

公告本

發明專利說明書

TP19669

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94129435

(2007年4月10日修正)全份

※申請日期：94.8.29

※IPC 分類：C08L 45/00, 23/08, 25/10, 53/02

一、發明名稱：(中文/英文)

樹脂組成物之製法

65/00

C08K 5/00

PROCESS FOR PREPARING RESIN COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID :

三井化學股份有限公司(三井化学株式会社)

mitsui chemicals, inc.

代表人：(中文/英文) (簽章)

藤吉建二

fujiyoshi, kenji

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目5番2號

5-2 Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.金子和義/KANEKO, KAZUYOSHI
- 2.廣瀨敏行(広瀨敏行)/HIROSE, TOSHIYUKI

國 籍：(中文/英文)

- 1.~2.日本
Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2004.08.30 特願 2004-249604

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.金子和義/KANEKO, KAZUYOSHI
- 2.廣瀨敏行(広瀨敏行)/HIROSE, TOSHIYUKI

國 籍：(中文/英文)

- 1.~2.日本
Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2004.08.30 特願 2004-249604

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係相關於樹脂組成物之製法，特別是使環狀烯烴聚合物、軟質聚合物及自由基引發劑經過熔融捏合的樹脂組成物之製法。又，相關於使這類樹脂組成物進行射出成形的成形品之製法。

環狀烯烴聚合物係耐藥品性、耐熱性、耐天候性等優異，成形品的尺寸精確度和剛性亦良好，故使用於各種用途的成形品。又為要改善耐衝擊性等，於環狀烯烴聚合物中摻合軟質聚合物。

專利文獻 1 中記載乙烯成分和環狀烯烴成分組成軟化溫度在 70°C 以上的環狀烯烴系無規共聚物，玻璃轉移溫度在 0°C 以下的軟質共聚物、及有機過氧化物的反應生成物組成的已交聯的耐衝擊性環狀烯烴系樹脂組成物。專利文獻 1 中記載此樹脂組成物的衝擊強度特別是低溫衝擊性優異，惟無記載有關耐摩擦性。

專利文獻 1 特開平 2-167318 號公報（申請專利範圍、發明效果）

【發明內容】

解決發明之課題

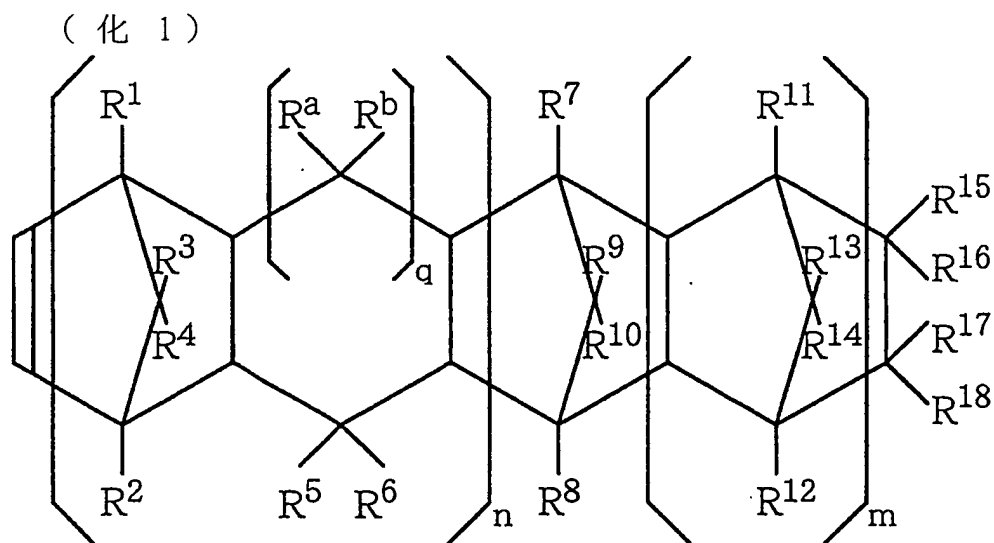
專利文獻 1 記載的樹脂組成物因已交聯故無法避免熔融黏度的上升，採用需求高熔融流動性的成形方法時，有使用上的困難。例如高速射出成形時、大型成形品進行射出成形時、嚴謹需求尺寸精確度的成形品進行射出成形時等無法製得良好成形品。

本發明係為要解決上述課題而進行的發明，目的係提供耐摩擦性和熔融成形性優異的樹脂組成物之製法。又，另一目的係提供將此樹脂組成物射出成形的成形品之製法。

解決課題之方法

上述課題的解決方法，係提供將玻璃轉移溫度為 60~200°C 的環狀烯烴聚合物 (A) 和玻璃轉移溫度在 0°C 以下的軟質聚合物 (B) 經過熔融捏合的樹脂組成物之製法，預先將部分的環狀烯烴聚合物 (A) 和軟質聚合物 (B) 和自由基引發劑 (C) 熔融捏合後，添加剩餘的環狀烯烴聚合物 (A) 進行熔融捏合之樹脂組成物之製法。

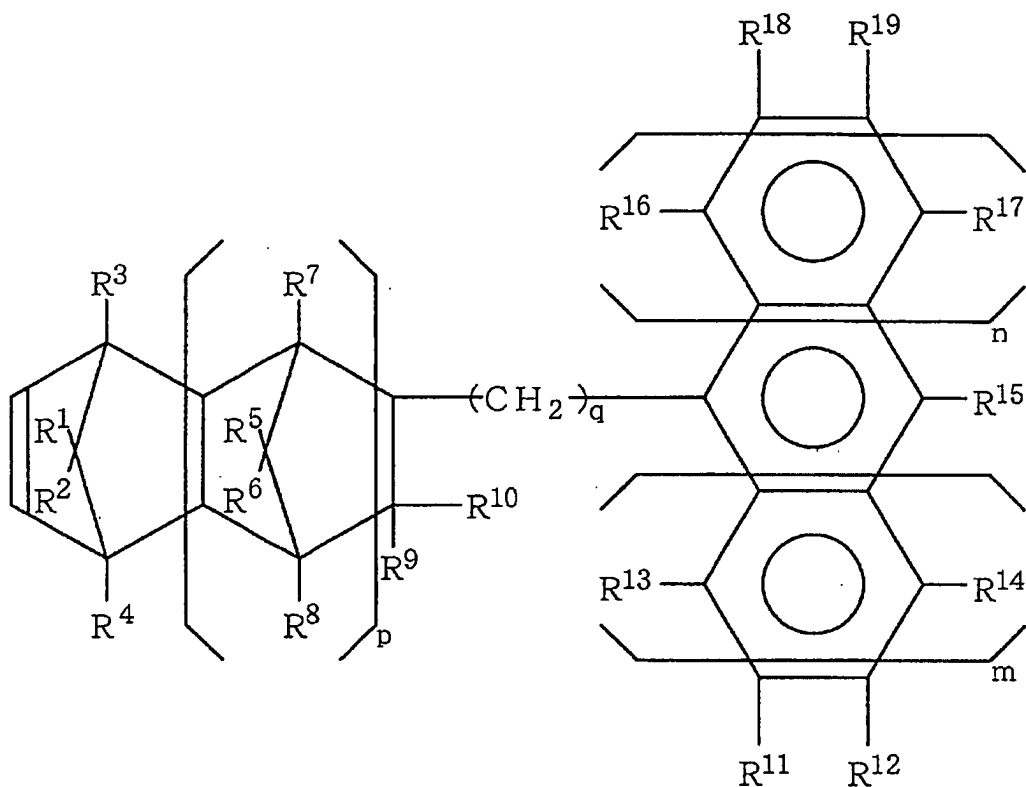
此時，環狀烯烴聚合物 (A) 係由下述式 [I] 或 [II] 所示環狀烯烴經過聚合而形成之聚合物較理想。特別是環狀烯烴聚合物 (A) 係乙烯和下述式 [I] 或 [II] 所示環狀烯烴之無規共聚物較適當。又，環狀烯烴聚合物 (A) 的 MFR (依 ASTM D1238, 於 230°C、負重 2.16kg 條件下測定) 為 0.1~500g/10 分較佳。



