

發明專利說明書 200411013

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P1136EP2 ※IPC分類：C08L 23/22

※ 申請日期：21.12.23

壹、發明名稱

(中文) 熱塑性彈性體組成物

(英文) _____

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 福田 司

(英文) _____

住居所地址：(中文) 日本大阪府攝津市鳥飼西 5 丁目 5-35-402

(英文) _____

國籍：(中文) 日本

(英文) _____

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 鐘淵化學工業股份有限公司

(英文) _____

住居所或營業所地址：(中文) 日本大阪府大阪市北區中之島 3-2-4

(英文) _____

國籍：(中文) 日本

(英文) _____

代表人：(中文) 武田 正利

(英文) _____

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文)中林裕晴

(英文)

住居所地址：(中文)日本大阪府大阪市中央區高津 3 丁目 3-37

(英文)

國籍：(中文)日本

(英文)

發明人 3

姓名：(中文)青山泰三

(英文)

住居所地址：(中文)日本兵庫縣高砂市西 4 丁目 13-10

(英文)

國籍：(中文)日本

(英文)

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 馬來西亞；2002.12.23.；PI 20024852

2. PCT；2002.12.24.；PCT/JP02/13419

3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

〔發明所屬之技術領域〕

本發明係關於富柔軟性、成形加工性、橡膠特性、機械強度、壓縮永久變形特性、減振性優異之新穎熱塑性彈性體組成物。

〔先前技術〕

以往，作為具有彈性之高分子材料，一般使用的是，在天然橡膠或合成橡膠等橡膠類中配合交聯劑、補強劑等而在高溫高壓下交聯而成者。然而這種橡膠類，必須經由在高溫高壓下進行長時間交聯及成形的過程，故加工性差。又由於交聯後的橡膠不顯示熱塑性，並無法像熱塑性樹脂般進行再利用成形。因此，針對和通常的熱塑性樹脂同樣地可利用熱壓成形、射出成形、擠壓成形等汎用的熔融成形技術而簡單製造出成型品之熱塑性彈性體，近年來正進行各種開發。

又，作為具有柔軟性的材料，汎用者為軟質聚氯乙烯化合物。雖然其在室溫下為柔軟的材料而能應用於各種用途，但配合近年來脫聚氯乙烯化的要求，希望能用其他材料來代替。作為其替代材料係使用熱塑性彈性體組成物。這種熱塑性彈性體組成物，目前已開發的市售品有烯烴系、氨基系、酯系、苯乙烯系等各種形式的聚合物。

這些聚合物中，苯乙烯系之熱塑性彈性體係帶柔軟性且在常溫顯示優異的彈性。作為苯乙烯系熱塑性彈性體，已開發的有：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、

苯乙烯 - 異戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物(SIS)，在其等中添加氫而構成之苯乙烯 - 乙丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯 - 乙丙烯 - 苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)等等。

然而，這些嵌段共聚物之壓縮永久變形特性尚嫌不足。

另一方面，作為富柔軟性、常溫下橡膠彈性良好、氣體遮蔽性、密封性優異之熱可塑性彈性體，已知有一異丁烯系嵌段共聚物，其含有：以異丁烯為主體之聚合物嵌段、以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段。然而，該異丁烯系嵌段共聚物，仍存在著加熱時之加壓變形率(壓縮永久變形)、高溫時的橡膠彈性等問題。

又，已知有一熱塑性聚合物組成物(國際公報WO98/14158)，其是由異丁烯系共聚物(含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段)與橡膠之交聯物所組成。該組成物雖可改善壓縮永久變形特性，但尚嫌不足。

〔發明內容〕

本發明之目的，係有鑑於上述習知技術的問題，而提供一富柔軟性、成形加工性、橡膠特性、機械強度、壓縮永久變形特性、減振性優異之新穎熱塑性彈性體組成物。

亦即，本發明之熱塑性彈性體組成物，係含有異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，該共聚物(A)，係含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段。

又，本發明之熱塑性彈性體組成物中，該末端具有烯

基之異丁烯系聚合物(B)，係擇自：末端具有烯基之異丁烯均聚物或末端具有烯基之異丁烯系無規共聚物(B - 1)、末端具有烯基之變性異丁烯系嵌段共聚物(B - 2)(含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段)中之至少一種。

本發明之熱塑性彈性體組成物中，該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，係藉由用烯丙基三甲基矽烷與異丁烯系聚合物末端之氫進行取代反應，而在末端導入烯丙基者。

本發明之熱塑性彈性體組成物，在進行異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之熔融混練時，使該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)形成動態交聯者。或該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，係在和異丁烯系嵌段共聚物(A)進行混合前預先形成交聯者。

又，本發明之熱塑性彈性體組成物中，構成異丁烯系嵌段共聚物(A)之嵌段，係由以異丁烯為主體之聚合物嵌段(a)、及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段(b)所組成，而呈(b) - (a) - (b)構造之三嵌段共聚物。

又本發明之熱塑性彈性體組成物中，可進一步含有交聯劑(C)，交聯劑(C)可採用含氫矽烷基化合物。或可進一步含有交聯劑(D)，交聯劑(D)可為擇自鏈烷系及環烷系礦物油中之至少一種。又可進一步含有補強材(E)，補強材(E)可為擇自聚苯乙烯、聚苯醚、及其等的混合物中之至少一種。

又本發明之熱塑性彈性體組成物中，該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，其重量平均分子量為 1000~500000，每 1 分子末端至少具有 0.2 個烯基；而相對於末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)100 重量份，係含有 5~1000 重量份之異丁烯系嵌段共聚物(A)。

本發明之熱塑性彈性體組成物，係含有異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，該共聚物(A)，係含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段。

本發明之異丁烯系嵌段共聚物(A)中之以異丁烯為主體之聚合物嵌段係指，相對於以異丁烯為主體之聚合物嵌段，異丁烯佔 50 重量%以上、較佳為 70 重量%以上、更佳為 90 重量%以上之嵌段。

以異丁烯為主體之聚合物嵌段中之異丁烯以外的單體，只要是可陽離子聚合之單體即可，並沒有特別的限定，例如有芳香族乙烯類、脂肪族烯烴類、二烯類、乙烯醚類、 β -蒎烯類等的單體。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。

作為芳香族乙烯類可例舉出：鄰、間或對-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、2,6-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基-對甲基苯乙烯、 β -甲基-鄰甲基苯乙烯、 β -甲基-間甲基苯乙烯、 β -甲基-對甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 α -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、 β -甲

基 - 2,6 - 二甲基苯乙烯、 β - 甲基 - 2,4 - 二甲基苯乙烯、鄰、間或對氯苯乙烯、2,6 - 二氯苯乙烯、2,4 - 二氯苯乙烯、 α - 氯 - 鄰氯苯乙烯、 α - 氯 - 間氯苯乙烯、 α - 氯 - 對氯苯乙烯、 β - 氯 - 鄰氯苯乙烯、 β - 氯 - 間氯苯乙烯、 β - 氯 - 對氯苯乙烯、2,4,6 - 三氯苯乙烯、 α - 氯 - 2,6 - 二苯乙炔、 α - 氯 - 2,4 - 二苯乙炔、 β - 氯 - 2,6 - 二苯乙炔、 β - 氯 - 2,4 - 二苯乙炔、鄰、間或對 - 特丁基苯乙烯、鄰、間或對 - 甲氧基苯乙烯、鄰、間或對 - 氯甲基苯乙烯、鄰、間或對 - 溴甲基苯乙烯、經矽烷基取代後之苯乙烯衍生物、茚、乙烯萘等等。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。

