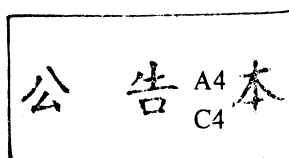


申請日期	88.5.20
案 號	88108299
類 別	1. 發明 2. 新型 3. 改良 4. 修正



487724

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	具有改良之加工性質與物性平衡之熱塑性彈性體組合物
	英 文	THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITIONS HAVING IMPROVED PROCESSING PROPERTIES AND PHYSICAL PROPERTY BALANCE
二、發明 人	姓 名	1.瑪利亞 D. 艾盧 2.帕薩達洛 梅凱 3.侃玻 王 4.玉芬 王 均美國
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1.美國俄亥俄州銀湖市肯特路2904號 2.美國德州海河市砂礫道2730號 3.美國俄亥俄州寇里市伯克倫道263號 4.美國德州休士頓市月石道15907號
	姓 名 (名稱)	1.美商先進彈性體系統合夥事業公司 2.美商愛克森化學專利公司
	國 籍	均美國
	住、居所 (事務所)	1.美國俄亥俄州亞克挪市南主街388號 2.美國德州拜頓市拜威路5200號
	代 表 人 姓 名	1.巴瑞. 馬丁. 羅森包姆 2.約翰. J. 瑪宏

A6
B6

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權
美 國 1998年6月8日 09/093,477 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱本冊之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明範圍

本發明通常係關於熱塑性彈性體組合物，包括具丙烯聚合物和至少部分熟化或未熟化彈性體之摻和物，該彈性體兼具改良之加工性質與良好物性。

先前技藝敘述

熱塑性彈性體通常定義為能夠以和傳統熱塑性材料相同之方式加工和回收的聚合物或聚合物摻和物，而在使用溫度有類似硫化橡膠之性質和性能。對於生產高性能熱塑性彈性體，塑膠和彈性體橡膠之摻和物或混雜物頃逐漸變得重要，尤指在各種應用中取代熱固性橡膠。

兼具結合熱塑性和彈性體性質之聚合物摻和物，通常係藉由將熱塑性聚合物與彈性體組合物以一種使得彈性體在熱塑膠連續相內緊密且均勻分散為分離顆粒相之方式結合而得到。早期對於硫化組合物之處理係於美國專利第3,037,954號中發現，其揭示靜態硫化以及動態硫化之技術，其中可硫化彈性體係分散於樹脂熱塑性聚合物中，當連續混合並切剪聚合物摻和物時，彈性體便被熟化。產生之組合物為一種熟化彈性體之微凝膠分散液，如EPDM橡膠，丁基橡膠，氯化丁基橡膠，如聚丙烯之熱塑性聚合物基質中未熟化之聚丁二烯或聚異丙烯。

取決於最終之應用，此類熱塑性彈性體(TPE)組合物可以包括一種熱塑性材料或混合物，如丙烯均聚物和丙烯共聚物，和類似之熱塑膠，與一種熟化或未熟化彈性體之混合

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

物結合使用，如乙烯/丙烯橡膠，EPDM橡膠，二烯橡膠，丁基橡膠或類似之彈性體。亦可以製備TPE組合物，其中使用之熱塑性材料亦包括具有良好高溫性質之工程樹脂，如聚醯胺或聚酯，與熟化或未熟化彈性體結合使用。諸如此類加工此類組合物之TPE組合物和方法的實例，包括動態硫化方法，可以於美國專利第4,130,534；4,130,535；4,594,390；5,177,147；和5,290,886號，以及世界專利第WO 92/02582號中發現。

TPE組合物通常使用傳統熱塑性模製設備熔融加工，如射模，壓模，擠製，吹模或其它熱成形技術。在此類TPE組合物中，彈性體組份之存在未必改良組合物之加工性質。事實上，相較於無熟化彈性體之熱塑性組合物之加工，在TPE聚合物組份(經動態硫化)混合期間，彈性體組份原地部分或完全熟化(交聯)的地方，或者動態硫化TPE組合物進一步加工的地方，對於加工機械存在較強烈之需求。在TPE組合物中通常用以作為熱塑性組份之聚丙烯為傳統之戚-納(Ziegler/Natta)催化晶性聚合物，其熔融流速在約0.7至5分克/分鐘範圍內，分子量分佈(Mw/Mn)為約3至約4。然而，包含這些材料之TPE組合物係難以加工的。

用以改良包含聚丙烯之TPE組合物加工性質或流動之傳統方法，包括在TPE硫化之熟化態的還原作用，使用具有較低分子量(因而較高熔融流速)之聚丙烯組份，以及於組合物添加高量稀釋加工油。不幸地，這些技術中每一種的確提供一些加工性質改良處，但困難處為組合物某些物性減少

五、發明說明(3)

，導致較低之機械性質，例如，張力，延展，韌性，模數和熱變形溫度。以張力設定和壓縮設定測量之彈性亦可能受到破壞。

發明摘要

本發明提供一種熱塑性彈性體組合物，包括熔融流速在約0.5至約5分克/分鐘範圍內，且分子量分佈 M_w/M_n 大於5.5至約20之聚丙烯聚合物組合物；和一種烯烴橡膠，其中該烯烴橡膠係以約10至90重量%之量存在該組合物中，以該組合物之全部聚合物含量為基準。