• • • • [I]

(式 [I] 中， n 為 0 或 1， m 為 0 或正整數， q 為 0 或 1， $R^1 \sim R^{18}$ 和 R^a 及 R^b 分別為獨立的氫原子、鹵素原子或烴基， $R^{15} \sim R^{18}$ 可為相互鍵結而形成單環或多環，且此單環或多環可含有雙鍵，又在 R^{15} 和 R^{16} 或 R^{17} 和 R^{18} 可形成亞烷基)

(化 2)



..... [II]

(式 [II] 中， p 及 q 為 0 或 1 以上的整數， m 及 n 為 0、1 或 2， $R^1 \sim R^{19}$ 分別為獨立的氫原子、鹵素原子、脂肪族烴基、脂環族烴基、芳香族烴基或烷氧基，與 R^9 (或 R^{10}) 鍵結的碳原子和與 R^{13} 或 R^{11} 鍵結的碳原子，可直接鍵結或隔著碳數 1~3 的伸烷基而鍵結，又， $n = m = 0$ 時 R^{15} 和 R^{12} 或 R^{15} 和 R^{19} 可為相互鍵結而形成單環或多環的芳香族環)

又，軟質聚合物 (B) 係由聚合選自至少 2 種以上選自

烯烴、二烯及芳香族乙烯基烴組成之單體，玻璃轉移溫度為 0°C 以下之軟質共聚物 (b) 為較佳。軟質共聚物 (b) 係選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的非晶性或低結晶性之軟質共聚物 (b1)。

乙烯和碳數為 3~20 的 α 烯烴和環狀烯烴經過共聚而形成的軟質共聚物 (b2)。

非共軛二烯烴，與至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的軟質共聚物 (b3) 及

芳香族乙烯烴和共軛二烯烴的無規或嵌段共聚物或其氫化物之軟質共聚物 (b4) 所組成的群組之至少一種共聚物較理想，又，特別理想的軟質共聚物 (b) 係由至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的非晶性或低結晶性之軟質共聚物 (b1)。

上述製法中，使 100 重量份環狀烯烴聚合物 (A)、1~150 重量份軟質聚合物 (B) 及 0.001~1 重量份自由基引發劑 (C) 熔融捏合較理想。此時，環狀烯烴聚合物 (A) 中預先摻合的量和後摻合量之比 (先/後) 為 1/99~70/30 較理想。又，預先使部分環狀烯烴聚合物 (A) 和軟質聚合物 (B) 熔融捏合後，添加自由基引發劑 (C) 熔融捏合，再添加剩餘的環狀烯烴聚合物 (A) 進行熔融捏合較適當。

理想的實施樣態，係同時添加自由基引發劑 (C) 和分子內含 2 個以上的自由基聚合性官能基之多官能化合物 (D)。此時，相對於 100 重量份環狀烯烴聚合物 (A)，

熔融捏合 0.001~1 重量份多官能化合物 (D) 較理想。

熔融捏合時的溫度為 150~350℃ 較理想。以具備排氣口的擠壓機進行熔融捏合較適當。添加自由基引發劑 (C) 後的捏合時間為 30~1800 秒較理想。又，上述樹脂組成物的 MFR (依 ASTM D1238，於 230℃、負重 2.16kg 條件下測定) 為 0.01~100g/10 分較佳。又，將上述製法製得的樹脂組成物射出成形之成形品之製法亦為本發明的理想實施樣態。

發明的效果

依據本發明的製法可製得耐摩擦性和熔融成形性優異的樹脂組成物。此樹脂組成物適用於需具有高熔融流動性且需求耐摩擦性的成形品，特別是射出成形品之製造。

【實施方式】

本發明的製法係將玻璃轉移溫度為 60~200℃ 的環狀烯烴聚合物 (A) 和玻璃轉移溫度在 0℃ 以下的軟質聚合物 (B) 經過熔融捏合的樹脂組成物之製法，預先將部分的環狀烯烴聚合物 (A) 和軟質聚合物 (B) 和自由基引發劑 (C) 熔融捏合後，添加剩餘的環狀烯烴聚合物 (A) 進行熔融捏合之樹脂組成物之製法。

環狀烯烴聚合物 (A) 係耐熱性、耐熱老化性、耐藥性、耐天候性、耐溶劑性、導電性、剛性等優異的聚合物，應用於需求其特性之各種用途。又，為要改善其耐衝擊性，例如相對於環狀烯烴聚合物 (A) 摻合軟質聚合物 (B) 之方法。惟，環狀烯烴聚合物 (A) 的耐摩擦性不佳，即使藉著摻合軟質聚合物 (B) 亦無法大幅改善其耐摩擦性。隨著近年塑膠成形品的所需性能之高度化，要求高度耐摩擦性

的場合亦變多，惟，環狀烯烴聚合物（A）或只於其中摻合軟質聚合物（B），因耐摩擦性不佳亦導致不適用的情形。

在自由基引發劑（C）的共存下，藉著使環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）熔融捏合而導入交聯結構之樹脂組成物，其低溫耐衝擊性已被提昇。此次評估此樹脂組成物的耐摩擦性，發現具優異的耐摩擦性。由此可知，於自由基引發劑（C）的分解溫度，熔融捏合環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B），藉此使二者間進行交聯反應，可製得耐摩擦性優異的樹脂組成物。

惟，使環狀烯烴聚合物（A）、軟質聚合物（B）及自由基引發劑（C）熔融捏合時，因交聯反應而無法避免提高製得的樹脂組成物之熔融黏度。因此，採用需求高熔融流動性的成形方法時，有使用上的困難。例如高速射出成形時、大型成形品進行射出成形時、嚴謹需求外型精確度的成形品進行射出成形時等無法製得良好成形品。

針對這類問題，本發明分二次摻合環狀烯烴聚合物（A）。亦即，預先將部分的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）和自由基引發劑（C）熔融捏合後，添加剩餘的環狀烯烴聚合物（A）進行熔融捏合。藉此，可以不含交聯結構的環狀烯烴聚合物（A）來稀釋含交聯結構的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）的混合物，可抑制熔融黏度的上升。且藉由此製法亦出乎意外地充分地提昇製得的樹脂組成物之耐摩擦性。因此，可製得耐摩擦性和熔融成形性均優異的樹脂組成物。

