可塑性彈性體組成物(比較例 2)中，減少 5%重量時之溫度為 319℃。由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)，依減少 5%重量時之溫度為基準的耐熱性為具有更高度者。

[0375] 又，含有前述彈性體成份(具有以上述側鏈(iii)為主的彈性體性聚合物)，與前述 α -烯烴系樹脂(EBM)，與黏土(有機化黏土)之本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)中，無論任一者，其斷裂強度皆為 4.0MPa 以上，相較於不含有黏土(有機化黏土)的熱可塑性彈性體組成物(比較例 2)，確認其具有更高度的斷裂強度。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)中，無論任一者，皆被確認具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及充份的硬度。此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)中，無論任一者，皆確認於加熱時具有流動性，而為具有充分之加工性者。

[0376] 由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體

組成物(實施例 28~32)，確認具有極高的耐熱性及斷裂強度。又，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)，得知除具有極高的耐熱性及斷裂強度的同時，亦具有充份且均衡的加熱時之流動性與耐壓縮永久變形性者。即，由表 7 所示結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 28~32)，無論於耐熱性、流動性、耐壓縮永久變形性，及，機械性特性(斷裂強度)等，皆為具有充分之水準者，故確認其為可以極高的水準與極佳均衡性具有該些特性之組成物。

[0377] 又，於比較實施例 28 所得之熱可塑性彈性體組成物，與比較例 2 所得之熱可塑性彈性體組成物之組成時，雖組成內容中，僅存在著有無有機化黏土之差異，但於同時檢討該些組成記載如表 7 所示之相異點結果，得知於熱可塑性彈性體組成物中，含有有機化黏土時(實施例 28)，相較於不使用有機化黏土的情形(比較例 2)，其斷裂強度及斷裂伸度之值為更高度者，而得知其為具有更高拉伸特性者(係指更容易拉伸、對拉伸度具有更高耐性之組成物)。

[0378] 又，由表 7 所示結果亦可明確得知，使用苯乙烯嵌段共聚物之反應系(實施例 28~32)中，於苯乙烯嵌段共聚物之重量平均分子量(M_w)為 40 萬~60 萬時(實施例 1 及實施例 4~5)，得知具有更高度的耐永久壓縮變形性。

[0379] 如上所述，本發明之熱可塑性彈性體組成物

中，確認具有極高的耐熱性及斷裂強度。又，確認本發明之熱可塑性彈性體組成物中，可配合目的之用途等，適當地變更組成等(例如適當地變更 α -烯烴系樹脂之含量、添加成份(苯乙烯嵌段共聚物等)之種類或使用量等)，以配合用途而將必要之特性更加提高者。

[0380]

(實施例 33)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬～50 萬、苯乙烯含量：30 質量%)20g 投入加壓捏合機中，於 200℃ 之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(JX 日礦日石能量公司製之商品名「SUPER OIL M 系列 P500S」、動黏度：472mm²/s、Cp 值：68.7%，苯胺點：123℃)40g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)10g、 α -烯烴系樹脂之乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%，MFR：35g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：100000)7.5g 及抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.0778g，將溫度於 200℃ 下進行 2 分鐘之混練，而製得第一混合物(含有 EBM 與馬來醯化 EBM 之混合物)。又，經由該純混練步驟，而

使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(股份有限公司HOJUN 製之商品名「ESBENWX」)0.01g，於 200℃ 下進行 4 分鐘混練，而製得第二混合物。

[0381] 其次，於前述加壓捏合機中，加入前述第二混合物之季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g，於 200℃ 下混合 8 分鐘，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0382] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物，與季戊四醇之反應物，其側鏈為由馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物中之酸酐基，與季戊四醇中之羥基經反應所形成者。因此，側鏈上形成含有羧酸酯基的交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0383]

(實施例 34)

除以羥基兩末端聚丁二烯(出光興產公司製之商品名「Polybd R-45HT」、羥基當量：1400)10g，替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以 2,6-吡啶二羧酸(AIR-WATER 公司製之商品名「2,6-吡啶二羧酸」)0.597g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0782g 以

外，其他皆依與實施例 33 為相同之方式，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0384] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物，為前述羥基兩末端聚丁二烯，與 2,6-吡啶二羧酸之反應物，其側鏈為由聚丁二烯末端之羥基，與 2,6-吡啶二羧酸中之羰基進行反應而形成者。因此，側鏈為形成含有吡啶環與羧酸酯基之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0385]

(實施例 35)

除以含有羧基之聚異丁烯(克拉雷公司製之商品名「LIR-410」、羧基當量：4000)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.218g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用、以高密度聚乙烯(HDPE：日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」)15g 替代乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」)7.5g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0853g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0386] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有羧基之聚異丁烯，與三羥乙基異三聚氰酸酯之反應物，側鏈為由聚異丁烯之羧基，與三羥乙基異三聚氰酸酯中之羥基進行反應而形成者。因此，於側鏈上形成含有異三聚氰酸酯環與羧酸酯基之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0387]