作為脂肪族烯烴類，可列舉出乙烯、丙烯、1 - 丁烯、2 - 甲基 - 1 - 丁烯、3 - 甲基 - 1 - 丁烯、戊烯、己烯、環己烯、4 - 甲基 - 1 - 戊烯、乙烯基環己烷、庚烯、降冰片烯等等。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。

作為二烯類，可列舉丁二烯、異戊二烯、己二烯、環戊二烯、環己二烯、二環戊二烯、二乙烯苯、乙叉降冰片烯等。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。

作為乙烯醚類，可列舉甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正、異 - 丙基乙烯醚、正、二級、三級、異 - 丁基乙烯醚、甲基丙烯醚、乙基丙烯醚等等。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。

異丁烯系嵌段共聚物(A)中以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段係指，相對於以芳香族乙烯系化合物為主

體之聚合物嵌段全量，芳香族乙烯系化合物佔 50 重量%以上、較佳為 70 重量%以上、更佳為 90 重量%以上之嵌段。

以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段中，芳香族乙烯系化合物以外之單體，只要是可陽離子聚合之單體即可，並沒有特別的限定，例如有脂肪族烯烴類、二烯類、乙烯醚類、 β -蒎烯類等的單體。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。又，脂肪族烯烴類、二烯類、乙烯醚類的具體例係同上所記載。

作為芳香族乙烯系化合物，例如有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、t-丁基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯、茚等等。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。上述化合物中，基於成本、物性及生產性的均衡考量，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、茚，可從其中選擇 2 種以上。

異丁烯系嵌段共聚物(A)中，以異丁烯為主體之聚合物嵌段(a)與以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段(b)的比例，並沒有特別的限定，但基於物性與加工性之均衡觀點，較佳為以異丁烯為主體之聚合物嵌段(a)95~20 重量份、以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段(b)5~80 重量份；更佳為以異丁烯為主體之聚合物嵌段(a)90~60 重量份、以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段(b)10~40 重量份。

異丁烯系嵌段共聚物(A)之構造，基於所得組成物之物

性及加工性之觀點，較佳為：由至少一個以異丁烯為主體之聚合物嵌段(a)、與至少二個以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段(b)所構成。上述構造並沒有特別的限制，例如可列舉：(b) - (a) - (b)所形成之三嵌段共聚物，具有重複的{(b) - (a)}單位之多嵌段共聚物，以(b) - (a)所組成的二嵌段共聚物為臂部之星狀聚合物等等。較佳為具有(b) - (a) - (b)構造之三嵌段共聚物。

又，在異丁烯系嵌段共聚物(A)中，除上述構造以外，亦可含有：以異丁烯為主體之聚合物、以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物、(a) - (b)所構成之二嵌段共聚物中之至少一種。

且，基於物性與加工性之觀點，異丁烯系嵌段共聚物(A)中之(b) - (a) - (b)構造者(由至少一個以異丁烯為主體之聚合物嵌段(a)、與至少二個以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段(b)所構成)，較佳為佔嵌段共聚物(A)全量之50重量%以上。

異丁烯系嵌段共聚物(A)之重量平均分子量，並沒有特別的限制，較佳為30000~500000，更佳為40000~400000。重量平均分子量未達30000時，有機械特性等難以充分展現的傾向；而超過500000時，成形性等易變低的傾向。

異丁烯系嵌段共聚物(A)之製造方法，例如使用適當的聚合起始劑，在惰性溶劑中，將異丁烯及視需要之其他單體、接著將芳香族乙烯系單體及視需要之其他單體，依各嵌段之結合順序進行陽離子聚合，藉此來製造出。這時的

聚合起始劑，可列舉路易斯酸、與藉路易斯酸來生成陽離子聚合活性種之有機化合物所組成的混合系。作為路易斯酸，可使用四氯化鈦、四氯化錫、三氯化硼、氯化鋁等等；作為該有機化合物，係具有烷氧基、醯氧基或鹵素基等官能基之有機化合物，可列舉：1 - 氯 - 甲基乙基苯 [$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、雙(1 - 氯 - 1 - 甲基乙基)苯 [$C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$]、三(1 - 氯 - 1 - 甲基乙基)苯 [$(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$] 等。上述路易斯酸和有機化合物，視需要，例如可使用吡啶類、胺類、醯胺類、亞砷類、酯類、或具有鍵結於金屬原子的氧原子之金屬化合物等來作為電子供給體成份。又，聚合用之惰性觸媒，可使用己烷、環己烷、甲基環己烷、甲苯、氯甲烷、二氯甲烷、正丁基氯等。

例如，(b) - (a) - (b)三嵌段共聚物，係使用路易斯酸及具有 1 個可生成陽離子聚合活性種之官能基的有機化合物作為聚合起始劑系，將芳香族乙烯系單體聚合而形成嵌段(b)後，於反應系中添加異丁烯使其聚合而形成嵌段(a)，再度於反應系中添加芳香族乙烯系單體使其聚合而形成嵌段(b)，藉此來製造出。又，另外的方法，係使用路易斯酸及具有 2 個可生成陽離子聚合活性種之官能基的有機化合物作為聚合起始劑系，首先使異丁烯聚合而形成位於中央的嵌段(a)後，於反應系中添加芳香族乙烯系單體使其聚合而於嵌段(a)兩端形成嵌段(b)，藉此來製造出。(b) - (a)二嵌段共聚物及(a) - (b) - (a)三嵌段共聚物的情形也是同樣地製

造出。又，藉由使用路易斯酸及具有 3 個以上可生成陽離子聚合活性種之官能基的有機化合物作為聚合起始劑系之方法，或製造(b) - (a)二嵌段共聚物後，使用多官能基化合物作為偶合劑(結合劑)，使上述二嵌段共聚物偶合之方法，可製造出星狀聚合物。

其次，作為末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，係擇自：末端具有烯基之異丁烯均聚物或末端具有烯基之異丁烯系無規共聚物(B - 1)、末端具有烯基之變性異丁烯系嵌段共聚物(B - 2)(含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段)中之至少一種。

末端具有烯基之異丁烯均聚物或末端具有烯基之異丁烯系無規共聚物(B - 1)，相對於該聚合物(B - 1)全量，來自異丁烯之單體單位較佳為含有 50 重量%以上，更佳為含有 70 重量%以上，再佳為含有 90 重量%以上。

上述聚合物(B - 1)為末端具有烯基之異丁烯系無規共聚物時，異丁烯以外的單體，只要是可陽離子聚合之單體即可，並沒有特別的限定，例如有芳香族乙烯類、脂肪族烯烴類、二烯類、乙烯醚類、 β -蒎烯類等的單體。其等可單獨使用，也能組合 2 種以上來使用。又，芳香族乙烯類、脂肪族烯烴類、二烯類、乙烯醚類的具體例係同上所記載。

又，作為末端具有烯基之變性異丁烯系嵌段共聚物(B - 2)(含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段)，該以異丁烯為主體之聚合物