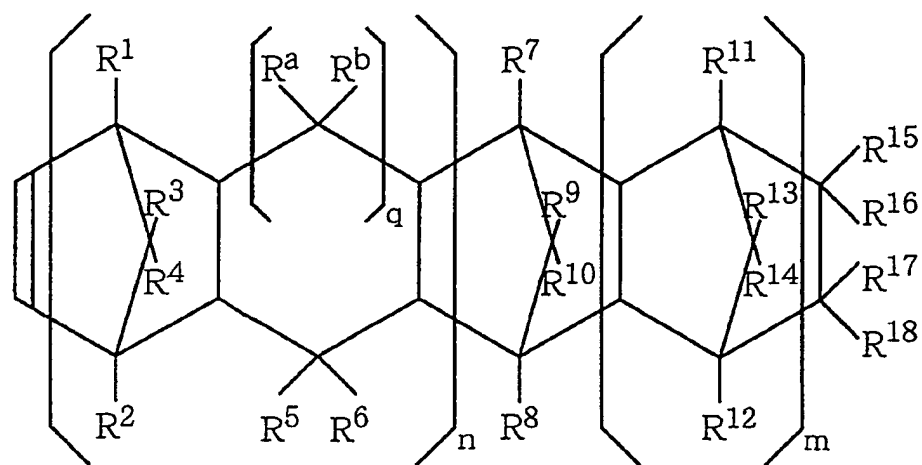
本發明中使用的環狀烯烴聚合物（A）係玻璃轉移溫度

為 60~200°C 之成分。為要符合一般成形品所需的耐熱性，其玻璃轉移溫度必須為 60°C 以上，80°C 以上較理想，又以 100°C 以上更適當。又，若模塑溫度過高恐會分解，故玻璃轉移溫度必須在 200°C 以下。本發明的玻璃轉移溫度係使用差式操作熱量計（DSC）以昇溫速度 10°C / 分的條件測定之玻璃轉移開始溫度。

環狀烯烴聚合物（A）的 MFR（熔體流動率：依 ASTM D1238，於 230°C、負重 2.16kg 條件下測定）為 0.1~500g/10 分較理想。若 MFR 低於 0.1g/10 分，熔融黏度過高，製得的樹脂組成物之熔融模塑性將會惡化。更理想的 MFR 係 0.5g/10 分以上，又以 1g/10 分以上更適當。另一方面，若 MFR 超過 500g/10 分，製得的樹脂組成物之力學強度低落。更理想的 MFR 係 200g/10 分以下，又以 100g/10 分以下更適當。

環狀烯烴聚合物（A）係含有脂肪族環狀架構的烯烴單體經過聚合而形成，其種類無特別的限制，製得的聚合物中含有脂肪族環狀架構者即可，環狀烯烴聚合物（A）係由下述式 [I] 或 [II] 所示環狀烯烴經過聚合而形成之聚合物較理想。

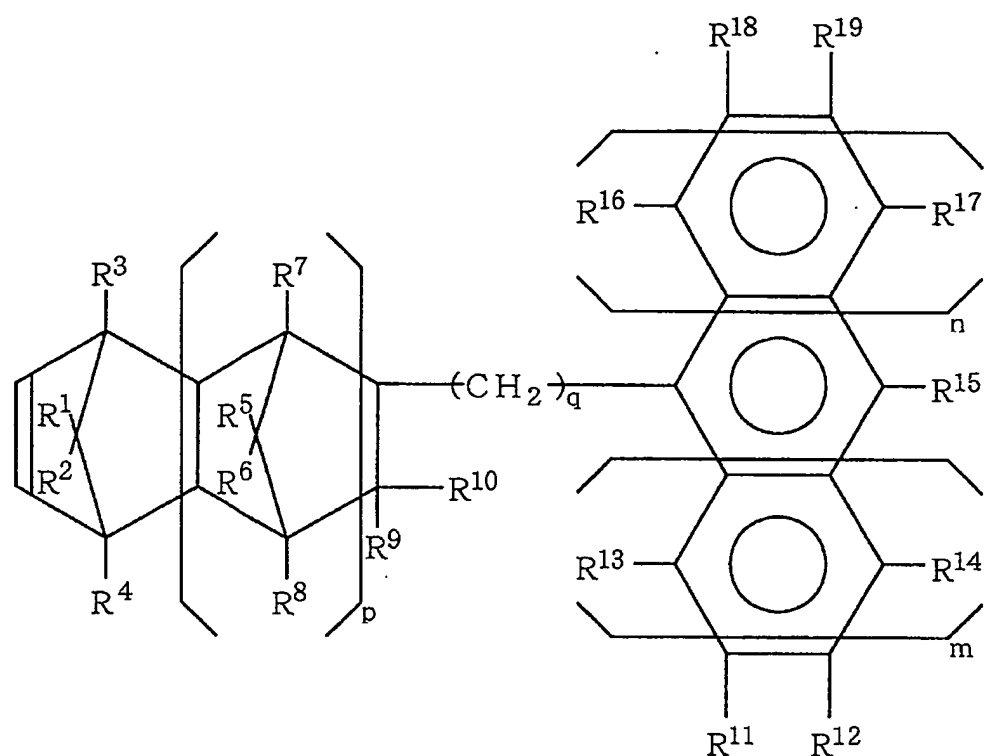
(化 3)



. . . . [I]

(式 [I] 中， n 為 0 或 1， m 為 0 或正整數， q 為 0 或 1， $R^1 \sim R^{18}$ 和 R^a 及 R^b 分別為獨立的氫原子、鹵素原子或烴基， $R^{15} \sim R^{18}$ 可為相互鍵結而形成單環或多環，且此單環或多環可含有雙鍵，又在 R^{15} 和 R^{16} 或 R^{17} 和 R^{18} 可形成亞烷基。)

(化 4)



. . . . [II]

(式 [II] 中， p 及 q 為 0 或 1 以上的整數， m 及 n 為 0、1 或 2， $R^1 \sim R^{19}$ 分別為獨立的氫原子、鹵素原子、脂肪族烴基、脂環族烴基、芳香族烴基或烷氧基，與 R^9 (或 R^{10}) 鍵結的碳原子和與 R^{13} 或 R^{11} 鍵結的碳原子，可直接鍵結或隔著碳數 1~3 的伸烷基而鍵結，又， $n = m = 0$ 時 R^{15} 和 R^{12} 或 R^{15} 和 R^{19} 可為相互鍵結而形成單環或多環的芳香族環。)

上述式 [I] 或 [II] 所示的環狀烴經過聚合形成的聚合物，如下所示的 (a1)、(a2)、(a3) 及 (a4) 較理想。

(a1) : 乙烯和上述式 [I] 或 [II] 所示的環狀烴之無規共聚物 (乙烯 · 環狀烴無規共聚物)

(a2) : 上述式 [I] 或 [II] 所示的環狀烯烴的開環聚合物或開環共聚物

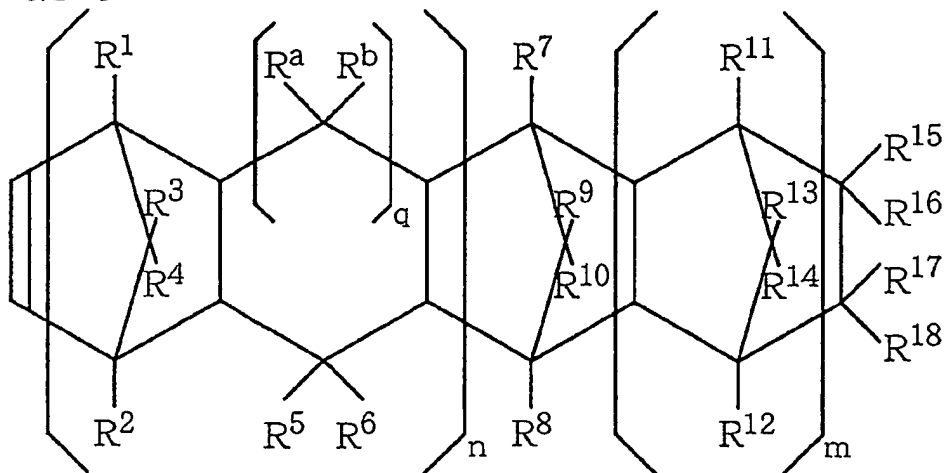
(a3) : (a2) 的氫化物

(a4) : (a1)、(a2) 或 (a3) 的接枝改良物

首先，說明形成本發明中使用的環狀烯烴聚合物 (A) 之式 [I] 或 [II] 表示的環狀烯烴。

環狀烯烴 [I] 的化學式如下所示。

[化 5]