本發明係根據發現使用熔融流速(MFR)和分子量分佈(MWD)數值在上述參數內之聚丙烯聚合物組合物，得到熱塑性彈性體組合物(TPE)，包括動態硫化組合物(DVA)，其較包含MFR在0.7至5範圍內且MWD為約3至4之傳統聚丙烯的TPE更具加工性。由於此改良加工性質，能夠避免用以改良加工性質但減損組合物物性之傳統技術，例如，包含高量加工油，或使用高MFR聚丙烯作為組合物之聚丙烯組份。

發明詳述

以下係敘述各種可能用以調配本發明之TPE組合物的成份。

聚丙烯組合物

適用於本發明之聚丙烯組合物具有熔融流速(MFR)為約0.5至約5分克/分鐘，約0.5至4分克/分鐘更佳，分子量分佈為大於5.5上至約20，約6至約15更佳。分子量分佈或多分散性，係定義為聚丙烯組合物之重量平均分子量(M_w)除以數量平均分子量(M_n)。聚丙烯之 M_w 和 M_n 可以使用膠透

五、發明說明(4)

層析術(GPC)或以威克那(Zeichner) et al. 所著之“聚丙烯熔融流變之廣泛評估(A Comprehensive Evaluation of Polypropylene Melt Rheology)”Proc. 第二世界會議(2nd World Congress), Chem. Eng., 第6冊, pp. 333-337 (1981)中所述之流變測定。以GPC或流變測量, MFR值介於上述參數內之聚丙烯係適用於本發明。MFR係聚物流動能力之測量值, 以分克/分鐘提出。MFR係根據ASTM D 1238(條件L)測定。此處適用之聚丙烯可以使用傳統威-納, 金屬錯合物或合金屬錯合物觸媒, 以傳統溶液或氣相反應器聚合法製造, 因為難以在單一反應器中調整聚合環境以生產兼具MFR在0.5至5分克/分鐘範圍內, 且平均MWD大於5.5上至20之聚丙烯, 藉由摻和至少二種不同等級之聚丙烯, 一種MFR低於0.5分克/分鐘, 至少另一種MFR大於3分克/分鐘, 更易於製備該聚丙烯。或者, 符合以上參數之聚丙烯組合物可以從三種聚丙烯混合物製備, 一種MFR低於1分克/分鐘, 第二種MFR大於1分克/分鐘, 第三種MFR大於4分克/分鐘。這些混合物之製備可以藉由結合在不同聚合環境下於個別反應器中製備之聚丙烯, 或者藉由在至少二個個別反應器區域中單體逐次聚合, 其中在各區中聚合環境不同有利於生產具有不同MFR和MWD性質之聚丙烯。

可以用以聚合本發明中使用之聚丙烯之金屬錯合物觸媒, 係一種或多種以化學式 $Cp_m M_n X_q$ 表示之化合物, 其中Cp為一種可以經取代之環戊二烯基環, 或其可以經取代之衍生物, M為第4, 5或6族過渡金屬, 例如, 鈦, 鋯, 鈹,

五、發明說明 (5)

釩，鈮，鉭，鉻，鈾和鎢，R為具有1至20個碳原子之烴基或羧基，X為鹵素，且 $m=1-3$ ， $n=0-3$ ， $q=0-3$ ， $m+n+q$ 之總和等於該過渡金屬之氧化態。

在聚合反應中製造和使用金屬錯合物於該技藝中非常著稱。例如，在美國專利第4,503,914；4,542,199；4,769,910；4,808,561；4,871,705；4,933,403；4,937,299；5,017,714；5,026,798；5,057,475；5,120,867；5,278,119；5,304,614；5,324,800；5,350,723；和5,391,790號中詳述金屬錯合物，各完全併入本文供參考。

用以製備本發明之聚丙稀之戚-納觸媒可以是例如美國專利第US-A-5159021號中所述之固體鈦支撐觸媒系統。簡言之，該戚-納觸媒能夠由以下得到：(1)將二烷氧基鎂化合物懸浮於在大氣溫度為液體之芳香族烴中；(2)將該二烷氧鎂-烴組合物與鹵化鈦和芳香族二羧酸之二酯接觸；和(3)將步驟(2)產生之官能化二烷氧鎂-烴組合物與另外的鹵化鈦接觸。

戚-納共觸媒較佳為一種不含鹵素之有機鋁化合物。適合之無鹵素有機鋁化合物尤指化學式 AlR_3 之分枝未取代烷基鋁化合物，其中R表示具有1至10個碳原子之烷基，例如三甲鋁，三乙鋁和三異丁鋁。適用以作為共觸媒之另外化合物係易於取得，且於先前技藝中充分揭示，包括美國專利第4,990,477號，併入本文供參考。最初和其後之聚合步驟皆能夠使用相同或不同之戚-納觸媒。

五、發明說明 ()

