



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202115171 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：109117433

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 26 日

(51) Int. Cl. : C08L23/00 (2006.01)

C08L101/02 (2006.01)

C08K5/32 (2006.01)

(30) 優先權：2019/05/27 日本

2019-098450

(71) 申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72) 發明人：佐野二郎 SANO, JIRO (JP) ; 板垣浩司 ITAGAKI, KOJI (JP)

(74) 代理人：陳傳岳；郭雨嵐；鍾文岳

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

熱可塑性彈性體組成物及其製造方法

(57) 摘要

本發明之熱可塑性彈性體組成物，包含由聚烯烴 (A)、具有雙鍵的聚合物 (B)、及脂肪族腈氧化物 (C) 之混合物所交聯而成的熱可塑性彈性體。



202115171

【發明摘要】

【中文發明名稱】 熱可塑性彈性體組成物及其製造方法

【中文】

本發明之熱可塑性彈性體組成物，包含由聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）、及脂肪族腈氧化物（C）之混合物所交聯而成的熱可塑性彈性體。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱可塑性彈性體組成物及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於熱可塑性彈性體組成物及其製造方法。

本申請案根據2019年5月27日在日本提出申請的日本特願2019-098450號主張優先權，並將其內容引用至此。

【先前技術】

【0002】 在聚丙烯系樹脂中混合烯烴系或苯乙烯系之共聚合橡膠而成的組成物，作為熱可塑性彈性體組成物，廣泛地用於車用構件、家電產品用構件、OA設備用構件、醫療用構件、雜貨等領域。此熱可塑性彈性體組成物的壓縮永久應變及耐油性，與作為分散相的共聚合橡膠之交聯密度大幅相依，為了提升此等特性，必須提高交聯密度。

【0003】 在烯烴樹脂作為母材、橡膠成分作為分散相的熱可塑性彈性體組成物中，藉由動態交聯提高橡膠成分之交聯密度的手法，已知併用乙烯基化合物與有機過氧化物的方法（專利文獻1）、以及使用在分子內具有2個以上之1,3-偶極官能基的雙極性化合物的方法（專利文獻2）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本特開昭59-131613號公報

[專利文獻2]日本特開2013-203832號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0005】 專利文獻1中所揭示的併用乙烯基化合物與有機過氧化物並進行動態交聯的方法，雖被廣泛應用於將聚丙烯系樹脂與烯烴系橡膠混合的系統中，但因為有機過氧化物導致分子鏈斷鏈而生成低分子量成分、以及具有揮發性的乙烯基化合物之一部分作為未反應物而殘留，導致具有許多揮發性有機物（VOC，Volatile Organic Compounds）成分而成為問題。

又，專利文獻2揭示的使用分子內具有2個以上之1,3-偶極官能基的雙極性化合物進行動態交聯的方法，因為所揭示之雙極性化合物的熱穩定性低，只能用於以溶解峰值溫度在100°C左右之特殊烯烴樹脂作為母材的情況。亦即，已知在以通用之烯烴樹脂作為母材的情況，並無法進行動態交聯。

【0006】 本發明係鑒於上述實際狀況而完成者，其目的在於提供一種低環境污染性、低VOC、交聯特性優良的熱可塑性彈性體組成物及其製造方法。

[解決課題之手段]

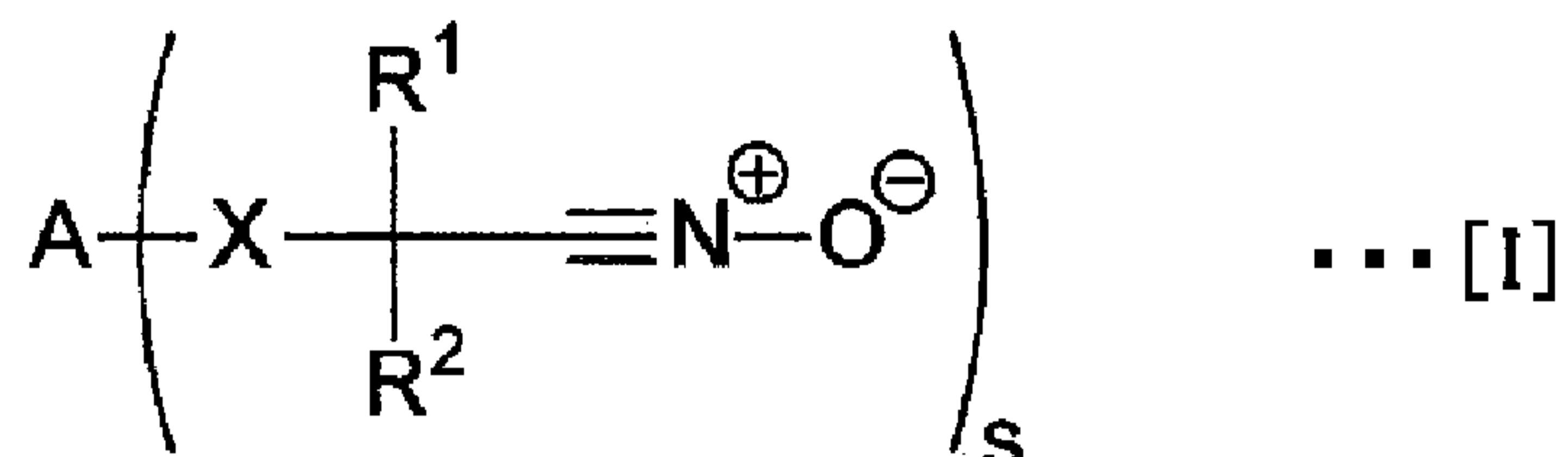
【0007】 本案發明人為了達成上述目的而詳細研究，結果發現包含由聚烯烴、具有雙鍵的聚合物、脂肪族腈氧化物所構成之混合物進行動態交聯而成的熱可塑性彈性體的熱可塑性彈性體組成物及其製造方法，進而達成本發明。亦即，本發明具有以下的態樣。

【0008】 [1]一種熱可塑性彈性體組成物，包含由聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）、及脂肪族腈氧化物（C）的混合物所交聯而成的熱可塑性彈性體。

[2]如[1]之熱可塑性彈性體組成物，其更含有烴系橡膠用軟化劑（D）。

[3]如[1]或[2]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C）係以下述通式[I]所示。

[化學式1]



（式[I]中，

s為1～4的整數，

R¹及R²分別獨立地為碳數4～10的烴基或碳數4～10的鹵化烴基，

X為2價之烴基、-O-、-S-或-N（R³）-，

R³為氫原子或碳數1～6的烴基，

A為s價的有機基）。

[4]如[1]至[3]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C）的熔點較佳為25～300℃，更佳為40～280℃，再佳為60～260℃，特佳為80～240℃，腈氧基當量較佳為1.0～4.5mmol/g，更佳為1.2～4.4mmol/g，再佳為1.5～4.3mmol/g。

[5]如[3]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C），在式[I]中，

R¹及R²分別獨立地為亦可進行取代之碳數6～8的芳基。

[6]如[3]或[5]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C），在式[I]中，

s為2，

A為碳數2~10的伸烷基。

[7]如[3]、[5]及[6]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C），在式[I]中，

A為1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,5-伸戊基、1,6-伸己基、1,7-伸庚基、1,8-伸辛基、3-甲基-1,5-伸戊基、1,4-伸環己基、1,4-環己二亞甲基、1-甲基-1,2-伸乙基或1-甲基-1,3-伸丙基。

[8]如[3]或[5]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C），在式[I]中，

s為2，

A為下述通式[II]所示之基。



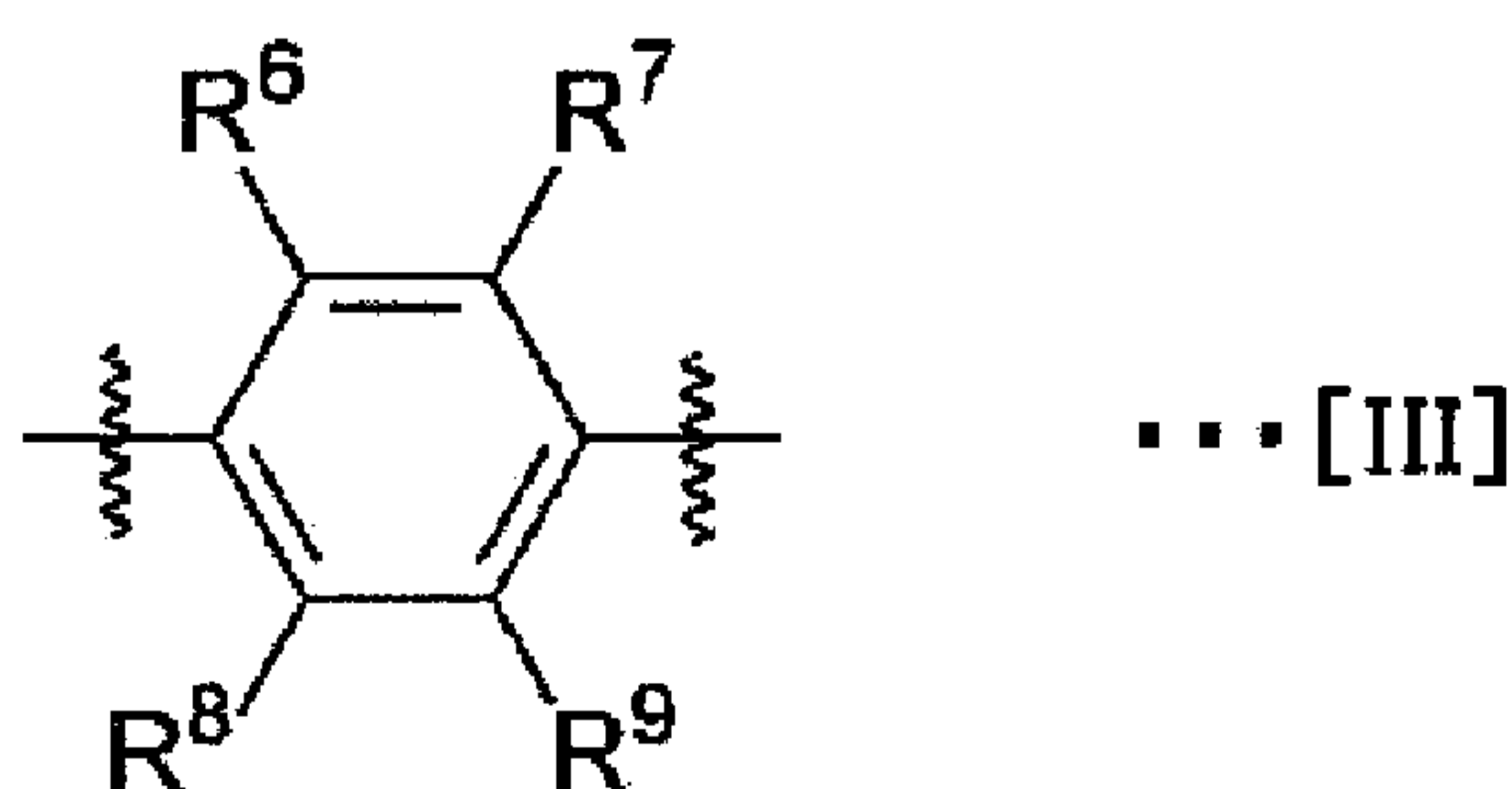
（式[II]中，

m為0或1，

R⁴為碳數2~4的伸烷基，

R⁵為下述通式[III]所示之基或下述通式[IV]所示之基）；

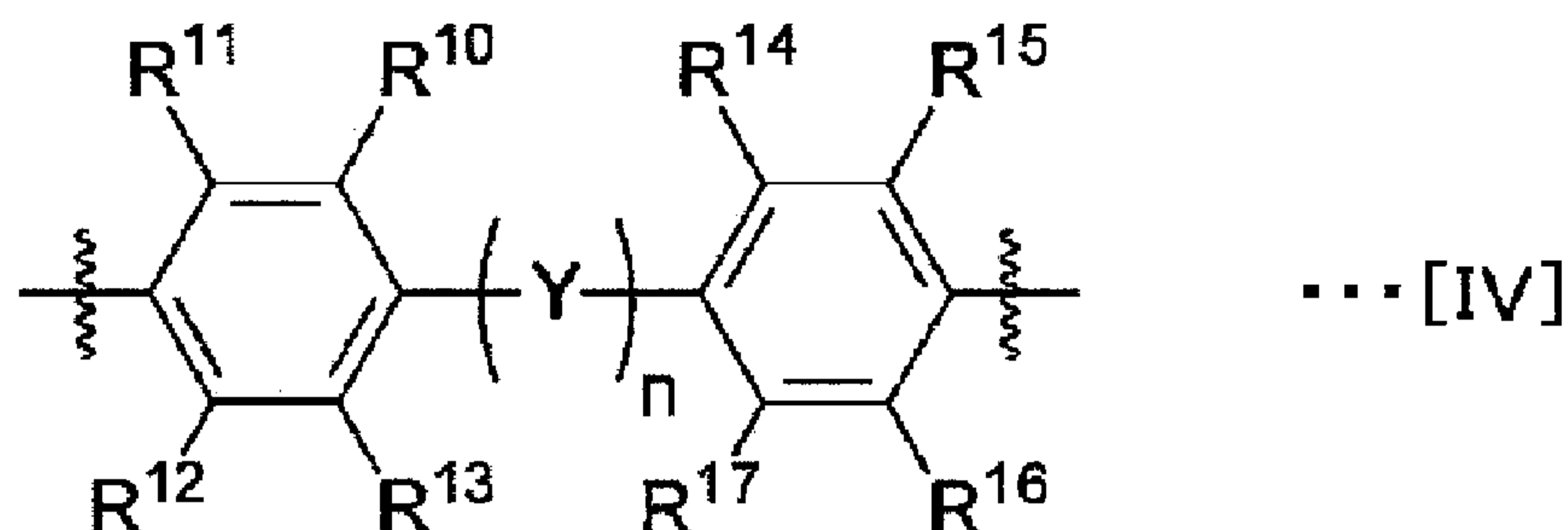
[化學式2]



（式[III]中，

$R^6 \sim R^9$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^6 與 R^7 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^8 與 R^9 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環)；

[化學式3]



