

公告本

申請日期	91 年 10 月 23 日
案 號	91124845
類 別	C08F 7/00, 7/04, C08J 7/04.570

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

583207

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	經氫化之共聚物
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 笹川雅弘 (2) 高山茂樹 (3) 佐佐木茂
	國 籍	(1) 日本國神奈川縣横浜市金沢區片吹六一一五
	住、居所	(2) 日本國東京都目黒區東丘一一二一一二 (3) 日本國神奈川縣横浜市港北區日吉本町二一二二一七
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代 表 人 姓 名	(1) 山本一元

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	91 年 10 月 23 日
案 號	91124845
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 久末隆寬 (5) 鈴木勝美 (6) 中島滋夫
	國 籍	(4) 日本國神奈川県横浜市神奈川區六角橋四-二三-三二
	住、居所	(5) 日本國神奈川県川崎市中原區上小田中一-三七-七 (6) 日本國神奈川県藤沢市天神町一-四-三五
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

日本	2001 年 10 月 23 日	2001-325476	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002 年 3 月 1 日	2002-055388	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002 年 6 月 28 日	2002-189562	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002 年 7 月 15 日	2002-205350	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域

本發明乃經氫化之共聚物有關。更詳言之，將含有共軛二烯單體單位和乙烯芳香族單體單位之非氫化共聚物加以氫化而得之至少含有一個該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段 (H) 之經氫化之共聚物中，該乙烯芳香族單體單位含量，該聚合物嵌段 (H) 含量，重量平均分子量以及該共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率保持在特定範圍，而且測定該經氫化之共聚物所得示差掃描熱量譜 (DSC) 中，在 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 範圍內，實質上沒有結晶化高峰存在之經氫化之共聚物有關者。本發明之經氫化之共聚物富於柔軟性、具有優異之反彈彈性和耐受傷性，並且操作處理方便 (即，耐粘連性良好)。上述「耐粘連性」乃指將樹脂成形品推積或將樹脂軟片捲網而長時間放置時，對接觸面粘連所產生剝離困難之粘著現象具有耐性之謂。

另外，本發明也包括由上述經氫化之共聚物 (a)，以及該氫化共聚物 (a) 以外之熱可塑性樹脂和 / 或氫化共聚物 (a) 以外之橡膠狀聚合物做為成分 (b) 之聚合物組成物有關。採用本發明之優異之氫化共聚物之聚合物組成物，具有優異之耐衝擊性、成形加工性、耐磨損性等特點，可提供發泡體、各種成型品、建築材料、耐振動。防噪音材料以及電線被覆材料等有益用途。

先前技術

由共軛二烯和乙烯芳香族碳化氫所形成共聚物，因為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

聚合物構造中具有不飽和雙鍵結合，所以其熱安定性、耐氣候性、耐臭氧性較差。為改善上述缺點。很早就知道將不飽和雙鍵結合加以氫化之方法。該方法例如公開在日本專利之特開昭 56-30447 號公報、特開平 2-36244 號公報等可供參考。

另一方面，由共軛二烯和乙烯芳香族碳化氫所形成之嵌段共聚物之氫化物，不加硫下也在常溫下具有經加硫之天然橡膠或合成橡膠相同程度之彈性，並且在高溫下具有和熱可塑性樹脂相同之加工特性，所以廣泛地利用在塑膠之品質改良、粘接劑、汽車零件或醫療器具等領域。近年，已試圖在由共軛二烯化合物和乙烯芳香族碳化氫所形成無規共聚物中尋求具有類似上述特性之研究開發。

例如日本專利之特開平 2-158643 號公報（即，美國專利第 5, 109, 069 號公報）中記載有乙烯芳香族碳化氫含量為 3~50 重量%之由共軛二烯化合物和乙烯芳香族碳化氫所形成之無規共聚物中，其分子量分布（ M_w/M_n ）在 10 以下，並且共聚物中之共軛二烯部分之乙烯結合量在 10~90% 之共聚物經氫化之氫化二烯共聚物和聚丙烯樹脂所構成之組成物。另外，日本專利之特開平 6-287365 號公報中也記載有乙烯芳香族碳化氫含量為 5~60 重量%之由共軛二烯化合物和乙烯芳香族碳化氫所形成之無規共聚物中，其共聚物中之共軛二烯部分之乙烯結合量在 60% 以上之共聚物經氫化而成之氫化二烯系共聚物和聚丙烯樹脂所形成之組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

上述氫化二烯系共聚物之用途，試用在軟質氯化乙烯樹脂已往開發之用途方面。軟質氯化乙烯樹脂在燃燒時有鹵素發生問題，還有可塑劑所造成環境激素之問題等環保上問題，因此，急待替代物之研究開發。然而，上述氫化二烯系共聚物要替代軟質氯化乙烯樹脂已往之用途，但是有回彈性或耐受傷性等性狀不足之問題。

另外，將上述氫化二烯系共聚物和各種熱可塑性樹脂或橡膠狀物質組合做為成型材料使用時，也期待其機械強度或成型加工性能更進一步之改善。

世界專利之 WO 98/12240 號公報中記載有類似氯化乙烯樹脂類之含有苯乙烯為主之嵌段和丁二烯/苯乙烯為主之嵌段所成共聚物而以氫化嵌段共聚物為基材之成型材料用聚合物。另外，日本專利之特開平 3-185058 號公報中記載有由聚伸苯醚樹脂，聚烯烴樹脂和乙烯芳香族-共軛二烯無規共聚物之氫化物而成樹脂組成物，該芳香族-共軛二烯無規共聚物之氫化物乃使用上述 WO 98/12240 號公報中所公告之相同氫化共聚物。然而，上述公報中所公告之氫化共聚物皆屬具有結晶性之聚合物，所以柔軟性不高，不適於軟質氯化乙烯樹脂所使用用途。

按照上述，環保上有各種問題存在之軟質氯化乙烯樹脂急待研究開發其替代材料，然而目前為止，尚無法獲得和軟質氯化乙烯樹脂相同特性（例如柔軟性或耐受傷性等）之替代材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

發明概述

本發明研究者為解決上述問題努力研究結果發現藉含有共軛二烯單體單位和乙烯芳香族單體單位之非氫化共聚物加以氫化後所得之至少含有一個該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段 (H) 之氫化共聚物中，當該乙烯芳香族單體單位含量，該聚合物嵌段 (H) 含量，重量平均分子量以及該共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率設在特定範圍，且分析該氫化共聚物所得示差掃描熱量譜 (DSC) 中，在 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 範圍內實質上無結晶化高峰存在之氫化共聚物，可解決上述問題而完成了本發明。

因此，本發明之第一目的在提供富於柔軟性，且回彈性和耐受傷性優異，且操作處理方便 (具有耐粘連性) 之經氫化之共聚物。

本發明之另一目的在提供混合上述氫化共聚物和其他熱可塑性樹脂和 / 或橡膠狀聚合物而得之具有優異之耐衝擊性、抗拉強度、成型加工性、耐磨損性等特性之經氫化之共聚物組成物。

本發明之上述和其他各種目的，各種特性以及各功效可藉參照附圖所進行詳細說明以及申請專利範圍所記載而判明。

圖式簡單說明

第 1 圖示實施例 18 所得組成物之動態粘彈性譜。

第 2 圖 (a) 示實施例 35 和實施例 38 中所進行燒結搪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

塑時所用粉料供應箱之說明用概況正面圖。

第 2 圖 (b) 示第 2 圖 (a) 之粉料供應箱之說明用概況側面圖。

第 2 圖 (c) 示第 2 圖 (a) 之粉料供應箱從上往下看之說明用概況圖。

第 2 圖 (d) 示可供應氫化共聚物組成物粉料之第 2 圖 (a) 之粉料供應箱和其附設之備有壓紋之鎳質電鑄模型之說明用概況側面圖 (為方便看到粉料供應箱內部之粉料，將粉料箱之局部去除之狀態) 。

第 3 圖示實施例 35 和實施例 36 中，以評估燒結搪塑材料之成型性而製造之粉料燒結搪塑品之說明用概況剖面圖。

圖中所使用符號之說明：

- 1：單軸旋轉柄
- 2：旋轉軸
- 3：粉料供應箱
- 4：備有壓紋之鎳質電鑄模型
- 5：氫化共聚物組成物粉料
- 6：粉料燒結搪塑品
- 7：粉料燒結搪塑品之恒常部分
- 8：粉料燒結搪塑品之伐倒切口部分

發明內容

依據本發明之一種形態，可提供含有共軛二烯單體單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

位和乙烯芳香族單體單位而成非氫化共聚物經氫化所得至少含有一個該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段 (H) 之氫化共聚物中，具有下列 (1) ~ (5) 項特性為其特徵之經氫化之共聚物。

(1) 對該氫化共聚物之重量計，該乙烯芳香族單體單位含量在超過 60 重量%而 90 重量%未滿範圍內，

(2) 對該非氫化共聚物重量計，該聚合物嵌段 (H) 含量在 1~40 重量%範圍內，

(3) 重量平均分子量超過 10 萬而 100 萬以下範圍內，

(4) 該共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率在 85% 以上，

(5) 分析該氫化共聚物所得示差掃描熱量譜 (DSC) 中，-50~100°C 範圍內實質上無結晶化高峰存在。

其次，為使容易瞭解本發明內容，列舉本發明之基本特徵和較佳形態如下：

1. 含有共軛二烯單體單位和乙烯芳香族單體單位而成非氫化共聚物經氫化而得，至少含有一個該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段 (H) 中，具有下列 (1) ~ (5) 項之特性為其特徵之氫化共聚物。

(1) 對該氫化共聚物重量計，該乙烯芳香族單體單位含量在超過 60 重量%而 90 重量%未滿範圍內，

(2) 對該非氫化共聚物重量計，該聚合物嵌段 (H) 含量在 1~40 重量%範圍內，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

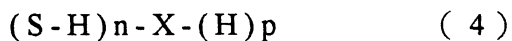
五、發明說明 (7)

(3) 重量平均分子量超過 10 萬而 100 萬以下範圍內，

(4) 該共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率在 85% 以上，

(5) 分析該氫化共聚物所得示差掃描熱量譜 (DSC) 中， $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 範圍下實質上無結晶化高峰存在。

2. 如前述 1 項所記載之氫化共聚物，其中，該非氫化共聚物係選擇自下列式 (1) ~ (4) 所示嵌段共聚物所構成群中至少一種之嵌段共聚物為其特徵，



(上式中，各個 S 分別獨立示由該共軛二烯單體單位和該乙烯芳香族單體單位所構成無規共聚物嵌段；各個 H 分別獨立示該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段；各個 X 分別獨立示偶合劑殘基；m 示 2 以上之整數，n 和 p 分別獨立示 1 以上之整數。)

3. 如前述 2 項所記載之氫化共聚物，其中，該非氫化共聚物係該式 (1) 所示嵌段共聚物為其特徵。

4. 如前述 1~3 項中任意一項所記載之氫化共聚物，其中以發泡體為其特徵。

5. 如前述 1~3 項中任意一項所記載之氫化共聚物，其中以成形品為其特徵。

五、發明說明 (8)

6. 如前述 5 項所記載之氫化共聚物，其中以多層薄膜或多層薄片為其特徵。

7. 如前述 5 項所記載之氫化共聚物，其中藉擠壓成型、壓注成型、空心成型、加壓成型、真空成型、發泡成型、複層擠壓成型、複層壓注成型、高頻熔合成型以及燒結搪塑成型等方法所構成群中選擇之成型法所製得之成型品為其特徵。

8. 如前述 1~3 項中任意一項所記載之氫化共聚物，其中以建築材料、耐振動、防噪音材料或電線被覆材料為其特徵。

9. 一種交聯氫化共聚物，其特徵為由前述 1~3 項中任意一項所記載之氫化共聚物在加硫劑之存在下交聯而製得者。

10. 一種氫化共聚物組成物，其特徵為含有 1~99 重量份之前述 1 項所記載之氫化共聚物 (a) 以及 99~1 重量 % 之由上述氫化共聚物 (a) 以外之熱可塑性樹脂和該氫化共聚物 (a) 以外之橡膠狀聚合物而成群中至少選擇一種之聚合物 (b) 而組成。

11. 如前述 10 項所記載之氫化共聚物組成物，其中以發泡體為其特徵。

12. 如前述 10 項所記載之氫化共聚物組成物，其中以成型品為其特徵。

13. 如前述 12 項所記載之氫化共聚物組成物，其中以多層薄膜或多層薄片為其特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 9）

14. 如前述 12 項所記載之氫化共聚物組成物，其中以藉擠壓成型、壓注成型、空心成型、加壓成型、真空成型、發泡成型、複層擠壓成型、複層壓注成型、高頻熔合成型以及燒結搪塑成型方法等所構成方法中選擇之方法而製得之成型品為其特徵。

15. 如前述 10 項所記載之氫化共聚物組成物，其中以建築材料、耐振動、防噪音材料或電線被覆材料為其特徵。

16. 一種交聯氫化共聚物組成物，其特徵為由前述 10 項所記載之氫化共聚物組成物在加硫劑之存在下交聯而製成者。

以下就本發明之內容詳細說明之。

本發明中，構成聚合物之各單體單位之命名係依據該單體單位之來源之單體名稱而命名。例如「乙烯芳香族單體單位」乃指乙烯芳香族化合物為單體聚合而產生之聚合物之構成單位，其構造為來源於乙烯取代基之乙烯基上之兩個碳原子成為結合部位之分子構造。另外，「共軛二烯單體單位」乃指單體之共軛二烯聚合而產生之聚合物之構成單位，其構造為來源於共軛二烯之烯烴之兩個碳原子成為結合部位之分子構造。

本發明之氫化共聚物係將含有共軛二烯單體單位和乙烯芳香族單體單位之非氫化共聚物加氫所製成，而至少含有一個該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段（H）之氫化共聚物。本發明之氫化共聚物中之乙烯芳香族單體單位含量

五、發明說明 (19)

，以該氫化共聚物重量計，在超過 60 重量%而未滿 90 重量%範圍。當乙烯芳香族單體單位含量超過 60 重量%時，可發揮優異之耐粘連性（操作處理方便性）和耐受傷性，且未滿 90 重量%時，不僅具有優異之柔軟性或回彈性，調製成樹脂狀組成物時具有優異之耐衝擊性。其中，較佳之乙烯芳香族單體單位含量在 62~88 重量%範圍，更佳為 64~86 重量%範圍，尤以 65~80 重量%範圍為最佳。又，乙烯芳香族單體單位含量可藉紫外光分光光度儀測定而得。氫化共聚物中之乙烯芳香族單體單位含量，也可藉測定未氫化前之共聚物（即非氫化共聚物）中之乙烯芳香族單體單位含量。

本發明之氫化共聚物中，乙烯芳香族化合物單體單位之聚合物嵌段（H）（下文中，簡稱為「乙烯芳香族聚合物嵌段（H）」含量，以該非氫化共聚物重量計，在 1~40 重量%範圍。當乙烯芳香族聚合物嵌段（H）含量在 1 重量%以上時，顯示優異之耐粘連性和回彈性，而該含量在 40 重量%以下時具有優異之耐受傷性。較佳之乙烯芳香族聚合物嵌段（H）含量在 5~35 重量%範圍，更佳在 10~30 重量%範圍，尤以 13~20 重量%範圍為最佳。本發明中，氫化共聚物中之乙烯芳香族聚合物嵌段（H）含量，可以四氧化鐵為觸媒，將未氫化前之共聚物用第三丁基過氫氧化物加以氧化分解之方法（參考 I.M. Kolthaff 等人，J. Polym., Sci. 1, 429 (1946) 所記載方法。下文中簡稱為「四氧化鐵分解法」）求得乙烯芳香族聚合物嵌段成分之重量（但是，去除

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

平均聚合度約 30 以下乙烯芳香族聚合物成分)，再按照下式計算而得：

乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量 (重量%) = (未氫化前之共聚物中之乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 重量 / 未氫化前共聚物重量) × 100

又，氫化共聚物中之乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量在氫化後之聚合物中，也可藉核磁氣共振儀 (NMR) 直接測定之 (參考 Y. Tanaka 等人，Rubber Chemistry and Technology, 54, 685 (1981) 所記載方法)。但本發明中以前述四氧化鐵分解法所求得值做為乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量。前述四氧化鐵分解法所測定未氫化前之共聚物中之乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量 (稱為「Os 值」) 和藉 NMR 法所測定氫化後之共聚物中之乙烯芳香族共聚物嵌段 (H) 含量 (稱為「Ns 值」) 之間有相關性存在。藉乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量不同之各種共聚物檢討其相關性之結果，可由下式表示之。

$$Os \text{ 值} = -0.012 (Ns \text{ 值})^2 + 1.8 (Ns \text{ 值}) - 13.0$$

因此，本發明中，使用 NMR 法測得氫化後之聚合物之乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量時，可依據上式將 Ns 值換算成 Os 值，而做為乙烯芳香族聚合物嵌段 (H) 含量。

本發明之氫化共聚物之重量平均分子量在超過 10 萬而 100 萬以下範圍。當重量平均分子量超過 10 萬時，顯示優

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12

異之耐粘連性、回彈性和耐受傷性，而 100 萬以下將具有優異之成形加工性。較佳之重量平均分子量在 13~80 萬範圍，更佳為 15~50 萬範圍。氫化共聚物之分子量乃藉凝膠滲透層析法 (GPC) 測定之。使用市販之標準聚苯乙烯測定所求得校正曲線 (使用標準聚苯乙烯之高峰分子量而製成) 而求得之重量平均分子量。

本發明之氫化共聚物之分子量分布就成型加工性之觀點而言，宜在 1.5~5.0 範圍，其中以 1.6~4.5 為較佳。更佳為 1.8~4.0 範圍。氫化共聚物之分子量分布和分子量同樣可藉 GPC 測定而求得，乃係重量平均分子量 (Mw) 和數平均分子量 (Mn) 之商值 (Mw/Mn)。

本發明之氫化共聚物中，基於共軛二烯單體單位之雙鍵結合之 85% 以上被氫化而成。由於基於共軛二烯單體單位之雙鍵結合之 85% 以上被氫化，而能發揮優異之耐粘連性和耐受傷性。被氫化之雙鍵結合量以在 85% 以上為較佳，更佳為 90% 以上，再更佳為 92% 以上，尤以 95% 以上為最佳。氫化前之共聚合物中之基於共軛二烯單體單位之乙烯結合含量可藉紅外光分光光度儀 (漢布頓氏方法) 而求得。氫化共聚物之氫化率可藉核磁氣共振法 (NMR) 求得。

本發明之氫化共聚物係藉示差掃描熱量譜 (DSC) 所分析得 DSC 譜中，-50~100°C 範圍內實質上無結晶化高峰存在之氫化物。上述「-50~100°C 範圍內實質上無結晶化高峰存在」乃指在該溫度範圍內，不會出現起因於結晶化之高峰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

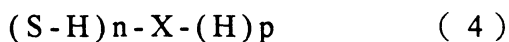
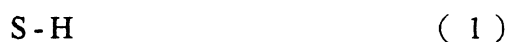
線

五、發明說明 (13)

，或出現起因於結晶化之高峰時，其結晶化所造成結晶化高峰之熱量為 3J/g 未滿，其中以 2J/g 為較佳，以 1J/g 未滿為更佳，尤以無結晶化高峰熱量為最佳。具有結晶化高峰之氫化共聚物會成為柔軟性顯差之聚合物，不適合於本發明之目的在軟質氯化乙烯樹脂所利用之用途。為獲得上述在 -50~100°C 範圍內實質上無結晶化高峰存在之氫化共聚物，可用按下述條件進行聚合反應所得非氫化共聚物。

本發明之氫化共聚物富於柔軟性，且抗拉試驗中之 100% 模量低為其特徵之一。100% 模量宜在 120kg/cm² 以下，其中以 90kg/cm² 以下為較佳，更佳為 60kg/cm² 以下。

本發明之氫化共聚物之構造並無特別限制，可為任何構造。然而，該非氫化共聚物以由下式 (1) ~ (4) 所示嵌段共聚物所構成群中至少選擇一種之嵌段共聚物為較佳。



(上式中，各個 S 分別獨立示由該共軛二烯單體單位和該乙烯芳香族單體單位所構成無規共聚物嵌段；各個 H 分別獨立示該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段；各個 X 分別獨立示偶合劑殘基；m 示 2 以上之整數，n 和 p 分別獨立示 1 以上之整數)。

就生產性和柔軟性之觀點而言，尤以使用式 (1) 所示嵌段共聚物為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

又，本發明之氫化共聚物可由具有不同構造之上述嵌段共聚物之氫化物之混合物而構成。又，本發明之氫化共聚物中可混合以乙烯芳香族化合物聚合物。

上述一般式 (1) ~ (4) 中，該共聚物嵌段 (S) 中之乙烯芳香族單體單位之分布情形並無特別限制，無規共聚物嵌段 (S) 中之乙烯芳香族單體單位可以均一分布，也可為錐狀分布。另外，也可以由乙烯芳香族單體單位均一分布部分和 / 或錐狀分布部分分別複數個共存，或乙烯芳香族碳化氫含量不同之部分複數個共存。上式 (3) 中， m 示 2 以上，其中以 2 ~ 10 之整數為較佳。上式 (4) 中， n 和 p 分別獨立示 1 以上，其中以 1 ~ 10 之整數為較佳。

本發明中，共軛二烯單體乃示具有一對共軛雙鍵結合之二烯烴，例如 1,3-丁二烯，2-甲基-1,3-丁二烯（即異戊二烯），2,3-二甲基-1,3-丁二烯，1,3-戊二烯，2-甲基-1,3-戊二烯，1,3-己二烯等。其中尤以 1,3-丁二烯和異戊二烯為最佳。上述不僅可單獨使用，也可以使用 2 種以上。又，乙烯芳香族單體之例舉有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二甲基-對-胺基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-對-胺基乙基苯乙烯等，上述不僅可以一種單獨使用，也可以使用 2 種以上。

本發明中，氫化前之共聚物之共軛二烯單體單位之微細構造（順式、反式、乙烯比率）如後述可藉使用極性化合物等而任意改變之。共軛二烯單體使用 1,3-丁二烯時，1,2-乙烯結合量在 5~80% 範圍，其中以 10~60% 為較佳，更