嵌段中，相對於該聚合物嵌段全量，異丁烯較佳為含有 50 重量%以上，更佳為含有 70 重量%以上，再佳為含有 90 重量%以上。

在此，末端具有烯基之變性異丁烯系嵌段共聚物(B - 2)(含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段)是指，將上述異丁烯系嵌段共聚物(A)所代表之共聚物末端以烯基變性而成之物。因此，以異丁烯為主體之聚合物嵌段、及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段，分別可使用與上述異丁烯系嵌段共聚物(A)中所說明者相同之物。

又，該嵌段共聚物(B - 2)中之各聚合物嵌段之分子量等，可與構成異丁烯系嵌段共聚物(A)之各成分相同或不同。

又，該嵌段共聚物(B - 2)中，以異丁烯為主體之聚合物嵌段彼此、以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段彼此，可採用相同構成或不同構成。

末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之重量平均分子量，並沒有特別的限制，較佳為 1000~500000，更佳為 2000~100000。重量平均分子量未達 1000 時，有機械特性等難以充分展現的傾向；而超過 500000 時，成形性等易變低的傾向，且壓縮永久變形的改善效果有變小的傾向。

異丁烯系聚合物中之異丁烯均聚物、異丁烯系無規共聚物，可藉由異丁烯單獨、或異丁烯與其他單體進行陽離子聚合而製造出。又，含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段

及以芳香族乙烯系化合物爲主體之聚合物嵌段而成之異丁烯系嵌段共聚物，可以和上述異丁烯系嵌段共聚物(A)同樣的方式製造出。

其次，異丁烯系聚合物(B)之末端所具有的烯基，只要能達成本發明目的而含有對(B)成分之交聯反應具有活性之碳-碳雙鍵的基即可，並沒有特別的限制。其具體例可列舉：乙烯基、烯丙基、甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等的脂肪族不飽和烴基，環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基等的環式不飽和烴基等等。

本發明在異丁烯系聚合物(B)末端導入烯基之方法，可舉例如日本專利特開平 3 - 152164 公報、特開平 7 - 304909 號公報所揭示般，使具有羥基等官能基之聚合物與具有不飽和基之化合物反應，而對聚合物導入不飽和基之方法等。又，爲了在具有鹵素原子之聚合物導入不飽和基之方法可舉例如：與烯基苯醚進行弗瑞德-克來福特反應之方法，在路易斯酸之存在下與烯丙基三甲基矽烷等進行取代反應之方法，與各種酚類進行弗瑞德-克來福特反應而導入羥基後、再進行前述烯基導入反應之方法等等。又，也能像美國專利 4316973 號、日本專利特開昭 63 - 105005 公報、特開平 4 - 288309 號公報所揭示般，在單體聚合時導入不飽和基。

本發明中，較佳爲藉由與烯丙基三甲基矽烷進行取代反應來在末端導入烯丙基。亦即較佳爲，藉由使烯丙基三甲基矽烷與異丁烯系聚合物末端之氯進行取代反應，來在

末端導入烯丙基。該反應中使用路易斯酸，作為路易斯酸，例如可列舉四氯化鈦、四氯化錫、三氯化硼、氯化鉍等等。

又，被取代至末端之烯基，基於所得組成物之壓縮永久變形的觀點，較佳為在每 1 分子末端存在有 0.2 個，更佳為存在有 0.5 個。

本發明之異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)所構成之熱塑性彈性體組成物較佳為，在進行(A)與(B)之熔融混練時使(B)形成動態交聯者，或是，使末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)事先形成交聯後，再與異丁烯系嵌段共聚物(A)進行熔融混練者。其中，更佳為在(A)與(B)之熔融混練時形成交聯、即所謂動態交聯組成物。

在此所形成之交聯體中包含：(B)單獨交聯而成之物，交聯體中同時含有(A)與(B)之交聯物。其等中以(B)單獨形成交聯體者為佳。

使末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)交聯的手段，可使用公知的方法，並沒有特別的限制，例如可列舉：利用加熱之熱交聯、使用交聯劑(C)之交聯、不使用交聯劑之游離基交聯等。

進行熱交聯時，例如可藉由將聚合物加熱至 150~210℃來進行。

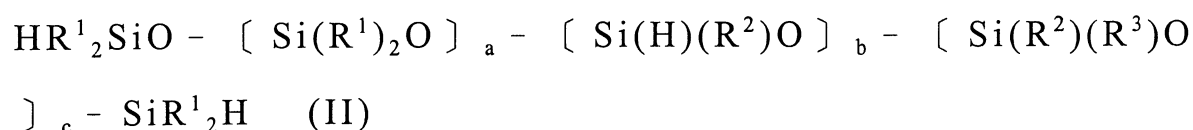
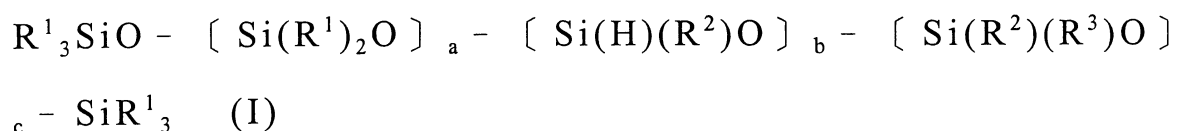
又，使用交聯劑(C)進行交聯時，為了獲得末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之交聯物所使用之交聯劑(C)，較佳

為含氫矽烷基之化合物。

含氫矽烷基之化合物並沒有特別的限制，各種都可使用。

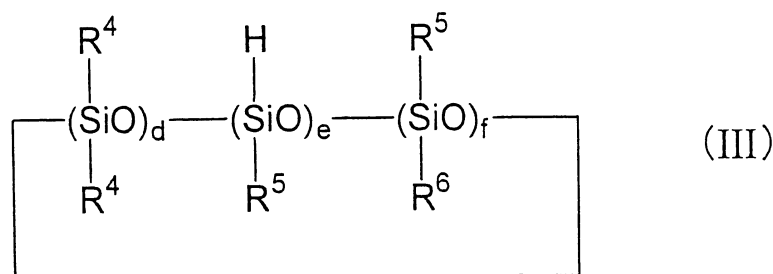
亦即，可使用：

通式(I)或(II)所代表的鏈狀聚矽氧烷



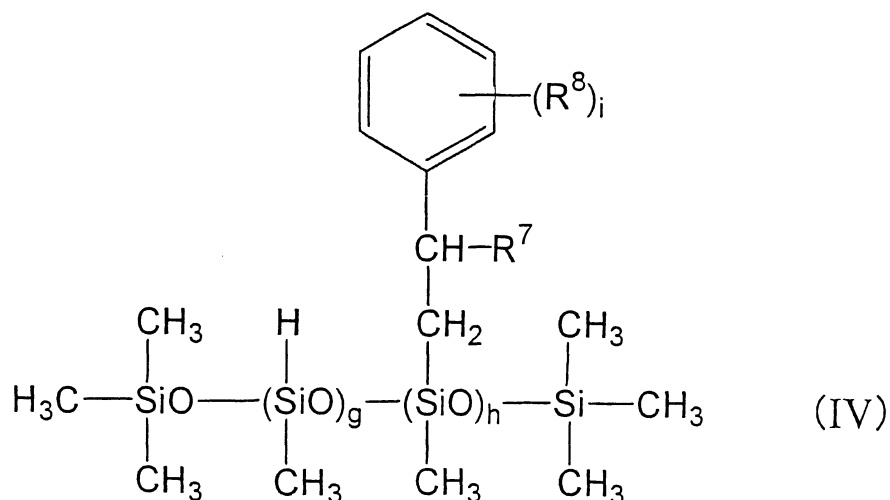
(式中， R^1 及 R^2 獨立代表碳數 1~6 之烷基或苯基， R^3 代表碳數 1~10 之烷基或碳數 7~10 之芳烷基。a、b、c 分別代表滿足 $0 \leq a \leq 100$ 、 $2 \leq b \leq 100$ 、 $0 \leq c \leq 100$ 之整數。)