電子予體典型上以二種方式用於形成咸-納觸媒和觸媒系統。當過渡金屬鹵化物與金屬鹵化物或金屬烷基物反應時，內部電子予體可以用於觸媒形成反應。內部電子予體之實例包括胺，鹽胺，醚，酯，芳香族酯，酮，腈，膦，二苯乙烯，砷化氫，磷鹽胺，硫醚，醛，醇化物，和有機酸之鹽類。與內部予體同時，外部電子予體亦與觸媒結合使用。外部電子予體影響立體規律性程度和聚合反應之 MFR。外部電子予體物質包括有機矽化合物，例如，四乙氧矽烷和二環戊基二甲氧矽烷。內部和外部形態之電自予體係述於例如美國專利第 4,535,068 號中，併入本文供參考。使用有機矽化合物作為外部電子予體係述於例如美國專利第 4,218,339；4,395,360；4,328,122；和 4,473,660 號中，全部併入本文供參考。

適用於此之聚丙烯為至少部分之晶性物質，其 Mn 在約 10,000 至 250,000 之間，包括聚丙烯均聚物以及丙烯之反應器共聚物，其能夠包含約上至約 20 重量% 乙烯，或 4 至 16 個碳原子之 α -烯烴共聚物或其混合物。因此，此處使用之“聚丙烯”用詞企圖包括均聚物和共聚物二者。

除了上述聚丙烯組份外，本發明之組合物亦可以包括一種或多種其它熱塑性組份。這些包括其它單烯烴聚合物或共聚物，以具有 2-6 個碳原子之單體為基礎，例如乙烯，1-丁烯，異丁烯，1-戊烯等等。

另外的熱塑性聚合物

五、發明說明(7)

除了聚丙烯聚合物組合物和其它聚烯烴組份外，該組合物亦可以包含一種或多種其它熱塑性聚合物，其僅可以選自聚醯胺，聚亞醯胺，聚酯，聚碳酸鹽，聚砜，聚內酯，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物樹脂，聚伸苯基氧化物，乙烯/一氧化碳共聚物，聚伸苯基硫化物，聚苯乙烯，苯乙烯/丙烯腈共聚物樹脂，苯乙烯/順丁烯二酸酐共聚物樹脂，芳香族聚酮和其混合物。

適合之熱塑性聚醯胺(尼龍)包括晶性或樹脂性高分子量固體聚合物，其包括在聚合物鏈內具有再熟化醯胺單元之共聚物和三聚物。聚醯胺之製備可以藉由聚合一種或多種 ϵ 內醯胺，如己內醯胺，比咯啉酮，月桂基己內醯胺和胺基十一基內醯胺，或胺基酸，或者藉由縮合二元酸和二胺。形成纖維和模製級之尼龍皆適合。此類聚醯胺之實例為聚己內醯胺(尼龍6)，聚月桂基內醯胺(尼龍12)，聚六亞甲基己二醯胺(尼龍-6,6)，聚六亞甲基壬二醯胺(尼龍-6,9)，聚六亞甲基癸內醯胺(尼龍6,10)，聚六亞甲基異酞醯胺(尼龍-6,IP)和11-胺基-十一碳酸(尼龍11)之縮合產物。商業上可取得之熱塑性聚醯胺可以有利地用於本發明之實務中，以軟化點或熔點介於 160°C - 230°C 間之直鏈晶性聚醯胺較佳。

可以使用之適當熱塑性聚酯包括一種脂肪族或芳香族聚羧酸或其混合物，酞類之酯類和一種二醇或其混合物之反應產物。令人滿意之聚酯類包括聚(反-1,4-環伸己基 C_{2-6} 烷二羧酸酯類)，如聚(反-1,4-環伸己基丁二酸酯)和聚(反

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

-1,4-環仲己基己二酸酯)；聚(順或反-1,4-環己烷二亞甲基)烷二羧酸酯類，如聚(順-1,4-環己烷二亞甲基)丁二酸酯，聚(C₂₋₄仲烷基對酞酸酯)，如聚仲乙基對酞酸酯和聚四亞甲基對酞酸酯，聚(C₂₋₄仲烷基異酞酸酯)，如聚仲乙基異酞酸酯和聚四亞甲基異酞酸酯和類似物質。較佳之聚酯係衍生自芳香族二羧酸，如萘或酞酸，和C₂至C₄二醇類，如聚亞乙基酞酸酯和聚亞丁基酞酸酯。較佳之聚酯熔點將在160°-260°之間。

根據本發明可以使用之聚(苯醚)(PPE)熱塑性工程樹脂係著稱的，商業上可以取得之物質係由烷基取代之酚的氧化偶合聚合而生產。它們通常為玻璃轉移溫度在約190°C至235°C範圍內之直鏈聚合物。較佳PPE之實例包括聚(2,6-二烷基-1,4-苯醚)，如聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)，聚(2-甲基-6-乙基-1,4-苯醚)，聚(2,6-二丙基-1,4-苯醚)和聚(2-乙基-6-丙基-1,4-苯醚)。這些聚合物，其製備方法和與聚苯乙烯之摻和物係進一步述於美國專利第3,383,435號中，將其完整揭示併入本文供參考。

其它可以使用之熱塑性樹脂包括上述聚酯之聚碳酸鹽類似物，如鏈段之聚(醚共酞酸鹽)；聚己內酯聚合物；苯乙烯樹脂，如苯乙烯與低於50莫耳%丙烯腈(SAN)之共聚物，和苯乙烯，丙烯腈和丁二烯(ABS)之樹脂性共聚物；砒聚合物，如聚苯基砒，和該技藝中已知之類似工程樹脂。

烯烴橡膠

五、發明說明(9)