(實施例 36)

除以季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.085g 替代三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.218g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0853g 變更為 0.0852g 以外，其他皆依與實施例 35 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0388] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有羧基之聚異丁烯，與季戊四醇之反應物，側鏈為由聚異丁烯之羧基，與季戊四醇中之羥基進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有羧酸酯基與羥基之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0389]

(實施例 37)

除以 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶(日本觸媒公司製之商品名「苯併吡啶」)0.234g 替代三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.218g 使用以外，其他皆依與實施例 35 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0390] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有羧基之聚異丁烯，與 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶之反應物，側鏈為由聚異丁烯之羧基，與 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶中之胺基(-NH₂)進行反應而形成者。因此，側鏈為形成含有三吡啶環，與醯胺鍵結(式：-CONH-)所表示之鍵結部位的交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0391]

(實施例 38)

除以三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯(SC有機化學公司製)0.438g 替代三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.218g 使用、以乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」)7.5g 替代高密度聚乙烯(HDPE：日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」)15g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0853g 變更為 0.078g 以外，其他皆依與實施例 35 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如

表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0392] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有羧基之聚異丁烯，與三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯之反應物，側鏈為由聚異丁烯之羧基，與三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯中之硫醇基(-SH)進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有異三聚氰酸酯環，與硫酯(式： $-\text{CO}-\text{S}-$ 所表示之基)之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0393]

(實施例 39)

以含有胺基之聚乙烯亞胺(日本觸媒公司製之商品名「EPOMIN SP-200」、胺價:18mmol/g)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以 2,6-吡啶二羧酸(AIR-WATER 公司製之商品名「2,6-吡啶二羧酸」)1.504g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用、以高密度聚乙烯(HDPE:日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」)15g 替代乙烯-丁烯共聚物(EBM:三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」)7.5g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0866g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0394] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有胺基之聚乙烯亞胺，與 2,6-吡啶二羧酸之反應物，側鏈為由聚乙烯亞胺之胺基，與 2,6-吡啶二羧酸中之羧基進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有吡啶環與醯胺鍵結(式： $-\text{CONH}-$)所表示之鍵結部位之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0395]

(實施例 40)

以三-(2,3-環氧丙基)-異三聚氰酸酯(日產化學製)1.784g 替代 2,6-吡啶二羧酸(AIR-WATER 公司製之商品名「2,6-吡啶二羧酸」)1.504g 使用、以乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」)7.5g 替代高密度聚乙烯(HDPE：日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」)15g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0866g 變更為 0.0794g 以外，其他皆依與實施例 39 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0396] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有胺基之聚乙烯亞胺，與三-(2,3-環氧丙基)-異三聚氰酸酯之反應物，側鏈為由聚乙烯亞胺之胺基，與三-(2,3-環氧丙基)-異三聚氰酸酯中之環氧基進行反應而形成者。因此，側鏈上為形成含有異三聚氰酸酯環與羥基($-\text{OH}$

基)與亞胺基之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0397]

(實施例 41)

除以含有烷氧基矽烷基之聚乙烯(三菱化學公司製之商品名「LINKLON」、烷氧基當量：10000)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.087g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用、以高密度聚乙烯(HDPE：日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」)15g 替代乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」)7.5g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0852g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0398] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有烷氧基矽烷基之聚乙烯，與三羥乙基異三聚氰酸酯之反應物，側鏈為由聚乙烯所含之烷氧基矽烷基，與三羥乙基異三聚氰酸酯中之羥基進行反應而形成者。因此，側鏈上為形成含有異三聚氰酸酯環與矽烷基氧鍵結(-O-Si-O-)之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0399]

(實施例 42)

除以季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.034g 替代三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.087g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0852g 變更為 0.0851g 以外，其他皆依與實施例 41 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0400] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有烷氧基矽烷基之聚乙烯，與季戊四醇之反應物，側鏈為由聚乙烯所含之烷氧基矽烷基，與季戊四醇中之羥基進行反應而形成者。因此，側鏈上為形成含有矽烷基氧鍵結(-O-Si-O-)與羥基之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0401]

(實施例 43)

除以含有烷氧基矽烷基之聚乙烯(三菱化學公司製之商品名「LINKLON」)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶(日本觸媒公司製之商品名「苯併呱吡」)0.094g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-

50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0777g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0402] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述含有烷氧基矽烷基之聚乙烯，與 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡之反應物，側鏈為由前述聚乙烯所含之烷氧基矽烷基，與 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡中之胺基進行反應而形成者。因此，側鏈上為形成含有異三聚氰酸酯環，與矽烷基胺基鍵結之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0403]