通式(III)所代表之環狀矽氧烷



(式中， R^4 及 R^5 獨立代表碳數 1~6 之烷基或苯基， R^6 代表碳數 1~10 之烷基或碳數 7~10 之芳烷基。d、e、f 分別代表滿足 $0 \leq d \leq 8$ 、 $2 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 8$ 之整數，且 $3 \leq d+e+f \leq 10$ 。)等等的化合物。

上述具有氫矽烷基(Si-H基)之化合物中，基於與(B)成分之相溶性的觀點，特佳為下述通式(IV)所代表者。



(式中， g 代表 $2 \leq g$ 的整數， h 代表 $0 \leq h$ 的整數，且滿足 $2 \leq g+h \leq 50$ 。 R^7 代表氫原子或甲基， R^8 代表碳數 2~20 之烴基，可具有 1 個以上的芳香環。 i 為 $0 \leq i \leq 5$ 之整數。)

作為 R^3 、 R^6 之碳數 1~10 的烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等等。作為 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 之碳數 1~6 的烷基，可列舉上述烷基中之甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等等。作為 R^3 、 R^6 之碳數 7~10 的芳烷基，可列舉苄基、苯乙基、苯丙基、1-苯基-1-甲基乙基、4-甲基苯基乙基等等。又，作為 R^8 之碳數 2~20 之烴基且可具有 1 個以上的芳香環者，可列舉乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、苄基、苯乙基等等。

末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)與交聯劑(C)雖能以任意比例來混合，但基於硬化性的考量，烯基與氫矽烷基之莫耳比(烯基/氫矽烷基)較佳為 0.2~5 的範圍，更佳為 0.4~2.5。莫耳比超過 5 時，交聯不完全，組成物強度有易降低的傾向，而未達 0.2 時，交聯後組成物中仍殘留有多量活性氫矽烷基，有不易獲得強度均一的組成物之傾向。

聚合物(B)與交聯劑(C)之交聯反應，可藉由將 2 成分混合後加熱來進行，但為使反應能更迅速進行，可進一步添加交聯觸媒之氫矽烷化觸媒。這種氫矽烷化觸媒並沒有特別的限定，可列舉有機過氧化物、偶氮化合物等的游離基起始劑、過渡金屬觸媒等。

作為有機過氧化物並沒有特別的制限，可列舉：二 - 特丁基過氧化物、2,5 - 二甲基 - 2,5 - 雙(特丁基過氧)己烷、2,5 - 二甲基 - 2,5 - 雙(特丁基過氧) - 3 - 己炔、二枯基過氧化物、特丁基枯基過氧化物、 α, α' - 雙(特丁基過氧)異丙苯等的二烷基氧化物，苯醌過氧化物、對氯苯醌過氧化物、間氯苯醌過氧化物、2,4 - 二氯苯醌過氧化物、月桂醌過氧化物等的醌基過氧化物，過苯甲酸 - 特丁基等的過酸酯，過二碳酸二異丙酯、過二碳酸二 - 2 - 乙基己酯等的過氧二碳酸酯，1,1 - 二(特丁基過氧) - 3,3,5 - 三甲基氯己烷等的過氧縮酮等等。其中，基於臭氣性、著色性、焦化安定性等的觀點，較佳為 2,5 - 二甲基 - 2,5 - 雙(特丁基過氧)己烷、2,5 - 二甲基 - 2,5 - 雙(特丁基過氧) - 3 - 己炔。

作為偶氮化合物並沒有特別的制限，可列舉：2,2' - 偶氮雙異丁腈、2,2' - 偶氮雙 - 2 - 甲基丁腈、1,1 - 偶氮雙 - 1 - 環己烷腈、2,2' - 偶氮雙(2,4 - 二甲基戊腈)、2,2' - 偶氮異丁戊腈等等。

又，作為過渡金屬並沒有特別的制限，可列舉鉑單體，在氧化鋁、氧化矽、碳黑等的載體上分散鉑固體而成者

， 氫 鉑 酸 ， 氫 鉑 酸 與 醇 、 醛 、 酮 等 的 錯 合 物 ， 鉑 - 烯 烴 錯 合 物 ， 鉑 (0) - 二 烯 丙 基 四 甲 基 二 矽 氧 烷 錯 合 物 等 的 鉑 烯 丙 基 矽 氧 烷 等 等 。 鉑 化 合 物 以 外 的 過 渡 金 屬 觸 媒 的 例 子 ， 可 列 舉 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等 等 。 這 些 觸 媒 可 單 獨 使 用 ， 也 能 將 2 種 以 上 併 用 。

其 等 中 ， 基 於 相 溶 性 、 交 聯 效 率 、 焦 化 安 定 性 之 觀 點 ， 最 佳 為 鉑 烯 丙 基 矽 氧 烷 。

上 述 氫 矽 烷 化 觸 媒 之 使 用 量 ， 並 沒 有 特 別 的 限 制 ， 相 對 於 (B) 成 分 之 烯 基 1 莫 耳 ， 較 佳 為 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 莫 耳 的 範 圍 ， 更 佳 為 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 莫 耳 的 範 圍 。 若 比 10^{-8} 莫 耳 少 ， 會 有 硬 化 難 以 充 分 進 行 的 傾 向 。 又 由 於 氫 矽 烷 化 觸 媒 昂 貴 ， 較 佳 為 用 量 不 超 過 10^{-1} 莫 耳 。

又 ， 不 使 用 交 聯 劑 而 進 行 游 離 基 交 聯 時 ， 較 佳 為 讓 觸 媒 共 存 。 觸 媒 可 使 用 有 機 過 氧 化 物 等 的 游 離 基 起 始 劑 。 有 機 過 氧 化 物 並 沒 有 特 別 的 限 制 ， 具 體 例 及 較 佳 例 可 列 舉 與 前 述 同 樣 者 。

不 使 用 交 聯 劑 而 進 行 游 離 基 交 聯 時 之 有 機 過 氧 化 物 的 配 合 量 ， 相 對 於 添 加 有 機 過 氧 化 物 時 異 丁 烯 系 聚 合 物 (B)100 重 量 份 ， 較 佳 為 0.5~5 重 量 份 的 範 圍 。

本 發 明 之 組 成 物 ， 不 拘 是 否 使 用 交 聯 劑 ， 當 使 用 有 機 過 氧 化 物 作 為 觸 媒 來 進 行 交 聯 處 理 時 ， 可 進 一 步 配 合 具 有 乙 烯 系 不 飽 和 基 之 交 聯 助 劑 。 作 為 具 有 乙 烯 系 不 飽 和 基 之 交 聯 助 劑 ， 可 列 舉 二 乙 烯 苯 、 三 烯 丙 基 氰 尿 酸 酯 等 的 多 官