(式[IV]中，

$R^{10} \sim R^{17}$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^{10} 與 R^{11} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{12} 與 R^{13} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{14} 與 R^{15} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{16} 與 R^{17} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環，

n 為0或1，

Y 為 $-C(R^{18})(R^{19})-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 或 $-S(=O)_2-$ ，

R^{18} 及 R^{19} 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^{18} 與 R^{19} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環)。

[9]如[8]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物(C)，在式[II]中，

m 為1，

R^5 為式[IV]所示之基，

式[IV]中，

n 為1，

Y為-C(R¹⁸)(R¹⁹)-。

[10]如[3]或[5]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物(C)，
在式[I]中，

s為1，

A為下述通式[V]所示之基。

[化學式4]



(式[V]中，

R^a為碳數1~5的伸烷基或碳數6~10的伸芳基，

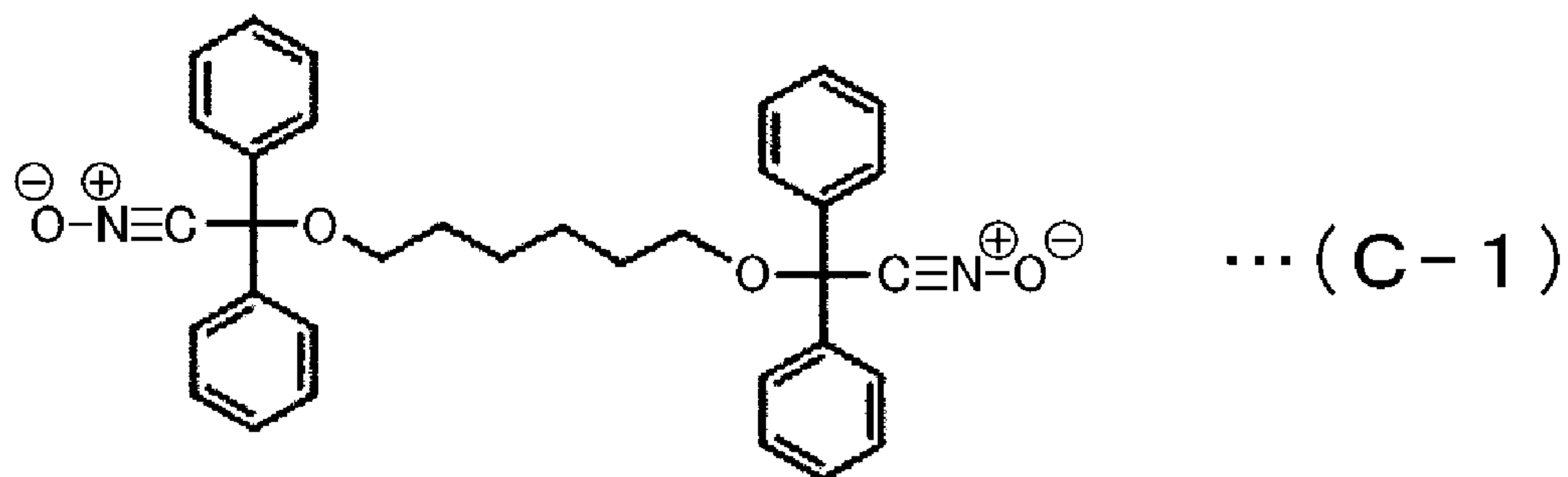
R^b為極性官能基)。

[11]如[10]之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物(C)，在式
[V]中，

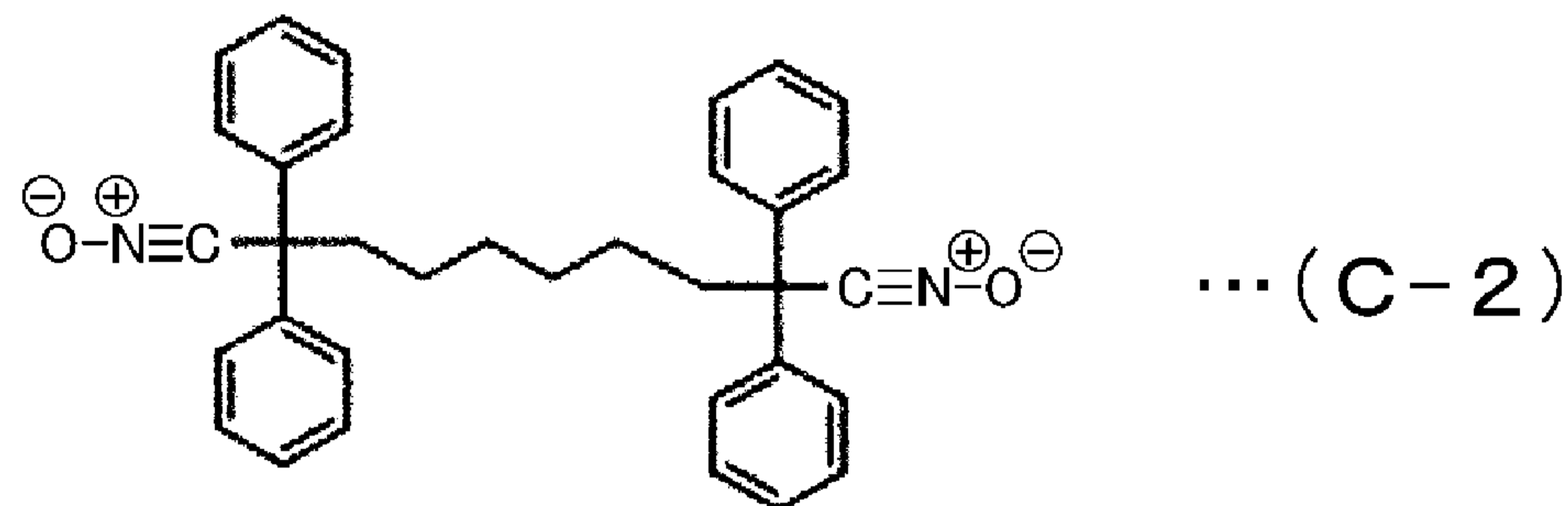
R^b為羥基、巰基、羧基、胺基、具有取代基的胺基、醯胺基、-OR²⁰(其
中，R²⁰為烷基或芳基)或雜環。

[12]如[3]至[5]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物
(C)，係選自下述通式(C-1)所示之脂肪族腈氧化物C-1及下述通式(C-2)
所示之脂肪族腈氧化物C-2之中的至少1種。

[化學式5]



[化學式6]



[13]如[1]至[12]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中[該聚烯烴（A）之摻含量]/[該具有雙鍵的聚合物（B）之摻含量]所示之質量比較佳為5/95～45/55，更佳為10/90～40/60。

[14]如[1]至[13]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中脂肪族腈氧化物（C）的比例，相對於具有雙鍵的聚合物（B）100質量份，較佳為0.05～10.0質量份，更佳為0.2～8質量份，再佳為0.2～6質量份。

[15]如[2]之熱可塑性彈性體組成物，其中烴系橡膠用軟化劑（D）的比例，相對於具有雙鍵的聚合物（B）100質量份，較佳為1～350質量份，更佳為10～300質量份，再佳為20～300質量份。

[16]一種如[1]至[15]中任一項之熱可塑性彈性體組成物的製造方法，其特徵為：使該混合物進行動態交聯。

[17]一種成形體，其係由如[1]至[15]中任一項之熱可塑性彈性體組成物所構成。

[18]如[1]至[15]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中該具有雙鍵的聚合物（B）的比例，相對於該聚烯烴（A）與該具有雙鍵的聚合物（B）合計100質量%，較佳為55~95質量%，更佳為60~90質量%，再佳為65~85質量%。

[19]如[1]至[15]及[18]中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中該具有雙鍵的聚合物（B）的凝膠分率較佳為30~100，更佳為60~100。

[發明之效果]

【0009】 根據本發明，可得到低環境污染性、低VOC、交聯特性優良的熱可塑性彈性體組成物及其製造方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下詳細說明本發明的實施型態，但以下的說明為本發明之實施型態的代表例，此等內容並未限定本發明。另外，本發明中「~」係以包含其前後記載之數值作為下限值及上限值的意義使用。

《熱可塑性彈性體組成物》

【0011】 本發明的熱可塑性彈性體組成物，包含由聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）、及脂肪族腈氧化物（C）的混合物所交聯而得到的熱可塑性彈性體。

本發明的熱可塑性彈性體，係具有雙鍵的聚合物（B）與脂肪族腈氧化物（C）反應而進行交聯者作為區域（domain）而微分散於聚烯烴（A）的母材者。

本發明的熱可塑性彈性體組成物，除了該熱可塑性彈性體以外，亦包含烴系橡膠用軟化劑（D）、各種添加劑、與交聯反應無關的聚合物（B）等。

[聚烯烴（A）]

【0012】聚烯烴（A），係乙烯、丙烯、丁二烯、異戊二烯等具有雙鍵之脂肪族烴化合物的聚合物、或其氫化物。

作為聚烯烴（A），可列舉：聚丙烯系樹脂、聚乙烯系樹脂、聚丁烯系樹脂等。其中，從耐熱性的觀點來看，較佳為聚丙烯系樹脂（以下亦稱為「聚丙烯系樹脂（A1）」）。

【0013】聚丙烯系樹脂（A1），係丙烯單元相對於所有單體單元的含有率在50質量%以上的聚烯烴樹脂。本發明的熱可塑性彈性體組成物中，聚丙烯系樹脂（A1）對於成形性有所貢獻。

【0014】作為聚丙烯系樹脂（A1），其種類未特別限制，可使用丙烯均聚物（homopolymer）、丙烯無規共聚物、丙烯嵌段共聚物等的任一者。

【0015】聚丙烯系樹脂（A1）為丙烯無規共聚物的情況，作為與丙烯進行共聚合的單體，可列舉例如：乙烯、1-丁烯、2-甲基丙烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯。又，聚丙烯系樹脂（A1）為丙烯嵌段共聚物的情況，可列舉以多階段聚合所得之丙烯嵌段共聚物，更具體可列舉：第一階段使聚丙烯聚合、第二階段使丙烯·乙烯共聚物聚合而得到的丙烯嵌段共聚物。

【0016】聚丙烯系樹脂（A1）中的丙烯單元的含有率，較佳為60質量%以上，更佳為75質量%以上，再佳為90質量%以上。藉由使丙烯單元的含有率在上述下限值以上，具有耐熱性及剛性變得良好的傾向。另一方面，關於聚丙烯系

樹脂（A1）中的丙烯單元的含有率的上限並未特別限制，通常為100質量%。另外，聚丙烯系樹脂（A1）的丙烯單元的含有率可藉由紅外線光譜法求出。

【0017】 聚丙烯系樹脂（A1）於230°C、載重21.2N的熔流速率（MFR）通常為0.05g/10分鐘以上，從流動性的觀點來看，較佳為0.1g/10分鐘以上，更佳為0.5g/10分鐘以上。另一方面，聚丙烯系樹脂（A1）的MFR通常為100g/10分鐘以下，從成形性的觀點來看，較佳為70g/10分鐘以下，更佳為50g/10分鐘以下，尤其從易斷裂性的觀點來看，再佳為30g/10分鐘以下。

【0018】 作為聚丙烯系樹脂（A1）的製造方法，可列舉使用習知烯烴聚合用觸媒的聚合方法，例如，可列舉使用齊格勒-納塔系觸媒的多段聚合法。就該多段聚合法而言，可使用漿液聚合法、溶液聚合法、塊狀聚合法、氣相聚合法等，亦可將此等組合2種以上以進行製造。

【0019】 又，聚丙烯系樹脂（A1）亦可使用市售品。

作為市售的聚丙烯系樹脂（A1），具有：Japan Polypropylene公司的NOVATEC（註冊商標）PP、Prime Polymer公司的Prim Polypro（註冊商標）、住友化學公司的住友NOBLEN（註冊商標）、SunAllomer公司的聚丙烯嵌段共聚物、LyondellBasell公司的Moplen（註冊商標）、ExxonMobil公司的ExxonMobil PP、Formosa Plastics公司的Formolene（註冊商標）、Borealis公司的Borealis PP、LG Chemical公司的SEETEC PP，A.Schulman公司的ASI POLYPROPYLENE、INEOS Olefins&Polymers公司的INEOS PP、Braskem公司的Braskem PP、SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS公司的Sumsung Total、Sabic公司的Sabic（註冊商標）PP、TOTAL PETROCHEMICALS公司的TOTAL PETROCHEMICALS 聚丙烯、SK公司的YUPLENE（註冊商標）等。

【0020】聚烯烴（A）可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

[具有雙鍵的聚合物（B）]

【0021】具有雙鍵的聚合物（B）係分子內至少具有1個雙鍵的聚合物。另外，聚烯烴（A）之中具有雙鍵者，被分類為具有雙鍵的聚合物（B）。此處，雙鍵可列舉碳-碳雙鍵、碳-氮雙鍵、碳-氧雙鍵等，其中較佳為碳-碳雙鍵。

作為具有雙鍵的聚合物（B），可列舉：聚烯烴、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂等之中，分子內至少具有1個雙鍵的聚合物。其中，較佳為分子內至少具有1個雙鍵的聚烯烴，從與聚烯烴（A）的相溶性及橡膠彈性的觀點來看，更佳為乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（以下亦稱為「乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）」）。

【0022】乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）中的乙烯單元的含有率，相對於構成乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）之單體單元的總量，較佳為50質量%以上，更佳為55質量%以上，另一方面，較佳為89質量%以下，更佳為80質量%以下。乙烯單元的含有率若在上述範圍，則可賦予適當的柔軟性，因而較佳。

【0023】作為乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）中的 α -烯烴單元，可列舉例如：丙烯單元、1-丁烯單元、3-甲基-1-丁烯單元、1-戊烯單元、4-甲基-1-戊烯單元、1-己烯單元、4-甲基-1-己烯單元、1-庚烯單元、1-辛烯單元、1-癸烯單元。此等之中，較佳為丙烯單元、1-丁烯單元、1-己烯單元。乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）中，可僅含有此等 α -烯烴單元之中的1種，亦可含有2種以上。

【0024】 乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)中的 α -烯烴單元的含有率，相對於構成乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)之單體單元的總量，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，另一方面，較佳為45質量%以下，更佳為35質量%以下。若 α -烯烴單元的含有率在上述範圍內，則可賦予適當的柔軟性，因而較佳。