(實施例 44)

除以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之環氧化物(DAICEL 公司製之商品名「EPOPLANT」、環氧當量：1000)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡(日本觸媒公司製之商品名「苯併呋吡」)0.936g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用、以高密度聚乙烯(HDPE：日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」)15g 替代乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」)7.5g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.086g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性

體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0404] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之環氧化物，與 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡之反應物，側鏈為由前述環氧化物所含之環氧基，與 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡中之胺基進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有三吡環與羥基與亞胺鍵結之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0405]

(實施例 45)

除以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之環氧化物(DAICEL 公司製之商品名「EPOPLANT」)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯(SC 有機化學公司製)1.75g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0793g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0406] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之環氧化物，與三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯之反應物，側鏈為由

前述環氧化物所含之環氧基，與三-[(3-氫硫基丙醯基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯中之胺基進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有羥基與硫醚鍵結與異三聚氰酸酯環之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0407]

(實施例 46)

除以羥基兩末端聚丁二烯(出光興產公司製之商品名「Polybd R-45HT」、羥基當量：1400)10g 替代馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM)10g 使用、以 m-二甲苯二異氰酸酯(三井化學公司製)0.672g 替代季戊四醇(日本合成化學公司製之商品名「Neulizer P」)0.102g 使用，抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)之使用量由 0.0778g 變更為 0.0783g 以外，其他皆依與實施例 33 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 8 所示，其特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0408] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述羥基兩末端聚丁二烯，與 m-二甲苯二異氰酸酯之反應物，側鏈為由聚丁二烯末端之羥基，與 m-二甲苯二異氰酸酯中之異氰酸酯基進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有苯環與胺基甲酸酯鍵結之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0409]

(比較例 3～16)

除不使用有機化黏土以外，其他分別與實施例 33～46 相同之方法，分別製作進行比較之熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成係如表 9 所示，其特性之評估結果等係如表 10 所示。

[0410]

7A1143

[表8]

		實施例33	實施例34	實施例35	實施例36	實施例37	實施例38	實施例39	實施例40	實施例41	實施例42	實施例43	實施例44	實施例45	實施例46
彈性體性 聚合物(B)	馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物 (官能基:馬來酸酐基、主鏈:EBM)	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	經基兩末端端聚丁二烯 (官能基:OH基、主鏈:聚丁二烯、經基當量:1400)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	含有羧基之聚異丁烯 (官能基:COOH基、主鏈:聚異丁烯、羧基當量:4000)	—	—	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	含有胺基之聚乙烯亞胺 (官能基:NH ₂ 基、主鏈:聚乙烯亞胺、胺價:18mmol/g)	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—
	含有烷氧基矽烷基之聚乙炔 (官能基:SiOR ₃ 基、主鏈:聚乙炔、烷氧基矽烷基當量:10000)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—
	苯乙炔-丁二烯嵌段共聚物之環氧化物 (官能基:環氧基、主鏈:苯乙炔-丁二烯嵌段共聚物、環氧當量:1000)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—
	三經乙基異三聚氰酸酯 (TANAC、經基當量:87.08)	—	—	2.18	—	—	—	—	—	0.87	—	—	—	—	—
	季戊四醇 (Neulizer p、分子量:136、經基當量:34)	1.02	—	—	0.85	—	—	—	—	—	0.34	—	—	—	—
化合物(M)	2,6-吡啶二羧酸(分子量:167.12、羧基當量:83.56)	—	5.97	—	—	—	—	15.04	—	—	—	—	—	—	—
	2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡 (苯吡嘰啉、分子量:187.17、羧基當量:93.59)	—	—	—	—	2.34	—	—	—	—	—	0.94	9.38	—	—
	三-(2,3-環氧丙基)-異三聚氰酸酯 (分子量:297.27、環氧基當量:99.09)	—	—	—	—	—	—	—	17.84	—	—	—	—	—	—
	三-[(3-氫硫基丙酸基氧)-乙基]-異三聚氰酸酯 (分子量:525.62、氫硫基當量:184.2)	—	—	—	—	—	4.38	—	—	—	—	—	—	17.5	—
	m-二甲苯二異氰酸酯 (分子量:118.18、異氰酸酯基當量:94.09)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.72
	有機化黏土(ESBENWX)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	抗老劑 (AO-50)	0.778	0.782	0.853	0.852	0.853	0.78	0.866	0.794	0.852	0.851	0.777	0.86	0.793	0.783
	SEBS (G1633)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
α-烯烴 樹脂	石蠟油 (P500S)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	乙烯-丁烯共聚物 (EBM:DF7350) [結晶化度:10%]	75	75	—	—	—	75	—	75	—	—	75	—	75	75
	高密度聚乙烯 (HDPE: HJ590N)	—	—	150	150	150	—	150	—	150	150	—	150	—	—
組成物之總量(質量份)		778.898	781.852	853.133	851.802	853.293	780.26	868.006	793.734	851.822	851.291	776.817	880.32	793.393	782.603