能性乙烯系單體，乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯等的多官能性甲基丙烯酸酯單體等等。其等可單獨使用，也能併用 2 種以上。藉由將這種化合物與有機過氧化物一併使用，可獲得均一且高效率的交聯反應。

其中特別是，由於乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯之處理容易，具有過氧化物可溶化作用、而能當作過氧化物的分散助劑，其熱處理之交聯效果均一且有效，能製得硬度、橡膠彈性兩者均衡之交聯熱塑性彈性體，故較佳。

上述交聯助劑之添加量，相對於末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)100 重量份，較佳為 20 重量份以下。超過 20 重量份時，有交聯助劑容易產生單獨膠化的傾向，且成本會變高。

本發明之組成物中，除異丁烯系嵌段共聚物(A)、末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)外，為了提昇成形性及柔軟性，也能進一步添加可塑劑(D)。

作為可塑劑(D)，可使用橡膠加工時所採用之礦物油、液狀或低分子量的合成軟化劑等等。

作為礦物油並沒有特別的限制，可列舉鏈烷烴系、環烷烴系、芳香族系的高沸點石油成分等等，較佳為不致阻礙交聯反應之鏈烷烴系、環烷烴系。又，作為液狀或低分子量的合成軟化劑，並沒有特別的限制，可列舉聚丁烯、

加氫聚丁烯、液狀聚丁二烯、加氫液狀聚丁二烯、聚 α -烯烴類等等。較佳為聚丁烯、加氫聚丁烯。這些可塑劑(D)可單獨使用或將 2 種以上併用。

可塑劑(D)視需要來添加即可，其配合量，相對於異丁烯系嵌段共聚物(A)、與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之合計量 100 重量份，較佳為 0~300 重量份。配合量超過 300 重量份時，機械強度有降低的傾向。

本發明之組成物中，除異丁烯系嵌段共聚物(A)、末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)外，為提昇強度，也能進一步添加補強材(E)。

作為補強材(E)，可列舉聚苯醚、聚苯乙烯、其等的混合物等之補強用樹脂，碳酸鈣、滑石、雲母、高嶺土、氧化矽、玻璃纖維等之無機填充劑，碳黑等等。較佳為聚苯醚、聚苯乙烯、其等的混合物等之補強用樹脂。其等可單獨使用，也能將 2 種以上併用。藉由添加補強材(E)，可提高熱塑性彈性體組成物之拉伸強度，又依配合量及補強材的種類，也可以改善壓縮永久變性。

補強材(E)視需要來添加即可，其配合量，相對於異丁烯系嵌段共聚物(A)、與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之合計量 100 重量份，較佳為 0~50 重量份。配合量超過 50 重量份時，易影響柔軟性，而有成形性易降低的傾向。

本發明之組成物中，配合各用途所要求的特性，在不影響物性之範圍內，可配當地配合例如：苯乙烯-丁二烯

- 苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)，在其等中添加氫而構成之苯乙烯-乙丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)等的彈性體，PPO、受阻酚系、受阻胺系等的氧化防止劑、紫外線吸收劑、光安定劑、顏料、界面活性劑、反應延遲劑、難燃劑、填充劑等等。

作為本發明之熱塑性彈性體組成物，相對於末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)100 重量份，較佳為異丁烯系嵌段共聚物(A)之含量為 5~1000 重量份。

更佳為，相對於末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)100 重量份，配合異丁烯系嵌段共聚物(A)5~1000 重量份、交聯劑 0.01~20 重量份而成之組成物。異丁烯系嵌段共聚物(A)之添加量越多，雖成形性越好，但壓縮永久變形有易變大的傾向，故視需求來選擇添加量即可。異丁烯系嵌段共聚物(A)之添加量少於 5 重量份時，成形性有易降低的傾向，超過 1000 重量份時，壓縮永久變形之改良效果有變小的傾向。又，交聯劑(C)少於 0.01 重量份時，壓縮永久變形之改良效果有變小的傾向，超過 20 重量份時，交聯劑本身的膠化成份之產生有變顯著的傾向。

其次，作為本發明之熱塑性彈性體組成物之製造方法，並沒有特別的限制，只要是能將異丁烯系嵌段共聚物(A)、末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)、及視需求所使用之上述成分均一混合之方法即可。

在異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系

聚合物(B)進行熔融混合時，使末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)形成動態交聯，來製造本發明之熱塑性彈性體組成物的情形，較佳為採用以下所例示的方法來進行。

例如，使用拉波塑料混練機(東洋工業製)、布拉本德混練機、班伯里混練機、捏和機、輥壓機等的密閉式混練裝置、或批式混練裝置來製造時，係將除交聯劑、交聯助劑、及交聯觸媒以外所有的成分預先混合，熔融混練至均一為止，接著加入交聯劑及視需要添加之交聯助劑、交聯觸媒，至交聯反應充分進行為止才停止熔融混練。

又，使用單軸擠壓機、雙軸擠壓機等的連續式熔融混練裝置來製造時，可採用以下(1)、(2)等的方法。方法(1)，將除交聯劑、交聯助劑、及交聯觸媒以外所有的成分，預先以擠壓機等的熔融混練裝置熔融混練至均一狀態後，使其丸粒化，在該丸粒中將交聯劑、交聯助劑、及交聯觸媒予以乾摻和後，再用擠壓機等的熔融混練裝置熔融混練，藉此使末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)形成動態交聯，來製造本發明之異丁烯系嵌段共聚物(A)、與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)所組成之熱塑性彈性體組成物。方法(2)，將除交聯劑(C)、交聯助劑、及交聯觸媒以外所有的成分以擠壓機等的熔融混練裝置熔融混練，在擠壓機之筒體中途添加交聯劑及視需要而添加之交聯助劑、交聯觸媒後，進一步進行熔融混練，藉此使末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)形成動態交聯，來製造本發明之熱塑性彈性體組成物。

在同時進行熔融混練與動態交聯之上述方法實施時，溫度較佳為 150~210℃，更佳為 160~200℃。

這時，可使異丁烯系嵌段共聚物(A)不產生交聯反應，而僅末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)形成交聯。

又，預先製造出末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之交聯物，再將該交聯物與異丁烯系嵌段共聚物(A)混合來製造本發明之熱塑性彈性體組成物時，較佳為採用以下所例示的方法。

例如，在上述末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)中，加入交聯劑及視需要而添加之交聯助劑、交聯觸媒後，使用通常用於橡膠交聯物製造之混練機等在適當的溫度予以充分地混練，將所得混練物等用壓製機等、在適當的交聯溫度、交聯時間下進行交聯反應後，經冷卻後粉碎，而製得末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之交聯物，藉由將該交聯物與異丁烯系嵌段共聚物(A)進行熔融混練，即製造出本發明之熱塑性彈性體組成物。

這時，末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之交聯物與異丁烯系嵌段共聚物(A)進行熔融混練的方法，可採用以往製造熱塑性樹脂或熱塑性彈性體組成物所用的方法，例如，可用拉波塑料混練機、班伯里混練機、單軸擠製機、雙軸擠製機、其他熔融混練裝置等來進行。又，熔融混練溫度較佳為 150~210℃，更佳為 160~200℃。