【0025】 作為乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)中的非共軛二烯單元，可列舉例如：二環戊二烯單元、1,4-己二烯單元、環辛二烯單元、亞甲基降莖烯單元、亞乙基降莖烯單元、亞乙烯基降莖烯單元。此等之中，若含有亞乙基降莖烯單元及/或亞乙烯基降莖烯單元，則可賦予乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)適當的交聯結構，因而較佳。乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)中，可僅包含此等非共軛二烯單元之中的1種，亦可含有2種以上。

【0026】 乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)中的非共軛二烯單元的含有率，相對於構成乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)之單體單元的總量，較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上，另一方面，較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下。非共軛二烯單元的含有率若在上述下限值以上，從提高熱可塑性彈性體組成物之交聯度的觀點來看較佳，若在上述上限值以下，從成形性的觀點來看較佳。

另外，實施例中，將非共軛二烯單元的含有率表現為亞乙基降莖烯單元的含有率。非共軛二烯單元的含有率與亞乙基降莖烯單元的含有率為相同數值。

【0027】 另外，乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物(B1)中的各構成單元的含有率可藉由紅外線光譜法求得。

【0028】 藉由凝膠滲透層析法（GPC法）、於聚丙烯換算下所求出之乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）的重量平均分子量（Mw）較佳為300,000以上，更佳為350,000以上，再佳為400,000以上。又，乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）的Mw，較佳為1,000,000以下，更佳為900,000以下，再佳為800,000以下。乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）的Mw若在上述上限值以下，從外觀的觀點來看較佳，若在上述下限值以上，從防止滲出的觀點來看較佳。

【0029】 乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物（B1）之GPC法的測量條件如下。

設備：Waters 150C

管柱：Shodex AD806MS×3（8.0mm內徑×300mm長度）

檢測器：IR（分散型，3.42 μ m）

溶劑：鄰二氯苯

溫度：140°C

流速：1.0mL/分

注入量：200 μ L

校正試料：多分散標準聚乙烯

校正法：使用Mark-Houwink式進行聚丙烯換算

【0030】 具有雙鍵的聚合物（B）可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

[脂肪族腈氧化物（C）]

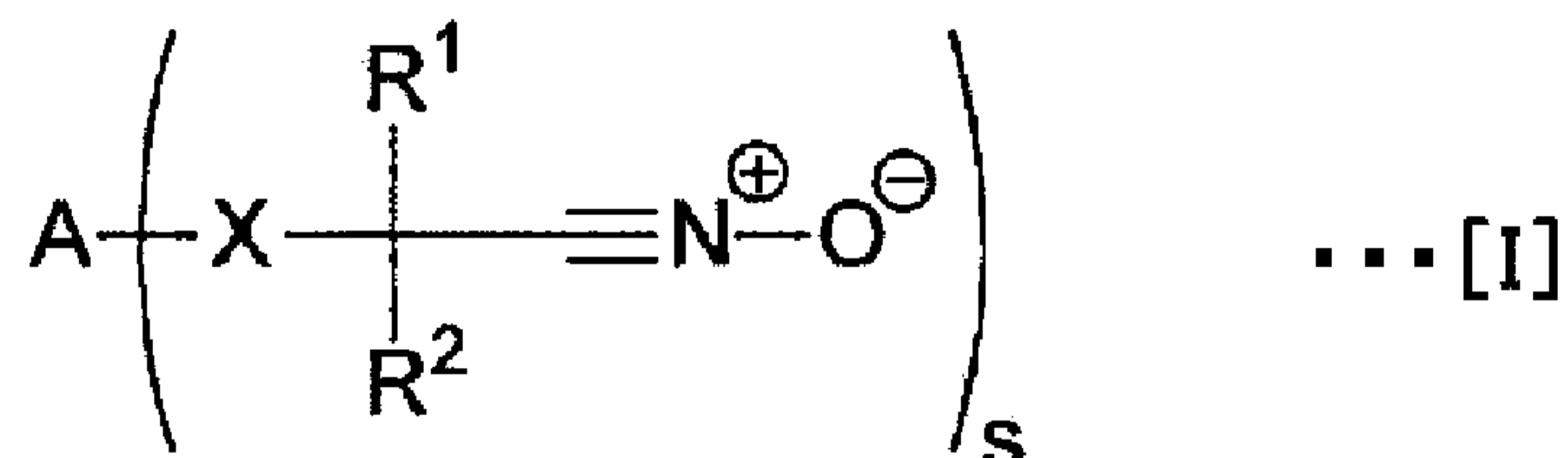
【0031】 脂肪族腈氧化物（C），係分子內至少具有1個腈氧基的化合物。

本案中，脂肪族腈氧化物（C）表示腈氧基直接鍵結於脂肪族碳的化合物。

芳香族氧化腈化合物，表示腈氧基直接鍵結於芳香族碳的化合物。

作為脂肪族脛氧化物（C），從脛氧基不易二聚化及異性化的觀點來看，較佳為通式[I]所示之化合物。

【0032】 [化學式7]



【0033】 s為1~4的整數。從抑制高分子間反應的觀點來看，s較佳為1~3的整數，更佳為2或3，再佳為2。

【0034】 R¹及R²分別獨立地為碳數4~10的烴基或碳數4~10的鹵化烴基。作為碳數4~10的烴基或碳數4~10的鹵化烴基，可列舉例如：第三丁基、異丁基、苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-氯苯基、2,4-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基。

作為R¹及R²，從脛氧基不易二聚化的觀點來看，較佳為亦可進行取代之碳數6~8的芳基。作為亦可進行取代之碳數6~8的芳基，可列舉例如：苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、4-氯苯基，較佳為苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基，更佳為苯基。

R¹及R²可相同，亦可不同。從分子對稱性變高、脂肪族脛氧化物容易固體化、於室溫的保存穩定性優良的觀點來看，R¹及R²較佳為相同。

【0035】 X為2價之烴基、-O-、-S-或-N (R³) -。

作為X，從容易合成脂肪族脛氧化物的觀點來看，較佳為2價之烴基、-O-或-S-，更佳為2價之烴基或-O-。

作為2價之烴基，可列舉：碳數1~3的伸烷基、碳數6~8的伸芳基、此等的組合。

R^3 為氫原子或碳數1~6的烴基。作為碳數1~6的烴基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、己基。作為 R^3 ，從容易合成脂肪族腈氧化物的觀點來看，較佳為氫原子或甲基。

【0036】 A為s價的有機基。有機基必須具有碳原子，並因應需求具有氫原子、氧原子、氟原子、氮原子、硫原子等。作為有機基，可列舉：烴基（伸烷基、伸芳基等）、烴基與各種鍵結（-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-等）的組合、烴基與極性官能基（羥基、巰基、羧基、胺基、醯胺基、烷氧基等）的組合、烴基、各種鍵結與極性官能基的組合等。

【0037】 作為脂肪族腈氧化物（C），從脂肪族腈氧化物的熔點容易變高、於室溫的保存穩定性優良的觀點來看，較佳為下述的（i）~（iii）的脂肪族腈氧化物。

（i）在通式[I]中s為2、A為碳數2~10之伸烷基的脂肪族腈氧化物。

（ii）在通式[I]中s為2、A為後述通式[II]所示之基的脂肪族腈氧化物。

（iii）在通式[I]中s為1、A為後述通式[V]所示之基的脂肪族腈氧化物。

【0038】 如（i），藉由導入對稱性高、碳鏈短的伸烷基，可提高脂肪族腈氧化物的熔點。

如（ii），藉由導入對稱性高、具有剛性之伸芳基的通式[II]所示之基，可提高脂肪族腈氧化物的熔點。

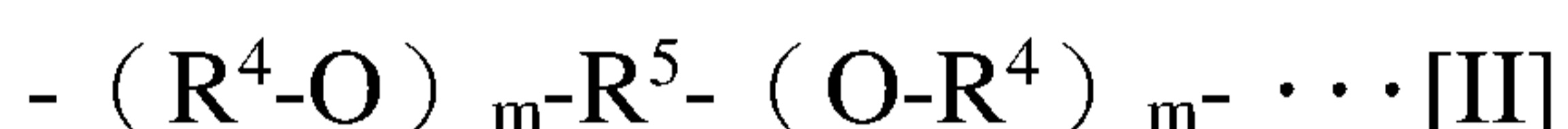
如（iii），藉由導入具有鏈長度短的伸烷基或剛性之伸芳基的通式[V]所示之基，可提高脂肪族腈氧化物的熔點。

【0039】 (i) 中的A為碳數2~10的伸烷基。作為(i)中的A，從使脂肪族腈氧化物固體化、使其呈現接近聚烯烴之熔點的觀點來看，較佳為碳數3~8的伸烷基，更佳為碳數4~6的伸烷基。

作為(i)中的A，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,5-伸戊基、1,6-伸己基、1,7-伸庚基、1,8-伸辛基、3-甲基-1,5-伸戊基、1,4-伸環己基、1,4-環己二亞甲基、1-甲基-1,2-伸乙基、1-甲基-1,3-伸丙基。

作為(i)中的A，較佳為1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,6-伸己基、3-甲基-1,5-伸戊基、1,4-伸環己基、1,4-環己二亞甲基，更佳為1,4-伸丁基、1,6-伸己基、3-甲基-1,5-伸戊基。

【0040】 (ii) 中的A為通式[II]所示之基。

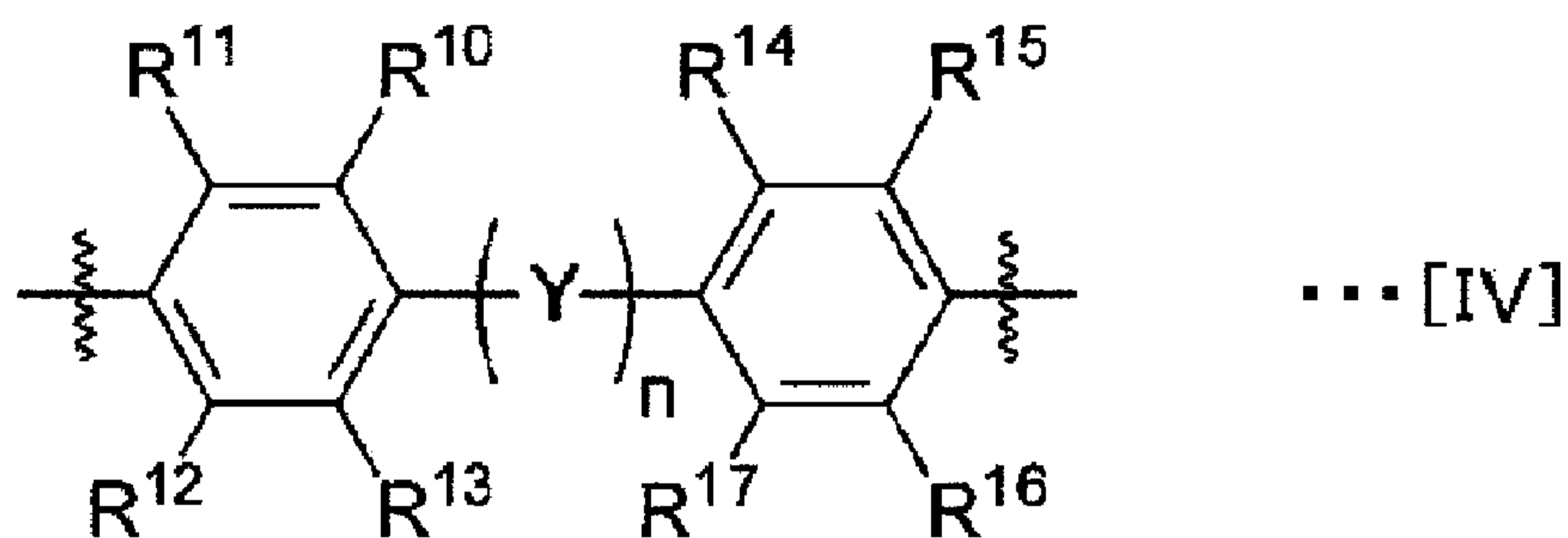
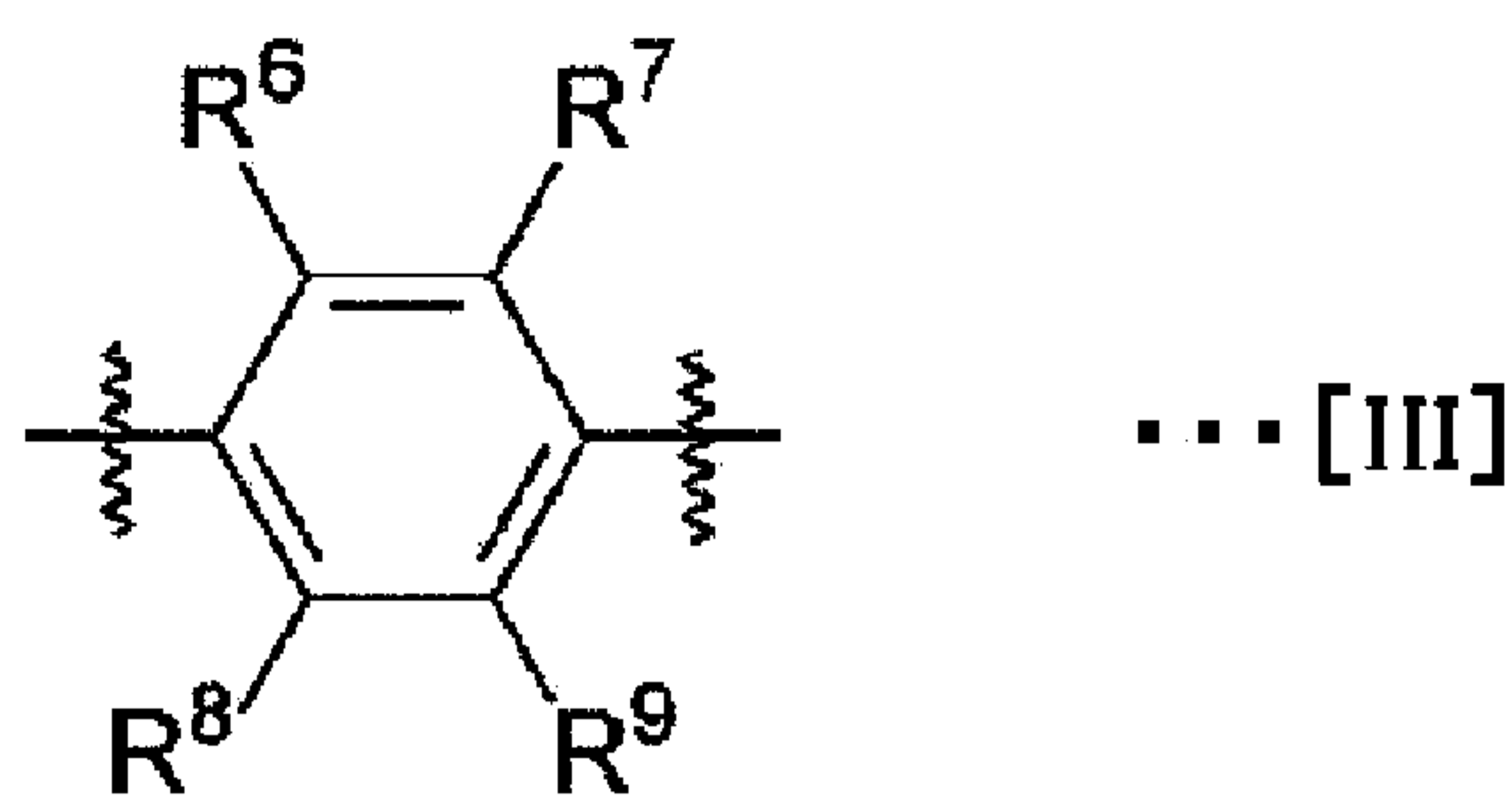