... [I]

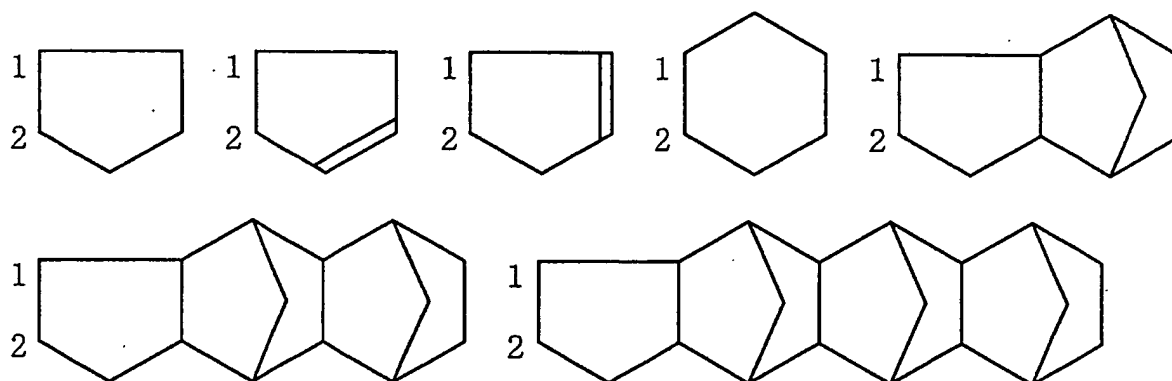
上述式 [I] 中， n 為 0 或 1， m 為 0 或正整數， q 為 0 或 1。又， q 為 1 時， R^a 及 R^b 分別為獨立的下述的原子或烴基， q 為 0 時，各自的鍵結鍵互相鍵結形成 5 員環。

$R^1 \sim R^{18}$ 和 R^a 及 R^b 分別為獨立的氫原子、鹵素原子或烴基。其中鹵原子係氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

又，烴基例如各自獨立一般碳原子數 1~20 的烷基、碳原子數 3~15 的環烷基、芳香族烴基。更具體而言，烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基及十八基，環烷基例如環己基，芳香族烴基例如苯基、萘基等。

這些烴基亦可被鹵原子取代。又，上述式 [I] 中， $R^{15} \sim R^{18}$ 亦可各自鍵結（相互地共同鍵結）形成單環或多環，且如此形成的單環或多環亦可具有雙鍵。形成的單環或多環的具體例如下所示。

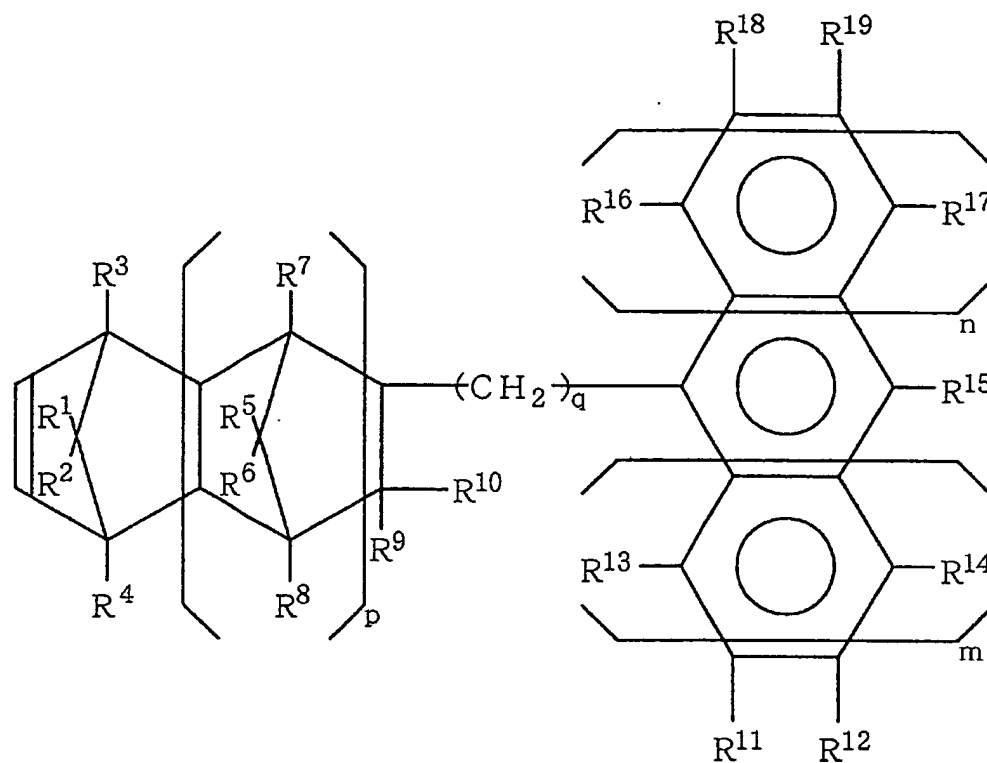
（化 6）



又上述例中，給予 1 或 2 號的碳原子，係表示為式 (1) 中各個與 R^{15} (R^{16}) 或 R^{17} (R^{18}) 鍵結之碳原子。又，在 R^{15} 和 R^{16} 或在 R^{17} 和 R^{18} 亦可形成亞烷基。這類的亞烷基，一般為碳原子數 2~20 的亞烷基，這類亞烷基的具體例例如亞乙基、亞丙基及異亞丙基。

環狀烯烴 [II] 的化學式如下所示。

(化7)



. . . . [II]

式[II]中， p 及 q 為0或正整數， m 及 n 為0、1或2。又， $R^1 \sim R^{19}$ 分別為獨立的氫原子、鹵素原子、烴基或烷氧基。

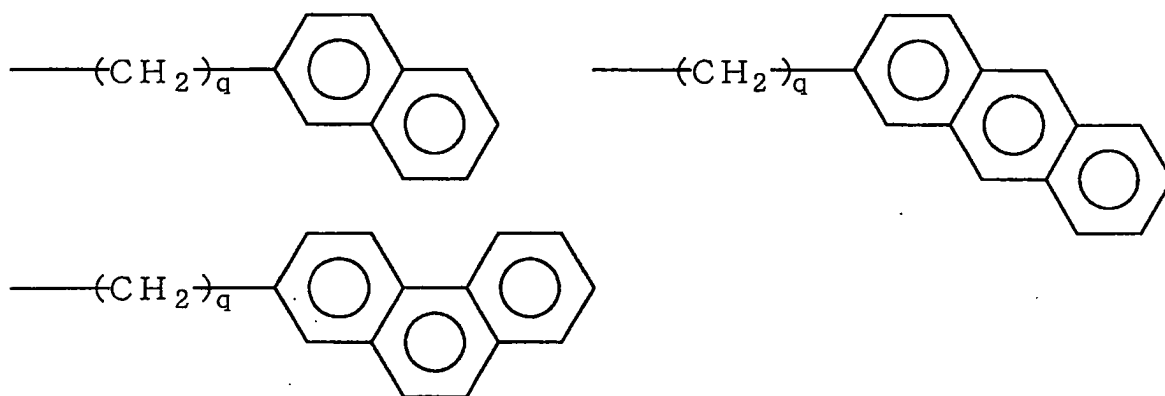
鹵素原子係與上述式(1)中的鹵素原子同義。又烴基例如各自獨立碳原子數1~20的烷基、碳原子數1~20的鹵化烷基、碳原子數3~15的環烷基或芳香族烴基。更具體而言，烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基及十八基，環烷基例如環己基，芳香族烴基例如芳基及芳烷基，更具體例例如苯基、甲苯、萘基、苄基及苯乙基等。