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

佳為 12~50%範圍。為獲得富於柔軟性之共聚物，宜在 12%以上。共軛二烯單體使用異戊二烯或 1,3-丁二烯和異戊二烯時，1,2-乙烯結合和 3,4-乙烯結合之合計量通常在 3~75%範圍，其中以 5~60%為較佳。又，本發明中，1,2-乙烯結合和 3,4-乙烯結合之合計量（但是使用 1,3-丁二烯為共軛二烯時乃指 1,2-乙烯結合量）稱之為「乙烯結合量」。

又，本發明中氫化前之共聚物鏈中之乙烯結合量之最高值和最小值之差通常為 10%未滿，其中以 8%以下為較佳，更佳為 6%以下。此乃據於氫化共聚物之回彈性等特性之觀點而推舉者。又，氫化前之共聚物鏈中之乙烯結合量之最高值和最小值之差異可藉下述方法求得。例如氫化前之共聚物之聚合藉逐次供應單體於反應容器中而分批進行時，每增加單體之際採樣之前之聚合物，測定其乙烯結合量，由所得值計算乙烯結合量之最高值和最小值之差距。共聚物鏈中之乙烯結合可為均一分布或錐狀分布。乙烯結合量之差距隨聚合條件而產生，例如乙烯結合量調整劑（例如季胺化合物或醚化合物）之種類、用量、聚合物反應溫度等之影響而產生。因此，共聚物鏈中之乙烯結合量之最高值和最小值之差距，例如可藉共軛二烯聚合時之聚合反應溫度而控制。當季胺化合物或醚化合物等乙烯結合量調整劑之種類和用量一定時，聚合反應中導入聚合物鏈中之乙烯結合量隨聚合反應溫度而決定。因此，在該情形下，聚合反應溫度保持一定而聚合時，成為乙烯結合分布均一之聚合物。相對地，在升溫下進行聚合之聚合物，初期（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

低溫下聚合) 為高乙烯結合量，而後半期(高溫下聚合) 成為低乙烯結合量而造成乙烯結合量有差距之聚合物。所以，製造本發明之氫化共聚物之際，通常初期和後半期之聚合反應溫度之差距在 20°C 以下，其中以 15°C 以下為較佳，更佳為 10°C 以下而進行。

氫化前之共聚物(即非氫化共聚物)之製造，例如在碳化氫溶劑中，有機鹼金屬化合物等聚合引發劑之存在下進行陰離子活化聚合而製成。上述碳化氫溶劑之例舉如正-丁烷、異丁烷、正-戊烷、正-己烷、正-庚烷、正-辛烷等脂肪族碳化氫類；環己烷、環庚烷、甲基環庚烷等脂環狀碳化氫類；以及苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族碳化氫類。

上述聚合引發劑，可使用對共軛二烯和乙烯芳香族化合物已知具有陰離子聚合活性之脂肪族碳化氫鹼金屬化合物、芳香族碳化氫鹼金屬化合物、有機胺基鹼金屬化合物等。該鹼金屬可用鋰、鈉、鉀等，適佳之有機鹼金屬化合物，例如 C₁₋₂₀ 脂肪族和芳香族碳化氫鋰化合物，1 分子中含有一個鋰之化合物或一分子中含有複數個鋰之二鋰化物、三鋰化物、四鋰化物等皆可使用。具體例舉如正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、二異丙烯基苯和第三丁基鋰之反應生成物，還有二乙烯基苯和第三正丁基鋰以及少量之 1,3-丁二烯間之反應生成物等。除此之外，美國專利第 5,708,092 號公報、英國專利第 2,241,239 號公報、美國專利第 5,527,753 號公報等所記載之有機鹼金屬化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

合物也可使用。

本發明中使用有機鹼金屬化合物做為聚合引發劑而進行共軛二烯單體和乙烯芳香族單體之共聚合反應之際，為調整導入聚合物之起因於共軛二烯單體單位之乙烯結合（即，1,2-乙烯結合或3,4-乙烯結合）之量或共軛二烯和乙烯芳香族化合物間之無規共聚合性，可使用季胺化合物或醚化合物做為其調整劑。季胺化合物為一般式 $R^1R^2R^3N$ （但是， R^1 ， R^2 ， R^3 分別獨立示 C_{1-20} 之碳化氫基或具有季胺基之 C_{1-20} 碳化氫基）所示化合物，具體言之，例如 N,N-二甲基苯胺、N-乙基六氫吡啶、N-甲基吡咯啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、1,2-雙六氫吡啶基乙烷、三甲胺基乙基六氫吡啶、N,N,N',N'',N''-五甲基乙三胺、N,N'-二辛基-對-伸苯基二胺等。

又，醚化合物可使用直鏈狀醚化合物或環狀醚化合物。直鏈狀醚化合物之例舉有二甲醚、二乙醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚等乙二醇二烷基醚化合物等。又，環狀醚化合物之例舉有四氫呋喃、二噁烷、2,5-二甲基氧茂烷、2,2,5,5-四甲基氧茂烷、2,2-雙（2-氧茂烷基）丙烷、呋喃甲基醇之烷基醚等。

本發明中，以有機鹼金屬化合物為聚合引發劑進行共軛二烯單體和乙烯芳香族單體之共聚合反應之方法，可採分批式或連續式或其混合式聚合反應。就成型加工性之立場，希望把分子量分布調整在適佳範圍而言，採用連續式聚合反應方法為最佳。聚合反應溫度一般在 $0^\circ \sim 180^\circ C$ 範圍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

，其中以 30~150℃ 範圍為較佳。聚合反應時間隨反應條件而異，但是通常在 48 小時以內，其中以 0.1~10 小時為最佳。又，反應系之環境以在氮氣等不活性氣體環境為較佳。聚合反應時之壓力，祇要在上述聚合溫度範圍下，維持單體和溶劑在液相所需充分壓力範圍，別無其他特別限制。除此之外，聚合反應系內須注意不要有水、氧氣、二氧化碳等會使觸媒和活性聚合物不活化之不純物之混入。

本發明之氫化共聚物之製造過程中，共聚物之聚合終了時，以二官能基以上之偶合劑進行偶合反應。該二官能偶合劑可採用周知者，並無特別限制。具體言之，例如二甲基二氯甲矽烷、二甲基二溴甲矽烷等二鹵化物；苯甲酸甲酯、苯甲醇乙酯、苯甲酸苯酯、酞酸酯類等之酸酯類。又，三官能以上之多官能偶合劑可使用周知者，別無限制，具體言之，例如三價以上之多元醇類、環氧化黃豆油、二縮水甘油基雙酚 A 等之多價環氧基化合物，以一般式 $R_{4-n}SiX_n$ (但是 R 分別獨立示 C_{1-20} 碳化氫基，X 示鹵素，n 示 3 或 4 之整數) 所示鹵化矽化合物，例如甲基甲矽烷基三氯化物、第三丁基甲矽烷基三氯化物、四氯化矽以及其溴化物等；或一般式 $R_{4-n}SnX_n$ (但是 R 分別獨立示 C_{1-20} 碳化氫基，X 示鹵素，n 示 3 或 4 之整數) 所示鹵化錫化合物，具體言之，例如甲基錫三氯化物、第三丁基錫三氯化物、四氯化錫等之多價鹵化合物。除此之外，碳酸二甲酯或碳酸二乙酯也可做為多官能偶合劑使用。

將上述方法所製得之共聚物加以氫化而得本發明之氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

化共聚物。所使用氫化觸媒並無特別限制，可採用下列已往做為氫化觸媒使用之化合物：

(1) 載持有鎳、鉑、鈀、釩等金屬之碳、二氧化矽、氧化鋁、矽藻土等之載持型不均一系氫化用觸媒。

(2) 將鎳、鈷、鐵、鉻等之有機酸鹽或乙醯丙酮等之遷移金屬鹽跟有機鋁等之還原劑一起使用之所謂齊格勒型氫化用觸媒，以及

(3) 鈦、釩、鉻、鋯等有機金屬化合物等之所謂有機金屬配位化合物等之均一系氫化用觸媒。

該氫化用觸媒之具體例舉，可採用日本專利之特公昭 42-8704 號公報、特公平 1-37970 號公報等所記載之氫化觸媒。較佳之氫化觸媒為二茂鈦 (Titanocene) 化合物以及二茂鈦化合物和還原性有機金屬化合物之混合物。

二茂鈦化合物可使用日本專利特開平 8-109219 號公報所記載之化合物。具體言之，例如雙環戊二烯基鈦二氯化物、單五甲基環戊二烯基鈦三氯化物等之至少具有環戊二烯基架構，茚基架構或芴基架構之配位基一個以上之化合物。又，還原性有機金屬化合物之例舉如有機鋰等之有機鹼金屬化合物、有機鎂化合物、有機鋁化合物、有機硼化合物或有機鋅化合物等。

製造本發明之氫化共聚物之氫化反應，一般在 0~200℃ 範圍下進行，其中以在 30~150℃ 範圍下實施為較佳。氫化反應中所採用氫氣壓力通常在 0.1~15MPa 範圍，其中以 0.2~10MPa 為較佳，更佳為 0.3~5MPa。又，氫化反應時間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

通常需 3 分鐘~10 小時，其中以 10 分鐘~5 小時為較佳。氫化反應可採用分批式、連續式或二者混合方式之任意方法而進行。

依據共聚合物之氫化反應可得含有氫化共聚合物之溶液。從該溶液中，必要時先除去觸媒殘渣，再從溶液中分離氫化共聚合物。分離溶劑之方法，例如氫化後之反應液中加入丙酮或醇類等對於氫化共聚合物而言，屬於弱溶劑之極性溶劑，使共聚合物沈澱而回收之方法，或將反應液在攪拌下投入熱水中，利用蒸汽去除法把溶劑去除而回收之方法，或直接將共聚合物溶液加熱而蒸餾去除溶劑之方法等可供採用。

本發明之氫化共聚合物尚可添加各種酚系安定劑、磷系安定劑、硫黃系安定劑、胺系安定劑等安定劑。

本發明之氫化共聚合物尚可利用 α, β -不飽和羧酸，或其無水物、酯化合物、醯胺化物、亞醯胺化物等衍生物施以接枝變性。據此接枝變性之氫化共聚合物可使用在下文中之組成物中。 α, β -不飽和羧或其衍生物之具體例舉如無水馬來酸、無水馬來醯亞胺、丙烯酸或其酯類、甲基丙烯酸或其酯類、內-順式-二環〔2.2.1〕-5-庚烯-2,3-二羧酸或其無水物等。 α, β -不飽和羧酸或其衍生之加成量以氫化聚合物 100 重量份計，通常在 0.01~20 重量份範圍，其中以 0.1~10 重量份範圍為較佳。

本發明之另一種形態中提供包括下列組成分之氫化共聚合物組成物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

由 1~99 重量份之本發明之氫化共聚物 (a) ，以及該氫化共聚物 (a) 以外之熱可塑性樹脂和該氫化共聚物 (a) 以外之橡膠狀聚合體所構成群中至少選擇一種之聚合物 (b) 99~1 重量份為其組成之氫化共聚物組成物。

將本發明之氫化共聚物 (a) 和熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物等之其他聚合物 (b) 配合，可獲得適合於各種成型材料用途之氫化共聚物組成物。

本發明之氫化共聚物組成物中，氫化共聚物 (a) (下文中或簡稱為成分 (a)) 和熱可塑性樹脂和/或橡膠狀聚合物 (下文中，或簡稱為成分 (b)) 之調配比率以成分 (a) /成分 (b) 之重量比率計，通常在 1/99~99/1 範圍，其中以 2/98~90/10 為較佳，更佳為 5/95~70/30 範圍。

混合本發明之氫化共聚物 (a) 和熱可塑性樹脂 (b) 時，可獲得耐衝擊性或成型加工性優異之氫化共聚物組成物。

本發明之氫化共聚物組成物中所使用之熱可塑性樹脂 (b) 之種類，例如乙烯芳香族單體單位含量超過 60 重量%之共軛二烯單體和乙烯芳香族單體和嵌段共聚物樹脂以及其氫化物 (但是不同於本發明之氫化共聚物 (a)) ；上述之乙烯芳香族單體之聚合物；上述之乙烯芳香族單體和其他乙烯單體 (例如乙烯、丙烯、丁烯、氯化乙烯、偏氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸和丙烯酸甲酯等丙烯酸酯類，甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯類，丙烯腈、甲基丙烯腈等) 之共聚物樹脂；橡膠變性苯乙烯樹脂 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27

HIPS) ; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物樹脂 (ABS) ; 甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MBS) ; 聚乙烯 ; 乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和其加水分解物等乙烯和其他可共聚反應之單體所構成乙烯含量在 50 重量%以上之共聚物 ; 乙烯-丙烯酸離子鍵聚合物或氯化聚乙烯等之聚乙烯系樹脂 ; 聚丙烯 ; 丙烯-乙烯共聚物、丙烯-丙烯酸乙酯共聚物或氯化聚丙烯等之聚丙烯系樹脂、乙烯-正萘烯樹脂等之環狀烯烴系樹脂、聚丁烯系樹脂、聚氯化乙烯系樹脂、聚乙酸乙烯系樹脂和其加在水分解物等之丙烯和其他可共聚反應之單體所構成之丙烯含量在 50 重量%以上之共聚物 ; 丙烯酸和其酯或醯胺之聚合物 ; 聚丙烯酸酯系樹脂 ; 丙烯腈和/或甲基丙烯腈之聚合物 ; 丙烯腈系單體和其他可共聚反應之單體所構成丙烯腈系單體含量在 50 重量%以上之共聚物所成腈樹脂 ; 耐龍-46、耐龍-6、耐龍-66、耐龍-610、耐龍-11、耐龍-12、耐龍-6、耐龍-12 共聚物等之聚醯胺系樹脂 ; 聚酯系樹脂 ; 熱可塑性聚胺酯系樹脂 ; 聚-4,4'-二氧基二苯基-2,2'-丙烷羧酸酯等之聚羧酸酯系聚合物 ; 聚醚磺或聚丙烯磺等之熱可塑性聚磺 ; 聚甲醛系樹脂 ; 聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚等之聚伸苯基醚系樹脂 ; 聚伸苯基硫醚、聚4,4'-二伸苯基硫醚等之聚伸苯基硫醚系樹脂 ; 聚丙烯酸酯系樹脂 ; 聚醚酮聚合物或共聚物 ; 聚酮系樹脂 ; 含氟樹脂 ; 聚羥基苯甲醯系聚合物 ; 聚醯亞胺系樹脂 ; 1,2-聚丁二烯、反式聚丁二烯等之聚丁二烯系樹脂等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 23）

上述熱可塑性樹脂（b）也可為結合有羥基、環氧基、胺基、羧酸基、酸酐基等含有極性基原子團。本發明所用熱可塑性樹脂（b）之數平均分子量通常在 1000 以上，其中以 5000~500 萬為較佳，更佳為 1 萬~100 萬範圍。又，熱可塑性樹脂（b）之數平均分子量和上述本發明之氫化共聚物測定分子量同樣可藉 GPC 而測定之。

又，本發明之氫化共聚物（a）和橡膠狀聚合物（b）混合時，可獲抗拉強度或伸長特性、成型加工性優異之氫化共聚物組成物。

本發明之氫化共聚物組成物中所使用橡膠狀聚合物（b）之種類，例如丁二烯橡膠和其氫化物；苯乙烯-丁二烯橡膠和其氫化物（但是，不同於本發明之氫化共聚物（a））；異戊二烯橡膠；丙烯腈-丁二烯橡膠和其氫化物；氫丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯橡膠、乙烯-己烯橡膠、乙烯-辛烯橡膠等烯烴系彈性物；EPDM 或 EPM 等軟質相烯烴系 TPE；丁基橡膠；丙烯酸橡膠；含氟橡膠；含矽橡膠；氫化聚乙烯橡膠；表氯醇橡膠； α, β -不飽和腈-丙烯酸酯-共軛二烯共聚物橡膠；脲烷橡膠；多硫化橡膠；苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和其氫化物；苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物和其氫化物；苯乙烯-丁二烯、異戊二烯嵌段共聚物和其氫化物等之苯乙烯含量在 60 重量%以下之苯乙烯系彈性物；天然橡膠等。上述橡膠狀聚合物可為加成官能基（例如羧基、巰基、酸酐基、羥基、環氧基、胺基、矽烷醇基、烷氧基矽

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

烷基等)之變性橡膠。本發明所使用之橡膠狀聚合物(b)之數平均分子量宜在1萬以上,較佳為2~100萬範圍,尤以3~80萬範圍為更佳。更,橡膠狀聚合物(b)之數平均分子量可和上述本發明之氫化共聚物之分子量之測定同樣藉GPC而測定之。

上述做為成分(b)使用之熱可塑性樹脂和橡膠狀聚合物,必要時可2種以上併用。併用2種以上時,可使用2種以上之熱可塑性樹脂或2種以上之橡膠狀聚合物,或熱可塑性樹脂和橡膠狀聚合物之併用者。具體言之,為提升樹脂組成物(即,樹脂狀聚合物占大多數之組成物)之強度或耐熱性可併用樹脂。

本發明之氫化共聚物和氫化共聚物組成物,必要時可調配以任意之添加劑。該添加劑祇要是熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物通常調配使用者皆可採用,別無特別限制,例如「橡膠、塑膠調配藥劑」(日本橡膠文摘公司編)等所記載者可供利用。具體而言,例如下文中之補強性填充劑或硫酸鈣、硫酸鋇等之無機填充劑;碳黑、氧化鐵等之色料;硬脂酸、二十二酸、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂、乙烯雙硬脂醯胺等之滑劑;硬脂醯胺、芥酸醯胺、油酸醯胺、硬脂酸單甘油酯、硬脂醇、石油系石蠟(例如微晶狀石蠟)以及低分子量之乙烯芳香族系樹脂等之抗粘連劑;離模劑;有機聚矽氧烷、礦物油等可塑劑;受阻酚系抗氧化劑、磷系熱安定劑等抗氧化劑;受阻胺系光安定劑;苯駢三唑系紫外光吸收劑;難燃劑;靜電防止劑;有機織

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25

維、玻璃纖維、碳纖維、金屬晶鬚等之補強劑；著色劑；以及上述之混合物等皆可採用。

本發明之氫化共聚物組成物之製造方法並無特別限制，可採用周知方法。例如以班伯里混煉機、單軸螺旋擠壓機、雙軸螺旋擠壓機、混煉擠壓機、多軸螺旋擠壓機等一般混合機而熔融混煉方法，或將各組成分溶解或分散混合後，加熱去除溶劑之方法等皆可採用。製造本發明之氫化共聚物組成物以利用擠壓機藉熔融混合法，就生產力，混煉性良好之觀點而言較佳。氫化共聚物組成物之形狀並無特別限制，可製成錠狀、片狀、條狀、碎片狀等。除此之外，也可以在熔融混煉後直接製為成型品。

如同上述，本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物，藉調配各種添加劑而提供各種用途上之利用。本發明之氫化共聚物和氫化共聚物組成物之具體形態而言，可適用於 (i) 補強性填充劑調配物，(ii) 交聯物，(iii) 發泡體，(iv) 多層薄膜和多層薄片等成型品，(v) 建築材料，(vi) 耐振動、防噪音材料，(vii) 電線被覆材料，(viii) 高頻融著性組成物，(ix) 燒結搪塑成型材料，(x) 粘接性組成物，(xi) 瀝青組成物等。其中以 (ii) 交聯物，(iii) 發泡劑，(iv) 多層薄膜和多層薄片等之成型品，(v) 建築材料，(vi) 耐振動、防燥音材料，(vii) 電線被覆材料等用途較為有利。以下，就上述具體形態說明之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

(i) 補強性填充劑調配物

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物中，調配以至少一種選擇自二氧化矽系無機填充劑、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬碳酸化物、碳黑所構成群中之補強性填充物（下文中，簡稱為成分（c））可調製成補強性填充調配物。補強性填充調配物中之成分（c）之調配量，以氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常在 0.5~100 重量份範圍，其中較佳為 5~100 重量份，更佳為 20~80 重量份範圍。使用本發明之氫化共聚物組成物調整補強性填充劑調配物時，成分（a）之本發明之氫化共聚物 100 重量份計，包含熱可塑性樹脂和/或橡膠狀聚合物（即，成分（b）），通常為 0~500 重量份，其中以 5~300 重量份為較佳，以 10~200 重量份為更佳。

補強性填充劑用途之二氧化矽系無機填充劑，乃係二氧化矽為構成單位之主成分之固體粒狀物，例如二氧化矽、粘土、滑石、高嶺土、雲母、矽灰石、蒙脫石、沸石、玻璃纖維等無機纖維狀物質等。除此之外，表面經疏水化處理之二氧化矽系無機填充劑或二氧化矽系無機填充劑和二氧化矽以外之無機填充劑之混合物也可供採用。二氧化矽系無機填充劑以二氧化矽和玻璃纖維為較佳。二氧化矽可使用被稱為乾式法白碳、濕式法白碳、合成矽酸鹽系白碳、膠狀二氧化矽等化合物，平均粒徑以 0.01~150 μm 為較佳。二氧化矽要分散在組成物中而充分發揮其添加功能，其平均分散粒徑以 0.05~1 μm 為較佳，尤以 0.05~0.5 μm 為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27

更佳。

補強性填充劑用途之金屬氧化物乃以化學式 M_xO_y (M 示金屬原子，x 和 y 分別示 1~6 之整數) 所示為構成單位之主成分之固體粒狀物。例如氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅等。除此之外，金屬氧化物和金屬氧化物以外之無機填充劑之混合物也可供採用。

補強性填充劑用途之金屬氫氧化物，例如氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋯、水合矽酸鋁、水合矽酸鎂、鹼性碳酸鎂、水滑水、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氧化錫水合物、硼砂等無機金屬化合物之水合物等水合系無機填充材料可供採用，其中以氫氧化鎂和氫氧化鋁為較佳。

補強性填充劑用途之金屬碳酸物，例如碳酸鈣、碳酸鎂等。

另外，補強性填充劑尚可使用 FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF 等各等級之碳黑，其中以氮吸著比表面積在 50mg/g 以上，DBP (酞酸二丁酯) 吸油量在 80ml /100g 之碳黑為較佳。