本發明之熱塑性彈性體組成物，可使用一般熱塑性樹脂組成物所採用之成型方法及成型裝置來成形，例如藉由

擠壓成形、射出成形、壓製成形、吹塑成形等來進行熔融成形。

本發明之熱塑性彈性體組成物，由於柔軟性、成形加工性、橡膠特性、機械強度、壓縮永久變形特性、減振性均優異，故適用於迫緊材、封閉材、墊片、栓塞等的密封用材，CD 減振器等的弱電機器用減振器、建築用減振器、汽車、家用製品用等的減振材，防振材，汽車內裝材，吸振材，日用品，電氣元件，電子元件，運動用構件、夾具、緩衝材、電線被覆材、包裝材、各種容器、文具構件等。

〔實施方式〕

以下，根據實施例來對本發明作更詳細的說明，但本發明並不受限於這些實施例。

又，在進入實施例之前，先說明各種測定法、評價法。

(硬度)

依據 JIS K 6352，使用厚 12.0mm 的壓製片。

(拉伸斷裂強度)

依據 JIS K 6251，所使用之試驗片，係將厚 2mm 之衝壓片用啞鈴形之 3 號模衝壓而成者。拉伸速度為 500mm/分。

(拉伸斷裂伸長度)

依據 JIS K 6251，所使用之試驗片，係將厚 2mm 之衝壓片用啞鈴形之 3 號模衝壓而成者。拉伸速度為 500mm/分

。

(壓縮永久變形)

依據 JIS K 6262，試驗片係使用厚 12.0mm 之衝壓片。以 70°C × 22 小時、25%變形的條件來測定。

(動粘彈性)

依 JIS K 6394(硫化橡膠及熱塑性橡膠之動態特性試驗方法)，裁出長 6mm × 寬 5mm × 厚 2mm 之試驗片，用動粘彈性測定裝置 DVA - 200(艾提計測控制社製)，測定損耗因數 $\tan \delta$ 。測定頻率，在實施例 1、9、比較例 1、4、6、9 中為 0.5Hz，在實施例 5、7、比較例 5 為 10Hz。

(透明性)

製作出厚 2mm 之衝壓片，以目視觀察，將可透過衝壓片而觀察到背面者判定為透明，看不到背面者則判定為不透明。

又，以下實施例及比較例所用之材料代號及其具體內容如下。

APIBI：末端導入烯丙基之聚異丁烯 EP600A 鐘淵化學股份有限公司製(Mw19000，每 1 分子含 2.0 個末端烯丙基)

IIR：丁烯橡膠 JSR 股份有限公司製(商品名「Butyl 1065」)

補強材：聚苯醚，日本奇異塑膠(股)製(商品名「Noryl EFN4230」)

可塑劑 1：鏈烷系操作油，出光興產(股)製(商品名「戴安娜操作油 PW - 380」)

可塑劑 2：鏈烷系操作油，出光興產(股)製(商品名「戴安娜操作油 PW - 90」)

交聯劑 1：將平均為 9 個重複單位構成之聚甲基氫化矽氧烷中之氫矽烷基，與平均為 2.5 個 α - 甲基苯乙烯進行氫矽烷化而結合，如此所得之 α - 甲基苯乙烯變性 H - 油

交聯劑 2：反應型溴化烷基苯酚甲醛化合物，田岡化學工業(股)製(商品名「他基羅爾 250 - 1」)

交聯劑 3：聚甲基氫化矽氧烷，GE 東芝矽利康(股)製(商品名「TSF - 484」)

交聯助劑 1：三乙二醇二甲基丙烯酸酯，新中村化學(股)製(商品名「NK 酯 3G」)

交聯助劑 2：氧化鋅

交聯觸媒：0 價鉑之 1,1,3,3 - 四甲基 - 1,3 - 二烯丙基二矽氧烷錯合物之 1%二甲苯溶液

(製造例 1) [苯乙烯 - 異丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SIBS1)之製造]

將 2 升的分離式反應器之聚合容器內用氮氣取代後，使用注射器，加入正己烷(經分子篩乾燥後者)456.4mL 及丁基氫(經分子篩乾燥後者)656.3mL，將聚合容器在 - 70℃ 之乾冰 / 甲醇浴中冷卻後，在加入異丁烯單體 232mL(2871mmol)之附三向旋塞耐壓玻璃製液化採集管接上鐵氟龍製的送液管，藉氮氣壓將異丁烯單體送到聚合容器內。加入對二異丙苯氫 0.647g(2.8mmol)及 N,N - 二甲基乙醯胺 1.22g(14mmol)。接著加入四氯化鈦

8.67mL(79.1mmol)而開始聚合。從聚合開始以 2.5 小時進行同一溫度的攪拌後，從聚合溶液中取樣出約 1mL 的溶液。接著，將事先冷卻至 -70°C 之苯乙烯單體 77.9g(748mmol)、正己烷 14.1mL、及丁基氯 20.4mL 之混合溶液添加至聚合容器內。在添加該混合溶液 2 小時後，加入大量的水使反應終止。

對反應溶液實施 2 次水洗，使溶劑蒸發，將所得聚合物以 60°C 真空乾燥 24 小時，獲得目的之嵌段共聚物 (SIBS1)。以凝膠滲透層析法(GPC 法)測定其分子量，得知其為 $M_w=129000$ 之嵌段共聚物。

(製造例 2) [苯乙烯 - 異丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SIBS2)之製造]

將 500 毫升的分離式反應器之聚合容器內用氮氣取代後，使用注射器，加入正己烷(經分子篩乾燥後者)95.4mL 及丁基氯(經分子篩乾燥後者)135mL，將聚合容器在 -70°C 之乾冰 / 甲醇浴中冷卻後，在加入異丁烯單體 54.4mL(576mmol)之附三向旋塞耐壓玻璃製液化採集管接上鐵氟龍製的送液管，藉氮氣壓將異丁烯單體送到聚合容器內。加入對二異丙苯氯 0.178g(0.77mmol)及 N,N - 二甲基乙醯胺 0.124g(1.42mmol)。接著加入四氯化鈦 1.69mL(15.44mmol)而開始聚合。從聚合開始以 75 分進行同一溫度的攪拌後，從聚合溶液中取樣出約 1mL 的溶液。接著，將事先冷卻至 -70°C 之苯乙烯單體 13.83g(132.8mmol)添加至聚合容器內。在添加苯乙烯單體

45 分後，加入大量的水使反應終止。

將溶劑等從反應溶液中餾除後，溶解於甲苯中並進行 2 次水洗。接著將甲苯溶液加入多量的甲醇中而使聚合物沉澱，將所得聚合物以 60℃ 真空乾燥 24 小時，獲得目的之嵌段共聚物(SIBS2)。以凝膠滲透層析法(GPC 法)測定其分子量，得知其為 $M_w=88300$ 之嵌段共聚物。