表1中之記號「-」為表示O。又,各數值為將聚合物(B)設為100質量份時之換算值(質量份)。

[表9]

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
彈性體性 聚合物(B)	馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物 (官能基:馬來酸酐基、主鏈:EBM)	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	經基兩末端聚丁二烯 (官能基:OH基、主鏈:聚丁二烯、經基當量:1400)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	含有羧基之聚異丁烯 (官能基:COOH基、主鏈:聚異丁烯、羧基當量:4000)	—	—	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	含有胺基之聚乙烯亞胺 (官能基:NH ₂ 基、主鏈:聚乙烯亞胺、胺價:18mmol/g)	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—
	含有烷氧基矽烷基之聚乙烯 (官能基:SiOR ₃ 基、主鏈:聚乙烯、烷氧基矽烷基當量:10000)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—
	苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之環氧化物 (官能基:環氧基、主鏈:苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、環氧當量:1000)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—
	三經乙基異三聚氰酸酯 (TANAC、經基當量:87.08)	—	—	2.18	—	—	—	—	—	0.87	—	—	—	—	—
化合物(M)	季戊四醇 (Neulizer p、分子量:136、經基當量:34)	1.02	—	—	0.85	—	—	—	—	—	0.34	—	—	—	—
	2,6-吡啶二羧酸(分子量:167.12、羧基當量:83.56)	—	5.97	—	—	—	—	15.04	—	—	—	—	—	—	—
	2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡 (苯吡嗪、分子量:187.17、羧基當量:93.59)	—	—	—	—	2.34	—	—	—	—	—	0.94	9.36	—	—
	三-(2,3-環氧丙基)-異三聚氰酸酯 (分子量:297.27、環氧基當量:99.09)	—	—	—	—	—	—	—	17.84	—	—	—	—	—	—
	三-[3-氫硫基丙硫基氧]-乙基]-異三聚氰酸酯 (分子量:525.62、氫硫基當量:184.2)	—	—	—	—	—	4.38	—	—	—	—	—	—	17.5	—
	m-二甲苯二異氰酸酯 (分子量:118.18、異氰酸酯基當量:94.09)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.72
	有機化黏土(ESBENWX)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-烯烴 樹脂	抗老劑 (AO-50)	0.778	0.782	0.853	0.852	0.853	0.78	0.866	0.784	0.852	0.851	0.777	0.86	0.793	0.783
	SEBS (Q1633)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	石蠟油 (P500S)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	乙烯-丁烯共聚物 (EPM:DF7350) [結晶化度:10%]	75	75	—	—	—	75	—	75	—	—	75	—	75	75
	高密度聚乙烯 (HDPE:HJ590N)	—	—	150	150	150	—	150	—	150	150	—	150	—	—
	組成物之總量(質量份)	778.798	781.752	853.033	851.702	853.193	780.18	865.906	793.634	851.722	851.191	778.717	860.22	793.293	782.503
	表1中之記號「-」為表示○。又,各數值為將聚合物(B)設為100質量份時之換算值(質量份)。														

[0412]

[表10]

	減少5% 重量之溫度 (°C)	斷裂強度 (MPa)	壓縮永久變形 (單位%)	MFR (g/10min)	JIS-A硬度
實施例33	341	2.47	23	3.2	27
實施例34	342	2.38	22	3.1	26
實施例35	339	9.28	26	3.9	51
實施例36	341	9.20	27	3.8	52
實施例37	338	9.18	26	3.7	51
實施例38	340	2.56	22	3.1	26
實施例39	338	9.08	27	4.0	50
實施例40	337	2.51	23	3.2	25
實施例41	341	9.21	28	4.1	52
實施例42	342	9.24	29	4.2	51
實施例43	339	2.52	20	3.2	26
實施例44	338	9.15	28	3.9	51
實施例45	339	2.47	24	3.1	25
實施例46	341	2.43	22	2.9	27
比較例3	320	1.58	31	1.4	20
比較例4	319	1.59	32	1.3	21
比較例5	321	6.56	34	1.8	46
比較例6	320	6.72	35	1.9	45
比較例7	318	6.66	35	1.8	45
比較例8	317	1.61	32	1.3	19
比較例9	320	6.72	36	1.9	44
比較例10	318	1.61	31	1.3	18
比較例11	319	6.58	37	1.9	46
比較例12	320	6.00	36	1.8	45
比較例13	319	1.68	31	1.2	19
比較例14	321	6.54	37	1.9	46
比較例15	320	1.56	30	1.1	18
比較例16	322	1.54	32	1.3	20