使用本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物之補強性填充物調配物中，可使用矽烷偶合劑 (下文中，簡稱為成分 (d))。矽烷偶合劑為加緊氫化共聚物和補強性填充劑之相互作用而使用，對於氫化共聚物和補強性填充劑之一方或雙方具有親和性或結合性之基而成化合物。較佳之矽烷偶合劑乃和矽烷醇基或烷氧基矽烷一起具有 2 個以上之氫硫基和 / 或硫黃之聚硫離子結合之化合物，具體言之，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

雙 - [3 - (三乙氧基甲矽烷基) - 丙基] - 四硫化物、雙 - [3 - (三乙氧基矽烷基) - 丙基] - 二硫化物、雙 - [2 - (三乙氧基甲矽烷基) - 乙基] - 四硫化物、3-氫硫基丙基-三甲氧基矽烷、3-三乙氧基甲矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺基甲醯基四硫化物、3-三乙氧基甲矽烷基丙基苯駢噻唑四硫化物等。矽烷偶合劑之調配量，就達成使用目的之效果而言，以補強填充劑計，通常為 0.1~30 重量%，其中以 0.5~20 重量%為較佳，更佳為 1~15 重量%。

含有本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物以及補強性填充劑之補強性填充劑調配物，可用加硫劑加硫（即交聯）成為加硫組成物。該加硫劑可採用有機過氧化物和重氮化合物等之自由基發生劑、肟化合物、亞硝基化合物、聚胺化合物、硫黃、含硫化合物（例如一氯化硫、二氯化硫、二硫化物、高分子多硫化物等）。加硫劑之用量，對氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份之比率為較佳。

加硫劑用途之有機過氧化物（下文中，簡稱為成分（e）），就惡臭性或焦化安定性（在混合各成分之條件下不會交聯，但是在交聯反應條件下會快速交聯之特性）而言，以使用 2,5-二甲基-2,5-雙-（第三丁基過氧化）己烷，2,5-二甲基-2,5-雙-（第三丁基過氧化）己炔-3,1,3-雙（第三丁基過氧化異丙基）苯，1,1-雙（第三丁基過氧化）-3,3,5-三甲基環己烷，正丁基-4,4-雙（第三丁基過氧化）戊酸酯，二-第三丁基過氧化物為較佳。除上述之外，二異丙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (29

苯過氧化物、苯甲醯過氧化物、對-氯苯甲醯過氧化物、2,4-二氯苯甲醯過氧化物、第三丁基過氧化苯甲酸酯、第三丁基過氧化苯甲酸酯、第三丁基過氧化異丙基碳酸酯、二乙醯過氧化物、月桂醯過氧化物、第三丁基二異丙苯過氧化物等也可供採用。

又，加硫時，必要時也可使用加硫促進劑（下文中，簡稱為成分（f））。其具體例舉如醯胺硫系、胍系、秋蘭姆系、醛-胺系、醛-銨系、噻唑系、硫脲系、二硫化胺基甲酸酯系化合物等，可按照必要量使用。除此之外，尚可依照必要量使用鋅白、硬脂酸等加硫助劑。

又，使用上述有機過氧化物使補強性填充劑調配物交聯之際，尚可以將加硫促進劑之硫黃；對-醌二肟、p,p'-二苯甲醯醌二肟、N-甲基-N-4-二亞硝基苯胺、亞硝基苯、二苯基胍、三羥甲基丙烷-N,N'-間-伸苯基二馬來醯亞胺等之過氧化交聯用助劑（下文中，簡稱為成分（g））；二乙烯基苯、三丙烯基氰尿酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二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、丙烯基甲基丙烯酸酯等之多官能性甲基丙烯酸酯單體；乙烯基丁酸酯、乙烯基硬脂酸酯等多官能性乙烯基單體（下文中，簡稱為成分（h））等和有機過氧化物併用。該加硫促進劑之用量，對氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份之比率為較佳。

以加硫劑進行補強性填充劑調配物之加硫方法乃一般

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

常用方法，例如在 120~200℃ 下，其中以 140~180℃ 為較佳，而進行加硫。經加硫之補強性填充劑調配物隨加硫物之狀態而能發揮耐熱性、耐彎曲性或耐油性。

為改良補強性填充劑調配物之加工性，尚可調配橡膠用軟化劑（下文中，簡稱為成分（i））。橡膠用軟化劑以礦物油或液狀或低分子量之合成軟化劑為較適用。其中，以一般之橡膠軟化、增加容積、提升加工性用途之環烷系和/或石蠟系之操作油劑或擴張油劑為較佳。礦物油系橡膠用軟化劑乃係芳香族環、環烷和石蠟鏈之混合物所構成，石蠟鏈之碳數占總碳量之 50% 以上者稱為石蠟系、環烷之碳數占 30~45% 者稱為環烷系，又，芳香族碳數超過 30% 者稱為芳香族系。補強性填充劑調配也可使用合成軟化劑，可利用聚丁烯、低分子量丁二烯、液狀石蠟等。然而，以使用上述礦物油系橡膠用軟化劑為較佳。補強性填充劑調配物中之橡膠用軟化劑之調配量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0~100 重量份，其中以 10~90 重量份為較佳，更佳為 30~90 重量份。橡膠用軟化劑用量超過 100 重量份時，容易發生外泄，組成物表面會產生粘連之缺點。

含有本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物之補強性填充劑調配物可提供建築材料，電線被覆材料或耐振動材料等用途。另外，其加硫組成物可善用其特性而適用於輪胎用途或防振動用橡膠、帶子、工業用品、鞋履、發泡體等用途。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

(ii) 交聯物

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物在加硫劑之共存下交聯而成爲交聯物 (即，交聯氫化共聚物或交聯氫化共聚物組成物) 。本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物藉交聯而能提升其耐熱性 [高溫壓縮性 (compression set)] 或耐彎曲性。調製本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物之交聯物時，氫化共聚物 (a) 和熱可塑性樹脂 (b) 和 / 或橡膠狀聚合物 (b) 間之調配比率，以成分 (a) / 成分 (b) 之重量比率計，通常在 10/90~100/0 範圍，其中以 20/80~90/10 爲較佳，更佳爲 30/70~80/20 範圍。

本發明中，交聯方法並無特別限制，但以採用「動態交聯」而進行爲佳。動態交聯乃指各種調配物在熔融狀態下，以加硫劑能反應之溫度條件下混煉，同時引起分散和交聯之方法，詳載於文獻中 (參考 A.T. Coran 等人，Rbu. Chem. and Technal. Val. 53, 141- (1980)) 中。動態交聯通常在班伯里混合機或加壓式捏和機等密閉型混煉機，或單軸或雙軸擠壓機等中進行。混煉溫度通常在 130~300℃，其中以 150~250℃ 爲較佳。混煉時間通常在 1~30 分鐘。動態交聯中所用加硫劑，例如有機過氧化物或酚樹脂交聯劑，其使用量通常以氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，使用 0.01~15 重量份，或 0.04~10 重量份爲較佳。

加硫劑用途之有機過氧化物如同前述成分 (e) 。使用有機過氧化物交聯之際，加硫促進劑可使用前述成分 (f)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

，另外，也可併用前述成分 (g) 或成分 (h) 等。該加硫促進劑之用量，對氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份為較佳。

本發明之交聯物在不影響目的範圍內，隨必要可調配以軟化劑、耐熱安定劑、靜電防止劑、耐氣候安定劑、抗氧化劑、填充劑、著色劑、滑劑等添加劑。為調節最終製品之硬度或流動性所調配之軟化劑，可使用前述成分 (i)。軟化劑可在混煉各組成分之際添加，也可以在製造氫化共聚物時，事先含在該氫化共聚物中，(即，調製成充油橡膠)。軟化劑之添加量，對氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常在 0~200 重量份，其中以 10~150 重量份為較佳，更佳為 20~100 重量份。另外，填充劑可使用前述成分 (c)。填充劑之添加量，對氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0~200 重量份，其中以 10~150 重量份為較佳，更佳為 20~100 重量份。

本發明之交聯物之凝膠含量 (但是不包含無機填充材料等之不溶性物等之不溶性成分) 通常為 5~80 重量 %，其中以 10~70 重量 % 為較佳，更佳為能成為 20~60 重量 % 而進行動態交聯。該凝膠含量係使用沸騰之二甲苯藉脂肪萃取器加熱迴流 1g 之交聯物 10 小時，再以 80 篩目之金屬網過濾殘留物，殘留於篩網上之不溶性物經乾燥測定其乾重 (g) 所得對於 1g 試料之不溶性物之比率 (重量 %) 做為其凝膠含量。凝膠含量隨改變加硫劑之種類或用量，加硫時之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

條件 (溫度、滯留時間、分配等) 而可調整。

本發明之交聯物和補強性填充劑調配物之加硫組成物同樣可提供輪胎用途或耐振動橡膠、帶子、工業用品、鞋履、發泡體等適佳用途，更可供醫療用器具材料或食品包裝材料用途。

(iii) 發泡體

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物也可提供發泡體用途。其製法通常先用本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物和填充劑 (下文中，簡稱為成分 (j)) 調配成為組成物，然後經發泡而成為發泡體。使用本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物調製發泡體之際，對於成分 (a) 之氫化共聚物計，以包含有熱可塑性樹脂和 / 或橡膠狀聚合物 (即，成分 (b) 5~95 重量%，其中較佳為 5~90 重量%，更佳為 5~80 重量%之氫化共聚物組成物為宜。

又，填充劑 (成分 (j)) 之調配量，對於構成發泡體之組成物總量計，通常為 5~95 重量%，其中較佳為 10~80 重量%，更佳為 20~70 重量%。

本發明之發泡體中所使用填充劑 (成分 (j)) 之種類，例如前述之補強性填充劑 (成分 (c)) 或硫酸鈣、硫酸鋇、鈦酸鉀晶鬚、雲母、石墨、碳纖維等之無機填充劑；木質碎片、木質粉末、紙漿等之有機填充劑。填充劑之形狀並無特別限制，可使用鱗片狀、球狀、粒狀、粉狀、不定形狀等任意形狀。上述填充劑隨必要可 2 種以上併用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34

填充劑也可使用事先以矽烷偶合劑等施以表面處理者。

製造本發明之發泡體之方法有物理或化學方法，皆藉添加無機系發泡劑或有機系發泡劑等之化學發泡劑或物理發泡劑（下文中，兩者簡稱為成分（k））等，使組成物內部分布氣泡而製成。

組成物藉製成發泡材料可圖其輕量化，提升柔軟性和匠心美化等。無機系發泡劑之例舉有碳酸氫鈉、碳酸銨、碳酸氫銨、亞硝酸銨、疊氮化物、硼氫化鈉、金屬粉等。有機系發泡劑之例舉有偶氮二碳酸醯胺、偶氮雙甲醯胺、偶氮雙異丁腈、偶氮二碳酸鋇、N,N'-二亞硝基伸戊基四胺、N,N'-二亞硝基-N,N'-二甲基酞醯胺、苯磺醯基肼、對-甲苯磺醯基肼、P,P'-羥基雙苯磺醯基肼，對-甲苯磺醯基胺基脲等。物理發泡劑之例舉有戊烷、丁烷、己烷等碳化氫；氯化甲烷、二氯甲烷等鹵化碳化氫；氮、空氣等氣體；三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氯三氟乙烷、氯二氟乙烷、氟化氟碳等含氟碳化氫等。上述發泡劑也可經調配混合使用。發泡劑之調配量，對本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.1~8 重量份，其中以 0.3~6 重量份為較佳，更佳為 0.5~5 重量份。

本發明之發泡體，必要時可調配任何之添加劑。添加劑之種類，一般熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物中調配使用者皆可採用，別無其他限制。例如前述「橡膠、塑膠調配藥品」（日本橡膠文摘公司編）等所記載之各種添加劑等可供採用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (35

又，本發明之發泡劑，必要時也可行交聯。交聯方法利用過氧化物、硫黃等交聯劑，必要時添加共交聯劑之化學方法，利用電子線、輻射線等物理交聯方法也可採用。交聯之步驟，例如輻射線交聯等靜態方法（不經混煉而交聯之方法）或動態交聯方法等。製造經交聯之發泡體之具體方法，例如使用聚合物和發泡劑或交聯劑之混合物製成薄片，將該薄片加熱至約 160℃ 時，可以同時發泡和交聯反應而得經交聯之發泡體。交聯劑可使用上述成分（e）之有機過氧化物或成分（f）之加硫促進劑，也可併用上述成分（g）或成分（h）等。這些加硫促進劑之用量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份為較佳。

本發明之發泡體可運用在薄片或薄膜或其他各種形狀之注模成型品、空心成型品、加壓成型品、真空成型品、擠壓成型品等。特別是必要柔軟性狀之蔬果或卵之包裝材料、肉用盒盤、飯盒等之食品包裝、容器等最為適用。食品包裝、容器用材料之一例舉有由 PP 等烯烴系樹脂/PS 等乙烯芳香族化合物聚合物或 HIPS 等橡膠變性苯乙烯系樹脂/本發明之氫化共聚物或變性氫化共聚物（/隨必要可由共軛二烯和乙烯芳香族化合物所構成嵌段共聚物或其氫化物（但是和本發明之氫化共聚物不同者））所構成組成物經發泡而成發泡體。

又，本發明之發泡體也可以按照日本專利之特開平 6-234133 號公報所揭示以嵌入型空隙擴大法等注塑成型方法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

調配以硬質樹脂成型品而成緩衝性複合成型。

(iv) 多層薄膜和多層薄片

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物也可提供多層薄膜或多層薄片用途。由本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物所構成薄膜可維持其耐熱性、收縮性、熱封性、透明性、防濁性之狀態下，為賦與各種機能而層積其他樹脂層。因此，使用本發明之多層薄膜或多層薄片可提供具有自身粘著性或耐扯裂傳遞性、穿刺強度、破裂伸長等機械強度、延展性、結束性、彈性恢復性、耐刺穿性、耐扯裂性、變形恢復性、氣體阻礙性等優異之各種多層薄膜和多層薄片。上述多層薄膜或多層薄片也可做為非氫乙烯系拉伸性薄膜而使用在手包裝或拉伸包裝機上。包含有本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物所構成層之多層薄膜或多層薄片之例舉如下：

a. 至少含有一層本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物所構成層之多層薄膜或多層薄片。

b. 兩面最外層（即，構成薄膜或薄片之兩表面層）中至少一層係由粘著性樹脂（例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA））所構成為特徵之上述 a 項所記載之多層薄膜或多層薄片，

c. 上述 a 項之多層薄膜或多層薄片，其中至少一層係由聚烯烴系樹脂所構成，

d. 上述 a 項之多層薄膜或多層薄片，其中至少一層為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (37

厚度 $25\mu\text{m}$ ，溫度 23°C ，溫度 $65\%\text{RH}$ 之條件下所測定氧氣透過度在 $100\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$ 以下之氣體阻礙性樹脂（例如乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH）、聚偏氯乙烯（PVDC）、聚醯胺系樹脂等）所構成爲其特徵。

e. 上述 a 項之多層薄膜或多層薄片，其中至少一層係由熱封性樹脂（例如聚乙烯、聚丙烯、耐龍系樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（EMMA）、 α -烯烴共聚物、氫化共聚物等）等所構成爲其特徵，

f. 如上述 a~e 項中任意一項所記載之多層薄膜或多層薄片，其中最外層之至少一層係由粘著性樹脂層所構成爲其特徵，

g. 由上述 a~f 項中任意一項所記載之多層薄膜或多層薄片所構成伸縮性薄膜，

h. 由上述 a~f 項中任意一項所記載之多層薄膜或多層薄片所構成熱收縮性單軸拉伸薄膜或熱收縮性雙軸拉伸薄膜。

本發明之多層薄膜或多層薄片具體說明如下。

本發明之多層薄膜或多層薄片依照其需要可含有填充劑、安定劑、抗老化劑、耐氣候性改善劑、紫外光吸收劑、可塑劑、軟化劑、滑劑、加工助劑、著色劑、色料、靜電防止劑、難燃劑、防濁劑、防止粘連劑、結晶核劑、發泡劑等。上述添加劑中，特別爲抑制薄膜或薄片之粘連性，以添加順式二十二烯酸醯胺、油酸醯胺、硬脂酸單甘油

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

酯、石油系蠟（例如微晶狀蠟）等抗粘連劑較為有效。安定劑、防止劑、耐氣候性改善劑、紫外光吸收劑、滑劑、著色劑、色料、粘連防止劑、結晶核劑等之添加量並無特別限制，但就物性、經濟上之平衡而言，以 10 重量份以下為佳，其中以 5 重量%以下為更佳。但是，大量添加始能發揮其功能之材料就不在此限。這些添加劑可在製造薄膜或薄片之前添加在氫化共聚物或氫化共聚物組成物中。

本發明之多層薄膜或多層薄片，使用本發明之氫化共聚物組成物之際，對於氫化共聚物（a）之熱可塑性樹脂（b）和/或橡膠狀聚合物（b）之調配比率，以成分（a）/成分（b）之重量比率計，通常為 100/0~5/95，其中以 100/0~20/80 為較佳，更佳為 100/0~40/60。

本發明之多層薄膜或多層薄片，必要時可施以電弧、臭氧、電漿等之表面處理、防濁劑塗布處理、滑劑塗布處理、印刷等。本發明之多層薄膜或多層薄片在必要時，也可施以單軸或雙軸等之拉伸定向處理。本發明之多層薄膜或多層薄片必要時，也可利用加熱、超音波、高頻處理等方法加以融粘，利用溶劑接觸方法等使薄膜相互間或和其他熱可塑性樹脂等材料粘接在一起。

本發明之多層薄膜或多層薄片之厚度並無特別限制，但是多層薄膜之較佳厚度為 $3\mu\text{m}$ ~ 0.3mm ，其中以 $10\mu\text{m}$ ~ 0.2mm 為更佳，多層薄片之較佳厚度為超過 0.3mm 而 3mm 以下，其中更佳為 0.5 ~ 1mm 範圍。拉伸薄膜或具有熱收縮性之單軸拉伸薄膜或雙軸拉伸薄膜用途上適佳之薄膜厚度

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（ 39）

為 5~100 μm ，其中更佳為 10~50 μm 。該薄膜做為食品包裝用拉伸薄膜之際，可藉自動包裝機或手動包裝機而容易進行包裝之操作。又，做為容器成型用途材料 100 μm 以上厚度為較佳。本發明之多層薄膜或多層薄片可藉真空成型、壓縮成型、加壓成型等加熱成型等之方法，製成食品或電器製品等之包裝用容器或包裝用盤盒。

本發明之氫化共聚物本身雖具若干程度之自身粘著性或粘接性，但是本發明之多層薄膜或多層薄片需要更強之自身粘著性時，也可以調配成為具有自身粘著性之粘著層之多層薄膜或多層薄片。該粘著層可使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）樹脂。該 EVA 以乙酸乙烯酯含量為 5~25 重量%，230 $^{\circ}\text{C}$ ，荷重 2.16kgf 條件下所測定熔化流動比率（下文中簡稱為 MFR）為 0.1~30g/分鐘者為較佳。尤以乙酸乙烯酯含量為 10~20 重量%，MFR 為 0.3~10g/分鐘者為最佳。又，本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物添加以適當之粘著賦與劑也能形成粘著層。

本發明之多層薄膜或多層薄片，除由本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物所構成層之外，以改善物性為目的，尚可和其他適當之薄膜，例如聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚乙烯酞酸酯系樹脂等之薄膜形成多層。該聚烯烴系樹脂之例舉有等規聚丙烯、間規聚丙烯、無規聚丙烯、直鏈低密度聚乙烯（L-LDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、乙烯和/或丙烯和丁烯、己烯、辛烯等 α -烯烴間之嵌段、無規共聚物、聚甲基戊烯等。

五、發明說明 (49)

本發明之多層薄膜或多層薄片之一部分可設以熱封層。該熱封層乃指藉加熱，必要時再加壓而能使之對於其他樹脂顯現粘著性之樹脂層。另外，單靠熱封層無法獲得充分之機能，其擠壓加工性、薄膜形成性上有困難，或其最適熱封條件範圍狹小時，宜在鄰接熱封層處配設以密封補助層。熱封層可使用聚烯烴系樹脂為主成分之組成物，該聚烯烴系樹脂含量以 50~100 重量%為較佳。配設在熱封層之聚烯烴之種類，例如聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂、丁烯系樹脂可供使用。乙烯系樹脂尤以乙烯- α -烯烴共聚物為適用，該 α -烯烴之例舉如 C₃₋₁₀之化合物，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。具體言之。線性低密度聚乙烯 (L-LDPE)、線性中密度聚乙烯 (M-LDPE)、超低密度聚乙烯 (VLDPE) 等可供使用。本發明之氫化共聚物也可供熱封層使用。

另外，為調整熱封強度、剝離感等，也可使用添加劑。又，需求備有耐熱性時，可使用耐龍系樹脂和乙烯-酯共聚物。例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (EMMA) 等可供使用。使用熱封補助層之際，構成熱封層之樹脂之結晶熔點以高於構成熱封補助層之樹脂之結晶熔點為佳。

層間之粘接力不足時，可在層間設以粘接層。該粘接層之例舉有乙烯-乙烯基酯共聚物；乙烯-丙烯酸乙酯共聚物；以馬來酸、馬來酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

等所變性之烯烴共聚物等之熱可塑性聚合物之不飽和羧酸變性物或該酸變性物之金屬變性物，以及含有上述之混合物；熱可塑性聚胺基甲酸酯彈性物之混合樹脂等。該層厚度並無特別限制，可隨目的或用途而任意選擇之。但是以 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 為較佳，更佳為 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 。

本發明之多層薄膜或多層薄片可使用以氣體阻礙性樹脂之層（即，氣體阻礙層）。該氣體阻礙性樹脂之例舉以 $25\mu\text{m}$ 厚薄膜時， 23°C ，相對濕度 65% 之條件下之氧氣透過度在 $100\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ 以下之樹脂，其中以 $50\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$ 以下之樹脂為更佳。具體言之，例如偏氯乙烯共聚物（PVDC）、乙烯/乙烯醇共聚物（EVOH）、間二甲苯二胺所產生之聚醯胺等芳香族耐龍和非晶質耐龍，聚丙烯腈等丙烯腈為主成分之共聚物可提供本發明之多層薄膜或多層薄片用之氣體阻礙性樹脂。另外，以偏氯乙烯共聚物為主體，跟乙烯和乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸或其不飽和酸烷酯間之共聚物，或 MBS 樹脂之至少一種之間之共聚物等之混合樹脂組成物，皂化度在 95 莫耳%以上之乙烯和乙烯醇共聚物為主體，跟聚酯彈性物、聚醯胺彈性物、乙烯和乙酸乙烯酯共聚物、乙烯和丙烯酸酯共聚物、皂化度未滿 95 莫耳%之乙烯和乙烯酯共聚物等之混合樹脂組成物，跟上述芳香族耐龍或非晶質耐龍和脂肪族耐龍等之間之混合樹脂組成物皆可採用。又，特別需求柔軟性時，以乙烯/乙烯醇共聚物系為較佳。