可以使用之適合橡膠物質包括單烯烴共聚物橡膠，異丁烯共聚物和二烯烴橡膠，及其混合物。

適合之單烯烴共聚物包括單極性，二種或多種 α -單烯烴之本質非晶性橡膠共聚物，較佳與至少一種聚烯烴共聚合，經常為一種二烯。飽和之單烯烴共聚物橡膠，例如能夠使用乙炔-丙烯共聚物橡膠(EPM)。然而，不飽和單烯烴橡膠，如EPDM橡膠更適合。EPDM係乙烯，丙烯和非共軛二烯之三聚物。令人滿意之非共軛二烯包括5-亞乙基-2-去甲莰(ENB)；乙烯基次甲莰(VNB)；1,4-己二烯；5-亞甲基2-去甲莰(MNB)；1,6-辛二烯；5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；1,3-環戊二烯；1,4-環己二烯；二環戊二烯(DCPD)；和其類似物。

丁基橡膠亦於本發明之組合物中 useful。於說明書和專利申請範圍中，“丁基橡膠”之用詞包括異烯烴和共軛二烯之共聚物，異烯烴，共軛二烯和二乙烯基芳香族單體之三聚物，及此類共聚物和三聚物之鹵化衍生物。有用之丁基橡膠共聚物包括大部分異烯烴和少量，經常為低於30重量%之共軛二烯，且較佳為經鹵化，例如溴化，以促進熟化。較佳之共聚物包括約85-99.5重量% C_{4-7} 異烯烴，如異丁烯，和約15.05重量%之4-14個碳原子多烯烴，如異丙烯，丁二烯，二甲基丁二烯和戊二烯。商業用丁基橡膠，於本發明有用，係一種異丁烯和少量異丙烯之共聚物。其它之丁基共-和三聚物橡膠係由美國專利第4,916,180號之敘述說明，將其完全併入本文供參考。

五、發明說明 (10)

在本發明之烯烴橡膠範圍中另一個適合之共聚物為 C_{4-7} 異單烯烴和對烷基苯乙烯之共聚物，較佳為其鹵化衍生物。該共聚物中鹵素之量，主要以苄基系鹵素存在，為約 0.1 至約 10 重量%。一種較佳實例為異丁烯和對甲基苯乙烯之溴化共聚物。這些共聚物於美國專利第 5,162,445 號中更完整敘述，將其完全併入本文供參考。

另一個可以使用之烯烴橡膠為二烯，如聚丁二烯，以及二烯與低於 50 重量% 苯乙烯或丙烯腈之彈性體任意共聚物。其它適合之二烯物質包括天然橡膠或合成聚異丙烯。亦可以使用包括二種或多種烯烴橡膠之混合物。取決於希望之應用，組合物中烯烴橡膠存在量可以在組合物中全部聚合物含量之約 10 至約 90 重量% 之間。在大部分應用中，尤指橡膠組份係經動態硫化者，該橡膠組份將組成組合物中全部聚合物含量之低於 70 重量%，更佳低於 50 重量%，最佳為約 10-40 重量%。

添加劑

本發明之組合物可以包括塑化劑，熟化劑，且亦可以包括加強和非加強填充劑，抗氧化劑，安定劑，橡膠加工油，塑化劑，摻和油，潤滑油，抗結塊劑，抗靜電劑，蠟，起泡劑，色素，火燄阻滯劑和其它橡膠化合技藝中已知之加工輔助劑。此類添加劑能夠包括上至全部組合物之約 50 重量%。能夠使用之填充劑和摻和劑包括傳統無機物，如碳酸鈣，黏土，矽石，滑石，二氧化鈦，碳黑等等。橡膠加工油通常為石蠟，萘或衍生自石油分餾物之芳香油類，

五、發明說明 (11)

但石蠟較佳。型式通常與特定橡膠或組合物中存在之橡膠相關，且以全部橡膠組含量為基準之份量可以在每百份橡膠(phr) 0上至1-200份重量比之間。如偏苯三甲酸酯或脂肪族酯類之塑化劑亦可以存在組合物中。

加工

熱塑性彈性體之烯烴橡膠組份通常以微小，即微粒存在連續塑膠基質中，雖然共連續流變或相轉化亦是可能，取決於橡膠相對於塑膠之份量，和橡膠之熟化系統或熟化程度。橡膠可以至少部分交聯，較佳完全交聯。部分或完全交聯能夠藉由將適當橡膠熟化劑添加於熱塑性聚合物與橡膠之摻和物，在傳統硫化環境下將橡膠硫化至所需程度而達成。然而，較佳橡膠係以動態硫化之方法交聯。在說明書和專利申請範圍中，“動態硫化”之用詞表示一種包含於熱塑性彈性體組合物中之橡膠的硫化或熟化法，其中該橡膠係在溫度高於熱塑性組份熔點之高切剪環境下硫化。橡膠因而同時交聯並如同細密顆粒般分散於熱塑性基質中，雖然如上所述般亦可以存在其它流變。動態硫化係藉由在傳統混合設備中，如輥磨機，班布利(Banbury)混合機，布雷班德(Brabender)混合機，連續混合機，混合擠製機等，於高溫混合熱塑性彈性體組份而完成。動態熟化組合物之獨特特徵在於，儘管事實為橡膠組份係經部分或完全熟化，組合物能夠以傳統塑膠加工技術加工再加工，如擠製，射模，吹模和壓模。碎片和沖水能夠廢料回收並再加工。