[0413]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 33～46 及比較例 3～16)之特性評估]

由表 10 所示結果亦可明確得知，含有彈性體成份與 α -烯烴系樹脂(EBM 或 HDPE)與有機化黏土的本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)，與除不含有有機化黏土以外，其他為相同組成之進行比較的熱可塑性彈性體組成物(比較例 3~16)進行比較結果，得知相對於本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)，於減少 5%重量時之溫度為 337℃ 以上之結果，不含有有機化黏土的熱可塑性彈性體組成物(比較例 3~16)，於減少 5%重量時之溫度則為 322℃ 以下(未達 325℃)。由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)，依減少 5%重量時之溫度為基準的耐熱性為具有更高度者。

[0414] 又，含有彈性體成份與 α -烯烴系樹脂(EBM 或 HDPE)與有機化黏土之本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)，與除不含有有機化黏土以外，其他為相同組成之進行比較的熱可塑性彈性體組成物(比較例 3~16)分別進行比較結果，得知本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)，相較於不含有有機化黏土的熱可塑性彈性體組成物(比較例 3~16)，確認具有更高度的斷裂強度。又，由表 10 所示結果亦可明確得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)中，無論任一者，亦確認具有可被橡膠製品所利用之充份的耐壓縮永久變形性及充份的硬度。此外，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)中，無論任一者，於加熱時皆具有流動性，而確認具有充分之加工性。

[0415] 由該些結果得知，確認本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 33~46)為具有極高的耐熱性及斷裂強度者。

[0416]

(實施例 47)

首先，將苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):GLENDON 公司製之商品名「G1633」、分子量：40 萬~50 萬、苯乙烯含量：30 質量%)20g 投入加壓捏合機中，於 180℃之條件下進行混練中，於前述加壓捏合機中，滴入石蠟油(出光興產公司製之商品名「戴安拿製程油 PW380」、動黏度：380mm²/s、Cp 值：68.0%，苯胺點：143℃)40g，使苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物與石蠟油進行 1 分鐘之混合。其次，於前述加壓捏合機中，再投入馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物(馬來醯化 EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 MH5040」、結晶化度：4%)10g、 α -烯烴系樹脂之乙烯-丁烯共聚物(EBM：三井化學公司製之商品名「達夫瑪 DF7350」、結晶化度：10%，MFR：35g/10 分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：100000)7.5g 及抗老化劑(ADKA 公司製之商品名「AO-50」)0.078g，使溫度於 180℃下混練 2 分鐘，而製得第一混合物(含有 EBM 與馬來醯化 EBM 之混合物)。又，經由該純混練步驟，而使前述第一混合物形成可塑化。其次，於前述加壓捏合機中的前述第一混合物，再加入有機化黏土(股份有限公司 HOJUN 製之商品

名「ESBENWX」)0.01g，於 200℃ 下進行 4 分鐘混練，而製得第二混合物。

[0417] 其次，於前述加壓捏合機中的前述第二混合物中，加入三羥乙基異三聚氰酸酯(日星產業公司製之商品名「TANAC」)0.262g，於 180℃ 下混合 8 分鐘，而製得熱可塑性彈性體組成物。所得之熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0418] 又，依此方式所形成之彈性體性聚合物為，前述馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物與前述三羥乙基異三聚氰酸酯之反應物，側鏈為由馬來酸酐變性乙烯-丁烯共聚物中之酸酐基，與三羥乙基異三聚氰酸酯中之羥基進行反應而形成者。因此，側鏈上形成含有羧酸酯基之交聯構造(側鏈為含有氫鍵結性交聯部位與共價鍵結性交聯部位二者之側鏈)。

[0419]

(實施例 48～49)

除抗老化劑之使用量及石蠟油之使用量分別變更為表 11 所示之量以外，其他皆依與實施例 47 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。又，熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0420]

(實施例 50)

除將抗老化劑之使用量、石蠟油之使用量及苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)之使用量，變更如表 11 所示之量以外，

其他皆依與實施例 47 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。又，熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0421]

(實施例 51)

除以聚乙烯(PE(高密度聚乙烯：HDPE)：日本聚乙烯製之商品名「HJ590N」、結晶化度：74%，MFR：40g/10分鐘(2.16kg、190℃)、Mw：70000)2.5g 替代 α -烯烴系樹脂之乙烯-丁烯共聚物(EBM)7.5g，苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)之使用量由 20g 變更為 30g、石蠟油之使用量由 40g 變更為 100g、抗老化劑之使用量由 0.078g 變更為 0.143g 以外，其他皆依與實施例 47 為相同之方法製得熱可塑性彈性體組成物。又，熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0422]

(實施例 52)

除將抗老化劑之使用量及聚乙烯之使用量，變更如表 11 所示之量以外，其他皆依與實施例 51 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。又，熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0423]