【0041】 m為0或1。從容易製造脂肪族腈氧化物的觀點來看，m較佳為1，從脂肪族腈氧化物的熔點的觀點來看，m較佳為0。

R^4 為碳數2~4的伸烷基。作為 R^4 ，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,3-伸丙基。作為 R^4 ，從碳數越小越能提高脂肪族腈氧化物之熔點的觀點來看，較佳為1,2-伸乙基。

【0042】 R^5 為通式[III]所示之基或通式[IV]所示之基。作為 R^5 ，較佳為通式[IV]所示之基。

【0043】 [化學式8]



【0044】 $R^6 \sim R^9$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^6 與 R^7 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^8 與 R^9 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環。

作為碳數1~6的烴基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、苯基。作為鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

作為 $R^6 \sim R^9$ ，較佳為氫原子、甲基、乙基、異丙基、第三丁基、苯基、氯原子，更佳為氫原子、甲基、異丙基、第三丁基，再佳為氫原子、甲基。

【0045】 $R^{10} \sim R^{17}$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^{10} 與 R^{11} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{12} 與 R^{13} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{14} 與 R^{15} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{16} 與 R^{17} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環。

作為碳數1~6的烴基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、苯基。作為鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

作為 $R^{10} \sim R^{17}$ ，較佳為氫原子、甲基、乙基、異丙基、第三丁基、苯基、氯原子，更佳為氫原子、甲基、異丙基、第三丁基，再佳為氫原子、甲基。

【0046】 n 為0或1。為了防止交聯時的立體障礙， n 較佳為1。

Y 為 $-C(R^{18})(R^{19})-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。從熔融混練時對於聚烯烴的溶解性變高的觀點來看， Y 較佳為 $-C(R^{18})(R^{19})-$ 。

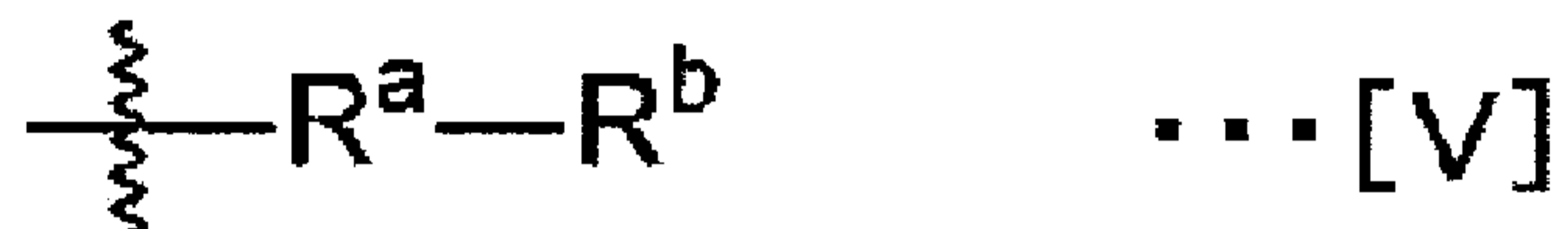
R^{18} 及 R^{19} 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^{18} 與 R^{19} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環。

作為碳數1~6的烴基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、苯基。作為 R^{18} 與 R^{19} 連結而成的例子，可列舉：1,1-伸環己基。作為鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

作為 R^{18} 及 R^{19} ，較佳為氫原子、甲基、乙基、苯基。

【0047】 (iii) 中的A為通式[V]所示之基。

【0048】 [化學式9]



【0049】 R^a 為碳數1~5的伸烷基或碳數6~10的伸芳基。作為碳數1~5的伸烷基，可列舉例如：亞甲基、1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,5-伸戊基。作為碳數6~10的伸芳基，可列舉例如：伸苯基、伸萘基。

作為 R^a ，較佳為1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、伸苯基。伸烷基的情況，碳鏈越短，脂肪族腈氧化物的熔點越容易變高。

【0050】 R^b 為極性官能基。作為極性官能基，可列舉例如：羥基、巰基、羧基、胺基、具有取代基的胺基、醯胺基、醚基、 $-OR^{20}$ （其中， R^{20} 為烷基或芳基）、雜環。

雜環係具有硼原子、氮原子、氧原子、硫原子等雜原子的環狀取代基，可列舉例如：呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、哌喃基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、咯啶基、哌啶基、哌嗪基、咪啉基、咪唑烷酮基。雜環亦可具有取代基。

作為 R^b ，從與填充物或其他樹脂的反應性高這樣的觀點來看，較佳為羥基、巰基、羧基、胺基、具有取代基之胺基、雜環。

【0051】 脂肪族脞氧化物（C）的熔點較佳為 $25\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $40\sim 280^{\circ}\text{C}$ ，再佳為 $60\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $80\sim 240^{\circ}\text{C}$ 。脂肪族脞氧化物（C）的熔點若在該範圍的下限值以上，則在室溫的運動性降低，因此在室溫的保存穩定性提升。

脂肪族脞氧化物（C）的熔點若在該範圍的上限值以下，則熔融反應中脂肪族脞氧化物變得容易熔解，反應性變高。

為了使脂肪族脞氧化物（C）的熔點在 25°C 以上，例如，在A中加入對稱性高的結構以提高分子結構的對稱性，或是在A中導入剛性高之基或短鏈之基。

【0052】 本發明的脂肪族脞氧化物（C）的脞氧基當量，可由下式求得。

脞氧基當量 $[\text{mmol/g}] = 1000 \times (\text{分子內的脞氧基數量} / \text{脂肪族脞氧化物的分子量})$

本發明的脂肪族脞氧化物（C）的脞氧基當量較佳為 $1.0\sim 4.5\text{mmol/g}$ ，更佳為 $1.2\sim 4.4\text{mmol/g}$ ，再佳為 $1.5\sim 4.3\text{mmol/g}$ 。

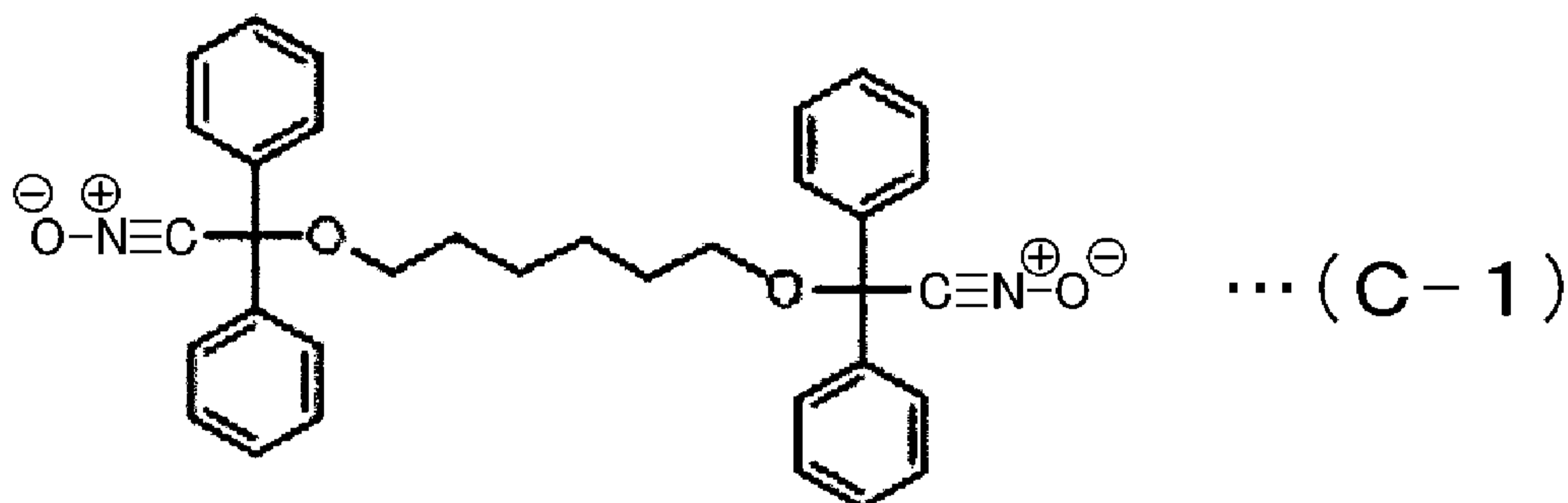
脂肪族脞氧化物（C）的脞氧基當量若在該範圍的下限值以上，則單位質量的官能基量變多。又，因為降低了脂肪族脞氧化物的分子量，尤其是與高分

子的反應中不易發生相容性及黏度比的問題。因此，脂肪族腈氧化物的反應性變高。

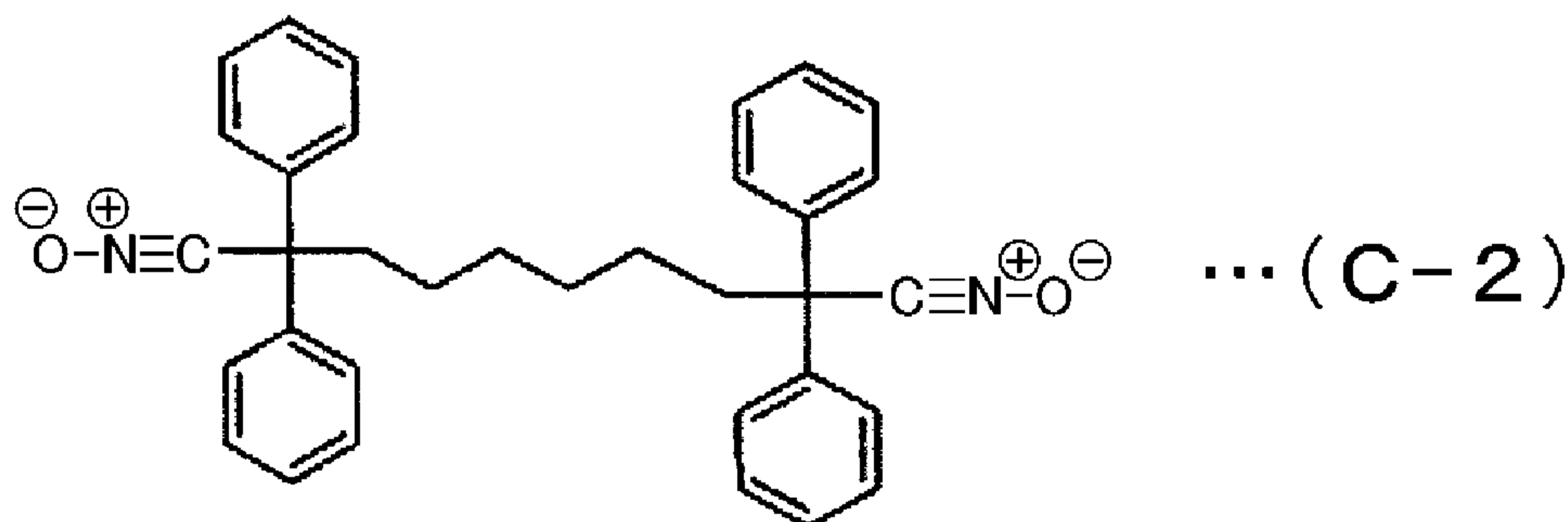
脂肪族腈氧化物（C）的腈氧基當量若在該範圍的上限值以下，則抑制分子量運動，進而抑制分子間二聚化的副反應。

【0053】作為脂肪族腈氧化物（C），其中更佳係選自下述通式（C-1）所示之脂肪族腈氧化物C-1，及下述通式（C-2）所示之脂肪族腈氧化物C-2之中的至少1種。

【0054】 [化學式10]



【0055】 [化學式11]



【0056】 脂肪族腈氧化物（C）可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

[烴系橡膠用軟化劑（D）]

【0057】 本發明之熱可塑性彈性體組成物及其製造方法中，為了使所得之熱可塑性彈性體組成物軟化，使柔軟性與彈性增加，同時提升所得之熱可塑性彈性體組成物的加工性、流動性，較佳係使用烴系橡膠用軟化劑（D）。

【0058】 作為烴系橡膠用軟化劑（D），雖可舉出礦物油系軟化劑、合成樹脂系軟化劑等，但從與其他成分之親和性的觀點來看，較佳為礦物油系軟化劑。礦物油系軟化劑，一般而言，係芳香族烴、環烷系烴及石蠟系烴的混合物，所有碳原子的50%以上為石蠟系烴者稱為石蠟系油，所有碳原子的30~45%為環烷系烴者稱為環烷系油，所有碳原子的35%以上為芳香族系烴者稱為芳香族系油。此等之中，本發明的熱可塑性彈性體組成物較佳係使用石蠟系油。另外，烴系橡膠用軟化劑（D）可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0059】 烴系橡膠用軟化劑（D）的40°C中的動黏度較佳為20厘史（cSt）以上，更佳為50cSt以上。又，較佳為800cSt以下，更佳為600cSt以下。另外，動黏度可以JIS K2283的方法測量。