烷氧基例如甲氧基、乙氧基及丙氧基等。這些烴基及烷氧基亦可被氟原子、氯原子、溴原子或碘原子取代。

與 R^9 及 R^{10} 鍵結的碳原子，和與 R^{13} 鍵結的碳原子或與 R^{11} 鍵結的碳原子，可直接鍵結或隔著碳數 1~3 的伸烷基而鍵結。亦即，上述二個的碳原子隔著伸烷基而鍵結時， R^9 及 R^{13} 表示的基或 R^{10} 及 R^{11} 表示的基相互地共同鍵結，形成伸甲基 (-CH₂-)、伸乙基 (-CH₂CH₂-) 或伸丙基 (-CH₂CH₂CH₂-) 中的任一亞烷基。

又， $n = m = 0$ 時 R^{15} 和 R^{12} 或 R^{15} 和 R^{19} 可為相互鍵結而形成單環或多環的芳香族環。其中單環或多環的芳香族環，例如下述般 $n = m = 0$ 時 R^{15} 和 R^{12} 更形成芳香族環的基。

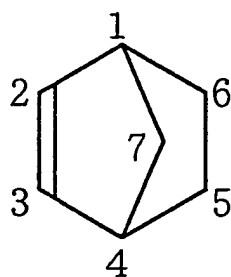
(化 8)



其中 q 係與式 [II] 中的 q 同義。

上述式 [I] 或 [II] 表示的環狀烯烴的更具體例如下所示。首先，例如下列結構式中表示的雙環 [2.2.1]-2-庚烯（原菠烯）（上述一般式中，1~7 的數字係表示碳的位置號碼。）及此化合物中烴基已被取代的衍生物。

(化 9)



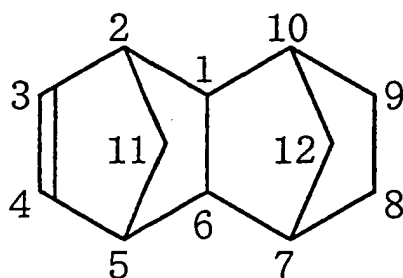
其中烴基例如 5-甲基、5,6-二甲基、1-甲基、5-乙基、5-正丁基、5-異丁基、7-甲基、5-苯基、5-甲基-5-苯基、5-苄基、5-甲苄基、5-(乙苄基)、5-(異丙基苄基)、5-(聯苄基)、5-(β -萘基)、5-(α -萘基)、5-(蒽基)、5,6-二苯基等。

又，其他的衍生物例如環戊二烯-萘烯附加物、1,4-甲橋-1,4,4a,9a-四氫芴烯、1,4-甲橋-1,4,4a,5,10,10a-六氫蒽等二環[2.2.1]-2-庚烯衍生物。

其他，例如三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯、2-甲基三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯、5-甲基三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯等三環[4.3.0.1^{2,5}]-3-癸烯衍生物、三環[4.4.0.1^{2,5}]-3-十一烯、10-甲基三環[4.4.0.1^{2,5}]-3-十一烯等三環[4.4.0.1^{2,5}]-3-十一烯衍生物。

又，下列結構式所示的四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及其中烴基已被取代之衍生物。

(化 10)



此烴基例如 8-甲基、8-乙基、8-丙基、8-丁基、8-異丁基、8-己基、8-環己基、8-硬脂醯、5,10-二甲基、2,10-二甲基、8,9-二甲基、8-乙基-9-甲基、11,12-二甲基、2,7,9-三甲基、2,7-二甲基-9-乙基、9-異丁基-2,7-二甲基、9,11,12-三甲基、9-乙基-11,12-二甲基、9-異丁基-11,12-二甲基、5,8,9,10-四甲基、8-亞乙基、8-亞乙基-9-甲基、8-亞乙基-9-乙基、8-亞乙基-9-異丙基、8-亞乙基-9-丁基、8-正亞丙基、8-正亞丙基-9-甲基、8-正亞丙基-9-乙基、8-正亞丙基-9-異丙基、8-正亞丙基-9-丁基、8-異亞丙基、8-異亞丙基-9-甲基、8-異亞丙基-9-乙基、8-異亞丙基-9-異丙基、8-異亞丙基-9-丁基、8-氨基、8-溴基、8-氟基、8,9-二氨基、8-苯基、8-甲基-8-苯基、8-苄基、8-甲苯基、8-(乙基苯基)、8-(異丙基苯基)、8,9-二苯基、8-(聯苯基)、8-(β -萘基)、8-(α -萘基)、8-(蔥基)、5,6-聯苯基等。

又，(環戊二烯-萘烯附加物)和環戊二烯的附加物等四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯衍生物、五環 [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-十五烯及其衍生物、五環 [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-十五烯及其衍生物、五環 [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-十六烯及其衍生物、五環

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十六烯及其衍生物、六環
 [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七烯及其衍生物、七環
 [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-二十烯及其衍生物、七環
 [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-二十烯及其衍生物、七環
 [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-二十一烯及其衍生物、八環
 [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-二十二烯及其衍生物、九環
 [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-二十五烯及其衍生物。

又，可使用於本發明的上述式 [I] 或式 [II] 表示的環狀烯烴之具體例如上所述，有關這些化合物的更具體的結構，如特開平 7-145213 號公報的段落號碼 [0032]~[0054] 所示，本發明中，亦可使用這些舉例作為本發明的環狀烯烴。

上述一般式 [I] 或 [II] 表示的環狀烯烴之製法，係使具有與環戊二烯對應的結構之烯烴經過狄爾斯·阿德耳反應而製得。

這些環狀烯烴，可單獨或 2 種以上混合使用。本發明使用的環狀烯烴聚合物 (A)，係採用上述式 [I] 或 [II] 表示的環狀烯烴較理想，例如可依據特開昭 60-168708 號、同 61-120816 號、同 61-115912 號、同 61-115916 號、同 61-271308 號、同 61-272216 號、同 62-252406 號及同 62-252407 號等公報記載的方法，選擇適當的條件進行製造。