(實施例 53)

除將抗老化劑之使用量及聚乙烯之使用量，變更如表 11 所示之量、黑色的彩色母料(日本 PIGMENT 公司製之

商品名「Nippisun」)0.3g 為於添加三羥乙基異三聚氰酸酯後 4 分鐘再添加以外，其他皆依與實施例 51 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。又，熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0424]

(實施例 54)

除將抗老化劑之使用量、聚乙烯之使用量、苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)及石蠟油之使用量，變更如表 11 所示之量以外、黑色之彩色母料(日本 PIGMENT 公司製之商品名「Nippisun」)0.3g 於添加三羥乙基異三聚氰酸酯後 4 分鐘再添加以外，其他皆依與實施例 51 為相同之方法，製得熱可塑性彈性體組成物。又，熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 11 所示。

[0425]

(比較例 17~24)

除不利用有機化黏土以外，其他分別與實施例 47~54 為相同之方法，分別製造進行比較用的熱可塑性彈性體組成物(因此，除有機化黏土之有無以外，於實施例 47 與比較例 17、實施例 48 與比較例 18、實施例 49 與比較例 19、實施例 50 與比較例 20、實施例 51 與比較例 21、實施例 52 與比較例 22、實施例 53 與比較例 23、實施例 54 與比較例 24 中，其各自之組成內容皆為相同)。又，進行比較用的熱可塑性彈性體組成物之組成及特性之評估結果等，係如表 12 所示。

[表11]

		實施例47	實施例48	實施例49	實施例50	實施例51	實施例52	實施例53	實施例54
組成物 之原料 (質量份)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100	100	100	100	100
	有機化黏土 (ESBENWX)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.78	1.18	1.58	1.88	1.43	1.48	1.51	1.13
	SEBS (G1633)	200	200	200	300	300	300	300	250
	石蠟油 (PW380)	400	800	1200	1400	1000	1000	1000	700
	α-烯烴系 樹脂	75	75	75	75	—	—	—	—
	乙烯-丁烯共聚物 (EBM:DF7350) [結晶化度:10%] 聚乙烯 (PE:HJ590N) [結晶化度:74%] 黑色的彩色母料 (Nippisun)	—	—	—	—	—	—	3	3
物性值	組成物之總量(質量份)	779	1179	1579	1880	1429	1479	1507	1132
	減少5%重量之溫度 (°C)	344	344	345	345	348	350	349	349
	斷裂強度 (MPa)	2.04	0.89	0.26	0.46	1.14	2.34	3.12	3.85
	壓縮永久變形 (%, 70°C, 22H, 25%)	12	8	10	4	16	16	18	18
	MFR (g/10min, 230°C, 5Kg)	1.5	—	—	—	47.1	55.7	102.7	11.5
	MFR (g/10min, 230°C, 2. 16Kg)	—	5.2	30.0	5.9	—	—	—	—
	JIS-A 硬度	21	5	0	1	8	14	20	24

[0426]

[表12]

		比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
組成物 之原料 (質量份)	馬來醯化EBM (MH5040)	100	100	100	100	100	100	100	100
	有機化黏土 (ESBENWX)	—	—	—	—	—	—	—	—
	三羥乙基異三聚氰 酸酯(TANAC)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62
	抗老化劑 (AO-50)	0.78	1.18	1.58	1.88	1.43	1.48	1.51	1.13
	SEBS (G1633)	200	200	200	300	300	300	300	250
	石蠟油 (PW380)	400	800	1200	1400	1000	1000	1000	700
	α -烯烴系 樹脂	75	75	75	75	—	—	—	—
	乙烯-丁烯共聚物 (EBM:DF7350) [結晶化度:10%]	—	—	—	—	25	75	100	75
	聚乙烯 (PE:HJ590N) [結晶化度:74%]	—	—	—	—	—	—	3	3
物性值	黑色的彩色母料 (Nippisun)	—	—	—	—	—	—	—	—
	組成物之總量(質量份)	778	1179	1579	1880	1429	1479	1507	1132
	減少5%重量之溫度 (°C)	322	324	326	325	328	329	325	327
	斷裂強度 (MPa)	1.86	0.78	0.23	0.44	1.04	2.22	3.01	3.76
	壓縮永久變形 (%, 70°C,22H, 25%)	14	11	12	6	19	18	19	20
	MFR (g/10min, 230°C, 5Kg)	1.3	—	—	—	44.2	53.2	99.8	9.9
	MFR (g/10min, 230°C, 2. 16Kg)	—	5.0	28.5	5.6	—	—	—	—
	JIS-A 硬度	20	4	0	0	6	12	19	22

[0427]

[熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54 及比較例 17~24)之特性評估]