五、發明說明 (12)

一般諳熟此藝者將預期適當用量，熟化系統形式，和進行橡膠硫化所需之硫化環境。橡膠能夠使用各種熟化劑用量，各種溫度和各種熟化時間而硫化，以得到所希望之最佳交聯。能夠使用任何已知之橡膠熟化系統，只要在硫化環境下適於特定烯烴橡膠或所使用橡膠之組合物，並適於熱塑性組份。這些熟化劑包括硫，硫予體，金屬氧化物，樹脂系統，過氧化物基底系統，含鉑或過氧化物觸媒之氫矽化熟化劑等等，具有加速劑和共同用劑與否。此類熟化系統於該技藝和彈性體硫化之文獻中著稱。

“完全硫化”之用詞表示欲硫化之橡膠組份頃完全熟化至一種狀態，其中交聯橡膠之彈性體性質類似於傳統硫化態之橡膠，除熱塑性彈性體組合物之外。熟化程度能夠以凝膠含量，或者，相反地，以可萃取組份之用詞敘述。或者，熟化程度可以以交聯密度之用詞表示。這些敘述全部於該技藝中著稱，例如在美國專利第5,100,947和5,157,081號中所揭示般，將二者全部併入本文供參考。

熔融加工溫度通常將在高於TPE組合物中所存在最高熔融聚合物熔點，上至約300°C之間。較佳之加工溫度將在約140°C上至250°C之間，更佳在約150°C上至225°C之間。

以下實例係本發明之說明。

混合烯烴橡膠，丙烯聚合物，加工油，熟化劑和表中所示之添加劑，在約200°C之高溫於高切剪混合裝置中原地熟化該組合物，以製備表II，IV，V，VI和VII中所說明之許多動態硫化組合物。表I確認這些實例中使用之各種丙烯聚

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

合物。經確認為PP-1至PP-8和PP-13至PP-16之聚丙烯具有MWD和MFR值，其分別在大於5.5-20和0.5至5分克/分鐘範圍外，而PP-9至PP-12在這些範圍內具有數值。這些聚丙烯中大部分為商業上可取得之物質，除了以下：

PP-9為在三階段反應器中製造之聚丙烯混合物，包括MFR為34分克/分鐘之聚丙烯45重量%，1.0分克/分鐘之聚丙烯33重量%和MFR為0.6分克/分鐘之聚丙烯22重量%。

PP-10為一種聚丙烯混合物，以摻和MFR為400分克/分鐘之聚丙烯50重量%，MFR為0.2分克/分鐘之聚丙烯50重量%而製造。

PP-11為一種聚丙烯混合物，以摻和MFR為400分克/分鐘之聚丙烯23.5重量%，MFR為57分克/分鐘之聚丙烯17重量%和MFR為0.33分克/分鐘之聚丙烯59.5重量%而製造。

在表標題中經確認為“c”數字之配方為本發明範圍外之控制配方；經確認之EX-1至EX-10配方為在本發明之範圍內。

各熟化組合物之物理和機械性質係以表VIII中所示之步驟測量。

於表III-VII中比較各種控制硫化物和本發明之硫化物的物性和機械性質。在該例中，在控制組呈現類似或較佳之螺旋流動，例如，C-10，C-12，C-15，C-30和C-32，數據顯示犧牲一種或多種機械性質，如熔融強度(延展黏度)，張力強度，延展性，擠製表面粗糙和以自動毛細管流變計(ACR)測量之切剪黏度，便達到良好螺旋流動。

五、發明說明 (14)

因此，根據本發明使用廣泛MWD之聚丙烯作為DVA組合物之組份，提供具有優良加工性質之組合物，而依然維持工程性質，如張力強度，熔融強度，模數和延展性之優良平衡。

而本發明之較佳具體實施例項經詳細揭示，諳熟此藝者應該瞭解，對於所說明之具體實施例可以作各種其它的修正，而不遠離本發明之範圍和精神，如說明書中所述及隨附申請專利範圍中所定義般。

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

表 I

各種聚丙烯之特徵

聚丙烯 數目	觸媒	Mw 克/莫耳	Mn 克/莫耳	MWD GPC	MWD 流變	MFR 分克/分鐘
PP-1	戚-納	588,150	119,100	4.93	5.0	0.8
PP-2	戚-納	552,980	143,560	3.85	4.0	0.7
PP-3	戚-納	186,888	102,203	1.83	2.0	10
PP-4	戚-納	196,584	39,742	4.95	5.0	11.4
PP-5	戚-納	158,785	49,524	3.21	4.2	20
PP-6	戚-納	282,614	80,335	3.52	4.1	2.9
PP-7	戚-納	213,904	34,520	6.19	6.0	5.5
PP-8	戚-納	387,927	108,691	3.56	4.6	1.88
PP-9	戚-納	338,627	40,131	8.44	6.94	3.6
PP-10	戚-納	309,075	25,053	12.34	10.7	2.2
PP-11	戚-納	-	-	-	10.2	1.6
PP-12	戚-納	591,600	58,000	10.2	9.3	0.9
PP-13	戚-納	382,800	103,460	3.7	3.5	4
PP-14	戚-納	379,100	7,350	5.2	4.8	1.8
PP-15	戚-納	452,700	133,140	3.4	3.9	0.43
PP-16	戚-納	332,600	72,300	4.6	4.7	1.7