氣體阻礙層和其鄰接層之粘接性有需要提升時，其層

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

間可介以粘接性樹脂層。

氣體阻礙層之厚度隨包裝之對象或目的而選擇，雖無特別限制，通常為 $0.1\sim 500\mu\text{m}$ ，其中以 $1\sim 100\mu\text{m}$ 為較佳，尤以 $5\sim 50\mu\text{m}$ 為最佳。例如和聚偏氯乙烯共擠壓時，其層厚就熱安定性和耐低溫性之觀點而言。以薄膜全體之 30% 以下為佳。例如由本發明之氯化共聚物和偏氯乙烯之兩層所構成 $100\mu\text{m}$ 厚之薄膜中，偏氯乙烯層厚度在 $20\mu\text{m}$ 程度就行。

氣體阻礙層和多層化之本發明之多層薄膜或多層薄片乃係具有本發明所規定氯化共聚物所備有特徵，同時併具有氧氣阻礙性之優異之多層薄膜或多層薄片。利用這種多層薄膜或多層薄片包裝食品或精密儀器等，可減低包裝內容物之劣化、腐敗、氧化等品質之下降。另外，將這種多層薄膜或多層薄片加以成型而可得具有氧氣阻礙性之容器。

本發明之多層薄膜要製成熱收縮性薄膜時，在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 範圍內之特定溫度下，其熱收縮率在縱、寬之至少一邊之值計，以 $20\sim 200\%$ 為較佳。當未滿 20% 時，低溫收縮性會不充分而收縮處理後容易成為產生縐紋或鬆弛之原因，相反地，超過 200% 時，保管中會發生收縮而致尺寸上發生變化。

製造本發明之多層薄膜或多層薄片，一般採用膨脹薄膜製造裝置或 T 模頭薄膜製造裝置等之共擠壓法、擠壓塗布法（或稱擠壓層積法）等之成型方法而製造。又，使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(48)

該裝置而得多層或單層薄膜或薄片，也可以藉乾層積法、砂層積法、熱熔融層積法等周知技術而製造目的之多層薄膜或多層薄片。又，本發明之多層薄膜為熱收縮性薄膜時，其製造方法並無特別限制，可採用周知之拉伸薄膜之製造方法等。例如 T 模頭法、擠管模頭法、膨脹法等所擠壓而得薄膜或薄片，再經單軸拉伸、雙軸拉伸、多軸拉伸等拉伸方法而製成。單軸拉伸之例舉如擠壓薄片和擠壓方向成為垂直交差方向用拉幅器拉伸之方法，擠壓管狀薄膜朝向圓周方向拉伸之方法等。雙軸拉伸之例舉如將擠壓薄片朝向擠壓方向用滾筒拉伸之後，和擠壓方向成垂直交差方向以拉幅器拉伸之方法。將擠壓管狀薄膜朝向擠壓方向和圓周方向同時或分別拉伸之方法等可供採用。除此之外，隨必要常可施以熱固定、電弧處理、電漿處理等之後處理。

本發明之多層薄膜或多層薄片之至少一層可加以交聯。交聯處理方法可使用電子線、 γ 線、過氧化物等已往周知方法。另外，也可以交聯處理後再行層積。

本發明之多層薄膜或多層薄片之具體用途並無特別限制，可應用在包裝用薄膜、包裝盒、包裝用軟袋等。具有拉伸性之多層薄膜特別適用於食品包裝用拉伸薄膜、托盤拉伸薄膜、保護薄膜等用途。氣體阻礙性薄膜可用在食品、飲料、精密儀器、醫藥品等之包裝用途。熱收縮性薄膜可使用於收縮包裝、收縮結紮等用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44

(v) 建築材料

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物可做為建築材料使用。該情況下，本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物以調配填充劑和/或難燃劑為較佳。這種建築材料具有耐磨損性、耐受傷性、抗拉特性等優異性狀，特別適於地板材料、壁材、天花板材料、封密材料等用途。又，本發明之建築材料以可製成具有發泡體構造之成型品而利用。

使用本發明之氫化共聚物組成物調製建築材料時，上述成分 (a) 和上述成分 (b) 之調配比率，以成分 (a) / 成分 (b) 之重量比率計，通常為 100/0~5/95，其中以 95/5~10/90 為較佳，更佳為 95/5~20/80。

本發明之建築材料中所用填充劑，可使用發泡體項中所使用填充材料 (成分 (j)) 。

本發明之建築材料中所用難燃劑 (下文中，簡稱為成分 (l)) 主要以含溴化合物等之鹵素系難燃劑，主要以芳香族系含磷化合物等之磷系難燃劑，主要以金屬氫氧化物等之無機系難燃劑等可供使用。

該鹵素系難燃劑之例舉如四溴乙烷、八溴二苯基氧化物、十溴二苯基氧化物、六溴環十二烷、三溴新戊醇、六溴苯、十溴二苯基乙烷、三個 (三溴苯氧基) -S-三吡、三個 (2,3-二溴丙基) 異氰尿酸酯、雙 (三溴苯氧基) 乙烷、乙烯雙 (四溴酞醯亞胺)、六溴苯、五溴乙基苯、六溴聯苯、十溴聯苯氧化物、五溴-氯環己烷、四溴雙酚 A 鹵化物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45

、四溴雙酚 A 碳酸酯低聚物、四溴雙酚 A · 雙酚 A 低聚物、四溴雙酚 S、三個 (2,3-二溴丙基 -1-) 異氰尿酸酯、2,2-雙 - [4- (2,3-二溴丙氧基) -3,5-二溴苯基] 丙烷、鹵化環氧樹脂、銻 · 矽 · 氧化物、三個 (氯乙基) 磷酸酯、三個 (一氯丙基) 磷酸酯、三個 (二氯丙基) 磷酸酯、雙 (2,3-二溴丙基) 磷酸酯、三個 (2-溴 -3-氯丙基) 磷酸酯、三個 (溴甲苯基) 磷酸酯、三個 (三溴苯基) 磷酸酯、三個 (二溴苯基) 磷酸酯、三個 (三溴新戊基) 磷酸酯、二乙基 - N,N-雙 (2-羥乙基) 胺基甲基磷酸酯、鹵化磷酸酯、氯化石蠟、氯化聚乙烯、全氯環十五烷酮、四溴雙酚 A、四溴酞酸酐、二溴新戊醇、三溴酚、五溴苯甲基聚丙酸酯、氯菌酸、二溴甲苯基縮水甘油醚、二溴苯基縮水甘油醚、氯菌酸酐、四氯酞酸酐等。

然而，本發明中所使用難燃劑以實質上不含鹵素之難燃劑為適佳。具體言之，例如三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三 · 二甲苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、二甲苯基二苯基磷酸酯、間苯二酚、雙 - (二苯基磷酸鹽)、2-乙基己基二苯基磷酸酯、二甲基甲基磷酸酯、三丙烯基磷酸酯等和其縮合物、磷酸銨和其縮合物、N,N-雙 (2-羥乙基) 胺基甲基磷酸二乙酯等磷系難燃劑、或氫氧化鎂、氫氧化鋁、硼酸鋅、硼酸鋇、高嶺土粘土、碳酸鈣、明礬、鹼性碳酸鎂、氫氧化鈣、磷酸鹽化合物、紅磷、胍化合物、蜜胺化合物、三氧化銻、五氧化二銻、銻酸鈉、矽樹脂等。

五、發明說明 (46)

近年，由於環保上之顧慮，無機難燃劑成爲難燃劑之主流。無機難燃劑之例舉如氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鈣等金屬氫氧化物、硼酸鋅、硼酸鋇等金屬氧化物，其他如碳酸鈣、粘土、鹼性碳酸鎂、水滑石等，主要以含水金屬化合物等可做爲適佳之無機難燃劑。本發明之建築材料中，上述無機難燃劑就提升難燃性觀點，以使用氫氧化鎂等金屬氫氧化物爲佳。上述難燃劑中，其本身之難燃性機能雖低，可和其他難燃劑併用時藉協合作用而能發揮優異效果之所謂難燃助劑也包括之。

本發明之建築材料中所使用難燃劑和填充劑，可以用矽烷偶合劑等事前表面處理後使用之。

填充劑和/或難燃劑之添加量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物之重量計，通常爲 5~95 重量%，其中以 10~80 重量%爲較佳。更佳爲 20~70 重量%。填充劑和難燃劑在必要時可以 2 種以上併用之。使用 2 種以上之填充劑或 2 種以上之難燃劑，或難燃劑和填充劑併用均可。填充劑和難燃劑併用時，其合計量在上述添加範圍內爲宜。

本發明之建築材料，隨必要常可調配上述以外之任意添加劑。添加劑之種類，祇要熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物之調配上通常採用者別無限制。例如碳黑、氧化鈦等色料或著色劑；硬脂酸、二十二酸、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂、乙烯雙硬脂醯胺等潤滑劑；離模劑；有機聚矽氧烷；酞酸酯系或己二酸酯化合物、壬二酸酯化合物等脂肪酸酯系；礦物油等之可塑劑；受阻酚系抗氧化劑、磷系

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

熱安定劑等之抗氧化劑；受阻胺系光安定劑；苯聯三唑系紫外光吸收劑；防止靜電劑；有機纖維、玻璃纖維、碳纖維、金屬晶鬚等之補強劑或其混合物等。

本發明之建築材料，必要時可加以交聯。交聯方法可使用過氧化物、硫黃等之交聯劑以及隨必要而添加共交聯劑之化學方法，使用電子線或輻射線等之物理交聯方法。交聯步驟可使用靜態方法和動態方法之任意方法。除此之外，交聯劑尚可使用上述成分 (e) 之有機過氧化物或成分 (f) 之加硫促進劑，或併用上述成分 (g) 或上述成分 (h) 等。上述加硫促進劑之用量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份為較佳。

本發明之建築材料更可以加工成為發泡成型體而使用。本發明之建築材料藉製成發泡成型物而可圖得輕量化，提升柔軟性，提升匠心美化。本發明之建築材料之發泡方法，可使用無機系發泡劑、有機系發泡劑等之化學發泡劑之化學方法，或使用物理發泡劑等之物理方法等，皆利用添加發泡劑使氣泡分布在材料內部而達成。發泡劑可使用上述發泡體項中所舉例之發泡劑（即，成分 (k) ）。發泡劑之調配量，對於本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.1~8 重量份，其中以 0.3~6 重量份為較佳，尤以 0.5~5 重量份為更佳。

本發明之建築材料，可做為薄片或薄膜等各種形狀之注塑成型品、空心成型品、加壓成型品、真空成型品、擠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48

壓成型品等而運用。又，由本發明之建築材料所構成之成型品之外觀性、耐摩損性、耐氣候性、耐受傷性等之改善提升為目的，可在成型品之表面施與印刷、塗裝、壓紋等之修飾美化。

本發明之建築材料較之單由烯烴系單體所構成之樹脂，具有較優之印刷性、塗裝性，但是以更為提升印刷性、塗裝性等為目的，也可進行表面處理。該表面處理之方法並無特別限制，可使用物理、化學等方法，例如電弧放電處理、臭氧處理電漿處理、火焰處理、酸、鹼處理等。上述方法中，就成本，容易實施，可連續處理等觀點而言，以採用電弧放電處理為適佳。

本發明之建築材料做為地板材料、壁材、天花板材料等薄膜、薄片、磚材、硬板等具有平面構造之成型品而使用時，可採用單層構造和多層構造之任意構造。其他形狀之成型品，必要時也可為多層構造。使用多層構造時，可採用組成分、組成分布、分子量、分子量分布等不同之本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物，填充劑或難燃劑之種類或調配量不相同之本發明之建築材料，其他之樹脂成分或材料等做為各層。

本發明之建築材料之使用形態並無特別限制，但是做為地板材料、壁材或天花板材料使用時，可以提供水泥、金屬、木材等結構材料被覆用途之最外層部分之被覆材料而使用。本發明之建築材料做為製造地板材料、壁材和天花板材料用途時，可藉薄片、薄膜、磚、硬板等形狀而提

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

供、以粘接劑、結合劑、釘、螺絲等手段結合在結構材料等基材上。又，本發明之建築材料可做為密封材料用在提升密閉性之墊圈等用途。具體用途例如一般住宅、辦公大樓、商業設施、公共設施等處之地磚等地板材料、內壁材料、天花板內壁材料、窗框墊圈等利用。

(vi) 耐振動·防止噪音材料

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物可提供耐振動·防止噪音材料用途。該情況下，本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物宜調配以填充劑和/或難燃劑而使用。本發明之耐振動·防止噪音材料富於柔軟性，具有優異之耐振動性、防噪音性、耐磨損性、耐受傷性和強度等特性。

使用本發明之氫化共聚物組成物調製耐振動·防止噪音材料時，上述成分(a)和上述成分(b)之調配比率，以成分(a)/成分(b)之重量比率計，通常為100/0~5/95，其中以95/5~10/90為較佳，尤以95/5~20/80為更佳。

本發明之耐振動·防止噪音材料中所使用填充劑，可採用發泡體項所舉例之填充劑(成分(j))。又，難燃劑可使用建築材料項所舉例之難燃劑(成分(l))。較佳之難燃劑種類也如同建築材料項所舉例者。

本發明之耐振動·防止噪音材料所使用填充劑和難燃劑，也可先用矽烷偶合劑等表面處理劑施與表面處理後使用之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

填充劑和 / 或難燃劑之添加量，通常為氫化共聚物或氫化共聚物組成物之 5~95 重量%，其中以 10~80 重量%為較佳，尤以 20~70 重量%為更佳。填充劑和難燃劑必要時可併用 2 種以上。可使用 2 種以上之填充劑或 2 種以上之難燃劑，或填充劑和難燃劑併用。填充劑和難燃劑在併用時，其合計量在上述範圍內為較佳。

本發明之耐振動・防止噪音材料在必要時上述之外尚可調配任意其他添加劑。添加劑之種類可使用熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物之調配上通常採用者並無特別限制。例如上述之「橡膠、塑膠調配藥品」（日本橡膠文摘公司編）等所記載之各種添加劑可供使用。

本發明之耐振動・防止噪音材料隨必要可施與交聯。交聯方法例如使用過氧化物、硫黃等之交聯劑和必要時添加共交聯劑等化學方法，使用電子線或幅射線等之物理交聯方法。交聯步驟可用靜態方法和動態方法之任意方法。除此之外，交聯劑尚可使用上述成分 (e) 之有機過氧化物或成分 (f) 之加硫促進劑，也可使用上述成分 (g) 或成分 (h) 等。該加硫促進劑之使用量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份為較佳。

本發明之耐振動・防止噪音材料也可加工成為發泡成型體而使用。本發明之耐振動・防止噪音材料藉製成發泡成型體可圖得輕量化，提升柔軟性、提升匠心美化等。本發明之耐振動・防止噪音材料之發泡方法，例如使用無機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

系發泡劑、有機系發泡劑等之化學發劑之化學方法，或使用物理發泡劑等之物理方法，皆藉添加發泡劑而使氣泡分布在材料內部。發泡劑可使用上述發泡體項所舉例之發泡劑（成分（k））。發泡劑之調配量，對於本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.1~8 重量份，其中以 0.3~6 重量份為較佳，尤以 0.5~5 重量份為更佳。

本發明之耐振動・防止噪音材料可做為薄片、薄膜等各種形狀之注塑成型品、空心成型品、加壓成型品、真空成型品、擠壓成型品等而運用。又，以提升本發明之耐振動・防止噪音材料所構成之成型品之外觀性、耐摩損性、耐氣候性、耐受傷性等為目的，成型品表面尚可施與印刷、塗裝、壓紋等修飾等。

本發明之耐振動・防止噪音材料較之僅由烯烴系單體所構成樹脂，具有優異之印刷性、塗裝性，但為了更提升印刷性、塗裝性等為目的可施與表面處理。表面處理方法並無特別限制，可採用物理、化學方法，例如使用電弧放電處理、臭氧處理、電漿處理、火焰處理、酸、鹼處理等。其中以電弧放電處理就容易實施、成本、可連續處理等觀點而言較佳。

本發明之耐振動・防止噪音材料使用在地板材料、壁材、天花板材料等具有平面構造之薄膜、薄片、地磚、硬板等成型品之製造時，可採用單層構造和多層構造之任意構造。其他形狀之成型品在必要時也可做成多層構造。製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (59

成多層構造之際，可在各層中使用組成分、組成分布、分子量、分子量分布等不同之本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物，填充劑、難燃劑之種類或調配量不同之本發明之耐振動・防止噪音材料，其他樹脂或材料等。由於層積互異之複數共聚物可在廣大溫度範圍下發揮耐振動・防止噪音性能。

(vii) 電線被覆材料

本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物可提供電線被覆材料用途。該情況下，本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物宜調配以填充劑和/或難燃劑。本發明之電線被覆材料由於具有優異之電絕緣性、可撓性、剝皮性，因此適於電線、電纜、通訊電纜、輸電用電纜等之被覆材料用途。

使用本發明之氫化共聚物組成物調製電線被覆材料時，上述成分(a)和上述成分(b)之調配比率，以成分(a)/成分(b)之重量比率計，通常為100/0~5/95，其中以95/5~10/90為較佳，尤以95/5~20/80為更佳。

本發明之電線被覆材料中所使用填充劑，可採用發泡體項所舉例之填充劑(成分(j))。又，難燃劑可採用建築材料項中所舉例之難燃劑(成分(l))。其中較佳之難燃劑也和建築材料項所舉例者相同。

本發明之電線被覆材料所使用填充劑和難燃劑，可在事先用矽烷偶合劑等表面處理後再使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

填充劑和 / 或難燃劑之添加量通常為氫化共聚物或氫化共聚物組成物之 5~95 重量%，其中以 10~80 重量%為較佳，更佳為 20~70 重量%。填充劑和難燃劑在必要時可併用 2 種以上。併用 2 種以上之填充劑或 2 種以上之難燃劑，或將填充劑和難燃劑併用。填充劑和難燃劑併用時，其合計量在上述範圍內為較佳。

本發明之電線被覆材料在必要時可調配任意之添加劑。該添加劑之種類，可採用熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物中一般調配使用者，別無特別限制。例如上述「橡膠、塑膠調配藥品」（日本、橡膠文摘公司編）等所記載各種添加劑均可採用。

本發明之電線被覆材料在必要時可使用交聯劑加以交聯之。經交聯之電線被覆材料較之交聯前者，其對於重複脈衝所致絕緣破壞電壓之降低獲得更加改善，同時產生絕緣破壞為止之重複脈衝之外加次數更加延長。交聯方法可使用過氧化物、硫黃等之交聯劑，以及必要時添加共交聯劑等之化學方法，使用電子線或幅射線之物理交聯方法。交聯步驟可任意使用靜態方法或動態方法。交聯劑尚可使用上述成分 (e) 之有機過氧化物或成分 (f) 之加硫促進劑，或上述成分 (g) 或上述成分 (h) 等。上述加硫促進劑之用量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.01~20 重量份，其中以 0.1~15 重量份為較佳。

本發明之電線被覆材料更可以加工成為發泡成型體而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54

使用。本發明之電線被覆材料，藉製成發泡成型體，可企圖得輕量化、提升柔軟性、提升匠心美化等。本發明之電線被覆材料之發泡方法，可採用以無機系發泡劑或有機系發泡劑等之化學發泡劑之發泡方法，或物理發泡劑等之物理方法，皆藉添加發泡劑而分布氣泡於材料內部。發泡劑可採用上述發泡體項所舉例之發泡劑（成分（k））。發泡劑之調配量，對於本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.1~8 重量份，其中以 0.3~6 重量份為較佳，更佳為 0.5~5 重量份。

（viii）高頻熔合性組成物

使用本發明之氫化共聚物可調製具有 α 或 β 組成之高頻熔合性組成物。

（ α ）由 100 重量份之本發明之氫化共聚物，以及 1~50 重量份之選擇自乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和分子鏈中具有羥基之化合物所構成群中至少一種之成分（下文中，簡稱為成分（m）），或

（ β ）100 重量份之本發明之氫化共聚物，1~50 重量份之成分（m）以及 5~150 重量份之選擇自不同於上述成分（m）之熱可塑性樹脂和橡膠狀聚合物所構成群中至少一種之成分。

高頻熔合性組成物乃係藉高頻或微波可熔合之組成物，即，高頻熔合可成型之組成物。

本發明之高頻熔合性組成物中所使用乙烯-丙烯酸酯共

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (55)

聚物，考慮最後組成物之柔軟性、密封性，特別是高頻焊接適性、擠壓加工性而觀，以丙烯酸酯含量在 5 重量%以上為較佳，尤以 5~20 重量%為更佳。乙烯-丙烯酸酯共聚物中所用丙烯酸酯為丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等，其中以丙烯酸乙酯為最佳。

本發明之高頻熔合性組成物中所用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物考慮其最後組成物之柔軟性或密封性，特別是高頻焊接適性、擠壓加工性等觀點，以乙酸乙烯酯含量在 5 重量%以上為較佳，尤以 5~20 重量%為最佳。

另外，分子鏈中具有羥基之化合物，例如多元醇化合物、酚化合物、乙烯醇系樹脂、含環氧基化合物、丙末端含羥基樹脂以及羥基接枝聚烯烴系樹脂等。

該多元醇化合物乃分子內含有 2 個以上之羥基之化合物，具體例舉如聚乙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、3,4-己二醇、異戊四醇、二異戊四醇、三異戊四醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、無水九庚糖醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、戊糖醇類（核糖醇、阿拉伯糖醇、D-阿拉伯糖醇、L-阿拉伯糖醇、D,L-阿拉伯糖醇、木糖醇等），己糖醇（阿洛糖醇、衛矛醇、半乳糖醇、甜精糖醇、D-甜精糖醇、L-甜精糖醇、D,L-甜精糖醇、D-甘露糖醇、L-甘露糖醇、D,L-甘露糖醇、阿三硝基甲苯、D-阿三硝基甲苯、L-阿三硝基甲基、D,L-阿三硝基甲基、伊地醇、D-伊地醇、L-伊地醇等），丁糖醇（赤蘚醇、蘇糖醇、D-蘇糖醇、L-蘇糖醇、D,L-蘇糖醇），麥