由表 11 及 12 所示結果亦可明確得知，含有彈性體成份與 α -烯烴系樹脂(EBM 或 HDPE)與有機化黏土之本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)，與除不含有有機化黏土以外，其他皆為相同組成內容之進行比較用的熱可塑性彈性體組成物(比較例 17~24)分別進行比較結果，得知相對於本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)中，減少 5%重量時之溫度為 344℃ 以上之結果，於不含有有機化黏土的熱可塑性彈性體組成物(比較例 17~24)中，減少 5%重量時之溫度為 329℃ 以下。由該些結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)，依減少 5%重量時之溫度為基準的耐熱性為具有更高度者。

[0428] 又，含有彈性體成份與 α -烯烴系樹脂(EBM 或 HDPE)與有機化黏土之本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)，與除不含有有機化黏土以外，其他皆為相同組成內容之進行比較用的熱可塑性彈性體組成物(比較例 17~24)分別進行比較結果，本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)中，相較於不含有有機化黏土的熱可塑性彈性體組成物(比較例 17~24)，確認具有更高的斷裂強度。又，由表 11 所示結果亦可明確得知，確認本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)中，無論任一者，皆具有充分的耐壓縮永久變形性。又，確認本發明之熱可塑性彈性體組成物(實施例 47~54)中，無論任一

者，於加熱時皆具有流動性，而為具有充分加工性者。又，實施例 48～51 所得之熱可塑性彈性體組成物中，即使硬度為 10 以下時，亦具有極高的耐熱性，故例如，適合使用於氣閥、墊片、栓塞、3D 印表機用資材等。如上所述，由表 11 及 12 所示結果得知，本發明之熱可塑性彈性體組成物，可經由變更其組成內容，而變更硬度等之特性後予以利用。

[產業上利用性]

[0429] 如以上說明般，本發明可提供一種具有極高的耐熱性及斷裂強度的熱可塑性彈性體組成物，及，其製造方法。

[0430] 因此，本發明之熱可塑性彈性體組成物，如上所述般，因可均衡且充分發揮將各種特性，故例如，可被作為製造電氣・電子、家電、化學、醫藥品、玻璃、土石、鐵鋼、非鐵金屬、機械、精密機器、化粧品、纖維、礦業、紙漿、紙、建築・土木・建設、食料・飲料、一般消費財・服務、運送用機器、建機、電氣機器、設備(產業、空調、給湯、家用燃料電池)、金屬、音響、資訊、通信機器、照明、顯示器、農業、漁業、林業、水產業、農業經濟、生物科技、奈米科技、工業、等的區域中所利用的各種橡膠零件(更具體而言，例如，汽車周邊商品、橡膠管、傳動帶、薄片、抗震橡膠、輥、包覆層、橡膠布、密封材料、手提袋、抗振材料、醫療用橡膠(注射器

內栓、輸送管、導管)、氣閥(家電用、建築用)、瀝青改質劑、熱熔膠接著劑、鞋類、把手類、玩具、靴、高跟鞋、鍵盤、齒輪、PET 瓶蓋栓、印表機用之橡膠零件、密封材料、塗料・塗覆材料、印刷用塗料等用途所使用的商品等)所使用的材料等。

申請專利範圍

1. 一種熱可塑性彈性體組成物，其特徵為，含有以下者而成，

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下者；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，與

含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的有機化黏土，與

不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂，

被含有作為前述彈性體成份的聚合物之主鏈為烯烴系共聚物，且該聚合物之側鏈具有異三聚氰酸酯環。

2. 如請求項 1 之熱可塑性彈性體組成物，其中，前述 α -烯烴系樹脂之含有比例，相對於前述彈性體成份 100 質量份，為 5~250 質量份。

3. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其中，前述 α -烯烴系樹脂為，由聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丁烯共聚物及乙烯-丙烯共聚物所成之群所選擇之至少 1 種。