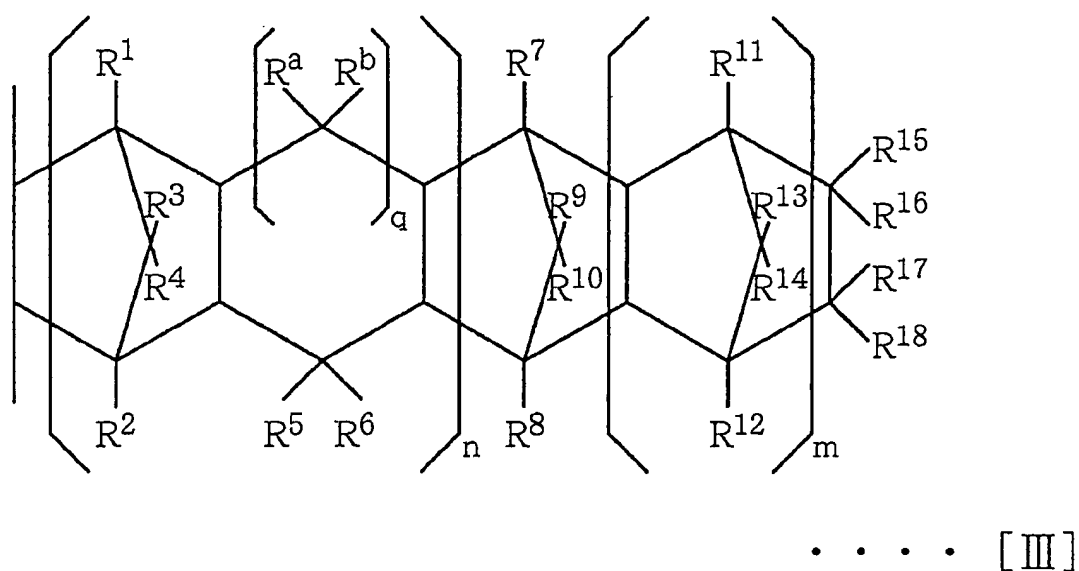
(a1)：乙炔·環狀烯烴無規共聚物

乙炔·環狀烯烴無規共聚物 (a1)，係由上述般的乙炔衍生的組成單位和由環狀烯烴衍生的組成單位無規地構型鍵結，具有實質的線狀結構。當此共聚物溶解於有機溶劑

時，此溶液中不含不溶解成分，由此可確認此共聚物係實質的線狀，不具實質的凝膠狀交聯結構。例如藉由測定臨界黏度 $[\eta]$ 時，此共聚物完全溶解於 135°C 的萘烷之現象可確認。

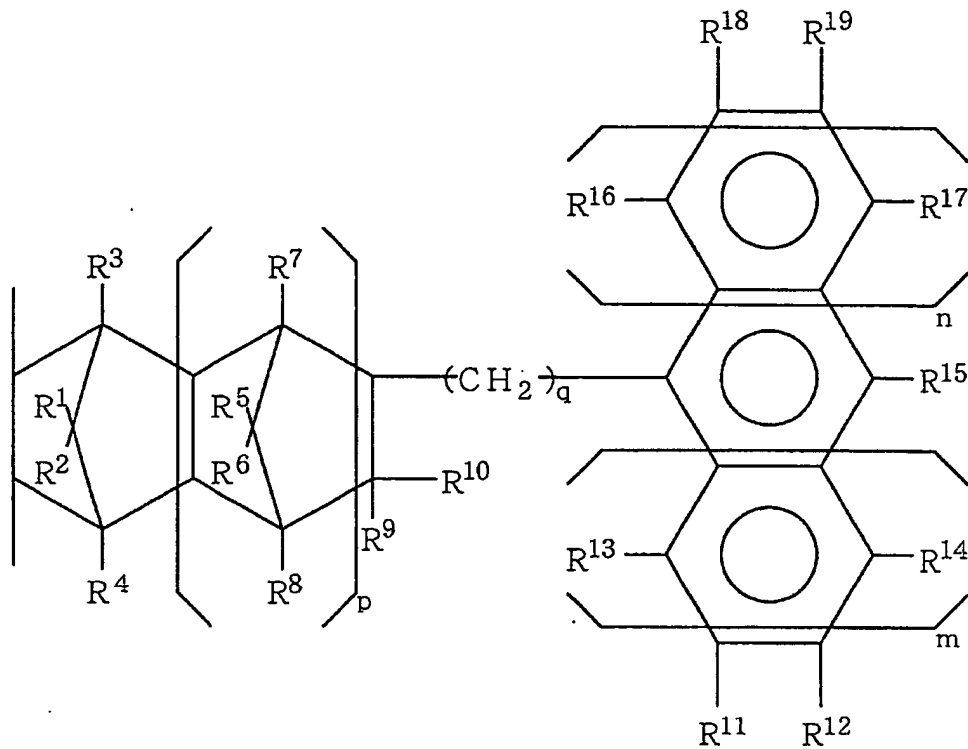
本發明中使用的乙烯·環狀烯烴無規共聚物(a1)中，至少部份的上述式[I]或[II]表示的環狀烯烴係組成下述式[III]或[IV]表示的重複單位。

(化 11)



式[III]中， n 、 m 、 q 、 $R^1 \sim R^{18}$ 及 R^a 、 R^b 係和式[I]同義。

(化 12)



. . . . [IV]

式 [IV] 中， n 、 m 、 p 、 q 及 $R^1 \sim R^{19}$ 係和式 [II] 同義。又，不影響本發明的目的之範圍內，本發明中使用的乙烯・環狀烯烴無規共聚物 (a1) 可依需求含有由其他可進行共聚的單體衍生之結構單位。

這類其他的單體，例如除了上述般乙烯或環狀烯烴之外的烯烴，具體而言，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯及 1-二十烯等碳數 3~20 的 α -烯烴、環丁烯、環戊烯、環己烯、3,4-二甲基

環戊烯、3-甲基環己烯、2-(2-甲基丁基)-1-環己烯及環辛烯、3a,5,6,7a-四氫-4,7-甲橋-1H-茚等環烯烴、1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯、二環戊二烯及5-乙炔-2-原菠烯等非共軛二烯類。

這類其他單體可單獨或混合使用。乙炔·環狀烯烴無規共聚物(a1)中，上述般由其他單體衍生的結構單位之含量，一般為20莫耳%以下，以10莫耳%以下較理想。

本發明中使用的乙炔·環狀烯烴無規共聚物(a1)，係依據上述公報揭示的製法，使用乙炔和式[I]或[II]表示的環狀烯烴而製得。其中，於烴溶劑中進行共聚反應，其催化劑係使用由可溶於此烴溶劑的鈮化合物及有機鋁化合物形成的催化劑，以製造乙炔·環狀烯烴無規共聚物(a1)較理想。

又，此共聚反應亦可使用固體狀4族芳環烯系催化劑。其中，固體狀4族芳環烯系催化劑，係指含有具環戊二烯基架構的配位基之過渡金屬化合物和有機氧化鋁化合物，和依需求而摻合的有機鋁化合物組成的催化劑。屬於週期表第4族的過渡金屬例如鈳、鈦或鉛，這類過渡金屬含有至少具1個環戊二烯基結構的配位基。含有環戊二烯基結構的配位基，例如以烷基取代的環戊二烯基或茚基、四氫茚基、氟烯基。這類基亦可隔著亞烷基等其他基而鍵結。又，除了含環戊二烯基結構的配位基之外的配位基，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基等。