又，烴系橡膠用軟化劑（D）的閃燃點（COC法）較佳為200°C以上，更佳為250°C以上。另外，閃燃點可由JIS K2265的方法測量。

【0060】 另外，使用烴系橡膠用軟化劑（D）的情況，在將聚烯烴（A）與具有雙鍵的聚合物（B）混合之前，亦可將烴系橡膠用軟化劑（D）與具有雙鍵的聚合物（B）預先混合而作為充油橡膠（oil-extended rubber）使用。

【0061】 作為製造充油橡膠的方法（充油方法），可使用習知的方法。作為充油方法，可列舉例如：使用混合輥及班布里混合機將具有雙鍵的聚合物（B）與烴系橡膠用軟化劑（D）機械混練而進行充油的方法；對於具有雙鍵的聚合物（B）添加既定量的烴系橡膠用軟化劑（D），之後以汽提等方法去除溶劑的方法；以亨舍爾混合機等將屑狀的具有雙鍵的聚合物（B）與烴系橡膠用軟化劑（D）的混合物攪拌以使其含浸的方法。

【0062】 充油橡膠可作為市售品而取得。例如，可從JSR公司製JSR EPR，三井化學公司製三井EPT（註冊商標）、住友化學公司製ESPRENE（註冊商標）、LANXESS公司製Keltan（註冊商標）、KUMHO POLYCHEM公司製KEP（註冊商標）、DOW公司製NODEL（註冊商標）之中選擇該產品來使用。

[原料的使用量]

【0063】 以下說明本發明之熱可塑性彈性體組成物的原料使用量。

【0064】 具有雙鍵的聚合物（B）的使用量，相對於聚烯烴（A）與具有雙鍵的聚合物（B）合計100質量%，從柔軟性的觀點來看，較佳為55質量%以上，更佳為60質量%以上，再佳為65質量%以上。又，從成形加工性的觀點來看，較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下，再佳為85質量%以下。

【0065】 [聚烯烴（A）之摻含量]/[具有雙鍵的聚合物（B）之摻含量]所示之質量比，從交聯特性的觀點來看，較佳為5/95～45/55，更佳為10/90～40/60。

【0066】 又，使用烴系橡膠用軟化劑（D）的情況，烴系橡膠用軟化劑（D）的使用量，相對於具有雙鍵的聚合物（B）100質量份，從柔軟性的觀點來看，較佳為1質量份以上，更佳為10質量份以上，再佳為20質量份以上，特佳為30質量份以上。另一方面，從製造穩定性的觀點來看，較佳為350質量份以下，更佳為300質量份以下。

【0067】 脂肪族腈氧化物（C）的使用量，相對於具有雙鍵的聚合物（B）100質量份，為了使交聯反應充分進行，較佳為0.05質量份以上，更佳為0.2質量份以上。另一方面，從控制交聯反應的觀點來看，較佳為10質量份以下，更佳為8質量份以下，再佳為6質量份以下。

[其他成分]

【0068】本發明的烯烴系熱可塑性彈性體組成物的製造中，除了聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）、脂肪族腈氧化物（C）、烴系橡膠用軟化劑（D）以外，在不損及本發明之效果的範圍內，可因應目的使用其他成分。

【0069】作為其他成分，可列舉例如：填充材、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、中和劑、潤滑劑、防霧劑、抗結塊劑、分散劑、著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、導電性賦予劑、金屬去活化劑、分子量調整劑、防菌劑、防黴材、螢光增白劑等各種添加劑，聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）以外的熱可塑性樹脂或彈性體、脂肪族腈氧化物（C）以外的交聯劑。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

硬脂酸、月桂酸、蓖麻酸、辛酸等脂肪酸與鋰、鎂、鈣、鋇、鋅等所構成的金屬皂，可用於潤滑劑、抗結塊劑等，但因為具有使脂肪族腈氧化物（C）失活而阻礙交聯反應的傾向，因此並不適合作為本發明的添加劑。

【0070】作為填充材，可列舉例如：玻璃纖維、中空玻璃球、碳纖維、滑石、碳酸鈣、雲母、鈦酸鉀纖維、二氧化矽、金屬皂、二氧化鈦、碳黑。使用填充劑的情況，相對於成分（A）～（D）合計100質量份，通常係以0.1～50質量份使用。

【0071】作為抗氧化劑，可列舉例如：酚系抗氧化劑、亞磷酸系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑。使用抗氧化劑的情況，相對於成分（A）～（D）合計100質量份，一般係在0.01～3.0質量份的範圍內使用。

【0072】作為聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）以外的熱可塑性樹脂，可列舉例如：聚苯醚系樹脂；尼龍6、尼龍66等聚醯胺系樹脂；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯系樹脂；聚甲醛均聚物、聚甲醛共聚物等聚

甲醛系樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯系樹脂、聚烯烴樹脂（其中排除與聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）相當者）。

又，作為聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）以外的彈性體，可列舉例如：苯乙烯·丁二烯共聚物橡膠、苯乙烯·異戊二烯共聚物橡膠等苯乙烯系彈性體；聚酯系彈性體；聚丁二烯。

作為脂肪族脛氧化物（C）以外的交聯劑，可列舉：芳香族氧化脛化合物。本發明的熱可塑性彈性體組成物，較佳係不含有芳香族氧化脛化合物。

【0073】 其他成分，可在以下的動態熱處理前混合至原料混合物中而使用，亦可混合至動態熱處理後的熱可塑性彈性體組成物。

[熱可塑性彈性體組成物的製造方法]

【0074】 本發明的熱可塑性彈性體組成物的製造方法包含下述步驟：將包含聚烯烴（A）及具有雙鍵的聚合物（B）及因應需求之烴系橡膠用軟化劑（D）的混合物在脂肪族脛氧化物（C）的存在下進行動態熱處理以使其動態交聯，而得到熱可塑性彈性體。

【0075】 本發明中「動態熱處理」意指在熔融狀態或半熔融狀態下進行混練。此動態熱處理較佳係藉由熔融混練來進行，作為用以進行熔融混練的熔融混練裝置，例如可使用非開放式班布里混合機、混合輥、混練機、雙軸擠製機。此等之中，較佳係使用雙軸擠製機。作為使用了雙軸擠製機之製造方法的較佳態樣，可列舉：對於具有多個原料供給口的雙軸擠製機的原料供給口（進料斗）供給各成分而進行動態熱處理的方法。

【0076】 進行動態熱處理時的溫度，通常為160～280°C，較佳為165～250°C，更佳為170～220°C。又，進行動態熱處理的時間通常為0.1～30分鐘。

[物性]

【0077】本發明的熱可塑性彈性體組成物，DuroA硬度的值較佳為30～95，更佳為30～90，再佳為35～90。DuroA硬度的測量方法顯示於後段揭示的實施例。

【0078】本發明的熱可塑性彈性體組成物，具有雙鍵的聚合物（B）的凝膠分率較佳為30～100，更佳為60～100。凝膠分率的測量方法顯示於後段揭示的實施例。

[成形體及用途]

【0079】本發明的熱可塑性彈性體組成物，可藉由一般用於熱可塑性彈性體組成物的成形方法，例如，射出成形、擠製成形、中空成形、壓縮成形的各種成形方法而作為成形體，此等之中，射出成形、擠製成形較為理想。又，亦可為在進行此等成形後再進行積層成形、熱成形等二次加工的成形體。

【0080】本發明的熱可塑性彈性體組成物及其製造方法，可用於汽車領域（密封件、避震器、護套等）、建築領域（襯墊、墊料等）、其他各種雜貨領域，例如運動用品（高爾夫球桿或網球拍的手柄類等）、工業用零件（軟管（hose tube）、襯墊（gasket）等）、家電零件（軟管、墊料類等）、醫療用零件（醫療用容器、襯墊、墊料等）、食品用零件（容器、墊料等）、醫療用設備零件、電線、其他雜貨的廣泛領域。

[實施例]

【0081】以下使用實施例更具體說明本發明之內容，但本發明只要不超過其主旨，則不被以下實施例所限定。以下實施例中的各種製造條件及評估結果的值，其意義為本發明之實施型態中上限或下限的較佳值，較佳的範圍亦可為

由該上限或下限值與下述實施例的值或與實施例彼此之值的組合所規定之範圍。

又，以下的記載中「份」及「%」分別表示「質量份」及「質量%」。

【0082】 以下的實施例中所使用的原材料及評估方法如下所述。

《原料》

【0083】 <成分 (A)>

·聚丙烯系樹脂A-1：

Japan Polypropylene公司製 NOVATEC (註冊商標) PP FY6

(丙烯均聚物，MFR (測量條件：230°C，載重21.2N) =2g/10分鐘)

·聚丙烯系樹脂A-2：

Japan Polypropylene公司製 NOVATEC (註冊商標) PP MA3Q

(丙烯均聚物，MFR (測量條件：230°C，載重21.2N) =10g/10分鐘)

【0084】 <成分 (B)>

·乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物B-1：

Dow Chemical公司製 Nodel (註冊商標) 4760IP

密度：0.872g/cm³

乙烯單元的含有率：66%

慕尼黑黏度ML₁₊₄ (125°C)：60

亞乙基降莖烯單元的含有率：4.9%

·100份的乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物B-2及100份的烴系橡膠用軟化

劑D-2所構成的混合物 (充油乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物)：

KUMHO POLYCHME公司製 KEP902NP

密度：0.868g/cm³

乙烯單元的含有率：66.5%

慕尼黏度ML₁₊₄（125°C）：50

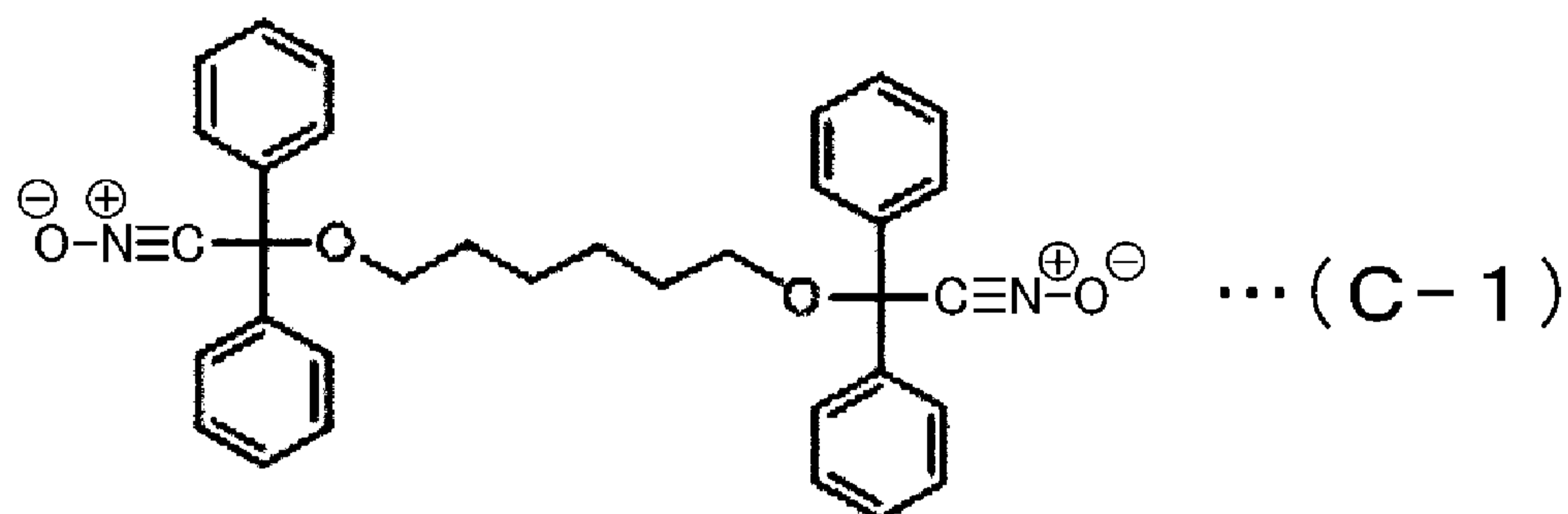
亞乙基降莖烯單元的含有率：4.5%

此處，密度、乙烯單元的含有率、亞乙基降莖烯單元的含有率為B-2的值，
慕尼黏度為以D-2稀釋後的值。

【0085】 <成分（C）>

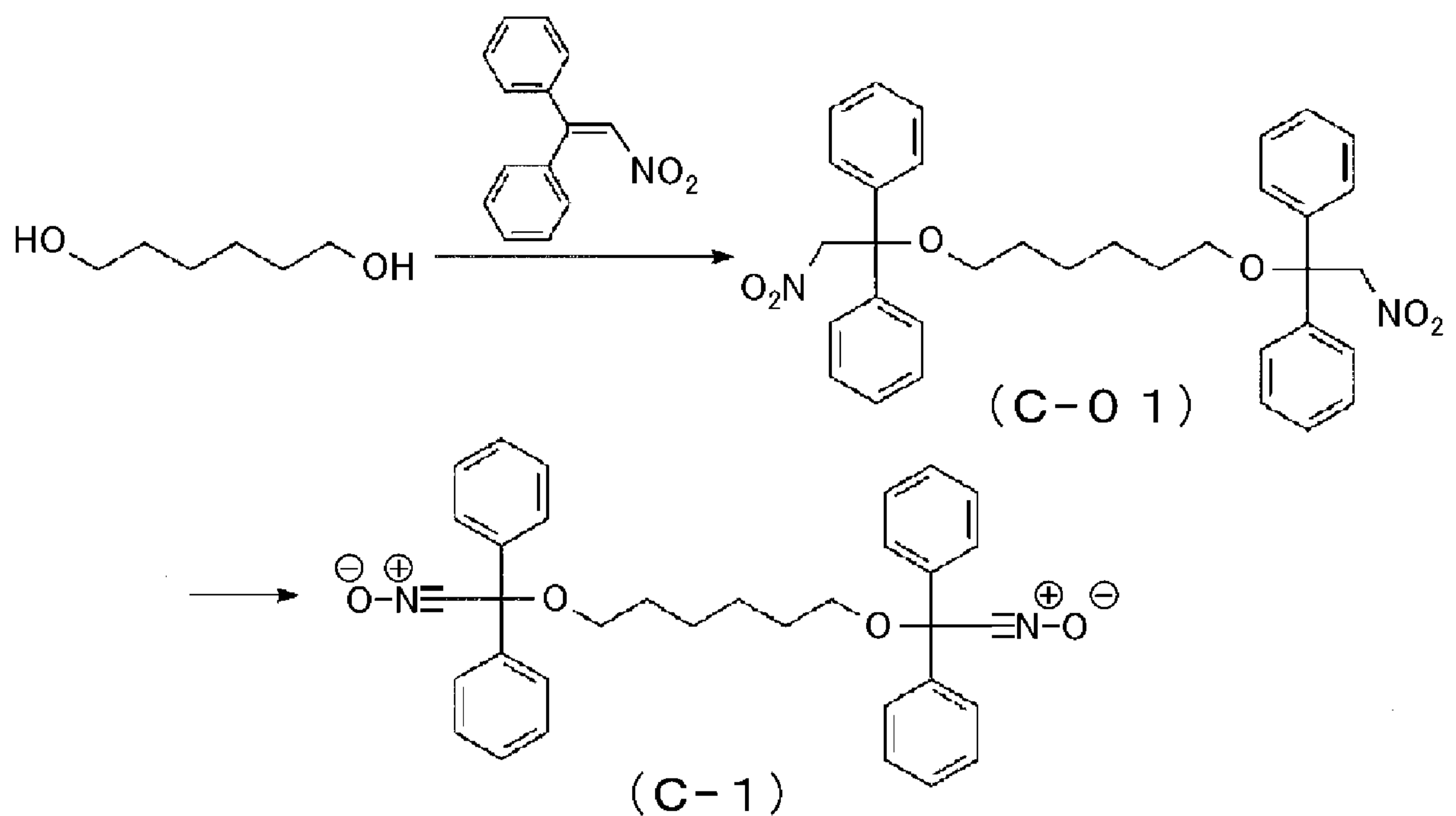
·脂肪族腈氧化物C-1：

【0086】 [化學式12]