(製造例 3)〔末端具有烯基之異丁烯系共聚物(APIB2)之製造〕

在 2 升分離式反應器上裝設三向旋塞、熱電偶、攪拌密封件，進行氮氣取代。經氮氣取代後，使用三向旋塞使氮氣流通。使用注射器來加入甲苯 785ml、甲基環己烷 265ml。添加溶劑後，用卡爾 - 費歇水分計來測定水分量。測定後，冷卻至 - 70℃ 左右。添加異丁烯單體 277ml(2933mmol)。再度冷卻至 - 70℃ 左右後，將對二異丙苯氯 0.85g(3.7mmol)及甲基吡啶 0.68g(7.4mmol)溶解於甲苯 10ml 後加入。當反應系之內溫到達 - 74℃ 且呈穩定之時點，加入四氯化鈦 19.3ml(175.6mmol)，開始進行聚合。在聚合反應結束時(90 分)，添加 75%之烯丙基三甲基矽烷/甲苯溶液 1.68g(11.0mmol)，使反應再進行 2 小時。之後，用加熱至 50℃ 左右之純水使其失活，再將有機層用純水(70~80℃)洗淨 3 次，以減壓下、80℃ 的條件來除去有機溶劑，獲得末端具有烯基之異丁烯系共聚物(APIB2)。所得 APIB2 之 M_n 為 45500， $M_w/M_n=1.10$ ，每 1 分子含有 2.0 個末端烯基。

(實施例 1)

將製造例 1 所製造之 SIBS1、APIB1，依表 1 所示的比例秤量配合成總量為 40g，使用設定在 150°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 5 分鐘熔融混練，接著依表 1 所示的比例添加交聯劑，繼續混練 5 分鐘。投入 25 μ l 之交聯觸媒，進一步實施熔融混練而進行動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(實施例 2)

將 SIBS1、APIB1、補強材依表 1 所示比例混合，進行和實施例 1 相同的動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(比較例 1)

將製造例 1 所製造之 SIBS1 用設定在 180°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 10 分鐘熔融混練後，以 180°C 成形為片狀。

(比較例 2)

將製造例 1 所製造之 SIBS1、IIR 依表 1 所示的比例、用設定在 180°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 5 分鐘熔融混練，接著將交聯劑 2、交聯助劑 1 及交聯助劑 2 依表 1 所示的比例來添加，迄扭拒值顯示最高值為止(3~7 分)，以 180°C 實施熔融混練而進行動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(比較例 3)

使用 APIBI，和實施例 1 同樣地，依表 1 所示比例製

作組成物。但使用該組成物並無法獲得片狀成形體。

(比較例 4)

使用三菱化學社製之拉波隆 SJ5400N 來製作出板片。依上述方法測定實施例 1、2、比較例 1、2、4 所得板片之各物性。結果顯示於表 1。

表 1

	實施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
SIBS1(重量份)	100	55.5	100	100	-	三菱化學社製拉波隆 SJ 5400N
APIB1(重量份)	100	100	-	-	100	
IIR(重量份)	-	-	-	100	-	
補強材(重量份)	-	5.5	-	-	-	
交聯劑 1(重量份)	9	9	-	-	9	
交聯劑 2(重量份)	-	-	-	10	-	
交聯劑助 1(重量份)	-	-	-	5	-	
交聯劑助 2(重量份)	-	-	-	1	-	
交聯觸媒(μ 1)	25	25	-	-	25	
硬度(JIS A)	36	43	50	35	無法成形 為片狀	
拉伸斷裂強度(MPa)	4.9	6.5	15.6	6.1		8.5
拉伸斷裂伸長度(%)	733	392	676	490		764
壓縮永久變形(%)	42	44	66	68		23
$\tan \delta (-30^{\circ}\text{C})$	1.31	-	1.22	-		0.2
$\tan \delta (20^{\circ}\text{C})$	0.19	-	0.24	-		0.09

本發明之熱塑性彈性體組成物，相較於比較例 1 所示之異丁烯系嵌段共聚物之 SIBS 單體，其壓縮永久變形值低，而在維持異丁烯系嵌段共聚物的特性下具有良好的壓縮永久變形特性。相較於比較例 2 所示的採用 IIR 時可明顯看出，在維持同一程度的硬度下，具備優異的壓縮永久變形數值。相較於比較例 4 可明顯看出，實施例 1 之熱塑性彈性體組成物之 $\tan \delta$ 高而具備優異的減振性。

(實施例 3~8)

將製造例 2 所製造之 SIBS2、實施例 3 所製造之 APIB2，依表 2 所示的比例秤量配合成總量為 40g，使用設定在 150°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 5 分鐘熔融混練，接著依表 2 所示的比例添加交聯劑，繼續混練 5 分鐘。投入 12 μ l 之交聯觸媒，進一步實施熔融混練而進行動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(比較例 5)

將製造例 2 所製造之 SIBS2 用設定在 180°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 10 分鐘熔融混練後，以 180°C 成形為片狀。

依上述方法測定實施例 3~8、比較例 5 所製得之板片的各物性。結果顯示於表 2。

表 2

	實施例						比較例
	3	4	5	6	7	8	
SIBS2(重量份)	400	150	66	25	11	66	100
APIB2(重量份)	100	100	100	100	100	100	-
可塑劑 1(重量份)	-	-	-	-	-	66	-
交聯劑 3(重量份)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-
交聯觸媒(μ l)	12	12	12	12	12	12	-
硬度(JIS A)	50	46	42	38	37	17	46
拉伸斷裂強度(MPa)	11.5	13.3	12.4	4.8	2.1	1.3	12.6
拉伸斷裂伸長度(%)	560	630	620	550	330	360	520
壓縮永久變形(%)	62	55	39	23	13	12	71
$\tan \delta$ (-30°C)	-	-	1.19	-	1.32	-	1.00
$\tan \delta$ (20°C)	-	-	0.39	-	0.41	-	0.44

依實施例 3~7 可知，本發明之熱塑性彈性體組成物，

可在維持比較例 5 所示的異丁烯系嵌段共聚物 SIBS 單體之柔軟性及減振性下，在廣泛的組成範圍顯現熱塑性，且能改良壓縮永久變形。依實施例 8 可知，藉由添加可塑劑，可獲得柔軟性更高、且壓縮永久變形有改善之熱塑性彈性體組成物。

(製造例 4)〔末端具有烯基之變性苯乙烯 - 異丁烯 - 苯乙烯三嵌段共聚物(ASIBS)之製造〕

將 2 升的分離式反應器之聚合容器內用氮氣取代後，使用注射器，加入正己烷(經分子篩乾燥後者)480mL 及丁基氫(經分子篩乾燥後者)690mL，將聚合容器在 - 70℃ 之乾冰/甲醇浴中冷卻後，在加入異丁烯單體 201mL(2132mmol)之附三向旋塞耐壓玻璃製液化採集管接上鐵氟龍製的送液管，藉氮氣壓將異丁烯單體送到聚合容器內。加入對二異丙苯氫 2.6g(11.2mmol) 及 N,N - 二甲基乙醯胺 1.22g(14mmol)。接著加入四氯化鈦 9.9mL(90.0mmol)而開始聚合。從聚合開始以 1.5 小時進行同一溫度的攪拌後，從聚合溶液中取樣出約 1mL 的溶液。接著，添加苯乙烯單體 52g(499mmol)至聚合容器內，從添加苯乙烯單體經過 45 分後，加入烯丙基三甲基矽烷 12ml(10.0mmol)。維持同樣溫度攪拌 60 分後，加入大量的水使反應終止。