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (56

芽糖醇、乳糖醇等。其中以聚乙二醇、異戊四醇類、甘油、三羥甲基丙烷為最佳。

上述酚化合物乃指分子內有一個或兩個以上之羥基之芳香族化合物，其具體例舉有酚、鄰-甲酚、間-甲酚、對-甲酚、3,5-二甲酚、香芹酚、百里香酚、 α -萘酚、 β -萘酚、鄰-苯二酚、間-苯二酚、對-苯二酚、二羥甲基酚、五倍子酚、均苯三酚等。其中以鄰-苯二酚、二羥甲基酚等二元酚或五倍子酚等三元酚為較佳。

上述乙烯醇系樹脂乃指乙酸乙烯酯樹脂以氫氧化鈉、氫氧化鉀加以皂化反應所得聚乙烯醇樹脂 (PVA) 或乙烯、丙烯所代表之 α -烯烴和乙酸乙烯酯共聚物加以皂化反應所得 α -烯烴-乙酸乙烯酯共聚物皂化物樹脂。一般，由容易聚合之觀點， α -烯烴成分使用乙烯，以乙烯-乙酸乙烯酯樹脂跟聚乙烯醇樹脂同樣加以皂化反應所得乙烯-乙醇共聚物樹脂 (EVOH) 較為周知。上述 PVA 已有很多市販品可供使用，例如日本的克拉麗公司之「波巴爾」(商品名) 或日本合成化學公司之「哥西諾兒」(商品名) 等可供採用。又，EVOH 以乙烯含量在 15~90 莫耳%之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物經皂化所得皂化值在 30~100%之聚合物為較佳。相當之市販品有日本的克拉麗公司之「受巴兒」(商品名) 或日本合成化學公司之「索阿諾兒」(商品名) 等可供利用。

上述兩端含羥基樹脂乃指聚丁二烯、聚異戊二烯和石油樹脂等之兩端具有羥基、羧基、環氧基之碳化氫。其分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

子量通常在 10,000 以下，其中以 5,000 以下為較佳。

兩端含羥基樹脂也可採用市販者。市販品之例舉有日本三菱化成公司製品之「聚笛兒 II」（商品名）成出光石油化學公司製品之「愛波兒」（商品名）等。

上述羥基接枝聚烯烴系樹脂乃指聚丙烯等聚烯烴以有機過氧化物將羥基加以接枝而成之接枝變性烯烴，市販品有日本三洋化成公司製品之「優美克斯」（商品名）。

上述成分（m）可單獨使用，或 2 種以上混合使用。

本發明之高頻熔合性組成物在必要時可調配任意之添加劑。該添加劑之種類並無特別限制，祇要是熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物之調配上通常使用者可供採用。例如上述「橡膠、塑膠調配藥品」（日本橡膠文摘公司編）等所記載之各種添加劑可供使用。

本發明之高頻熔合性組成物具有優異之柔軟性、耐摩損性、耐受傷性，且可藉高頻波或微波熔合。這種高頻熔合性組成物可直接或調配以各種添加劑之後，可製成薄片、薄膜、不織布或纖維狀之成型品等各種形狀之注塑成型品、空心成型品、加壓成型品、真空成型品、擠壓成型品中運用之。上述成型品可提供食品包裝材料、醫療用器具材料、家電製品和其零件、汽車零件、工業用品、家庭用品、玩具等之材料、鞋履用材料等之用途領域中，以高頻熔合在基材上利用。

(ix) 燒結搪塑材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

本發明之氫化共聚物可提供燒結搪塑材料使用。具體言之，可提供具有適合於儀器盤等汽車內裝用之表皮等表皮材料之加工性、耐受傷性之燒結搪塑材料，該燒結搪塑材料所構成之燒結搪塑用粉末，以及由此而構成之表皮材料。

本發明之燒結搪塑材料可使用本發明之氫化共聚物 (a) 和熱可塑性樹脂 (b) 和 / 或橡膠狀聚合物 (b) 而構成之氫化共聚物組成物。氫化共聚物組成物 4 成分 (b) 之調配量，以成分 (a) / 成分 (b) 之重量比計，通常為 50~97/50/3，其中以 70~95/30~5 為較佳，尤以 80~90/20~10 為更佳。

本發明之燒結搪塑材料中，必要時可調配任意之添加劑。該添加劑之種類並無特別限制，祇要是熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物之調配上通常使用之添加劑均可利用。例如上述「橡膠、塑膠調配藥品」(日本橡膠文摘公司編)所記載之各種添加劑可供利用。

本發明之燒結搪塑材料為發揮其成型加工性之維持和優異之耐熱性，將由成分 (a) 和成分 (b) 所構成之氫化共聚物組成物藉有機過氧化物等之交聯劑加以交聯為較佳。該交聯體之凝膠分率以 50~98% 為宜，尤以 70~95% 範圍為更佳。上述凝膠分率乃係將經交聯之氫化共聚物組成物 5mg (W₁) 放入試料瓶中，其中加入 50ml 之甲苯，藉鋁塊浴加熱至 120°C 萃取 12 小時，然後用不銹鋼網過濾，金屬網上不溶性成分在 105°C 下乾燥 5 小時後秤量 (W₂)，最

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

後按照下式所求得之值。

$$\text{凝膠分率} = (W_2/W_1) \times 100$$

交聯劑係氫化共聚物組成物中導入交聯結構而賦與耐熱性為目的而使用，上述成分 (e) 之有機過氧化物，成分 (f) 之加硫促進劑可供利用，另外，上述成分 (g) 或成分 (h) 等也可以併用。有機過氧化物等交聯劑之用量，對於氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.1~7 重量份，其中以 0.5~5 重量份為較佳，交聯助劑之用量，對於氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0.03~5 重量份，其中以 0.05~54 重量份為較佳。

導入交聯結構時，例如氫化共聚物組成物和有機過氧化物等交聯劑，必要時再將交聯助劑加以乾燥混合之後。利用加壓捏合機以 120~230℃ 下熔融混煉，或藉雙軸擠壓機連續性熔融混煉等方法而施行。

本發明之燒結搪塑材料，其平均粒徑在 50~500 μm ，其中以 60~450 μm 之粉末為較佳。這種粉末可由將本發明之燒結搪塑材料藉渦輪式磨、針狀磨、錘狀磨等之粉碎機加以微粉碎而製成。該時通常在常溫下粉碎，也可以利用冷媒或冷卻設備等冷卻至 -60℃ 以下溫度而機械粉碎之。藉粉成為平均粒徑在 50~500 μm 之粉末，可提升粉末流動性。利用這種粉末成型時，可得無針孔而表面平滑之成型品，粉末之平均粒徑未滿 50 μm 時，粉末之流動性不良，且以此成型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 69）

而得之成型品，其表面外觀不良。另外，當粉末之平均粒徑超過 $500\mu\text{m}$ 時，熔融成型性不良，有發生針孔之傾向。

本發明中，燒結搪塑材料可藉例如壓縮成型、輥成型、擠壓成型、注塑成型等各種成型加工方法，或將燒結搪塑材料粉碎而得粉末提供粉末燒結搪塑而製成上述表皮材料。

參考第 2 圖 (a) ~ (d) 之下，具體說明粉末燒結搪塑如下。將燒結搪塑材料之粉末投入具備單軸旋轉柄 (1) 之單軸旋轉型粉末燒結搪塑裝置上之不銹鋼製角形容器 (3) (以下簡稱為粉末供料箱 (3)) 中。繼之，在該粉末供料箱 (3) 上面，將事前加熱至 $180\sim 300^\circ\text{C}$ ，其中以加熱至 $200\sim 280^\circ\text{C}$ 為較佳，之備有咬邊 (對於模之開關方向構成咬鉤之部分) 部分之電鑄模 (4) 用夾機裝置 (參考第 2 圖 (d))。成型裝置之旋轉軸 (2) 上藉軸聯結之單軸旋轉柄 (1) 加以旋轉，使粉末供料箱 (3) 和電鑄模 (4) 同時左右各旋轉 5 次。然後，用木錘將電鑄模 (4) 錘打數次，除去過多之粉末 (5)。從粉末供料箱 (3) 取下電鑄模 (4)，在 $250\sim 450^\circ\text{C}$ 之加熱爐中，其中以 $300\sim 430^\circ\text{C}$ 為較佳，加熱 $5\sim 60$ 秒鐘，其中以 $10\sim 30$ 秒鐘為較佳，而使氫化共聚物組成物熔融。然後，將模水冷後，從模中取出成型品。

由本發明之燒結搪塑材料和燒結搪塑材料所構成之成型用粉末而製得之表皮材料，可提供汽車內裝材料之儀器盤、車頂板、車門、座位、柱柄物、操向輪、把柄等，家具、雜貨、房屋內裝等之表面材料用途。

五、發明說明 (6)

(x) 粘接性組成物

本發明之氫化共聚物和氫化共聚物組成物調配以粘接性賦與劑 (下文中簡稱為成分 (n)) 可調製成粘接性組成物。該粘接性組成物具有優異之粘接力等粘接特性之均衡性能或高溫加熱下之熔融粘度安定性，因此，例如可提供粘接膠帶、粘接薄片或薄膜、粘接性標籤表面保護用薄片或薄膜之粘接層或粘接劑用途。

使用本發明之氫化共聚物組成物調製粘接性組成物時，氫化共聚物組成物中之成分 (a) 和成分 (b) 之調配比率，以成分 (a) / 成分 (b) 之重量比率計，通常為 50~50~97/3，其中以 60/40~95/5 為較佳，尤以 70/30~90/10 為更佳。

粘接性組成物中所使用粘接性賦與劑並無特別限制，可使用聚萘烯系樹脂、氫化松脂系萘烯系樹脂、萘烯-酚系樹脂、脂肪族系環狀碳化氫樹脂等周知之粘接賦與性樹脂。上述粘接賦與性樹脂可以 2 種以上混合而使用。粘接賦與劑之具體例舉如「橡膠、塑膠調配藥品」(日本橡膠文摘公司編)中所記載者，例如聚萘烯系樹脂之「克麗阿龍 P-90 或 P-115」等可供採用。粘接賦與劑之用量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 20~400 重量份，其中以 50~350 重量份範圍為較佳。其用量未滿 20 重量份時，粘接性組成物不易賦與粘接性，相反地，超過 400 重量份時，會引起粘接性組成物之軟化點之降低，皆會

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (62

發生有損粘接特性之傾向。

又，粘接性組成物可添加周知之環烷系、石蠟系之操作油劑以及其混合油做為軟化劑。軟化劑之具體例舉如補強性填充劑調配物項之例舉所示橡膠用軟化劑（成分（i））。藉添加軟化劑、粘接性組成物之粘度會降低，可提升加工性，同時粘接性也會提高。軟化劑之用量，對於氫化共聚物或氫化共聚物組成物 100 重量份計，通常為 0~200 重量份，其中以 0~150 重量份為較佳。當用量超過 200 重量份時，粘接性組成物之保持力有顯著受損之傾向。

粘接性組成物中，必要時可調配上述「橡膠、塑膠調配藥品」（日本橡膠文摘公司編）中所記載之抗氧化劑、光安定劑、紫外光吸收劑等之安定劑。上述安定劑之外，尚可添加氧化鐵、二氧化鈦等色料；石蠟、微結晶蠟、低分子量聚乙烯蠟等之蠟類；無定形聚烯烴、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等聚烯烴系或低分子量之乙烯芳香族系熱可塑性樹脂；天然橡膠；聚異戊二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、乙烯-丙二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠、異戊二烯-異丁烯橡膠、聚戊烯橡膠以及苯乙烯-丁二烯系嵌段共聚物、苯乙烯-異戊二烯系嵌段共聚物以及其氫化共聚物等之合成橡膠於粘接性組成物中。

製造粘接性組成物之方法並無特別限制，可使用周知之混合機、捏和機等在加熱下混合均勻而調製之。

粘接性組成物顯示良好的熔融粘度、粘接力，又，熔融粘度變化率小，在粘接特性上也具有優異之均衡性能。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (63

應用上述特性可利用在各種粘接膠帶、標籤類、感壓性薄板、感壓性薄片、表面保護薄片、薄膜，各種輕量塑膠成型品固定用底粘膠、地毯固定用底粘膠、地磚固定用底粘膠、粘接劑等用途，特別是適用於粘接膠帶用、粘接薄片·薄膜用、粘接標籤用、表面保護薄片·薄膜用、粘接劑用途。

(ix) 瀝青組成物

本發明之氫化共聚物調配以瀝青（下文中稱為成分（o））可得瀝青組成物。該瀝青組成物之伸展度、高溫貯藏安定性等瀝青特性之均衡良好，因此，可利用其特性運用在例如道路鋪裝用瀝青組成物，屋頂、防水片用瀝青組成物以及封裝劑用瀝青組成物中。

瀝青組成物中所使用瀝青，例如精製石油時之副產物（石油瀝青）或天然產出之瀝青（天然瀝青），或上述和石油類之混合物等，其主成分被稱為瀝青（地瀝青）者，具體例如直餾瀝青、半吹製瀝青、吹製瀝青（即氧化瀝青）、焦油、木瀝青、添加油之稀釋瀝青、瀝青乳劑等均可使用。上述可 2 種以上混合使用。

瀝青組成物中所使用較佳之瀝青為依據 JIS K 2207 標準所測定之針入度通常在 30~300 範圍，其中較佳為 40~200，更佳為 45~150 之直餾瀝青。瀝青組成物中所含本發明之氫化共聚物之量以瀝青 100 重量份計，通常為 0.5~50 重量份，其中以 1~30 重量份為較佳，尤以 3~20 重量份為更佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (64

。 瀝青組成物中，必要時可添加各種添加劑，例如碳酸鈣、碳酸鎂、滑石、氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、玻璃纖維、玻璃珠等之無機填充劑、有機纖維、香豆酮-茛樹脂等之有機補強劑；有機過氧化物、無機過氧化物等之交聯劑；鈦白、碳黑、氧化鐵等之色料；染料；難燃劑；抗氧化劑；紫外光吸收劑；防止靜電劑；潤滑劑；石蠟系操作油、環烷系操作油、芳香族系操作油、石蠟、有機矽氧烷、礦物油等之軟化劑；可塑劑；香豆酮-茛樹脂、萜烯樹脂等之粘接賦與樹脂等可做為添加劑而加入。

另外，無規聚丙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等之聚烯烴系樹脂、低分子量之乙烯芳香族系熱可塑性樹脂、天然橡膠、聚異戊二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、氯丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠、異戊二烯-異丁烯橡膠，以及本發明之氫化共聚物以外之苯乙烯-丁二烯系嵌段共聚物或其氫化物、苯乙烯-異戊二烯系嵌段共聚物或其氫化物等之合成橡膠、硫黃等之加硫劑、加硫助劑，其他之增量劑或其混合物也可做為添加劑使用。特別是將瀝青組成物使用在道路鋪裝時，通常和礦物質之碎石、砂、爐渣等集料混合使用。

本發明之氫化共聚物和氫化共聚物組成物如同上述可使用在各種用途，做為成型品使用時，其成型方法可採用擠壓成型、注塑成型、空心成型、加壓成型、真空成型、發泡成型、複層擠壓成型、複層注塑成型、高頻熔合成型以及燒結搪塑等。成型品之例舉如薄片、薄膜、管狀、不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (65

織布或纖維狀之成型品、合成皮革等。由本發明之氫化共聚物和氫化共聚物組成物所構成之成型品可提供食品包裝材料、醫療用器具材料、家電製品和其零件、電子元件和其零件、汽車零件、工業用零件、家庭用品、玩具等之材料、履鞋用材料、纖維材料、粘接劑用材料、瀝青改良劑等利用。汽車零件之具體例舉如側面塑模、索環、把手、塞縫片、窗框和其封口材料、座椅扶手、門把、把手、座架箱、靠頭物、儀器控制盤、緩衝器、氣流穩定器、氣箱裝置之覆蓋等。醫療用具之具體例舉如血液袋、血小板保存袋、點滴液用袋、人工透析用袋、醫療用管狀物、導尿管等。其他也可用在粘接膠帶、薄片、薄膜基材、表面保護薄膜基材和該薄膜用粘接劑、地毯用粘接劑、伸縮性包裝用薄膜、熱收縮性薄膜、被覆鋼管用被覆材料、密封膠劑等。

上述適應各種用途之組成物有關說明，僅就成型品而概述，以下舉複層擠壓成型品和複層注塑成型品為例，具體說明本發明之成型品。

複層擠壓成型品

使用本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物之複層擠壓成型品乃係以本發明之氫化共聚物，氫化共聚物組成物或上述本發明之其他組成物（例如補強性填充劑調配物、交聯物或建築材料）和熱可塑性樹脂和/或橡膠狀聚合物共擠壓而製成之複層薄片加熱成型之複層擠壓成型品。又

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

，上述多層薄膜、薄片經加熱成型者也屬於複層擠壓成型品。

共擠壓法乃使用共一個模頭之 2 架以上之擠壓機，投入本發明之氫化共聚物，氫化共聚物組成物或本發明之其他組成物於 1 架以上之擠壓機，投入熱可塑性樹脂和/或橡膠狀聚合物於其他 1 架以上之擠壓機而製造複層薄片之方法。該複層薄片經熱成型，例如真空成型，加壓成型而製成複層擠壓成型品，共擠壓用之模頭可使用多重岐管模頭、聯合連接模頭、多重縫口模頭等。可使用多重岐管模頭製得複層空心成型品、多層管狀成型品。

本發明之複層擠壓成型品中，所使用熱可塑性樹脂和橡膠狀聚合物，例如本發明之氫化共聚物組成物中所例舉之成分 (b) 可供採用。

本發明之複層擠壓成型品可利用在汽車之內外裝零件、家具零件、家電器、辦公室用儀器相關零件、食品包裝材料。容器、醫療用材料等。特別是多層管狀成型品可利用在醫療用管狀品 (例如血液導管、點滴用輸液管、導尿管等)，園藝用水管類家庭用水管類、自動販賣機用管狀物等。

複層注塑成型品

使用本發明之氫化共聚物或氫化共聚物組成物之複層注塑成型品乃係以本發明之氫化共聚物、氫化共聚物組成物或上述本發明之其他組成物 (例如補強性填充劑調配物

裝

訂

線

五、發明說明 (67

、交聯物或建築材料)和熱可塑性樹脂和/或橡膠狀聚合物藉雙色注塑法或複層嵌入注塑法所成型之複層注塑成型品。

複層注塑成型乃使用 2 架以上之注塑成型機，投入本發明之氫化共聚物，氫化共聚物組成物或上述本發明之其他組成物於 1 架以上之注塑成型機，投入熱可塑性樹脂和/或橡膠狀聚合物於其他之 1 架以上之注塑成型機中，起初先將後者加以局部成型，然後嵌入前者之注塑成型用模框中，把前者注塑成型在後者之殘餘部分而使之成爲一體。

本發明之複層注塑成型品之成型方法，可單獨或組合雙色注塑成型機和嵌入注塑成型機而製造。雙色注塑成型機以裝設有一般芯後倒方式之模框，或被稱爲 DC 型機之模框會旋轉 180° 者爲較佳。嵌入注塑成型機以直立型系統成型機，即備有自動嵌入裝置，取出製品裝置，包括可行前處理，後加工之複合自動成型機等爲較佳。

本發明之複層注塑成型品中，所使用熱可塑性樹膠和橡膠狀聚合物，可使用本發明之氫化共聚物組成物中所舉例之成分 (b)。

又，本發明中和金屬零件組合也可得複層注塑成型品。本發明之複層注塑成型品所使用金屬零件之材質或形狀並無特別限制。以鐵、不銹鋼、銅、黃銅、鎳等材質所製成之零件，例如螺栓、金屬芯等可爲其代表。

本發明之複層注塑成型品，其相互間之粘附性良好，可提供汽車之內外裝零件、家具零件、家電器、辦公室用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (68)

機器相關零件等廣範用途。

實施本發明之最佳途徑

本發明藉參考例、實施例以及比較例具體說明如下，但是本發明並非侷限在該範圍內不待多述。

I 氫化共聚物

實施例 1~6 和比較例 1~8 中，製造非氫化共聚物，再行氫化而得氫化共聚物。

非氫化共聚物或氫化共聚物有關特性或物性以下述方法測定之。

I-1) 苯乙烯含量

非氫化共聚物和非氫化聚合物之苯乙烯含量，使用紫外光分光光度儀（儀器名稱：UV-2450，日本島津製作所製品）而測定之。

I-2) 聚苯乙烯嵌段（H）含量（Os 值）

非氫化共聚物之聚苯乙烯嵌段（H）含量依照 I. M. Kolthoff 等人，J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) 所記載之四氧化鐵分解法而測定之。非氫化共聚物之分解使用含有鐵酸溶液 0.1g/125ml 之第三丁醇溶液。（又，據此所得之聚苯乙烯嵌段含量稱為「Os 值」。）

測定氫化共聚物之聚苯乙烯嵌段（H）含量時，可使用核磁氣共振儀（儀器名：JMN-270WB；日本電子公司製品），依照 Y. Tanaka 等人，Rubber Chemistry and

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

Technology, 54, 685 (1981) 中所記載之方法而測定之。具體而言，以 30mg 之氫化共聚物溶解在 1g 之重氫仿者做為試料，測定其 $^1\text{H-NMR}$ 。NMR 所得氫化共聚物之聚苯乙烯嵌段含量 (Ns 值)，由對總積算值之化學位移 6.9~6.3ppm 之積算值之比率而求得之後，將 Ns 值換算成爲 Os 值。其計算方法如下：

- 嵌段苯乙烯 (St) 強度：

$$(6.9\sim 6.3\text{ppm}) \text{ 積算值} / 2$$

- 無規苯乙烯 (St) 強度：

$$(7.5\sim 6.9\text{ppm}) \text{ 積算值} - 3 (\text{嵌段 St 強度})$$

- 乙烯·丁烯 (EB) 強度：

$$\text{總積算值} - 3 \{ (\text{嵌段 St 強度}) + (\text{無規 St 強度}) \} / 8$$

- NMR 所得聚苯乙烯嵌段含量 (Ns 值)

$$= 104 (\text{嵌段 St 強度}) / [104 \{ (\text{嵌段 St 強度}) + (\text{無規 St 強度}) \} + 56 (\text{EB 強度})]$$