【0087】 脂肪族腈氧化物C-1的合成方法

【0088】 [化學式13]



【0089】使1,6-己二醇14.17g (120mmol) 溶解於脫水THF120mL，冷卻至0°C。在此溶液中，於氮氣下加入氫化鈉16g (400mmol)，於0°C攪拌1小時。此液體中加入1-硝基-2,2-二苯基乙烯60g (266mmol)，於20°C攪拌16小時。

使溶液冷卻至0°C後，以2mol/L的氯化氫水溶液中中和至pH成為6~7。針對中和後的液體，使用二氯甲烷進行萃取。以飽和食鹽水洗淨二氯甲烷溶液，以無水硫酸鈉乾燥，並進行過濾。將濾液濃縮、精製。以乙酸乙酯洗淨所得之固體，藉此得到50g的白色固體的化合物C-01 (產率70%)。

化合物C-01的NMR光譜：

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 7.36-7.24 (m, 20H) , 5.34 (s, 4H) , 3.35 (t, 4H) , 1.74-1.61 (m, 4H) , 1.47-1.32 (m, 4H) ppm.

【0090】使化合物C-01 25g (44.0mmol) 溶解於脫水二氯甲烷750mL。在此溶液中，投入4-氯苯基異氰酸酯22.5mL (176mmol)、三乙胺26.90g (266mmol)、分子篩4A 50g，在氮氣下，於20°C攪拌16小時。

將溶液過濾，並將濾液濃縮後，以管柱層析（酸性矽膠，溶劑：正己烷/乙酸乙酯 1/0，3/1）精製，藉此得到7.87g的白色固體的脂肪族腈氧化物C-1（產率34%）。

脂肪族腈氧化物C-1的NMR光譜：

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ 7.44-7.30(m, 20H), 3.45(t, 4H), 1.69(m, 4H), 1.41(m, 4H) ppm.

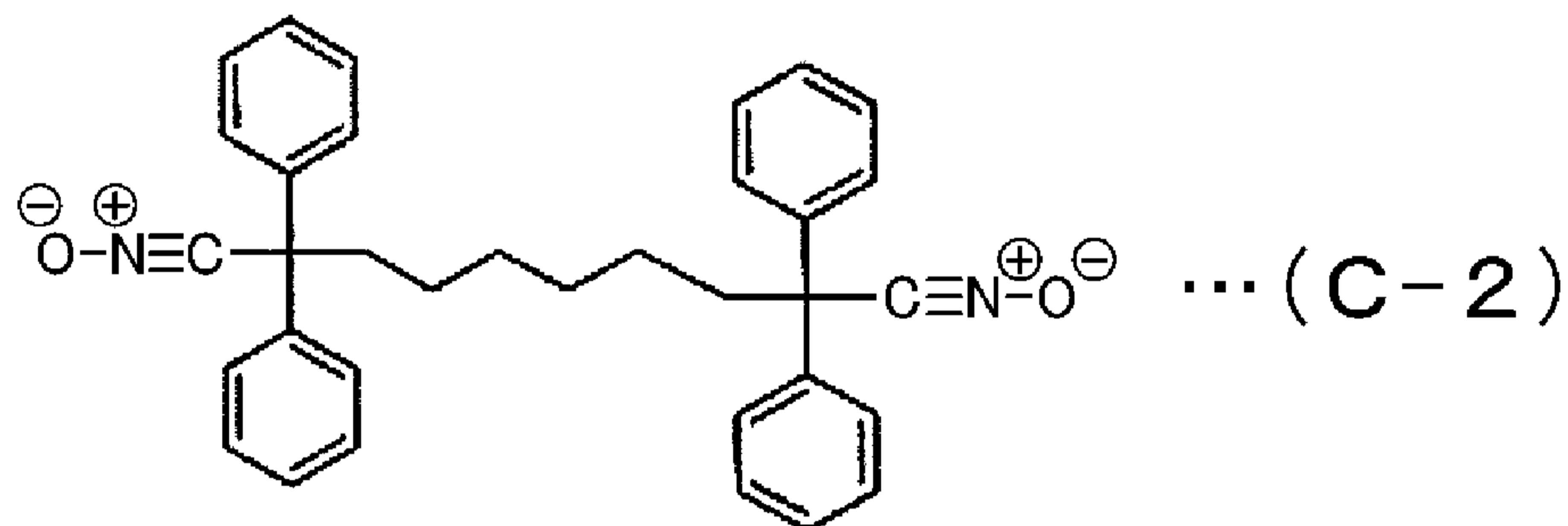
分子量：533

熔點：95°C

腈氧基當量：3.75mmol/g

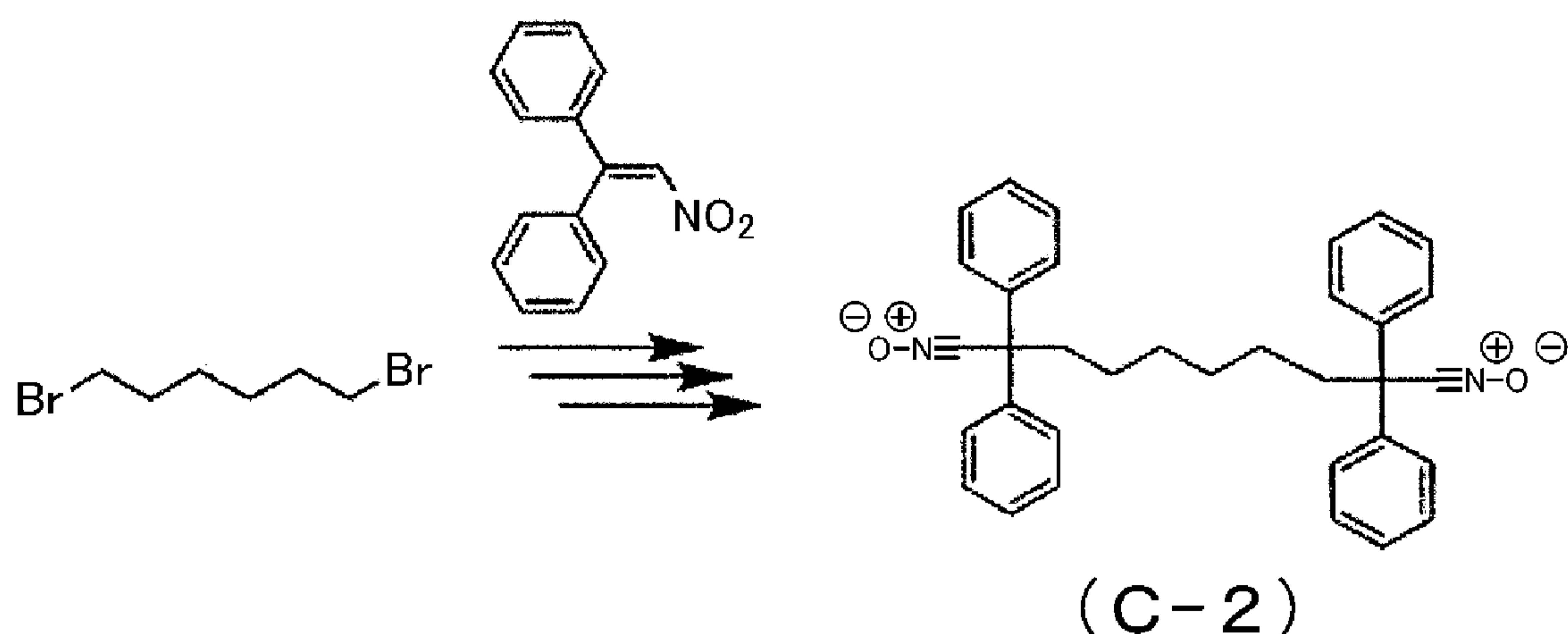
【0091】·脂肪族腈氧化物C-2：

【0092】 [化學式14]



【0093】 脂肪族腈氧化物C-2的合成方法

【0094】 [化學式15]



【0095】將脫水THF100mL投入金屬鎂19.92g (820mmol)，於氮氣下升溫至50°C後，加入碘650mg (2.56mmol)。冷卻至15°C後，花費30分鐘滴入1,6-二溴己烷25g (102.5mmol) 的THF溶液 (100ml) 後，於15°C攪拌1小時。於其中加入1-硝基-2,2-二苯基乙烯28g (124mmol) 的THF溶液 (100ml)，於15°C攪拌15小時。

將反應液投入冷卻至0°C的硫酸285g，於15°C攪拌30分鐘。以乙酸乙酯/水將此溶液分液，以碳酸氫鈉水溶液、飽和食鹽水洗淨有機相，以無水硫酸鈉乾燥，並進行過濾。將濾液濃縮後，以己烷/乙腈 1/1混合液洗淨所得之固體後，以管柱層析 (矽膠，溶劑：二氯甲烷/乙酸乙酯 3/1) 進行精製，藉此得到10.9g的化合物C-2 (產率21%)。

脂肪族腈氧化物C-2的NMR光譜：

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) $\delta=7.40-7.22$ (m, 20H), 2.34 (brs, 4H), 1.31 (s, 8H)

ppm.

分子量：500

熔點：162°C

腈氧基當量：4.00mmol/g

【0096】 <成分 (D) >

· 烴系橡膠用軟化劑D-1：

石蠟系油（出光興產股份有限公司製Diana Process Oil PW-90，40°C的動黏度=95.54cSt，流動點=-15°C，閃燃點=272°C）

· 烴系橡膠用軟化劑D-2：

石蠟系油

【0097】 <成分 (E) >

· 烷基酚樹脂E-1：

兩末端為羥甲基的烷基酚甲醛樹脂（田岡化學工業股份有限公司製tacky roll 201）

【0098】 <成分 (F) >

· 氯化錫二水合物F-1：（和光純藥股份有限公司製 氯化錫二水合物）

【0099】 <成分 (G) >

· 氧化鋅G-1：（和光純藥股份有限公司製 氧化鋅）

【0100】 <成分 (H) >

· 2,5-二甲基-2,5-二（第三丁基過氧基）己烷40%與碳酸鈣60%的混合物H-1

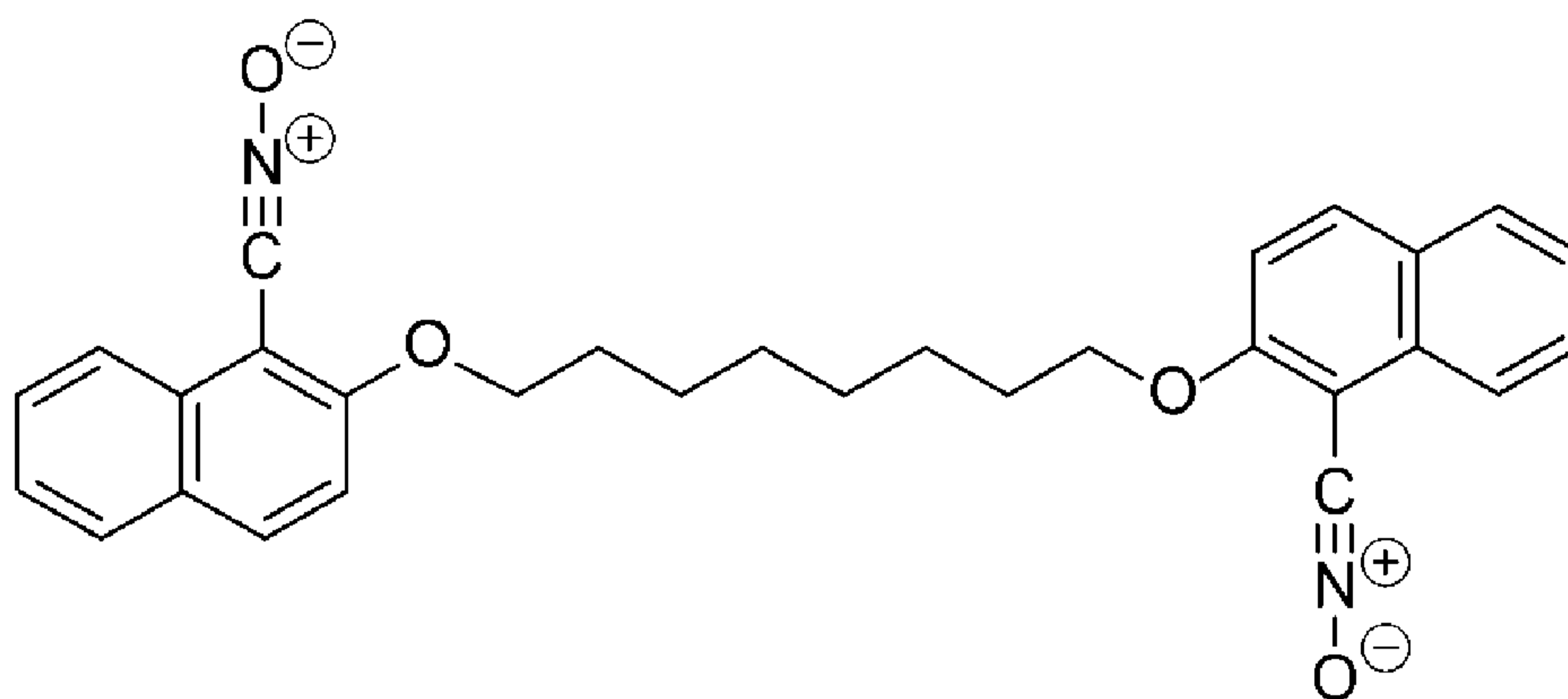
【0101】 <成分 (I) >

· 二乙烯苯60%與乙基乙烯基苯40%的混合物I-1

【0102】 <成分 (J) >

· 芳香族氧化脲化合物J-1：

【0103】 [化學式16]