(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

表 II

新穎廣泛MWD聚丙烯對於DVAS性質之影響

實例	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	EX-1	EX-2	C-10
TPB組合物(份數重量比)												
EPDM1, C2=55%, ENB=5%, ML(1+4)=90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
EPDM2, C2=60%, ENB=4.5%, ML(1+4)=63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	175
2 ZnO/1.5 SnCl ₄ 添加物(實例C10中之樣5)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	8.5
22.6 黑色濃縮物/12黏土	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	32.6
SP-1045鈾系樹脂	1.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5.3
SUNPAR 150M	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	90
PP-2	50	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PP-3	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
PP-4	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
PP-5	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
PP-6	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
PP-7	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
PP-8	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
PP-9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
PP-10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
PP-13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	63
總計(份數百分比)	262	265.5	265.5	265.5	265.5	265.5	265.5	265.5	265.5	265.5	265.5	374.4
熱化狀態	部分熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化	完全熱化

新穎廣泛MWD聚合烯對於DVAS性質之影響

表 III

實例聚烯烯編號	C-1 PP-2	C-2 PP-2	C-3 PP-2	C-4 PP-3	C-5 PP-4	C-6 PP-5	C-7 PP-6	C-8 PP-8	C-9 PP-7	EX-1 PP-9	EX-2 PP-10	C-10 PP-13
比重	0.876	0.878	0.883	0.882	0.876	0.877	0.875	0.886	0.878	0.879	0.882	0.91
ACR, 在190C之黏度(泊)	1043	2112	753	1359	890	1300	1396	485	934	1097	1088	70
ACR, 在204C之黏度(泊)	547	917	753	749	466	804	730	-	446	631	458	-
ACR, 在210C之黏度(泊)	480	840	-	1065	404	631	822	-	392	614	453	-
在190C之延展黏度(Mpa)	0.0866	0.155	0.179	0.0753	0.0868	0.0832	0.0836	0.141	0.075	0.147	0.17	0.0223
在950psi 400F之環流流動(樣板T=100F)(英寸)	25	21	20	18	27	22	20	25	26	27	29	42
精製表面粗糙度, Ra(微米)	403	678	676	488	191	124	247	488	232	278	265	60
硬度, (殼A)	62	65	68	59	63	65	62	70	62	63	68	62
在100%應變之應力(Mpa)	2.08	3.78	1.99	2.85	3.16	3.14	3.06	2.89	3.03	3.48	3.46	2.34
23°C	0.62	1.33	-	0.80	1.26	1.11	0.99	-	1.08	1.27	1.16	0.54
125°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
張力強度(Mpa)	6.01	8.55	6.19	6.28	7.16	7.48	8.47	6.47	6.56	6.69	6.47	4.52
23°C	2.21	3.39	-	1.70	2.32	2.24	2.61	-	2.23	2.40	2.32	1.10
125°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
破裂點之延展性(%)	466	378	328	344	363	367	420	330	357	362	365	340
23°C	680	354	-	298	290	333	331	-	310	322	367	415
125°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
粗糙度(Mpa)	19.22	19.28	12.62	12.84	15.43	15.84	19.74	12.59	14.11	16.06	14.79	-
23°C	8.22	6.51	-	2.69	3.85	3.58	4.52	-	3.97	4.62	4.97	-
125°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
張力設定(%)	70	15	15	10	13	10	10	11	13	16	16	11
在125C之重量顆粒(%)	198	124	129	分釋	128	129	214	123	135	141	146	115

實例C-10使用對聚PP共聚物和高貴油全圖改良流動但損減工程性質，降低張力，尤指在高溫和非 常低熔點強度。

五、發明說明 (17)

A7
B7

487724

五、發明說明 (18)