- Os 值 = $-0.012 (Ns)^2 + 1.8 (Ns) - 13.0$

I-3) 非氫化共聚物和非氫化聚合物之乙烯結含量

使用紅外光分光光度儀 (儀器名稱：FT/IR-230，日本分光公司製品)，測共聚物時依照罕布頓法計算，單獨聚合物時依照莫利路法計算之。

I-4) 共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率

氫化率使用核磁氣共振儀 (儀器名稱：DPX-400，德國

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (79)

Bruker 公司製品) 測定之。

I-5) 重量平均分子量和分子量分布

氫化共聚物和氫化聚合物之分子量和分子量分布乃使用 CPC 儀器 (美國 Waters 公司製品) 測定之。溶媒使用四氫呋喃, 在 35°C 下測定而得。使用市販之標準聚苯乙烯所製成校準曲線 (測定標準聚苯乙烯之高峰分子量而製成), 由色譜中之高峰之分子量求得重量平均分子量。又, 分子量分布乃係重量平均分子量 (M_w) 和數平均分子量 (M_n) 之比 (即 M_w/M_n)。

I-6) 結晶化高峰和結晶化高峰熱量

氫化共聚物之結晶化高峰和結晶化高峰熱量乃係使用 DSC 儀 (儀器名稱: DSC3200S, 日本 McScience 公司製品) 測定而得。由室溫起以每分鐘 30°C 之升溫速度提高至 150°C, 然後以每分鐘 10°C 之降溫速度降至 -100°C 而測定結晶化曲線, 確認有無結晶化高峰。另外, 有結晶化高峰時, 以該高峰出現之溫度做為結晶化高峰溫度, 測定結晶化高峰熱量。

I-7) 登樂普 (Dunlap) 回彈性率

依據 BS 903 之登樂普回彈性試驗在 23°C 下測定登樂普回彈性率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (71)

I-8) 耐受傷性 (鉛筆刮擦試驗)

依據 JIS K5400 所規定之鉛筆刮擦試驗方法，測定耐受傷性。使用硬度為 HB 之鉛筆，在溫度為 23℃，荷重 200g 之條件下，刮擦由氫化共聚物所構成試料。然後，按照下列標準以肉眼評估刮擦後之情形。

	刮擦後情形
◎ :	無刮痕留存
○ :	稍有刮痕留存
x :	明顯有刮痕留存

I-9) 氫化共聚物之耐粘連性

依照下述方法測定耐粘連性。在 5cm 直徑之金屬圓筒中，放入相同形狀 (直徑約 3x 3mm 之圓筒狀) 之試料錠 60g，上面載以 1160g 之重量。該狀況下，在加溫至 42℃ 之吉爾恒溫槽中加溫 20 小時之後，觀察圓筒中之錠狀物之粘附狀態。具體言之，從圓筒取出之錠塊會崩解 (但是耐粘連性不良者保持塊狀而不會崩解)，測定 3 粒以上之錠塊重量，求得對於錠狀物總重量 (60g) 之比率 (%)。耐粘連性之良否依據下列標準而評估之。又，各錠狀物試料係添加相當於 1500ppm 之硬脂酸鈣後評估之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

錠狀物之粘附狀況		
◎ :	會崩解	由 3 粒以上之錠塊重量未滿總重量 50%
△ :	會崩解	由 3 粒以上之錠塊重量為總重量 50% 以上
x :	凝固而不會崩解	

I-10) 100%模量

採用 100%模量做為柔軟性之指標。依據 JIS K6251 所記載方法測定氫化共聚物之壓縮試片之抗拉特性，而計測 100%拉伸時之應力（下文中稱為 100%模量）。100%模量愈小軟柔性愈佳，以 $120\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下為宜。

I-11) 耐打痕性

對於由氫化共聚物所構成之 2mm 厚度之壓縮試片，從 10cm 高處掉落先端長度 10mm，寬 1mm 之長方形而重量為 500g 之楔形物。藉表面粗度形狀測定儀（日本東京精密公司製品）以雷射掃描測定試片上之受傷深度（ μm 單位）。傷痕深度在 $40\mu\text{m}$ 以下者評估為耐打痕性極為良好。

參考例 1

〈氫化觸媒之調製〉

下述實施例和比較例中，非氫化共聚物和非氫化聚合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (73

物之氫化反應所使用氫化觸媒乃按照下述方法調製而得。

經氮氣取代之反應容器中，放入 1 ℓ 之精製之環己烷，再添加 100mmol 之雙 (η^5 -環戊二烯基) 二氧化鈦。充分攪拌反應容器中之混合物下，添加含有 200mmol 之三甲基鋁之正己烷溶液，在室溫下反應大約 3 日而製得含鈦之氫化觸媒。

實施例 1

使用 2 台備有攪拌設備和夾套之內容量為 10 ℓ 之槽型反應器，按照下列方法進行非氫化共聚物之連續聚合反應。

第 1 台之反應器底中分別放入丁二烯濃度為 24 重量%之環己烷溶液 4.51 ℓ /hr，苯乙烯濃度為 24 重量%之環己烷溶液 5.97 ℓ /hr，對於 100 重量份之單體（丁二烯和苯乙烯合計）計，正丁基鋰濃度調整為 0.077 重量份之含正丁基鋰之環己烷溶液 2.0 ℓ /hr，再以對於正丁基鋰 1 莫耳計，N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺量成為 0.44 莫耳之供應速度供應含有 N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺之環己烷溶液，在 90℃ 下進行連續聚合反應。反應溫度用夾套溫度加以調整，反應器底部附近之溫度約為 88℃，反應器頂端附近之溫度約為 90℃。聚合反應器中之平均滯留時間約為 45 分鐘，丁二烯之轉化率大約為 100%，苯乙烯之轉化率為 99%。

從第 1 台出來之聚合物溶液供應到第 2 台反應器底部，同時將苯乙烯濃度為 24 重量%之環己烷溶液以 2.38 ℓ /hr

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (74

之供應速度供應到第 2 台反應器底部，在 90℃ 下連續聚合反應而製得共聚物（非氫化共聚物）。第 2 台反應器出口處之苯乙烯之轉化率為 98%。

分析連續聚合反應所得非氫化共聚物之結果，苯乙烯含量為 67 重量%，聚苯乙烯嵌段（H）含量為 20 重量%，丁二烯部分之乙烯結合量為 14 重量%。

其次，連續聚合反應所得非氫化共聚物，添加以上述氫化觸媒，按照 100 重量份之非氫化共聚物而以鈦計，添加 100ppm，在氫氣壓 0.7MPa，溫度 65℃ 下進行氫化反應。反應結束後添加甲醇，其次添加安定劑，對於 100 重量份之聚合物計，添加 0.3 重量份之十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯，而得氫化共聚物（即聚合物-1）。

聚合物-1 之氫化率為 99%，重量平均分子量為 20 萬，分子量分布為 1.9。又，以 NMR 法所測定聚合物-1 之 N_s 值為 21 重量%，由 N_s 值所求得聚苯乙烯嵌段含量（ O_s 值）為 20 重量%。

再以上述相同 NMR 法計算苯乙烯含量之結果為 67 重量%。又，經 DSC 測定結果無結晶化高峰。聚合物-1 之特性示於第 1 表中。

實施例 2

將供應到第 1 台反應器內之丁二烯溶液之供應量改為 3.38 l/hr，苯乙烯溶液供應量改為 6.87 l/hr，供應到第 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (75)

台反應器中之苯乙烯溶液供應量改爲 2.95 ℓ /hr 之外，其餘皆按照實施例 1 所示相同方法進行連續聚合反應，而得非氫化共聚物。其次，按照實施例 1 相同方法進行氫化反應，而得氫化共聚物（即聚合物-2）。聚合物-2 之特性示於第 1 表中。

實施例 3

將正丁基鋰之供應量，對於 100 重量份之單體計，改爲 0.067 重量份之濃度以外，其他皆按照實施例 1 所示相同方法進行連續聚合反應，而得非氫化共聚物。其次，再按照實施例 1 相同方法進行氫化反應，而得氫化共聚物（即聚合物-3）。聚合物-3 之特性示於表 1 中。

比較例 1

供應到第 1 台反應器中之苯乙烯溶液供應量改爲 2.06 ℓ /hr，供應到第 2 台反應器中之苯乙烯溶液供應量改爲 1.37 ℓ /hr 之外，其他皆按照實施例 1 所示相同方法進行連續聚合反應，而得非氫化共聚物。再按照實施例 1 相同方法進行氫化反應，而得氫化共聚物（即聚合物-4）。聚合物-4 之特性示於第 1 表中。

比較例 2

使用市販之苯乙烯-丁二烯無規共聚物（商品名爲「阿紗布連 6500」；日本 Elastomer 公司製品）做爲底材之聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (76)

合物，按照實施例 1 所示相同方法進行氫化反應，而得氫化共聚物（即聚合物-5）。聚合物-5 之特性示於第 1 表中。又，聚合物-5 在 35℃ 下，確認具有 4.7J/g 熱量之結晶化高峰存在。

比較例 3

供應到第 1 台反應器中之丁二烯溶液供應量改為 1 ℓ/hr，苯乙烯溶液供應量改為 10 ℓ/hr，供應到第 2 台反應器中之苯乙烯溶液供應量改為 1 ℓ/hr，之外，其他皆按照實施例 1 所示相同方法進行連續聚合反應，而得非氫化共聚物。其次，按照實施例 1 相同方法進行氫化反應，而得氫化共聚物（即聚合物-6）。聚合物-6 之特性示於第 1 表中。

比較例 4

正丁基鋰之供應量，對於 100 重量份之單體計，改為 0.2 重量份濃度之外，其他皆按照實施例 1 所示相同方法進行連續聚合反應，而得非氫化共聚物。其次，按照實施例 1 所示相同方法進行氫化反應而得氫化共聚物（即聚合物-7）。聚合物-7 之特性示於第 1 表中。

比較例 5

氫氣添加率調整為 80% 以外，其他皆按照實施例 1 所示相同方法製得氫化共聚物（即聚合物-8）。聚合物-8 之特性示於第 1 表中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

實施例 4

使用 1 台備有攪拌設備和夾套之內容量為 10 ℓ 之槽型反應器，按下述方法進行非氫化共聚物之連續聚合反應。

單體使用含有丁二烯和苯乙烯之環己烷溶液（丁二烯 / 苯乙烯之重量比為 30/70，單體濃度為 22 重量%）以 13.3 ℓ /hr，對於 100 重量份之單體計，正丁基鋰含量調整為 0.067 重量份濃度之環己烷溶液以 1.0 ℓ /hr，分別供應到反應器底部，再將 N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺以對於 1 莫耳之正丁基鋰計，按照 0.82 莫耳之供應速度供應含有 N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺之環己烷溶液，在 90℃ 下進行連續聚合反應，而得共聚物（即非氫化共聚物）。反應溫度藉夾套溫度調整，反應器底部附近溫度約為 87℃，反應器頂端溫度約為 90℃。聚合反應器內之平均滯留時間約為 45 分鐘，丁二烯之轉化率為 100%，苯乙烯之轉化率約為 96%。

連續聚合反應所得非氫化共聚物經分析結果，苯乙烯含量為 67 重量%，聚苯乙烯嵌段含量為 1 重量%，丁二烯部分之乙烯結合量為 14 重量%。

其次，連續聚合反應所得非氫化共聚物中，將上述氫化解媒，按照 100 重量份之非氫化共聚物以鈦計添加 100ppm，氫氣壓力為 0.7MPa，溫度 65℃ 下進行氫化反應。反應結束後加入甲醇，其次添加安定劑，對於 100 重量份之聚合物計，添加 0.3 重量份之十八烷基-3-(3,5-二第三丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (78)

基-4-羥苯基)丙酸酯，而得氫化共聚物(即聚合物-9)。

聚合物-9之氫化率為99%，重量平均分子量為19萬，分子量分布為1.9。又，以NMR法測定而得氫化共聚物之Ns值為8.2重量%，由Ns值所求得聚苯乙烯嵌段含量(Os值)為1重量%。又，經DSC測定結果無結晶化高峰。聚合物-9之特性示於第1表中。

實施例 5

含有單體之環己烷溶液中之丁二烯/苯乙烯之重量比改為23/77之外，其他皆按照實施例4所示相同方法進行連續聚合反應，而得氫化共聚物。其次，按照實施例4所示相同方法進行氫化反應，而得氫化共聚物(即聚合物-10)。聚合物-10之特性示於第1表中。

實施例 6

備有攪拌設備和夾套之內容量為10ℓ之槽型反應器中，加入3.3ℓ之環己烷，正丁基鋰濃度為15重量%之環己烷溶液16ml，以及N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺量，對於1莫耳之正丁基鋰計使成為0.82莫耳。然後，設定反應器內溫度為90℃，加入含有丁二烯和苯乙烯之環己烷溶液(丁二烯/苯乙烯之重量比為35/65，單體濃度為30重量%)做為單體，在反應器內進行1小時之分批式聚合反應，而得非氫化共聚物。單體之供應量到達790g時，中止單體之供應。又，聚合溫度之變化控制在±2℃以內。又，從聚合反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (79)

應開始起大約 30 分鐘後之丁二烯和苯乙烯之轉化率大約為 100%。

分析所得非氫化共聚物之結果，苯乙烯含量為 65 重量%，聚苯乙烯嵌段 (H) 含量為 8 重量%，丁二烯部分之乙烯結合量為 13 重量%。

其次，按照實施例 4 所示相同進行氫化反應，而得氫化共聚物 (即聚合物-11)。聚合物-11 之特性示於第 1 表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (80)

表 1

實施例和比較例名稱	氫化共聚物之特性						氫化共聚物之物理性						
	苯乙烯含量 (重量%)	聚苯乙烯嵌段(H)含量 (重量%)	乙炔含量 (重量%)	雙鍵結合之氫化率 (%)	重量平均分子量 (萬)	分子量分布 (Mw/Mn)	結晶化高峰 (J/g) ¹	嵌段構造 ²	回彈性 (%)	耐受傷性	耐粘連性	100%模量	耐打痕性
實施例1	67	20	14	99	20.0	1.9	無		15	◎	◎	nd	nd
實施例2	75	26	12	99	19.1	1.9	無		13	◎	◎	nd	nd
實施例3	66	18	14	97	23.2	1.9	無		17	◎	◎	nd	nd
比較例1	45	18	15	98	20.2	1.9	無		59	×	×	nd	nd
比較例2	65	8	15	97	18.5	1.1	有 (4.7)	不詳 ³	3	◎	△	160	98
比較例3	91	25	12	98	21.4	1.9	無		2	◎	◎	nd	nd
比較例4	66	19	14	99	7.5	1.8	無		7	△	×	nd	nd
比較例5	65	20	14	80	20.4	1.9	無		13	×	×	nd	nd
實施例4	67	1	14	99	19.0	1.9	無		nd	◎	nd	27	0
實施例5	73	3	13	99	18.3	1.9	無		nd	◎	nd	42	0
實施例6	65	8	13	97	21.2	1.1	無		nd	◎	nd	24	10

註：

*1：結晶化高峰存在時，高峰出現溫度做為結晶化溫度，而測定其結晶化高峰熱量(J/g)。

*2：嵌段構造係由製造方法推測，S示由共軛二烯單體（丁二烯）單位和乙炔芳香族單體（苯乙烯）所構成。

*3：因為使用市販之共聚物，所以其嵌段構造不詳。

nd：示未測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (8)

比較例 6

使用 1 台實施例 1 中所使用相同反應器。投入含有苯乙烯 6.5 重量份之環己烷溶液（濃度為 24 重量%）於反應器中，對於單體 100 重量份計，添加 0.070 重量份之正丁基鋰（15 重量%之環己烷溶液）以及對於 1 莫耳之正丁基鋰計，1.1 莫耳之四甲基乙烯二胺，在 50°C 下進行 1 小時之聚合反應。再加入含有 6.5 重量份苯乙烯之環己烷溶液（濃度為 24 重量%）在 50°C 下進行聚合反應 1 小時，而得共聚物（非氫化共聚物）。其次，按照實施例 1 相同方法進行氫化反應，而得嵌段構造為 H-B-H（H 示聚苯乙烯嵌段，B 示氫化聚丁二烯嵌段）之氫化共聚物（聚合物-12）。

聚合物-12 之分子量為 21 萬，分子量分布為 1.1，苯乙烯含量為 13 重量%，聚苯乙烯嵌段含量為 13 重量%，丁二烯部分之乙烯結合量為 78 重量%，氫化率為 99%。由苯乙烯含量和嵌段苯乙烯量之分析值可知苯乙烯之嵌段率為 100%。

比較例 7

使用 1 台實施例 1 所用相同反應器。將丁二烯濃度為 24 重量%之環己烷溶液 13.0 ℓ/hr，對於單體 100 重量份計，正丁基鋰量為 0.160 重量份濃度之環己烷溶液 1.0 ℓ/hr 分別供應到反應器之底部，再添加 N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺量，對於 1 莫耳之正丁基鋰計，以 1.1 莫耳之供應速度供應含有 N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺之環己烷溶液，進

裝

訂

線

五、發明說明 (82)

行連續聚合反應而得聚合物。反應溫度以夾套溫度調整，反應器之頂端附近之溫度約為 90°C。聚合反應器中之平均滯留時間約為 45 分鐘，丁二烯之轉化率大約為 100%。其次，按照實施例 1 同樣進行氫化反應，而得氫化聚合物（聚合物-13）。

聚合物-13 之分子量為 18 萬，分子量分布為 1.9，苯乙烯含量為 0 重量%，丁二烯部分之乙烯結合量為 22 重量%。

。

比較例 8

備有攪拌設備和夾套之內容量為 10 L 之槽型反應器中，投入含有 33.5 重量份之苯乙烯之環己烷溶液（濃度為 20 重量%），對於 100 重量份之單體計，添加 0.170 重量份之正丁基鋰（15 重量%之環己烷溶液，以及對於 1 莫耳之正丁基鋰計，添加 0.35 莫耳之四甲基乙烯二胺，在 70°C 下進行聚合反應 30 分鐘。其次，加入含有 33 重量份之丁二烯之環己烷溶液（濃度為 20 重量%）在 70°C 下進行聚合反應 1 小時。再加入含有 33.5 重量份之苯乙烯之環己烷溶液（濃度為 20 重量%）在 70°C 下進行聚合反應 30 分鐘，而得嵌段共聚物（非氫化共聚物）。所得嵌段共聚物之苯乙烯含量為 67 重量%，聚苯乙烯嵌段（H）含量為 65 重量%，丁二烯部分之乙烯結合量為 40 重量%。由苯乙烯含量和苯乙烯嵌段含量之分析值，得苯乙烯之嵌段率為 97%。

其次，非氫化共聚物中，加入上述氫化觸媒，對於 100

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (83)

重量份之非氫化共聚物以鈦計，添加 100ppm，在氫氣壓力 0.7MPa，溫度為 65°C 下進行氫化反應，而得嵌段構造為 H-B-H 之氫化共聚物（聚合物-14）。

聚合物-14 之氫化率為 98%，重量平均分子量為 7 萬，分子量分布為 1.1。

II 樹脂狀聚合物組成物

實施例 7~9 和比較例 9~12 中，製造橡膠狀聚合物組成物（即，表現樹脂之特性之組成物）。

樹脂狀聚合物組成物之特性，按照下述方法測定之。

II-1) 艾佐德衝擊試驗（耐衝擊性）

依據 JIS K7100 所規定，在 23°C 下測定艾佐德衝擊強度（帶有凹口試桿）

II-2) 加工特性

依照下列評估標準用肉眼評估注塑成型而得成型品之外觀。

○：示注塑成型品之外觀良好。

×：示注塑成型品之表面有流紋。

II-3) 抗拉特性（抗拉強度和延伸性）

依據 ASTM D638 之規定而測定，抗拉強度以 5mm/分鐘進行。

實施例 7、8 以及比較例 9~11

製造第 2 表中所示組成分之聚合物組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (84

熱可塑性樹脂使用 PPE (將 2,6-二甲苯酚氧化聚合而得還原粘度為 0.43 之聚苯醚) 和 HIPS (高衝擊性聚苯乙烯 (商品名為 475D, 日本 A&M 苯乙烯公司製造), 使用聚合物 -1、9, 聚合物 -5、6 做為氫化共聚物。氫化共聚物和熱可塑性樹脂以雙軸擠壓機 (設備名稱: PCM30, 日本池具鐵工公司製品) 混煉, 加以錠化而得組成物。擠壓條件係滾筒溫度為 300°C, 螺杆旋轉速度為 150rpm。

將所得組成物加以注塑成型而調製得試片, 測定試片之物性, 其結果示於第 2 表中。

表 2

	組成				物性	
	熱可塑性樹脂		氫化共聚物		艾佐德衝擊 強度 (J/m)	加工特性
	種類	調配量 (重量份)	種類	調配量 (重量份)		
實施例 7	PPE	50	聚合物-1	50	NB	○
實施例 8	PPE	50	聚合物-9	50	NB	○
比較例 9	PPE	50	聚合物-5	50	NB	×
比較例 10	PPE	50	聚合物-6	50	40	○
比較例 11	PPE HIPS	50		—	320	×

NB: 未被破壞。

實施例 9 和比較例 12

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (85

熱可塑性樹脂使用 HIPS (高衝擊性聚苯乙烯) (商品名為 475D, 日本 A&M 苯乙烯公司製品) 以及高 PP (聚丙烯) (商品名為 L500A, 日本 Montel Esdeique、Sunrise 公司製品), 並使用聚合物-1 做為氫化共聚物。

實施例 9 中, 使用 70 重量份之 HIPS 和 30 重量份之高 PP 和 6 重量份之聚合物-1 一起在雙軸擠壓機 (設備名稱為 PCM30, 日本 池具鐵工公司製品) 中混煉, 經錠化而得組成物。比較例 12 中, 除不用氫化共聚物之外, 按照實施例 9 製成實質上相同組成物。擠壓條件係滾筒溫度為 220℃, 螺桿旋轉速度為 250rpm。所得組成物經注塑成型而調製成試片。