(J - 1)

【0104】 芳香族氧化腈化合物J-1的合成方法

·依照日本特開2011-208117號公報進行合成。

分子量：480.56

熔點：112°C

腈氧基當量：4.16mmol/g

<抗氧化劑>

【0105】 ·新戊四醇肆[3-（3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基）丙酸酯]

《評估方法》

<DuroA硬度（1）>

【0106】 以下述方法測量DuroA硬度。

在實施例1~3及比較例1中，使用由LABO PLASTOMILL及油壓加壓機所得之熱可塑性彈性體組成物片，依照JIS K6253，測量DuroA硬度（15秒後值）。

實施例4、5及比較例2~5中，使用Plunger type射出成形機（Xplore Instruments公司製 小型混練機XploreMC15附屬射出成形機），以射出壓力3.5bar、汽缸溫度210°C、模具溫度40°C，使以同方向雙軸擠製機所得之熱可塑性彈性體組成物成形，得到橫向30mm、縱向80mm、厚度2mm的熱可塑性彈性

體組成物片。使用此熱可塑性彈性體組成物，依照JIS K6253測量DuroA硬度（15秒後的值）。

<凝膠分率（2）>

【0107】 秤量所得之熱可塑性彈性體組成物並將其放入預先測量質量的60網目之金網中，再放入索氏萃取器之中，以使回流成為12分鐘/次的方式一邊調整溫度一邊以二甲苯萃取4小時。將萃取後的金網冷卻後，於80°C的真空乾燥機內使其乾燥4小時，測量金網的質量。以具有雙鍵的聚合物（B）的含量換算二甲苯萃取剩餘部分相對於二甲苯萃取前試料的質量百分率，作為熱可塑性彈性體組成物中的具有雙鍵的聚合物（B）的凝膠分率，以進行評估。

熱可塑性彈性體組成物中的具有雙鍵的聚合物（B）的凝膠分率越大，表示交聯反應進行的程度越高。

<比TVOC（3）>

【0108】 秤量所得之熱可塑性彈性體組成物約1g，並將其放入頂空取樣瓶（headspace vial）（20mL），並且蓋上蓋子。將此等的取樣瓶於80°C加熱1小時，將此時的氣相部氣體1.0mL注入GC，使用GC/MS（Agilent7890/5977A），於開始溫度40°C保持5分鐘後，以升溫速度10°C/分鐘升溫20分鐘，並進行測量。

又，以丙酮（Fujifilm Wako Pure Chemical公司製，試藥特級）作為溶劑，製備濃度約1000、250 μ g/mL的甲苯標準液。秤量1 μ L的此等溶液並放入頂空取樣瓶（20mL），並且蓋上蓋子，以與上述相同的條件，進行GC/MS測量，將所得之峰值作為標準質量光譜，進行熱可塑性彈性體組成物中的揮發成分的定量。

算出揮發成分總量TVOC（ μ g/g），將與比較例2（未交聯品）的TVOC差作為比TVOC（ μ g/g）。比TVOC較佳為4.0 μ g/g以下，越小越好。

[實施例1]

【0109】 摻合15份的聚丙烯系樹脂A-1、80份的乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚物B-1，使用LABO PLASTOMILL（東洋精機製作所公司製），於180°C熔融混練30秒，加入5份的聚丙烯系樹脂A-2、1份的脂肪族腈氧化物C-1及0.1份的抗氧化劑、於180°C熔融混練4分鐘，得到熱可塑性彈性體組成物。

使用金屬加壓板及橫向100mm、縱向100mm、厚度2mm的片用間隔器，藉由油壓加熱加壓機（東洋精機公司製 油壓加熱加壓機 型號 A-591901104），以溫度230°C、壓力150kg/cm²，對於所得之熱可塑性彈性體組成物進行熱壓3分鐘，以油壓冷卻加壓機（東洋精機公司製 油壓加熱加壓機 型號 A-591901105）水冷，以壓力150kg/cm²，冷卻3分鐘，藉此得到厚度2mm的熱可塑性彈性體組成物片。

進行該（1）及（2）的評估，結果顯示於表1。

[實施例2、3]

【0110】 以成為表1所示之摻含量（份）的方式，摻合表1所示之成分的A-1、B-1，使用LABO PLASTOMILL（東洋精機製作所公司製），於180°C熔融混練30秒，加入D-1，於180°C熔融混練30秒，加入A-2、C-1、抗氧化劑0.1份，於180°C熔融混練4分鐘，得到熱可塑性彈性體組成物。

使用所得之熱可塑性彈性體組成物，與實施例1相同地，得到厚度2mm的熱可塑性彈性體組成物片。

進行該（1）及（2）的評估，結果顯示於表1。

[比較例1]

【0111】 以成為表1所示之摻含量（份）的方式，摻合表1所示之成分的A-1、B-1，使用LABO PLASTOMILL（東洋精機製作所公司製），於180°C熔融

混練30秒，加入A-2、抗氧化劑0.1份，於180°C熔融混練4分鐘，得到熱可塑性彈性體組成物。

使用所得之熱可塑性彈性體組成物，與實施例1相同地，得到厚度2mm的熱可塑性彈性體組成物片。

進行該（1）及（2）的評估，結果顯示於表1。

[實施例4、5、比較例2~5]

【0112】以成為表2所示之摻含量（份）的方式，摻合表2所示之成分及0.1份的抗氧化劑，以2kg/h的速度投入同方向雙軸擠製機（TECHNOVEL製「KZW15-45MG-NH」，L/D=45），於180~200°C的範圍使其升溫，以進行熔融混練，得到熱可塑性彈性體組成物。

針對所得之熱可塑性彈性體組成物，進行該（1）及（2）的評估。

又，將比較例2作為未進行動態交聯者（未交聯品），將與比較例2的TVOC差作為比TVOC（3）。（1）~（3）的評估結果顯示於表2。

【0113】 [表1]

			實施例			比較例
			1	2	3	1
摻含量 [份]	成分（A）	A-1	15	15	15	15
		A-2	5	5	5	5
	成分（B）	B-1	80	80	80	80
	成分（C）	C-1	1	1	1	-
	成分（D）	D-1	-	15	30	-
評估 結果	DuroA 硬度（1）	-	77	64	58	72
	凝膠分率（2）	[%]	72	69	72	1

【0114】 [表2]

			實施例		比較例			
			4	5	2	3	4	5
摻含量 [份]	成分 (A)	A-2	20	20	20	20	20	20
	成分 (B)	B-2	40	40	40	40	40	40
	成分 (C)	C-1	1	-	-	-	-	-
		C-2	-	1	-	-	-	-
	成分 (D)	D-2	40	40	40	40	40	40
	成分 (E)	E-1	-	-	-	-	0.8	-
	成分 (F)	F-1	-	-	-	-	0.8	-
	成分 (G)	G-1	-	-	-	-	0.4	-
	成分 (H)	H-1	-	-	-	0.75	-	-
	成分 (I)	I-1	-	-	-	0.4	-	-
成分 (J)	J-1	-	-	-	-	-	1	
評估 結果	Duro A 硬度 (1)	-	71	70	60	67	68	62
	凝膠分率 (2)	[%]	72	73	0	55	41	0
	比 TVOC (3)	[$\mu\text{g/g}$]	0.1	2.1	0.0	6.5	7.3	未測量

[評估結果]

【0115】 由實施例1的凝膠分率的結果可知，由包含聚烯烴 (A)、具有雙鍵的聚合物 (B)、脂肪族腈氧化物 (C) 的混合物所得之熱可塑性彈性體組成物，交聯特性優良。

又，由實施例2及3的凝膠分率的結果可知，由包含聚烯烴 (A)、具有雙鍵的聚合物 (B)、脂肪族腈氧化物 (C)、烴系橡膠用軟化劑 (D) 的混合物所得之熱可塑性彈性體組成物，其交聯特性亦同樣為優良。

相對於此，可知比較例1因為不包含脂肪族腈氧化物 (C)，因此凝膠分率低，未進行交聯反應。

【0116】 實施例4及5，由凝膠分率的結果可知，交聯特性優良。又，相對於後述比較例3及4，比TVOC較低，可知其具有低環境污染性及低VOC性。

相對於此，可知比較例2因為不包含脂肪族脛氧化物（C），因此凝膠分率低，未進行交聯反應。

比較例3及4中，係使用以往即使用的交聯劑系代替脂肪族脛氧化物（C）的情況。由凝膠分率的結果可知，交聯特性相對於實施例4及5而言較差。又，由交聯劑而來的低分子量物或交聯反應的副生成物多，因此可知比TVOC高。

比較例5，係使用作為芳香族氧化脛化合物的成分（J）代替脂肪族脛氧化物（C）的情況。由凝膠分率的結果可知未進行交聯反應。

[產業上的可利用性]

【0117】 包含由本發明之聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）、脂肪族脛氧化物（C）所構成之混合物進行動態交聯而成的熱可塑性彈性體的熱可塑性彈性體組成物，其製造方法及成形體為低環境污染性、低VOC且交聯特性優良，可用於車用構件、家電產品用構件、OA設備用構件、醫療用構件、雜貨等。

【符號說明】

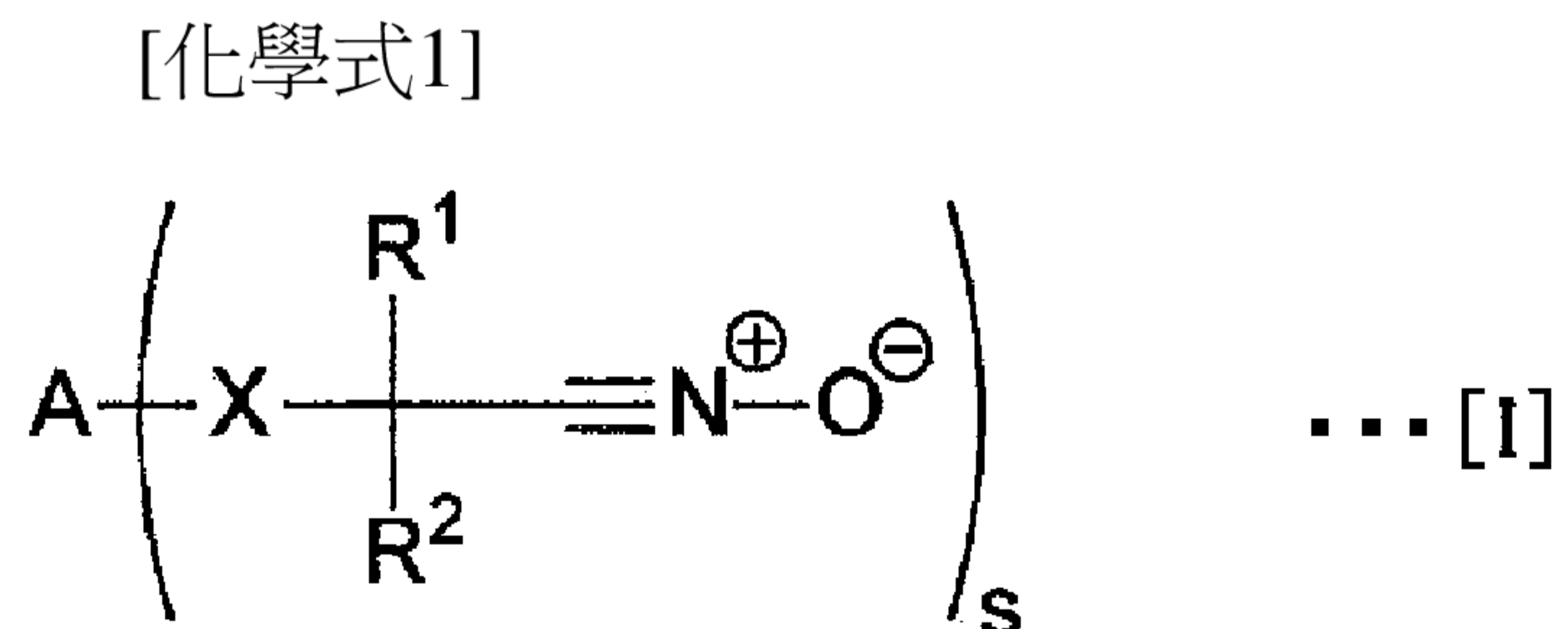
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種熱可塑性彈性體組成物，包含由聚烯烴（A）、具有雙鍵的聚合物（B）、及脂肪族腈氧化物（C）的混合物所交聯而成的熱可塑性彈性體。

【請求項2】 如請求項1之熱可塑性彈性體組成物，其更含有烴系橡膠用軟化劑（D）。

【請求項3】 如請求項1之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C）係以下述通式[I]所示：



（式[I]中，

s為1～4的整數，

R¹及R²分別獨立地為碳數4～10的烴基或碳數4～10的鹵化烴基，

X為2價之烴基、-O-、-S-或-N（R³）-，

R³為氫原子或碳數1～6的烴基，

A為s價的有機基）。

【請求項4】 如請求項1之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C）的熔點為25～300°C，腈氧基當量為1.0～4.5mmol/g。