表 IV
廣泛MWD聚丙烯對於物性及性能之影響

實例	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	EX-3	EX-4	EX-5
TPE組合物(份數百分比)									
ZnO/SnCl ₂ 摻和物	2/1.26	2/1.6	2/1.6	2/1.6	2/1.6	2/1.6	2/1.6	2/1.6	2/1.6
EPDM 3, C2=60%, ENB=3.8%, ML(1+4)=51	175	175	175	175	175	175	175	175	175
ICECAP K 黏土	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SUNOLITE 蠟	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SP-1045, 酚系樹脂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
SUNPAR 150M	55	81	55	55	55	55	55	55	55
PP-1, 0.8MFR	41	0	0	0	0	0	0	0	0
PP-2, 0.7MFR	0	50	41	41	0	0	0	0	0
PP-5, 20MFR	0	0	0	0	41	0	0	0	0
PP-8, 1.9MFR	0	0	0	0	0	41	0	0	0
PP-9, 3.6MFR	0	0	0	0	0	0	41	0	0
PP-10, 2.2MFR	0	0	0	0	0	0	0	41	0
PP-11, 1.6MFR	0	0	0	0	0	0	0	0	41
總計(份數百分比)	290.5	325.5	290.5	290.5	290.5	290.5	290.5	290.5	290.5
聚丙烯數	PP-1	PP-2	PP-2	PP-2	PP-5	PP-8	PP-9	PP-10	PP-11
硬度, (殼A)	59	66	63	64	57	64	61	60	68
比重	0.901	0.897	0.90	0.90	0.903	0.90	0.898	0.901	0.899
張力強度, (psi)	688	909	786	819	559	740	686	753	768
延展性@破裂點, (%)	353	382	377	420	323	405	384	431	304
在100%延展性之模數, (psi)	310	382	350	323	293	305	330	318	596
WT.GAIN, 24h@125C, (%)	129	75	117	110	107	113	108	102	130
棍牽引	3.1	4.2	2.4	3.4	2.3	3.5	2.3	3	-
張力設定@23C, (%)	13	13	13	9	12	9	9	10	15
壓縮設定, 22h @ 100C, (%)	46	57	46	46	37	46	46	46	-
ACR黏度, @190C, (泊)	907	314	803	-	116	-	481	515	-
ACR黏度, @204C, (泊)	366	132	300	370	105	169	250	225	309
擠製表面評估(微米)	124	85	116	185	127	121	60	57	127
螺旋流動, @400F @950 psi(英吋)	26	33	25	25	33	32	33	34	33
擠製黏度, @190C, (MPa)	0.131	0.079	0.109	0.128	0.0203	0.0729	0.133	0.158	14.5
起泡度特徵									
比重, 起泡輪廓	0.35	-	0.55	0.4	0.68	0.3	-	0.14	-
輪廓直徑	0.22	-	0.17	0.185	0.113	0.217	-	0.332	-

TPE, 實例C-12-更多油, 更多PP, 改良流動但毀損橡膠性能, 例如更高壓縮設定和降低熔點

(請先閱讀背面之注意事項及圖本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

表 V
PP之MFR和MWD對於"堅硬" TPE分級之影響

發明									
實例	C-17	C-18	C-19	C-20	Ex-6	Ex-7	C-21	C-22	C-23
TPE 組合物(份數重量比)									
EPDM 3, C2=60%, ENB=3.8%, ML(1+4)=51	175	175	175	175	175	175	175	175	175
黏土	10	10	10	10	10	10	10	10	10
蠟	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SP1045	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ZnO/SnCl ₂ 1.26	3.26	3.26	3.26	3.26	3.26	3.24	3.24	3.26	3.26
PP-1, 0.8MFR, 5.0MWD	223	223	0	0	0	0	0	0	0
PP-2, 0.7MFR, 3.9MWD	0	0	223	223	0	0	0	0	0
PP-10, 2.2MFR, 10.7MWD	0	0	0	0	223	0	0	0	0
PP-12, 0.9MFR, 9.3MWD	0	0	0	0	0	223	0	0	0
PP-14, 1.78MFR, 4.8MWD	0	0	0	0	0	0	223	0	0
PP-15, 0.43MFR, 3.9MWD	0	0	0	0	0	0	0	223	0
PP-16, 1.65MFR, 4.7MWD	0	0	0	0	0	0	0	0	223
總計(份數百分比)	422.26	422.26	422.26	422.26	422.26	422.26	422.26	422.26	422.26
硬度, (殼D)	38	39	40	40	38	39	37	38	39
張力強度, (psi)	2582	2770	2698	2712	2262	2582	2379	2872	2698
延展性@破裂點, (%)	551	547	555	541	532	523	555	596	555
在100%延展性之模數, (psi)	1299	1334	1310	1334	1489	1479	1212	1347	1321
WT.GAIN, 24h@125C, (%)	46	45	46	44	48	51	56	44	45
ACR黏度, @204C, (泊)	560	724	683	774	236	688	316	1023	360
擠製表面評估(微米)	46	107	39	109	35	105	66	43	39
螺旋流動, @400F @950 psi(英吋)	24	23	24	22	38	27	30	21	29
張力設定, (%)	39.5	40	39	40	42	42.5	-	40.5	44.5
壓縮設定, (%)	54	56	52	57	59	58	54	50	55

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

表 VI
使用丁基268橡膠評估各種PP

實例	C-24	C-25	C-26	EX-8	EX-9	C-27
TPE組合物(份數重量比)						
丁基286橡膠	100	100	100	100	100	100
ICECAP K黏土	9	9	9	9	9	9
粉末摻和物(ZnO/SnCl ₂)	5	5	5	5	5	5
SP-1045	5	5	5	5	5	5
SUNPAR 150M	100	100	100	100	100	100
PP-2, 51SO7A	60	0	0	0	0	0
PP-1, D008M	0	60	0	0	0	0
PP-5, FP200F	0	0	60	0	0	0
PP-9, 20045-20-001 (PLTD1130)	0	0	0	60	0	0
PP-10, 20045-20-003	0	0	0	0	60	0
PP-8, 4782	0	0	0	0	0	60
總計(份數百分比)	279	279	279	279	279	279
實例	C-24	C-25	C-26	EX-8	EX-9	C-27
硬度, (殼A)	82	87	82	87	84	84
比重	0.972	0.972	0.962	0.97	0.974	0.972
最終張力強度, (psi)	1115	1349	780	1087	1058	1248
延展性@破裂點, (%)	441	535	399	494	507	530
在100%延展性之模數, (psi)	669	800	531	774	605	758
ACR黏度, @204C, (泊)	364	335	74	211	278	200
擠製表面評估(微米)	391	909	140	133	232	278
螺旋流動, @400F @950 psi(英吋)	28	27	45	39	33	34
張力設定, (%)	35	34	37	35	35	37