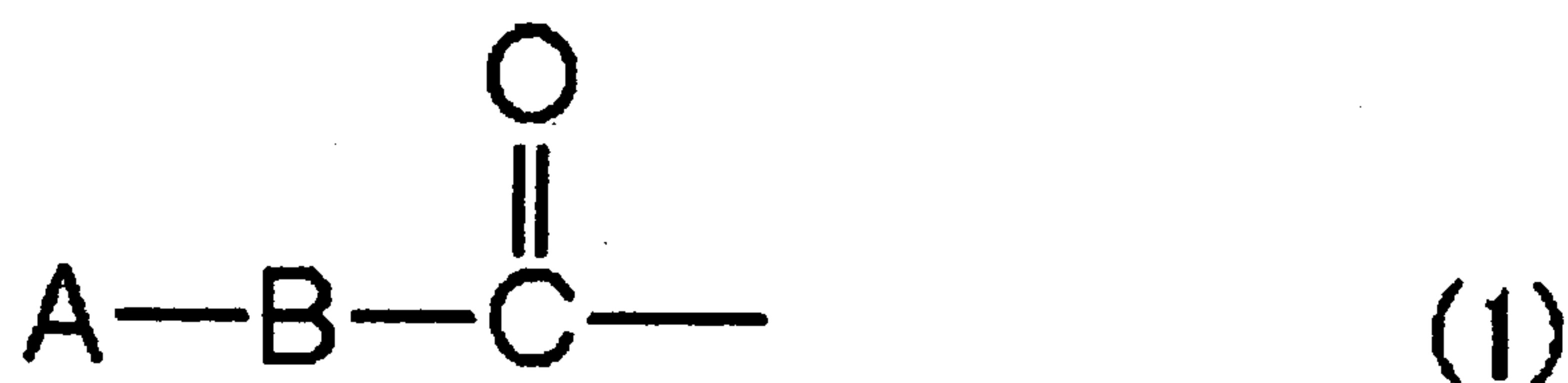
4. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其係前述 α -烯烴系樹脂之依 JIS K6922-2(2010 年發行)為基準所測定之 190℃、2.16kg 荷重下之熔體流動速率(MFR)，

為 40g/10 分鐘以上。

5. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其中，前述彈性體性聚合物(B)之側鏈所含有的氫鍵結性交聯部位為，具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位。

6. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，前述彈性體性聚合物(B)之側鏈所含有的前述共價鍵結性交聯部位中之交聯為，由醯胺、酯、內酯、胺基甲酸酯、醚、硫代胺基甲酸酯及硫醚所成之群所選出之至少 1 個的鍵結所形成者。

7. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其中，前述側鏈(a)之前述氫鍵結性交聯部位含有下述通式(1)所表示之構造部份：



[式(1)中，A 為含氮雜環；B 為單鍵結、氧原子、式： NR' (R' 為氫原子或碳數 1~10 之烷基)所表示之胺基或硫原子，或可包含該些原子或基的有機基]。

8. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其係於前述熱可塑性彈性體組成物之紅外線吸收圖譜中，烯烴系樹脂之 C-H 伸縮振動所產生之波長 2920cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(A)，與異三聚氰酸酯環中之羰基所產生之波長 1695cm^{-1} 附近的波峰之吸收強度(B)之比([吸收強度

(B)]/[吸收強度(A)])為 0.01 以上。

9. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其更含有石蠟油而成。

10. 如請求項 1 或 2 之熱可塑性彈性體組成物，其更含有不具有化學鍵結性之交聯部位的苯乙烯嵌段共聚物而成。

11. 一種熱可塑性彈性體組成物之製造方法，其特徵為，包含

將側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與有機化黏土，與不具有化學鍵結性之交聯部位的 α -烯烴系樹脂予以混合，而製得混合物的第一步驟，與

於前述混合物中，添加可與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位的化合物(I)，及，前述化合物(I)及可與前述環狀酸酐基反應而形成共價鍵結性交聯部位的化合物(II)的混合原料中之至少 1 種的原料化合物，經使前述聚合物與前述原料化合物反應之方式，而製得熱可塑性彈性體組成物的第二步驟，

前述第二步驟中所得之前述熱可塑性彈性體組成物為，含有以下者而成之組成物，

由彈性體性聚合物(A)：具有側鏈(a)，且玻璃轉移點為 25℃ 以下之彈性體性聚合物，又，側鏈(a)為含有具有含羰基之基及/或含氮雜環的氫鍵結性交聯部位者；及，

彈性體性聚合物(B)：側鏈含有氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位，且玻璃轉移點為 25℃ 以下者；

所成之群所選擇之至少 1 種的彈性體成份，與
含有比例相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下的前述有機化黏土，與

前述 α -烯烴系樹脂，

被含有作為前述彈性體成份的聚合物之主鏈為烯烴系共聚物，且該聚合物之側鏈具有異三聚氰酸酯環；

前述第一步驟中，以前述熱可塑性彈性體組成物中的前述有機化黏土之含量相對於前述彈性體成份 100 質量份為 20 質量份以下之比例使用前述有機化黏土，使前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物，與前述有機化黏土，與前述 α -烯烴系樹脂混合。

12. 如請求項 11 之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，其中，前述側鏈具有環狀酸酐基的彈性體性聚合物為馬來酸酐變性彈性體性聚合物。

13. 如請求項 11 或 12 之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，其中，前述化合物(I)及/或(II)，使用與前述環狀酸酐基反應而形成氫鍵結性交聯部位及共價鍵結性交聯部位二者之化合物。

14. 如請求項 11 或 12 之熱可塑性彈性體組成物之製造方法，前述化合物(I)及/或(II)，使用具有羥基、硫醇基、胺基及亞胺基中之至少 1 種的取代基的化合物。