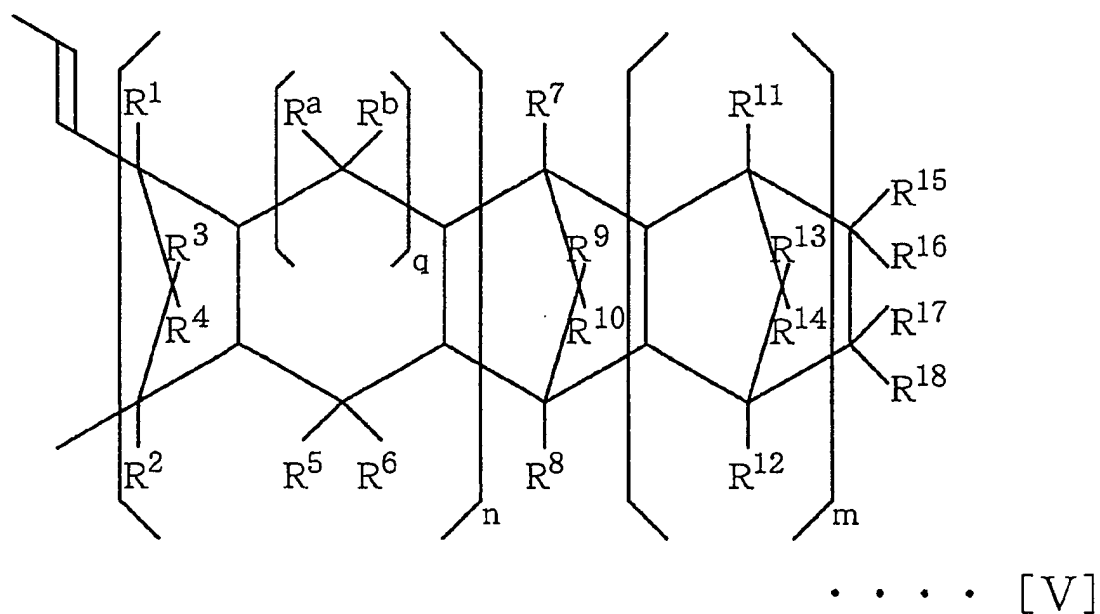
又，有機氧化鋁化合物及有機鋁化合物，係可使用一般製造烯烴系樹脂時使用的化合物。這類固體狀4族芳環烯

系催化劑，係如特開昭 61-221206 號、同 64-106 號及特開平 2-173112 號公報所記載。

(a2)：環狀烯烴的開環聚合物或開環共聚物

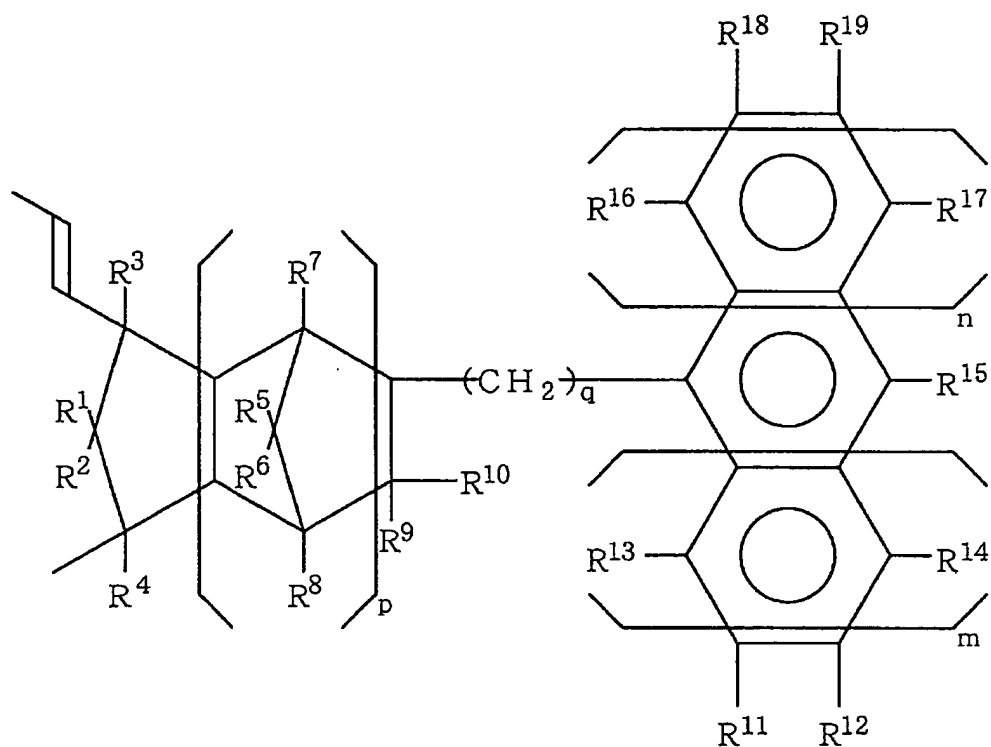
環狀烯烴的開環聚合物或開環共聚物中，至少部分的上
述式 [I] 或 [II] 表示的環狀烯烴組成下述式 [V] 或 [VI] 表示的
重複單位。

(化 13)



式 [V] 中，n、m、q、R¹~R¹⁸ 及 R^a、R^b 係和式 [I] 同義。

(化 14)



. . . . [VI]

式 [VI] 中， n 、 m 、 p 、 q 及 $R^1 \sim R^{19}$ 係和式 [II] 同義。這類開環聚合物或開環共聚物，係可依據上述公報中揭示的製法而製造，例如可藉著在開環聚合催化劑的共存下，使上述式 [I] 表示的環狀烯烴被聚合或共聚而製得。

這類開環聚合催化劑，例如可使用選自鈮、銻、鈮、鐵、銻或鉑等金屬的鹵化物、硝酸鹽或乙醯丙酮化合物和還原劑組成之催化劑、或選自鈦、鈮、銻或鉑等金屬的鹵化物或乙醯丙酮化合物和有機鋁化合物組成之催化劑。