【請求項5】 如請求項3之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C），在式[I]中，

R^1 及 R^2 分別獨立地為可進行取代之碳數6~8的芳基。

【請求項6】 如請求項3之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物
(C)，在式II中，

s為2，

A為碳數2~10的伸烷基。

【請求項7】 如請求項3之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物
(C)，在式II中，

A為1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,5-伸戊基、1,6-伸己基、1,7-伸庚基、1,8-伸辛基、3-甲基-1,5-伸戊基、1,4-伸環己基、1,4-環己二亞甲基、1-甲基-1,2-伸乙基或1-甲基-1,3-伸丙基。

【請求項8】 如請求項3之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物
(C)，在式II中，

s為2，

A為下述通式III所示之基：



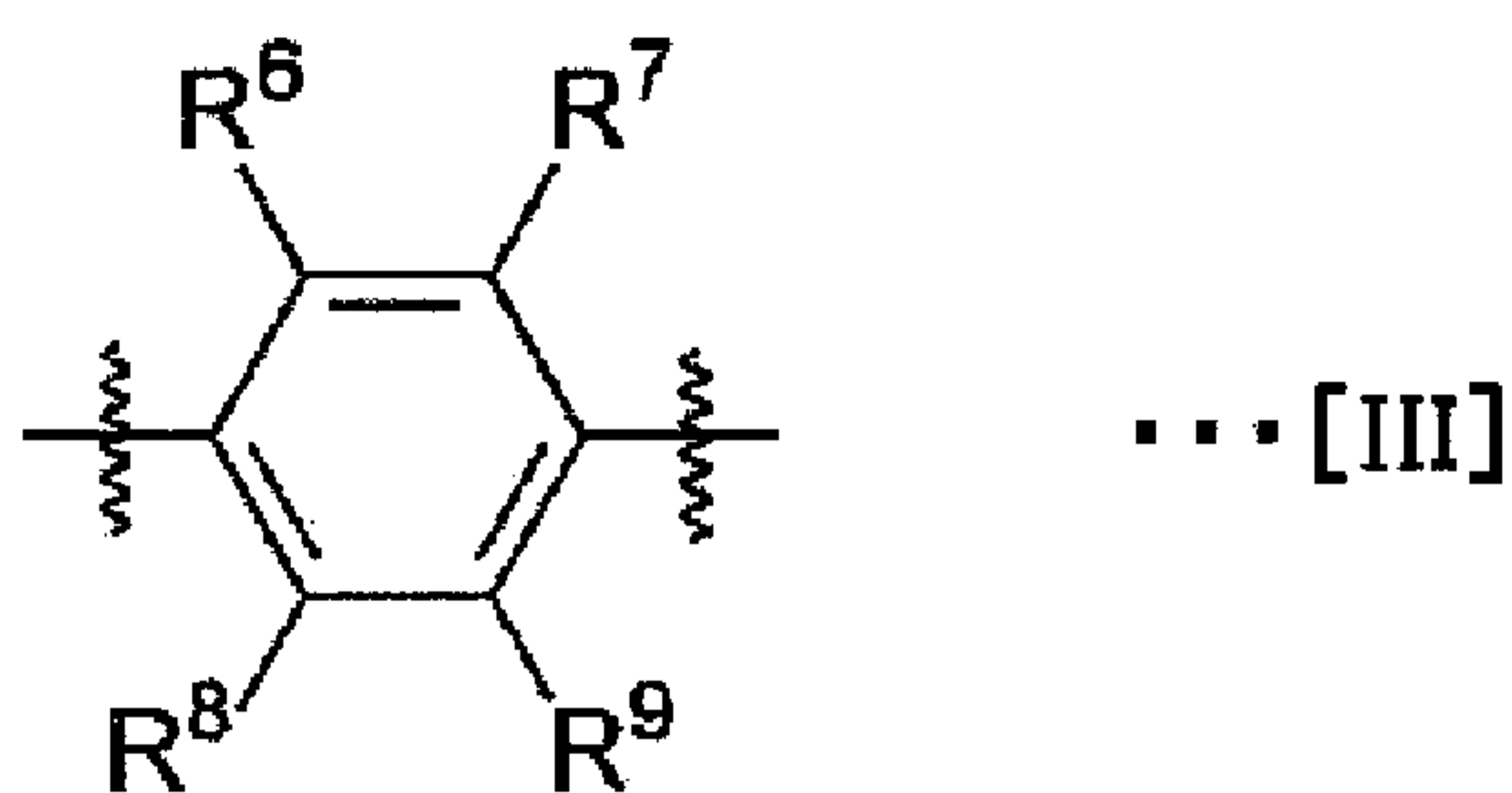
(式III中，

m為0或1，

R^4 為碳數2~4的伸烷基，

R^5 為下述通式III所示之基或下述通式IV所示之基)；

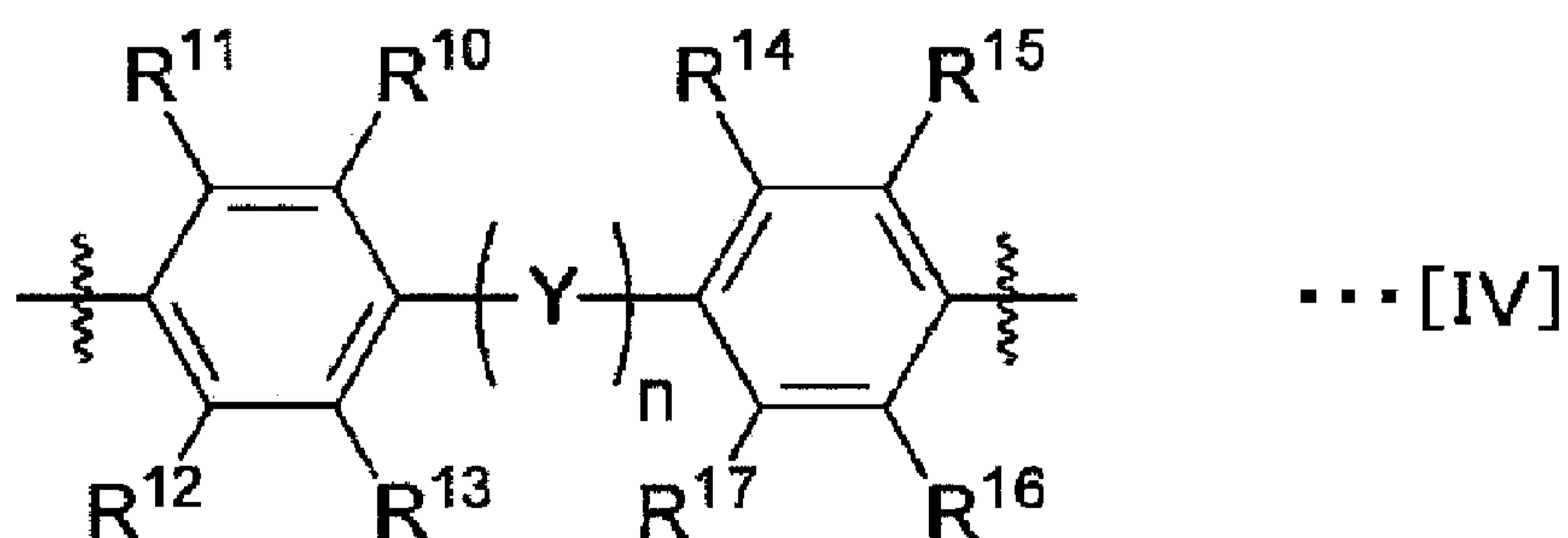
[化學式2]



(式[III]中，

$R^6 \sim R^9$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^6 與 R^7 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^8 與 R^9 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環)；

[化學式3]



(式[IV]中，

$R^{10} \sim R^{17}$ 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^{10} 與 R^{11} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{12} 與 R^{13} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{14} 與 R^{15} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環， R^{16} 與 R^{17} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環，

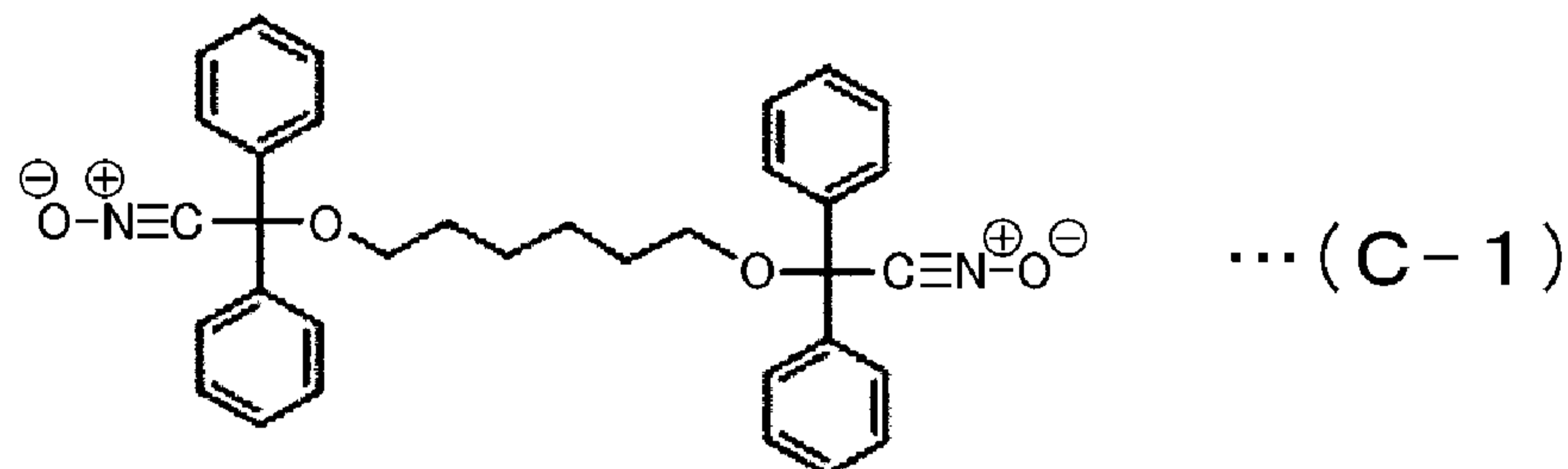
n 為0或1，

Y 為 $-C(R^{18})(R^{19})-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 或 $-S(=O)_2-$ ，

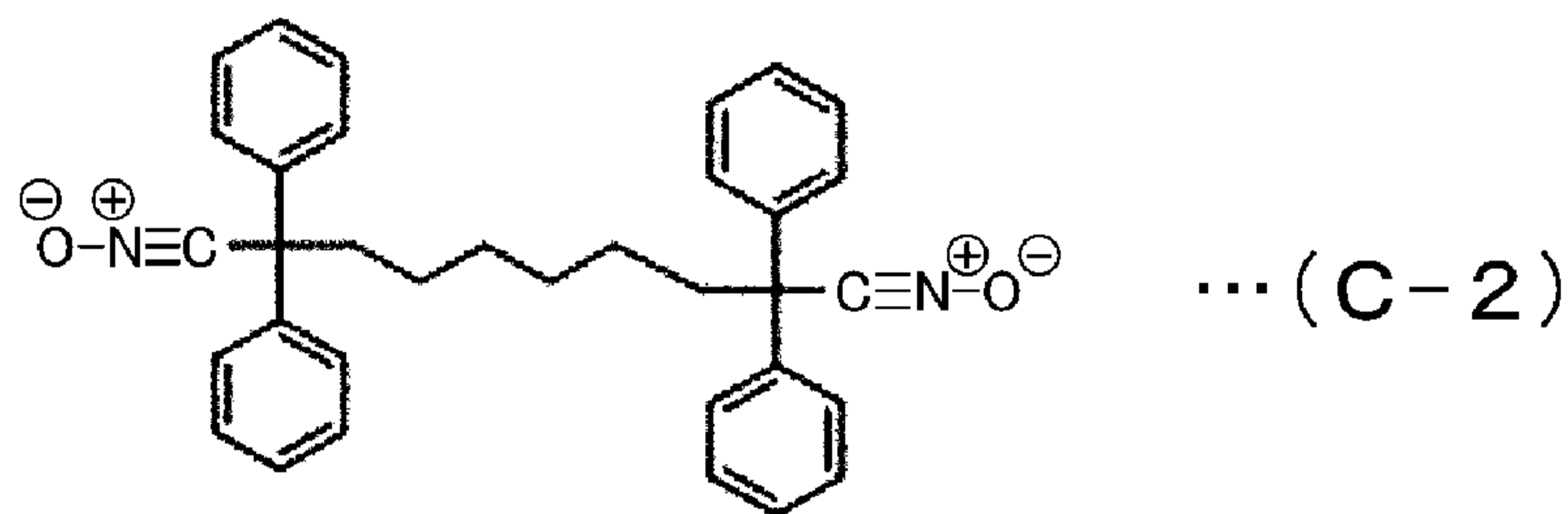
R^{18} 及 R^{19} 分別獨立地為氫原子、碳數1~6的烴基或鹵素原子， R^{18} 與 R^{19} 亦可連結而形成芳香族環或脂肪族環)。

【請求項12】 如請求項3之熱可塑性彈性體組成物，其中該脂肪族腈氧化物（C），係選自下述通式（C-1）所示之脂肪族腈氧化物C-1及下述通式（C-2）所示之脂肪族腈氧化物C-2之中的至少1種：

[化學式5]



[化學式6]



【請求項13】 如請求項1之熱可塑性彈性體組成物，其中[該聚烯烴（A）之摻含量]/[該具有雙鍵的聚合物（B）之摻含量]所示之質量比為5/95～45/55。

【請求項14】 如請求項1至13中任一項之熱可塑性彈性體組成物，其中脂肪族腈氧化物（C）的比例，相對於具有雙鍵的聚合物（B）100質量份，為0.05～10.0質量份。

【請求項15】 如請求項2之熱可塑性彈性體組成物，其中烴系橡膠用軟化劑（D）的比例，相對於具有雙鍵的聚合物（B）100質量份，為1～350質量份。

【請求項16】 一種如請求項1至15中任一項之熱可塑性彈性體組成物的製造方法，其特徵為：使該混合物進行動態交聯。

【請求項17】 一種成形體，其係由如請求項1至15中任一項之熱可塑性彈性體組成物所構成。