對反應溶液實施 2 次水洗，使溶劑蒸發，將所得聚合物以 60℃ 真空乾燥 24 小時，獲得目的之嵌段共聚物。以凝膠滲透層析法(GPC 法)測定其分子量，得知其為 $M_w=22500$ 之嵌段共聚物。又每 1 分子含有 1.4 個末端烯丙基。

(實施例 9)

將製造例 1 所製造之 SIBS1、實施例 4 所製造之 ASIBS，依表 3 所示的比例秤量配合成總量為 40g，使用設定在 150°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 5 分鐘熔融混練，接著依表 3 所示的比例添加交聯劑，繼續混練 5 分鐘。投入 25 μ l 之交聯觸媒，進一步實施熔融混練而進行動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(實施例 10)

除改變 SIBS1 與 ASIBS 之配合比例外，和實施例 9 同樣地進行動態交聯。所得之熱塑性彈性體組成物，在 180°C 能容易地成形為片狀。

(實施例 11)

將 SIBS1、ASIBS，依表 3 所示的比例秤量配合成總量為 40g，使用設定在 150°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 5 分鐘熔融混練，接著依表 3 所示的比例添加可塑劑，繼續混練 5 分鐘。接著依表 3 所示的比例添加交聯劑，繼續混練 5 分鐘。投入交聯觸媒，進一步實施熔融混練而進行動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(實施例 12)

除改變各成分之配合比例外，和實施例 11 同樣地製作板片。

(比較例 5)

將製造例 1 所製造之 SIBS1，用設定在 180°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 10 分鐘熔融混練後，於 180°C 成形為片狀。

(比較例 7)

將製造例 1 所製造之 SIBS1、IIR 依表 3 所示的比例、用設定在 180°C 之拉波塑料混練機(東洋精機社製)實施 5 分鐘熔融混練，接著將交聯劑 2、交聯助劑 1 及交聯助劑 2 依表 3 所示的比例來添加，迄扭矩值顯示最高值為止(3~7 分)，以 180°C 實施熔融混練而進行動態交聯。所得熱塑性彈性體組成物，在 180°C 可輕易地成形為片狀。

(比較例 8)

使用製造例 4 所製造之 ASIBS，和實施例 9 同樣地，依表 3 所示比例製作組成物。但使用該組成物並無法獲得片狀成形體。

(比較例 9)

使用三菱化學社製之拉波隆 SJ5400N 來製作出板片。依上述方法測定實施例 9~12、比較例 6、7、9 所得板片之各物性。結果顯示於表 3。

表 3

	實施例				比較例			
	9	10	11	12	6	7	8	9
SIBS1(重量份)	100	67	60	40	100	100	-	三菱化學社 製拉波隆 J5400N
ASIBS(重量份)	100	100	100	100	-	-	100	
IIR(重量份)	-	-	-	-	-	100	-	
可塑劑(重量份)	-	-	60	100	-	-	-	
交聯劑 1(重量份)	9	9	9	9	-	-	9	
交聯劑 2(重量份)	-	-	-	-	-	10	-	
交聯劑助 1 (重量份)	-	-	-	-	-	5	-	
交聯劑助 2 (重量份)	-	-	-	-	-	1	-	
交聯觸媒(μ 1)	25	25	25	25	-	-	25	
硬度(JIS A)	56	66	38	22	50	35	無法成形	
拉伸斷裂強度 (MPa)	13	9	-	-	15.6	6.1	為片狀	8.5
拉伸斷裂伸長度 (%)	616	312	-	-	676	490		764
壓縮永久變形 (%)	41	44	45	52	66	68		23
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	不透明		不透明
$\tan \delta (-30^{\circ}\text{C})$	1.15	-	-	-	1.22	-		0.2
$\tan \delta (20^{\circ}\text{C})$	0.26	-	-	-	0.24	-		0.09

本發明之熱塑性彈性體組成物，呈透明，相較於比較例 6 所示之異丁烯系嵌段共聚物之 SIBS 單體，其壓縮永久變形值低，而在維持異丁烯系嵌段共聚物的特性下具有良好的壓縮永久變形特性。相較於比較例 7 所示的採用 IIR 時可明顯看出，實施例 11、12 所示之熱塑性彈性體組成物，其硬度相同或稍軟，而具備優異的壓縮永久變形數值。相較於比較例 9 可明顯看出，實施例 9 之熱塑性彈性體組成物之 $\tan \delta$ 高而具備優異的減振性。

產業上之可利用性

綜上所述，本發明之熱塑性彈性體組成物，在維持異丁烯系嵌段共聚物之特性下，係富於柔軟性，且具備優異的成形加工性、橡膠特性、機械強度、壓縮永久變形特性、減振性。

肆、中文發明摘要

本發明之新穎的熱塑性彈性體組成物，係含有異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，該共聚物(A)，係含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段；其富柔軟性，且具備優異的成形加工性、橡膠特性、機械強度、壓縮永久變形特性、減振性。

伍、英文發明摘要

拾、申請專利範圍

1、一種熱塑性彈性體組成物，係含有異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，該共聚物(A)，係含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段。

2、如申請專利範圍第 1 項之熱塑性彈性體組成物，其中，該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，係擇自：末端具有烯基之異丁烯均聚物或末端具有烯基之異丁烯系無規共聚物(B - 1)、末端具有烯基之變性異丁烯系嵌段共聚物(B - 2)(含有以異丁烯為主體之聚合物嵌段及以芳香族乙烯系化合物為主體之聚合物嵌段)中之至少一種。

3、如申請專利範圍第 1 或第 2 項之熱塑性彈性體組成物，其中，該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，係藉由用烯丙基三甲基矽烷與異丁烯系聚合物末端之氯進行取代反應，而在末端導入烯丙基者。

4、如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，係在進行異丁烯系嵌段共聚物(A)與末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)之熔融混練時，使該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)形成動態交聯者。

5、如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，係在和異丁烯系嵌段共聚物(A)進行混合前預先形成交聯者。

6、如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，構成異丁烯系嵌段共聚物(A)之嵌段，係由

以異丁烯爲主體之聚合物嵌段(a)、及以芳香族乙烯系化合物爲主體之聚合物嵌段(b)所組成，而呈(b) - (a) - (b)構造之三嵌段共聚物。

7、如申請專利範圍第 1~6 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，進一步含有交聯劑(C)。

8、如申請專利範圍第 7 項之熱塑性彈性體組成物，其中，交聯劑(C)係含氫矽烷基化合物。

9、如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，進一步含有交聯劑(D)。

10、如申請專利範圍第 9 項之熱塑性彈性體組成物，其中，交聯劑(D)爲擇自鏈烷系及環烷系礦物油中之至少一種。

11、如申請專利範圍第 1~10 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，進一步含有補強材(E)。

12、如申請專利範圍第 11 項之熱塑性彈性體組成物，其中，補強材(E)爲擇自聚苯乙烯、聚苯醚、及其等的混合物中之至少一種。

13、如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，該末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)，其重量平均分子量爲 1000~500000，每 1 分子末端至少具有 0.2 個烯基。

14、如申請專利範圍第 1~13 項中任一項之熱塑性彈性體組成物，其中，相對於末端具有烯基之異丁烯系聚合物(B)100 重量份，係含有 5~1000 重量份之異丁烯系嵌段共聚

物(A)。

拾壹、圖式

無

陸、(一)、本案指定代表圖為：第無圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無