測定試片之物性之結果, 含有氫化共聚物之實施例 9 之組成物之抗拉強度為 300kg/cm², 延伸為 13%, 顯示具有優異性能。另一方面, 未添加氫化共聚物之比較例 12 之組成物, 其抗拉強度為 270kg/cm², 延伸僅為 3%。

III 橡膠狀聚合物組成物

實施例 10~21 和比較例 13~19 中, 製造成橡膠狀聚合物組成物 (即, 呈現橡膠特性之組成物)。

橡膠狀聚合物組成物按照下述方法測定其物性。

III-1) 硬度

依據 JIS K6253 規定, 藉硬度計 A 型測定 10 秒鐘後之硬度值。

III-2) 拉伸應力, 抗拉強度, 切斷時伸長

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (86)

依據 JIS K6251 (使用 3 號啞鈴形試片) 而測定。使用拉伸試驗機 (日本，島津制作所製造之 AGS-100D 型) ，在拉伸速度 500mm/分鐘下測定之。

III-3) 登樂普 (Dunlop) 回彈性

按照 I-6) 項同樣方法測定。

III-4) 耐受傷性

用學振磨損試驗機 (儀器名稱：AB-301 型，日本，Tester 產業公司製品) ，先以摩擦布巾 3 號棉將成型薄片表面 (光澤鏡面) 用荷重 500g 力量摩擦 100 次，再用光澤測定儀測定摩擦前後之光澤度之變化。耐受傷性以下列標準而評估之。

	光澤度之變化
◎ :	0~-5 以內
○ :	超過 -5~-10 以內
△ :	超過 -10~-50 以內
x :	超過 -50

III-5) 耐摩擦性

用學振磨損試驗機 (儀器名稱：AB 301 型，日本，Tester 產業公司製品) ，先以摩擦布巾 3 號棉將成型薄片表面 (表皮壓紋加工面) 用荷重 500g 力量摩擦，測定摩擦後之體積減少量。耐摩擦性按照下列標準而評估之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (87

	摩擦 10,000 次後之體積減少量
◎ :	0.01ml 以下
○ :	超過 0.01 而 0.05ml 以下
△ :	超過 0.05 而 0.10ml 以下
x :	超過 0.1ml

III-6) 加熱變形性

依據 JIS K6723 而進行加熱變形試驗。變形率 (%) 愈小耐熱性愈佳。

實施例 10~13

使用下列橡膠狀聚合物成分，製造第 3 表中所示組成之橡膠狀聚合物組成物。

SEBS：苯乙烯丁二烯嵌段共聚物之氫化物（商品名：他夫德克 H1221，日本，旭化成公司製品），

SIS：苯乙烯異戊二烯嵌段共聚物（商品名：海布拉 5127，日本 Kurare 公司製品），

SEPS：苯乙烯異戊二烯嵌段共聚物之氫化物（商品名：海布拉 7125，日本，Kurare 公司製品），

TPO：烯烴系彈性物（商品名：住友 TPE820，日本，住友化學公司製品）。

氫化共聚物使用聚合物 -1。

將 70 重量份之聚合物 -1 和 30 重量份之橡膠狀聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (88

用雙軸擠壓機（設備名稱：PCM30，日本，池具鐵工公司製品）混煉，製錠而得組成物。擠壓條件係滾筒溫度為 230℃，螺桿旋轉數為 300rpm。所得組成物經壓縮成型而得試片。

測定各試片之拉伸特性，其結果示於第 3 表中。

表 3

			實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13
組成分 (重量份)	氫化聚合物	聚合物-1	70	70	70	70
	橡膠狀聚 物成分	SEBS	30	—	—	—
		SIS	—	30	—	—
		SEPS	—	—	30	—
		TPO	—	—	—	30
拉伸特性	100%模量(kg/cm ²)		26	46	43	44
	抗拉強度(kg/cm ²)		170	180	150	120
	伸長(%)		600	500	450	500

實施例 14~18 和比較例 13~19

使用第 4 表中所示下列化合物製造聚合物組成物。

PVC：聚氯乙烯橡膠（商品名：Sumiflex K580CF1，日本，住友 Bakelite 公司製品），

PP：聚丙烯樹脂（230℃，2.16kg 之條件下所測定之 MFR 為 13g/分鐘）（商品名：PM801A，日本 Sunaromar 公

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (89

司製品) ,

PPE : 聚苯醚樹脂 [以還原粘度為 0.54 之聚 (2,6-二甲基-1,4-伸苯基) 醚合成而得] , 以及

Mg(OH)₂ : 氫氧化鎂 (商品名 : 奇士馬 5A , 日本 , 協和化學工業公司製品) 。

將第 4 表中所示各成分用亨謝耳混合機混合後 , 藉雙軸擠壓機在 230°C (實施例 15、17 和 18 , 比較例 14~18) 或 270°C (實施例 16) 之條件下熔融混煉 , 而得組成物之錠狀物。又 , 為抑制薄片之粘連性 , 添加芥酸醯胺 1 重量%和微結晶蠟 0.4 重量%於氫化聚合物中。雙軸擠壓機之螺桿旋轉速度為 300rpm。所得組成物經壓縮成型而得 2mm 厚度之薄片做為試片。

又 , 實施例 14 中僅用聚合物-1 , 比較例 13 中僅用聚合物-4 , 比較例 19 中僅用聚氯乙稀橡膠 , 在 200°C 下壓縮成型而製成 2mm 厚度之薄片。

測定各試片之物性 , 其結果示於第 4 表中。

具備優異之耐受傷性和耐磨損性之本發明之橡膠狀聚合物組成物可提供建築材料和電線被覆材料用途。

實施例 18 之組成物使用 ARES 動態分析儀 (儀器名稱 : Ares-2KFRTN1-FCO-STD , 日本 Rheometric, Sci-entific. F. E. 公司製品) , 以扭轉方式 (測定頻率 : 1Hz) 求得動態粘彈性譜 , 其結果示於第 1 圖。

實施例 18 之組成物之動態粘彈性譜之 $\tan\delta$ 高峰在室溫附近 , 乃表示其耐振動性良好。具有優異之耐振動性之組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (90)

成物可提供耐振動，防止噪音材料或建築材料用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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 (91

表 4

組成分 (重量份)	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	比較例13	比較例14	比較例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19
氯化聚 合物	100	80	80	80	60	-	-	-	-	-	-	-
聚合物-1	-	-	-	-	-	100	80	-	-	-	-	-
聚合物-4	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
聚合物-12	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
聚合物-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	60	-
成分(1) (1)PVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
成分(2) (2)-1 PP	-	20	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
(2)-2 PPE	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分(3) (3)Mg(OH) ₂	-	-	-	20	40	-	-	20	40	20	40	-
物性												
硬度	71	87	85	71	73	59	76	36	38	85	86	66
100%應力(kg/cm ²)	59	100	105	42	40	27	51	6	6	38	36	47
200%應力(kg/cm ²)	75	104	169	56	48	28	58	7	7	41	37	69
300%應力(kg/cm ²)	88	108	-	74	59	31	64	8	7	46	40	90
抗拉強度(kg/cm ²)	112	127	202	117	97	48	77	52	27	136	134	114
切斷時伸長(%)	470	490	290	450	470	950	690	1220	1480	840	910	400
登樂普回彈性(%)	15	16	16	11	11	59	48	46	33	56	48	22
耐受傷性	◎	○	◎	◎	◎	△	△	x	x	x	x	△
耐磨損性	○	○	◎	◎	◎	x	x	x	x	x	x	○
有無擴散	nd	nd	nd	無擴散	無擴散	nd	nd	無擴散	無擴散	擴散	擴散	nd
透明性	nd	nd	nd	透明	透明	nd	nd	不透明	不透明	不透明	不透明	nd

*1: 外觀特性以肉眼評估之。

nd: 示未測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (92

實施例 19~21

使用下列成分製造第 5 表中所示組成之橡膠狀聚合物組成物。

SEBS：苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物之氫化物（商品名：他夫德克 H1221，日本，旭化成公司製品），

SEPS：苯乙烯/異戊二烯嵌段共聚物之氫化物（商品名：色布頓 S4055，日本，Kurare 公司製品），

無規 PP：無規聚丙烯（商品名：PC630A，日本，Montel Esdieque、Sunrise 公司製品），以及

軟化劑：操作油（商品名：PW-90，日本，出光興產公司製品）。

按照第 5 表中所示組成使用氫化共聚物，橡膠狀聚合物（SEBS 或 SEPS）和熱可塑性樹脂（PP），將所有成分用雙軸擠壓機（機器名稱：PCM30，日本，池貝鐵工公司製品）混煉，製錠而得組成物。擠壓條件係滾筒溫度為 230℃，螺桿旋轉數為 300rpm。所得組成物和實施例 14 同樣壓縮成型而得 2mm 厚度之試片。測定試片之物性，其結果示於第 5 表中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (93

表 5

			實施例 19	實施例 20	實施例 21
組成 (重量份)	氫化聚合物	聚合物-1	70	30	40
	橡膠狀聚合 物	SEBS	15	35	—
		SEPS	—	—	30
	熱可塑性樹 脂	無規 PP	15	35	20
	軟化劑	操作油	—	—	10
拉伸特性	100%模量(kg/cm ²)		53	54	25
	抗拉強度(kg/cm ²)		140	140	60
	伸長(%)		500	700	700
加熱變形性	120°C變性率(%)		17	2	15
	150°C變性率(%)		58	81	50

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

IV 難燃性組成物

實施例 22 中製成難燃性組成物。

實施例 22

使用聚合物-1 做為氫化共聚物，難燃劑乃使用氫氧化鎂（商品名：奇士馬 5A，日本，協和化學工業公司製品）。將 40 重量份之聚合物-1 和 60 重量份之氫氧化鎂用亨謝耳混合機混合後，用雙軸擠壓機（機器名稱：PCM30，日

五、發明說明 (94

本，池貝鐵工公司製品) 熔融混煉，而得組成物之錠狀物。熔融混煉之溫度為 220℃，螺桿旋轉數為 250rpm。所得組成物經壓縮成型製成 2mm 厚度之成型薄片做為試片。

所得試片之硬度、拉伸特性(包括伸長)以及耐磨損性分別依照上記 III-1)，III-2) 和 III-5) 之方法測定，難燃劑依據 UL94 之難燃性試驗進行評估。具體言之，由試片製得 127mm×12.7mm 大小之長方形小片，依照 UL94 之標準進行難燃性試驗。然後按照 UL94 之判斷標準加以分級，其結果示於第 6 表中。

表 6

實施例 22		
組成 (重量份)	氫化共聚物：聚合物-1	40
	難燃劑：氫氧化鎂	60
物性	硬度	80
	抗拉強度(kg/cm ²)	72
	切斷時伸長(%)	500
	耐磨損性	◎
	燃燒性	V-0

上述組成物可提供必須具備難燃性之建築材料或電線被覆材料有益用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (95)

V 交聯氫化共聚物

實施例 23 和實施例 24 中製成交聯氫化共聚物。

交聯氫化共聚物依照下列方法測定其物性。

V-1) 硬度

按照上述 III-1 項中所記載方法測定之。

V-2) 拉伸特性 (包括伸長)

按照上述 III-2 項中所記載方法測定之。

V-3) 壓縮永久變形

依據 JIS K0262 之方法進行壓縮永久變形試驗。測定條件係 70℃ 下 22 小時。

V-4) 耐彎曲性

依據 JIS K6260 之方法進行發生龜裂試驗。在長度為 150mm，寬度為 25mm，厚度為 6.3mm 之試片上，與以半徑為 2.38mm 之凹陷，測定彎曲 100,000 次後之龜裂長度 (mm)。測定溫度為 23℃。

實施例 23 和實施例 24

使用第 7 表中所示有機過氧化物做為交聯劑，將氫化共聚物加以動態交聯而製造得交聯氫化共聚物。使用聚合物 -1 做為氫化共聚物，有機過氧化物使用過已烯 25B (商品名) (日本油脂公司製品) 或過已烷 25B (商品名) (日本油脂公司製品)。將氫化共聚物和有機過氧化物混合後，用雙軸擠壓機 (機器名：PCM30，日本池貝鐵工公司製品) 熔融混煉而得交聯氫化共聚物之錠狀物。熔融混煉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (96

溫度在實施例 23 為 220°C，實施例 24 為 210°C，螺桿旋轉數皆用 250rpm。將交聯氫化共聚物壓縮成型而製得 2mm 厚度之成型薄片做為試片。又，另外製成 6.3mm 厚度薄片做為耐彎曲性試驗用試片。測定試片之物性，其結果示於第 7 表中。

表 7

		實施例 23	實施例 24
組成 (重量份)	氫化共聚物	100	100
	有機過氧化 物	過己烯 25B	2
		過己烷 25B	—
物性	硬度	58	60
	抗拉強度 (kg/cm ²)	124	139
	切斷時伸長 (%)	440	410
	壓縮永久變形 (70°C) (%)	65	70
	耐彎曲性 (mm)	1.2	1.3

VI 發泡體

實施例 25~27 中，使用下列成分製成發泡體。

熱可塑性樹脂：HIPS (商品名：475D，日本 A&M 苯乙烯公司製品)，

滑石：微愛司 P-4 (商品名，日本滑石公司製品)

交聯劑：過氧化物 (商品名，過枯烯 D，日本油脂公

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (97

司製品) ，

交聯助劑：三羥甲基丙烷·三甲基丙烯酸酯 (商品名：Sunester TMP，日本三新化學公司製品) ，以及

發泡劑：偶氮二甲醯胺 (商品名：維好 AC#3 日本，永和化成公司製品) 。

實施例 25

使用聚合物-1 做爲氫化共聚物製成發泡薄片。對於 100 重量份之聚合物-1，加入 2 重量份之滑石，0.3 重量份之硬脂酸鋅，用混合機混合之。所得混合物用擠壓機 (單軸擠壓機：L/D=30) 在 230℃ 下熔融混煉，從設在擠壓機之中段處之發泡劑注入孔以聚合物之 3 重量%量注入混合丁烷 (正丁烷 65%和異丁烷 35%之混合物) 於上述熔融混煉物中。繼之，在擠壓機螺桿後段處冷卻至 160℃，由模頭擠壓使之發泡而得發泡體。

實施例 26

使用 50 重量份之聚合物-1 和 50 重量份之熱可塑性樹脂 (HIPS (商品名：士泰龍 175D，日本，A&M 苯乙烯公司製品)) 所構成組成物，按照實施例 19 同樣方法添加發泡劑製成發泡體。

實施例 27

製造交聯發泡體。使用 100 重量份之聚合物-1，10 重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (98

量份之滑石，0.7 重量份之交聯劑（過氧化物），0.3 重量份之交聯助劑，1.5 重量份之氧化鋅，0.5 重量份之硬脂酸，0.5 重量份之硬脂酸鋅，2.5 重量%之發泡劑（偶氮二甲醯胺）在班伯里混合機中混煉，然後再用輥輾機混煉後，成型為 12mm 厚度之薄片。將該薄片加熱至 160℃ 而發泡 14 分鐘，製得發泡倍率（由測定密度而計算）大約為 4 倍之發泡體。

VII 多層薄膜

實施例 28~31 中，使用下列成分製成多層薄膜。

EVA：乙烯/乙酸乙烯酯共聚物（商品名：NUC-3753，日本 Unicar 公司製品），

EVOH：乙烯/乙烯醇共聚物，

PP：聚丙烯（商品名：F-226D，日本 Grand Polymer 公司製品），以及

粘接性聚烯烴：阿多馬 NF500（商品名，日本，三井化學公司製品）。

按照下述方法測定多層薄膜之物性。

VII-1) 拉伸試驗

依據 JIS K-6251（使用 1 號型啞鈴形試片），使用日本，島油製作所製品之 AGS-100D 型拉伸試驗儀以拉伸速度 500mm/分鐘進行測定。

VII-2) 彈性恢復

將薄膜在寬度方向延伸 10% 之後，將先端曲率半徑為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (99)

12.5mm 之棍棒壓入直徑為 45mm 之膜面，求其 1 分鐘以內恢復界限之深度。進行 5 次試驗以其平均值表示之。

VII-3) 全光透過率和濁度

依據 JIS K7361-1 使用濁度計 (儀器名稱：NDH-2000 ，日本電飾公司製品) 以試驗片厚度 2mm 測定之。

VII-4) 熱收縮率

將 100mm 四方之薄膜試料放入設定在 80℃ 之空氣開放型恒溫槽中，在能自由收縮狀況下處理 10 分鐘，求得薄膜之收縮率。熱收縮率以收縮量和原有尺寸之商值用百分比表示之。單軸拉伸時測延伸方向之值，雙軸拉伸時測縱橫兩方向之各值。

VII-5) 氧氣透過性

依據 JIS K-7126 用 B 方法 (等壓方法) 測定之。

VII-6) 剝離試驗

進行 T 型剝離試驗。薄片寬 15mm 經熱封 (120℃) 之薄膜試料之未封密部分以夾子挾緊，在拉伸速度為 300mm/分鐘之條件下進行拉伸試驗。密封部分剝落時之強度經測定做為剝離強度。

實施例 28

使用由三層用 T 模頭和單軸擠壓機組成之三層薄膜擠壓成型機，製成厚度為 30μm，由 EVA/聚合物-1/EVA (各層厚度比率為 20%/60%/20%) 所構成之三層薄膜。

該薄膜之評估結果示於第 8 表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (100

表 8

		實施例 28
薄膜厚度 (μm)		30
斷裂強度 (MPa)	MD	72
	TD	51
斷裂伸長 (%)	MD	480
	TD	500
拉伸彈性率	MD	75
	TD	55
濁度		3.4
全光透過率 (%)		96
彈性恢復性 (mm)		15

註：MD 示機器擠壓方法，TD 示和擠壓方向成垂直方向。

實施例 29

以聚合物 -1 為兩個表面層，使用 5 層 T 模頭擠壓製成由聚合物 -1/粘接性聚烯烴/EVOH/粘接性聚烯烴/聚合物 -1 所構成之五層薄膜，其厚度約為 $60\mu\text{m}$ ，各層厚度之比率自外側起為 35%/7.5%/15%/7.5%/35%。又，擠壓時為抑制薄膜之粘連性，添加 1 重量%之芥酸醯胺和 1 重量%之硬脂酸單甘油酯於聚合物 -1 中。該薄膜之氧氣透過率經測定結果為 $0.62\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$ 顯示良好之數值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (101

實施例 30

按照實施例 28 所示相同方法製成由 EVA/聚合物-1/PP (各層厚度比率為 20%/60%/20%) 所構成三層之原料薄膜 (為再加製成薄膜用之薄膜)。所得原料薄膜按照縱向為 3.2 倍，橫向為 2.8 倍同時拉伸製成厚度約為 60 μ m 之薄膜。80 $^{\circ}$ C 下之熱收縮率，縱向為 45%，橫向為 40%，甚為良好。

實施例 31

按照實施例 28 所示相同方法製成由 PP/聚合物-1 (各層厚度比率為 50%/50%) 所構成之雙層薄膜，其厚度為 30 μ m。將兩張薄膜以聚合物-1 所構成層面成為內側互相重疊，按照 15mm 寬在 120 $^{\circ}$ C 下進行熱封處理。將經熱封處理之薄膜施以剝離試驗結果，剝離強度為 2kg 顯示密封性良好。

VIII 高頻熔合性組成物

實施例 32~34 中製成高頻熔合性組成物

高頻熔合性組成物按照下列方法測定其物性。

VIII-1) 介電特性

使用 0.5mm 厚度之薄片，依照 ASTM 150 之方法在 100MHz 之頻率條件下，測定其介電率，電介質損耗角正切，損失係數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (102

VIII-2) 透明性

使用 0.5mm 厚度之薄片，用肉眼評估其透明性。

實施例 32~34

使用下列成分按照第 9 表中所示組成製成高頻熔合性組成物。

PP：聚丙烯樹脂（商品名：PL500A，日本，Montel、Esdieque、Sunrise 公司製品）

PEG：聚乙二醇

EVA：乙烯/乙酸乙烯酯共聚物（商品名：NUC-3195，日本 Unicar 公司製品）。

使用聚合物-1 做為氫化共聚物，以 30mm ϕ 之雙軸擠壓機（機器名：PCM30，日本池貝鐵工公司製品）將各成分熔融混煉，製錠而得組成物。擠壓條件係熔融混煉溫度為 210℃，螺桿旋轉數為 200rpm。繼之，使用壓縮成型機，以壓縮溫度 200℃，壓力 100kg/cm² 之條件下壓縮成型而得 0.5mm 厚度之成型薄片。所得組成物之特性示於第 9 表中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (103

表 9

		實施例 32	實施例 33	實施例 34
調配組成 (重量份)	聚合物-1	100	100	100
	PP	100	100	125
	PEG	6	12	8
	PVA	0	0	25
介電特性	介電率	2.9	3.0	3.0
	電介質損耗角正切	0.004	0.009	0.004
	損失係數	0.013	0.026	0.011
透明性		透明	透明	透明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

IX 燒結搪塑材料

實施例 35 和實施例 36 中製成燒結搪塑材料。

燒結搪塑材料之物性按照下列方法測定之。

IX-1) 凝膠分率

將交聯組成物 5mg (以 W_1 示之) 放入試料瓶中，再加入 50ml 之二甲苯，使用鋁塊浴在 120°C 下萃取 12 小時。萃取物用不銹鋼網過濾，回收鋼網上之未溶解部分。在 105°C 下乾燥該未溶解成分 5 小時並秤量之 (以 W_2 示之)。

按照下式使用 W_1 和 W_2 計算凝膠分率

$$\text{凝膠分率} = (W_2/W_1) \times 100$$

五、發明說明 (104

IX-2) 粉末之平均粒徑

就機械粉碎氫化共聚物組成物之錠狀物所得粉末，測定其平均粒徑。將 100g 之粉末用 JIS Z8801 之標準篩（篩框徑為 200mm，深度為 45mm，並具備下列所示五種尺寸之名稱）藉衝擊式篩網振盪機（日本，飯田製作公司製品）振盪 15 分鐘，然後測定殘留各篩中之粉末重量（ $Y_1 \sim Y_5$ ）。使用 $X_1 \sim X_5$ 和 $Y_1 \sim Y_5$ 之數值，依照下式求得平均粒徑。

$$\text{平均粒徑} = \frac{Y_1 \times X_1 + Y_2 \times X_2 + Y_3 \times X_3 + Y_4 \times X_4 + Y_5 \times X_5}{(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5)}$$