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (21)

表 VII
廣泛 MWD 聚丙烯對於 TPE 之物理和性能性質之影響

實例	C-28	C-29	C-30	EX-10	C-32
組合物(份數重量比)					
摻和油之橡膠摻和物(VNB-EPDM, +20 phr黏土)	220	220	220	220	220
ICECAP K黏土	22	22	22	22	22
氫化矽2-2822(道耳(Dow Coming)	2	2	2	2	2
鉑觸媒, PC 085(0.11%)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
SUNPAR 150LW	56	56	56	56	56
安定劑泥漿	12	12	12	12	12
PP-2, 0.7MFR	50	0	0	0	0
PP-1, 0.8MFR	0	50	0	0	0
PP-5, 20MFR	0	0	50	0	0
PP-9, 3.6MFR	0	0	0	50	0
PP-8, 1.9MFR	0	0	0	0	50
總計(份數百分比)	365.8	365.8	365.8	365.8	365.8
硬度, (殼A)	69A	68A	62A	66A	66A
比重	0.951	0.952	0.953	0.954	0.945
最終張力強度, (psi)	6.05	6.25	4.84	5.26	5.53
延展性@破裂點, (%)	521	562	454	468	522
在100%延展性之模數, (psi)	2.34	2.34	2.19	2.04	2.22
WT.GAIN, %, 在125C 24h, 重複	105	115	113	107	110
棍牽引	2.1	2.3	2	3	2.5
顏色L	74.91	73.96	75.6	76.11	75.37
顏色a	-1.24	-1.04	-1.17	-1.03	-0.91
顏色b	7.5	6.91	7.37	8.26	8.74
壓縮設定, 在100C 22H, (%)	50	46	47	46	47
張力設定, (%)	12	12	11	9	11
在400F 於950 psi之螺旋流動(英吋)	27	28	31	29	29
擠製表面評估(微米)	47	53	45	58	49
ACR黏度, @204C, (泊)	320	287	206	326	232
摻和黏度, 在190C(MPa)	0.0586	0.069	0.0369	0.118	0.0629
起泡力					
S.G.	0.96	0.98	**	最佳0.21	0.39
輪廓直徑(英吋)	0.146	0.151	**	0.275	0.2

**無法測量

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 VIII
測試方法

性質	單位	步驟
比重	-	ASTM D-792
硬度	殼A或殼D	ASTM D-2240
張力強度	Mpa或psi	ASTM D-412
破裂點之延展性	%	ASTM D-412
100%模數	Mpa或psi	ASTM D-412
壓縮設定	%	ASTM D-395(方法B)
張力設定	%	ASTM D-412
重量增加	%	ASTM D-471
擠製表面輪廓尺寸	微米	TPE-0106
ACR黏度	泊	TPE-0137
擠製棍牽引比例	-	TPE-0168
螺旋流動	英吋	TPE-0032

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 具有改良之加工性質與物性平衡之熱塑性彈性體組合物)

本發明係關於從烯烴橡膠與聚丙烯組合物之混合物製備具有改良之加工性質而維持良好物性之熱塑性彈性體組合物，該組合物之熔融流速在約0.5至約5分克/分鐘之間，分子量分佈Mw/Mn大於5.5至約20。混合物之橡膠組份可以至少部分以動態硫化熟化。

英文發明摘要 (發明之名稱： THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITIONS HAVING IMPROVED PROCESSING PROPERTIES AND PHYSICAL PROPERTY BALANCE)

Thermoplastic elastomer compositions having improved processability while maintaining good physical properties are prepared from a mixture of olefinic rubber and a polypropylene composition having a melt flow rate in the range of from about 0.5 to about 5 dg/min. and a molecular weight distribution Mw/Mn of greater than 5.5 up to about 20. The rubber component of the mixture may be at least partially cured by dynamic vulcanization.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種熱塑性彈性體組合物，其包括以下之混合物：
 - a) 一種聚丙烯聚合物組合物，其熔融流速在0.5至5分克/分鐘之間，分子量分佈Mw/Mn在6至15之間；和
 - b) 一種橡膠，係選自單烯烴共聚物橡膠，異丁烯共聚物橡膠，二烯烴橡膠和其混合物，其中該橡膠係以10至90重量%之量存在於該組合物中，以該組合物中全部聚合物含量為基準，且其中該橡膠係以動態硫化至少部分交聯。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚丙烯聚合物組合物之熔融流速在0.5至4分克/分鐘之間。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚丙烯聚合物組合物包括至少二種聚丙烯之混合物，一種熔融流速低於0.5分克/分鐘，至少另一種熔融流速大於3分克/分鐘。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚丙烯聚合物組合物包括至少三種聚丙烯之混合物，一種熔融流速低於0.1分克/分鐘，第二種熔融流速大於1分克/分鐘，第三種熔融流速大於4分克/分鐘。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚丙烯聚合物組合物包括聚丙烯均聚物。
6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該橡膠僅係選自乙烯/丙烯共聚物，乙烯/丙烯/非共軛二烯三聚物和其混合物。
7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包含一種與組份(a)不同之額外熱塑性聚合物組份。

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其更包含每100份重量比該橡膠1至200份重量比之橡膠加工油。