上式中， $X_1 \sim X_5$ 如下：

X_1 ：500 μm （泰勒標準篩 32mesh）

X_2 ：250 μm （泰勒標準篩 60mesh）

X_3 ：180 μm （泰勒標準篩 80mesh）

X_4 ：106 μm （泰勒標準篩 150mesh）

X_5 ：75 μm （泰勒標準篩 200mesh）

又， $Y_1 \sim Y_5$ 分別示相對應於 $X_1 \sim X_5$ 之殘存粉末之重量。

IX-3) 粉末燒結搪塑性

為評估粉末燒結搪塑性，使用第 2 圖（a）~（d）所示裝置製造粉末燒結搪塑品。又，第 2 圖（a）~（c）分別示粉料供應箱之正面、側面，以及上面部分之說明用概況圖，第 2 圖（d）示容納有氫化共聚物組成物粉料之粉料供應箱和裝設在其上面之燒結搪塑用備有紋之鎳質電鑄模型之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (105

說明用概略側面圖。第 3 圖示燒結搪塑品之剖面圖。

備有單軸旋轉柄 (1) 之單軸旋轉粉末燒結搪塑裝置上所裝設之 300mm×300mm，深度為 200mm 之不銹鋼製方形容器 (下文中稱為「粉末供應箱」) (3) 中，投入 2kg 之氫化共聚物組成物粉料。繼之，在該粉末供應箱 (3) 之上面藉夾具裝設予加熱為 230℃，具有伐倒切口部分之梯形之備有壓紋之鎳質電鑄模型 (4) (參照第 2 圖 (d))。旋轉以軸聯接在成型裝置之旋轉軸 (2) 上之單軸旋轉柄 (1)，使粉料供應箱 (3) 和備有壓紋之鎳質電鑄模型 (4) 同時向左右重複各旋轉 5 次。然後用木鎚敲打備有壓紋之鎳質電鑄模型 (4) 2~3 次，掃落過剩之粉料 (5)。從粉料供應箱 (3) 取下備有壓紋之鎳質電鑄模型 (4)，在 300℃ 之加熱爐中加熱 30 秒鐘而熔融氫化共聚物組成物。其次，將模型加以水冷，由模型中取出成型品 (6) (參照第 3 圖)。然後就所得成型品之性狀，依照下列標準評估氫化共聚物組成物粉料之粉料燒結搪塑特性。

成型品之性狀

○：成型品上無針孔

×：成型品上針孔顯眼，且內面之平滑不良。

IX-4) 耐熱性試驗

從 IX-3) 之粉末燒結搪塑而得成型品切取 50×50mm 正方形試片。試片上放置 3 層之紗布，加上 40mm \varnothing × 500g 之荷重下放置於 115℃ 之烘箱中 24 小時。取出試片用肉眼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (106)

觀察試片表面之受傷情形，按照下列標準評估之。

受傷情形

- ：成型品表面無紗布痕跡。
- x：成型品表面有顯明的紗布痕跡。

IX-5) 柔軟性

從 IX-3) 之粉末燒結搪塑而得成型品切取 50×50mm 正方形切法。將試片以 180° 彎曲，用肉眼觀察該彎曲部分有無白化，並依照下列標準評估柔軟性。

有無白化痕跡

- ：成型品之彎曲部分無白化痕跡。
- x：成型品之彎曲部分有白化痕跡。

實施例 35

將 80 重量份之氫化共聚物（聚合物-1），20 重量份之聚丙烯（230℃ 下之 MFR 為 50g/10 分鐘之結晶性聚丙烯，商品名：K7750，日本 窒素公司製品）加以乾燥混合。其次，用加壓捏和機（機器名稱：DS3-7.5MHH-E，日本 森山製作所製品）加以混煉，用輥製成片狀後製錠。將該錠狀物和液態氮一起導入粉碎機（機器名稱：渦輪磨 T-400 型，日本 渦輪工業公司製品），進行冷凍粉碎而成粉末。該粉末之 100 重量%可篩過 32mesh 篩網。評估粉末之粉末燒結搪塑性之結果，所得成型品重量為 260g，厚度 1.1mm

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (107

，無針孔，成型品之定常部位和伐倒切口部分（參照第 3 圖之（6）和（7））有顯明之壓紋圖案充分表現出來之厚肉而均一性優異之製品。耐熱性試驗之結果無紗布痕跡甚為良好。又，柔軟性之評估結果，在彎曲部分無白化現象也甚良好。評估結果示於第 10 表中。

實施例 36

氫化共聚物（聚合物-1）80 重量份和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物（190℃下之 MFR 為 20g/10 分鐘，商品名：Ultrasen 633，日本東曹公司製品）20 重量份中，調配以 3.5 重量份之 2,5-二甲基-2,5-二（第丁基過氧化）己烯-3（商品名：過己烯 25B-40，日本油脂公司製品）做為有機過氧化物，並加以乾燥混合。其次，用加壓捏和機（機器名稱：DS3-7.5MHH-E，日本，森山製作所製品）混煉，用輥製成片後，獲得經交聯之組成物之錠狀物。該交聯組成物之凝膠分率為 88%。該錠狀物和液態氮一起導入粉碎機（機器名稱：渦輪磨 T-400 型，日本渦輪公司製品），進行冷凍粉碎而製成粉末。該粉末之 100 重量%篩過 32mesh 篩網。評估粉末之粉末燒結搪塑性之結果，所得成型品重量為 260g，厚度為 1.1mm，而無針孔，在成型品之定常部分和伐倒切口部（參照第 3 圖之（6）和（7））有顯明之壓紋圖案充分再現之厚肉而均一性優異之製品。耐熱性試驗之結果無紗布痕跡而良好。又，評估其柔軟性，其彎曲部分無白化現象而良好。其評估結果示於第 10 表中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (108)

表 10

評估結果	實施例 35	實施例 36
粉末平均粒徑 (μm)	160	165
粉末成型性	○	○
耐熱性	○	○
柔軟性	○	○

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

X 粘接性組成物

實施例 37 中製成粘接性組成物。

粘接性組成物之物性以下列方法測定之。

X-1) 熔融粘度 (cP)

使用布魯克費度型粘度計測定 180°C 下之粘接性組成物之熔融粘度。

X-2) 軟化點 (環球儀法)

依據 JIS-K2207 之方法，測定粘接性組成物之軟化點。將試料填充在規定之環中，在水中保持環之水平，放置 3.5g 之球在試料之中央。液溫以 5°C /分鐘之速度提升，測定當試料由於球之重量而觸及環架底板時之溫度做為軟化點。

X-3) 熔融粘度變化率

使用布魯克費度型粘度計測定 180°C 下之混煉直後之粘接性組成物之熔融粘度做為 η_0 ，粘接性組成物放置在 180

訂

線

五、發明說明 (109)

℃之溫度環境下 48 小時後之 180℃之熔融粘度做為 η_1 ，按照下述方法求得熔融粘度變化率做為熱安定性之指標。

$$\text{熔融粘度變化率 (\%)} = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} \times 100$$

X-4) 粘接力

將粘接性組成物以熔融狀態取出，用塗布器塗布在聚酯薄膜上成為 50 μ m 厚度而製成粘接膠帶試驗品。將 25mm 寬之粘接膠帶試驗品貼附在不銹鋼板上，以剝離速度為 300mm/分鐘測定 180 度剝離力。

實施例 37

使用聚合物-1 做為氫化共聚物，並以克麗阿龍 P-105 (商品名) (日本 Yashara Chemical 公司製品) 做為粘度賦與劑以及代阿那操作油 PW-90 (商品名) (日本 出光興產公司製品) 做為軟化劑，對於 100 重量份之聚合物-1，調配 300 重量份之粘度賦與劑，100 重量份之軟化劑，在 180℃下於 1 公容量之備有攪拌機之容中熔融混煉 2 小時，而製成熱熔融型粘接性組成物。又，粘接性組成物中，對於 100 重量份之聚合物-1 計，調配以 1 重量份之 2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯甲基)-4-甲基基丙烯酸酯做為安定劑。

所得粘接性組成物之 180℃下之熔融粘度為 10,500，軟化點為 116℃，熔融粘度變化率 (%) 為 9.5%，粘接力為

五、發明說明 (110

1,400gf/10mm。

XI 瀝青組成物

實施例 38 和比較例 20 中製成瀝青組成物。

瀝青組成物之物性依據下列方法測定之。

XI-1) 軟化點

按照 X-2) 中所示方法，但以甘油代替水而測定之。

XI-2) 伸長度

依據 JIS-K 2207 之方法測定之。將試料導入模型製成所定形狀之後，在恒溫水槽中保持於 15℃。然後，以 5cm/分鐘之速度拉伸試料，測定試料切斷為止所伸長距離。

XI-3) 高溫貯藏安定性 (分離特性)

製造直後之瀝青組成物導入內徑為 50mm，高度為 130mm 之鋁罐之上限，在 180℃ 之烤箱中加熱 24 小時。取出鋁罐使之自然冷卻，降低到室溫之瀝青組成物，自下端起 4cm 和上端起 4cm 處之部分採取試料，分別測定其軟化點。以上層部分和下層部分之軟化點之差距做為高溫貯藏安定性之指標。軟化點差距愈小其高溫貯藏安定性愈佳。

實施例 38 和比較例 20

製造第 11 表中所示組成之瀝青組成物。

750ml 之金屬罐中投入 400g 之純淨瀝青 60-80 (日本石油公司製品)，將金屬罐充分浸漬在 180℃ 之油槽中。繼之，熔融狀態之瀝青中，攪拌下慢慢以少量投入所定量之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)1

氫化共聚物。當氫化共聚物全部投入後以 5000rpm 之旋轉速度攪拌 90 分鐘而得瀝青組成物。

所得瀝青組成物之特性示於第 11 表中。

表 11

	嵌段共聚物		瀝青調配 量 (重量份)	軟化點 (°C)	伸長度 (cm)	高溫貯藏安定性 (軟化點差距) (°C)
	種類	調配量 (重量份)				
實施例 38	聚合物-1	8.5	100	83	30	3
比較例 20	聚合物-14	8.5	100	76	5	3

由第 11 表之結果可知本發明之瀝青組成物在軟化點、伸長度、高溫貯藏安定性上面顯示優異之均衡性狀。另一方面，比較例 20 之瀝青組成物之伸長度就非常低。

產業上之利用可行性

本發明之氫化共聚物富於柔軟性，具有優異之回彈性和耐受傷性，並且操作處理性（耐粘連性）良好。再加上本發明之氫化共聚物和其他熱可塑性樹脂或橡膠狀聚合物混合而成之氫化共聚物組成物，具有優異之耐衝擊性、抗拉強度、成型加工性等。因此，善用上述特性可以提供本發明之氫化共聚物、氫化共聚物組成物以及其交聯物，補強性填充劑調配物、發泡體、發層薄膜、多層薄片、建築

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (112

材料、耐振動。防止噪音材料、電線被覆材料、高頻熔合性組成物、燒結搪塑材料、粘接性組成物、瀝青組成物等有益用途。又，本發明之氫化共聚物、聚合物組成物，或上述材料以注塑成型或擠壓成型等方法所製成之各種形狀之成型品可以提供汽車零件（汽車內裝材料，汽車外裝材料）、食品包裝容器等各種容器、家電器用品、醫療機器零件、工業用零件、玩具等有益用途。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 經氫化之共聚物)

本發明提供含有共軛二烯單體單位和乙烯芳香族單體單位而成非氫化共聚物經氫化所得含有該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段(H)，且具有下列特性之氫化共聚物。

(1) 對該氫化共聚物重量計，該乙烯芳香族單體單位含量超過60重量%而未滿90重量%，(2) 對該非氫化共聚物重量計，該聚合物嵌段(H)含量為1~40重量%，(3) 重量平均分子量超過10萬，而在100萬以下，(4) 該共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率在85%以上，(5) 分析該氫化共聚物所得示差掃描熱量譜(DSC)中，-50~100℃範圍內，實質上無結晶化高峰存在。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

訂

六、申請專利範圍 1

1. 一種經氫化之共聚物，其特徵為使含有共軛二烯單體單位和乙烯芳香族單體單位之非氫化共聚物經氫化所得，其為至少含有一個該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段（H）之氫化共聚物，且具有下列（1）~（5）項特性，

（1）對該氫化共聚物之重量計，該乙烯芳香族單體單位含量在超過 60 重量%而 90 重量%未滿範圍內，

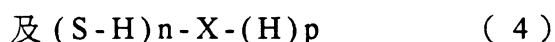
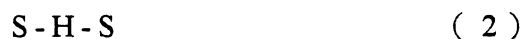
（2）對該非氫化共聚物重量計，該聚合物嵌段（H）含量在 1~40 重量%範圍內，

（3）重量平均分子量超過 10 萬而 100 萬以下範圍內，

（4）該共軛二烯單體單位之雙鍵結合之氫化率在 85% 以上，

（5）分析該氫化共聚物所得示差掃描熱量譜（DSC）中，-50~100℃範圍內實質上無結晶化高峰存在。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經氫化之共聚物，其中，該非氫化共聚物係選擇自下列式（1）~（4）所示嵌段共聚物所構成群中至少一種之嵌段共聚物，



（上式中，各個 S 分別獨立示由該共軛二烯單體單位和該乙烯芳香族單體單位所構成無規共聚物嵌段；各個 H 分別獨立示該乙烯芳香族單體單位之聚合物嵌段；各個 X

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

分別獨立示偶合劑殘基； m 示 2 以上之整數， n 和 p 分別獨立示 1 以上之整數）。

3. 如申請專利範圍第 2 項之經氫化之共聚物，其中，該非氫化共聚物係該式（1）所示嵌段共聚物。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之經氫化之共聚物，其為發泡體。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之經氫化之共聚物，其為成形品。

6. 如申請專利範圍第 5 項之經氫化之共聚物，其為多層薄膜或多層薄片。

7. 如申請專利範圍第 5 項之經氫化之共聚物，其為藉選自擠壓成型、壓注成型、空心成型、加壓成型、真空成型、發泡成型、複層擠壓成型、複層壓注成型、高頻熔合成型以及燒結搪塑成型等方法所得之成型品。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之經氫化之共聚物，其為建築材料、耐振動、防噪音材料或電線被覆材料。

9. 一種經交聯氫化之共聚物，其特徵為將如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之氫化共聚物在硫化劑之存在下交聯而製得者。

10. 一種經氫化之共聚物組成物，其特徵為含有 1~99 重量份如申請專利範圍第 1 項之經氫化之共聚物（a），以及 99~1 重量%之至少一種選自該經氫化之共聚物（a）以外之熱可塑性樹脂和該經氫化之共聚物（a）以外之橡膠狀聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝

六、申請專利範圍 3

合物所成群之聚合物者。

11. 如申請專利範圍第 10 項之經氫化之共聚物組成物，其為發泡體。

12. 如申請專利範圍第 10 項之經氫化之共聚物組成物，其為成型品。

13. 如申請專利範圍第 12 項之經氫化之共聚物組成物，其為多層薄膜或多層薄片。

14. 如申請專利範圍第 12 項之經氫化之共聚物組成物，其為以選自擠壓成型、壓注成型、空心成型、加壓成型、真空成型、發泡成型、複層擠壓成型、複層壓注成型、高頻熔合成型以及燒結搪塑成型方法等所成方法所得之成型品。

15. 如申請專利範圍第 10 項之經氫化之共聚物組成物，其為建築材料、耐振動、防噪音材料或電線被覆材料。

16. 一種經交聯氫化之共聚物組成物，其特徵為將如申請專利範圍第 10 項之經氫化之共聚物組成物在加硫劑之存在下交聯而製成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

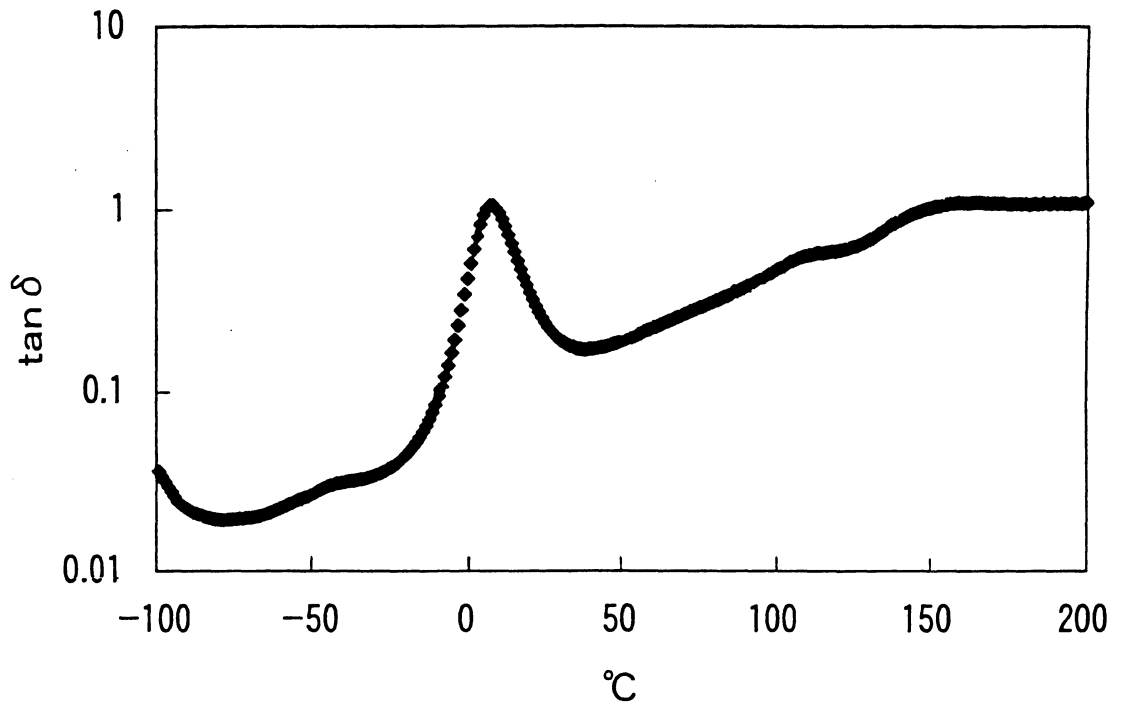
訂

線

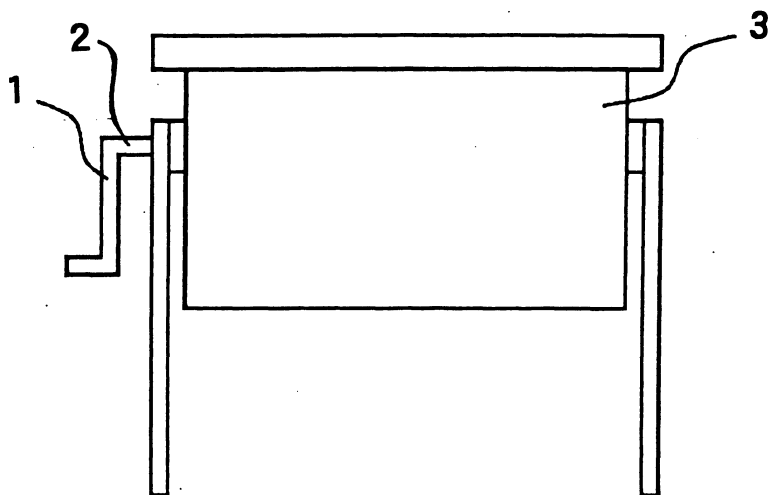
公 告 本

1 / 4

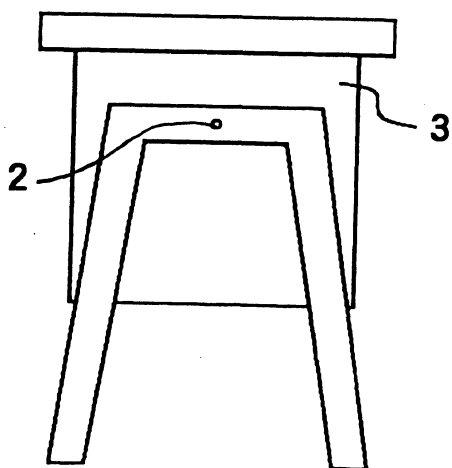
第 1 圖



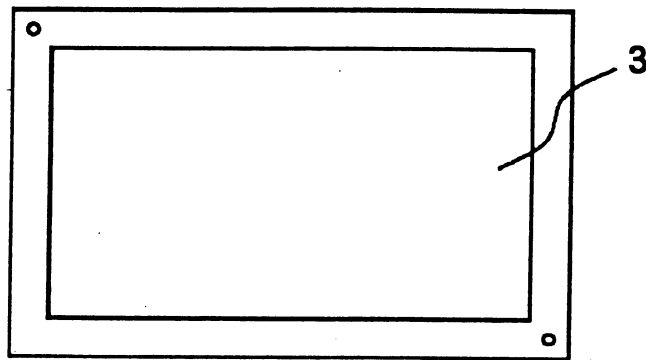
第 2 圖(a)



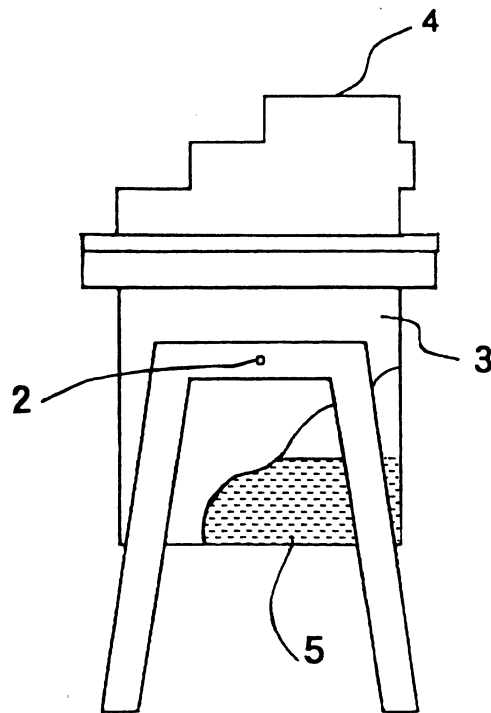
第 2 圖(b)



第 2 圖(c)



第 2 圖(d)



第 3 圖