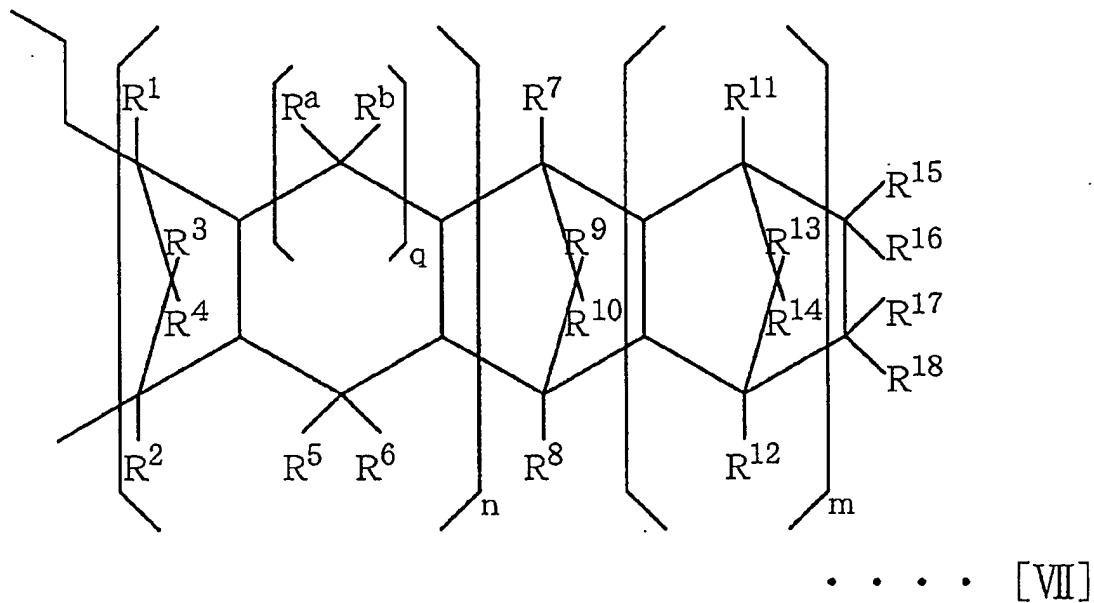
(a3)：開環聚合物或開環共聚物的氫化物

本發明中使用的開環聚合物或開環共聚物的氫化物 (a3)，係於公知的加氫催化劑的共存下，使上述製得的

開環聚合物或開環共聚物 (a2) 進行氫化而製得。

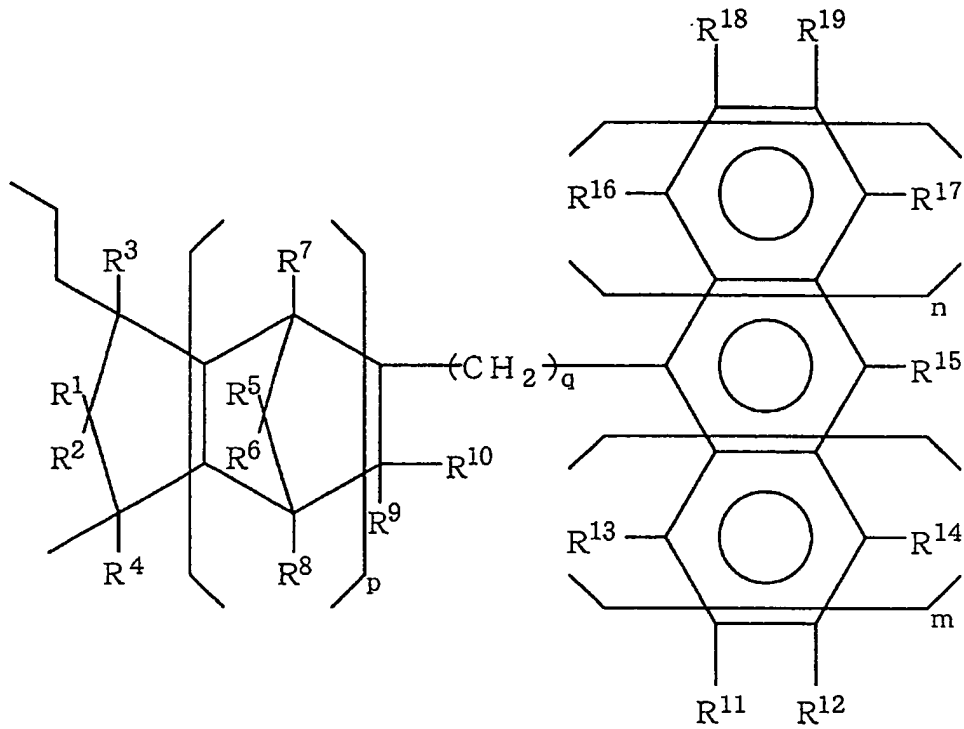
開環聚合物或開環共聚物的氫化物 (a3) 中，至少部分的式 [I] 或 [II] 表示的環狀烯烴具有下述式 [VII] 或 [VIII] 表示的重複單位。

(化 15)



式 [VII] 中， n 、 m 、 q 、 $R^1 \sim R^{18}$ 及 R^a 及 R^b 係和式 [I] 同義。

(化 16)



. . . . [VIII]

式 [VIII] 中， n 、 m 、 p 、 q 及 $R^1 \sim R^{19}$ 係和式 [II] 同義。

理想的本發明中使用的開環聚合物或附加共聚物之氫化物 (a3)，係可採用上述原菠烯及此化合物中烴基已取代的衍生物之開環聚合物或開環共聚物經過氫化之聚合物。

(a4)：接枝改良物

接枝改良物 (a4) 係上述乙烯・環狀烯烴無規共聚物 (a1)、環狀烯烴的開環聚合物或開環共聚物 (a2)、或開環聚合物或開環共聚物的氫化物 (a3) 之接枝改良物。

一般，此改良劑係可使用不飽和羧酸，具體而言，例如 (甲基) 丙烯酸、馬來酸、富馬酸、四氫苯二甲酸、衣康酸、檸康酸、巴豆酸、異巴豆酸、內向型順式二環 [2.2.1]

庚基-5-烯烴-2,3-二羧酸（那吉酸）等不飽和羧酸，又這類不飽和羧酸的衍生物例如不飽和羧酸酐、不飽和羧酸鹵化物、不飽和羧酸醯胺、不飽和羧酸亞胺、不飽和羧酸的酯化合物等。

更具體而言，不飽和羧酸的衍生物例如馬來酸酐、檸康酸酐、氯化馬來酸、馬來酸酐縮亞胺、馬來酸一甲酯、馬來酸二甲酯、縮水甘油馬來酸酯等。

這類改良劑中，以 α, β -不飽和二羧酸及 α, β -不飽和二羧酸酐例如馬來酸、那吉酸及這類的酸酐較理想。這類改良劑亦可2種以上混合使用。

本發明中使用的環狀烯烴聚合物的接枝變性物（a4）的改良率，一般在10莫耳%以下較理想。這類的環狀烯烴聚合物的接枝改良物（a4），亦可在環狀烯烴聚合物中摻合改良劑使進行接枝聚合，使達到期望的改良率而製造，亦可藉由預先調製高改良率的改良物，其次混合此改良物和未改良的環狀烯烴聚合物而製造。

由環狀烯烴聚合物和改良劑製得環狀烯烴聚合物的接枝改良物（a4），可廣泛使用先前公知的聚合物的改良方法。例如可藉由在熔融狀態的環狀烯烴聚合物中添加改良劑使進行接枝聚合（反應）之方法，或在環狀烯烴聚合物的溶劑溶液中添加改良劑使進行接枝反應之方法等製造接枝改良物（a4）。

一般，這類接枝反應於溫度60~350°C的條件進行。又接枝反應亦可於有機過氧化物及偶氮化合物等自由基引發劑的共存下進行。

上述般改良率的改良物，係可藉著環狀烯烴聚合物和改良劑的接枝反應直接製得，又亦可藉著環狀烯烴聚合物和改良劑的接枝反應預先製得高改良率的改良物後，以未改良的環狀烯烴聚合物稀釋此改良物使達到期望的改良率，藉此而製得。

本發明中的環狀烯烴聚合物（A），係可單獨使用上述的（a1）、（a2）、（a3）及（a4）中任一種，又亦可混合使用。

其中，以使用乙烯・環狀烯烴無規共聚物（a1），亦即乙烯和上述式[I]或[II]所示環狀烯烴之無規共聚物較理想。這類乙烯・環狀烯烴無規共聚物（a1）因可製得耐摩擦性優異的樹脂組成物故較適用。

此時，作為乙烯・環狀烯烴無規共聚物（a1）的原料而使用的上述式[I]或[II]表示的環狀烯烴，從耐熱性及取得容易性的觀點，以上述四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及其中烴基已取代之衍生物較理想，又以四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯特別適用。

從耐熱性或剛性等觀點，乙烯・環狀烯烴無規共聚物（a1）中乙烯含量百分比為40~85莫耳%較理想。乙烯含量百分比又以50莫耳%以上、75莫耳%以下更佳。此時，環狀烯烴的含量百分比為15~60莫耳%較理想。環狀烯烴的含量百分比又以25莫耳%以上、50莫耳%以下更理想。

其次，說明軟質聚合物（B）之相關。本發明中使用的軟質聚合物（B），係玻璃轉移溫度為0℃以下之物質。為要充分提昇製得的成形品之耐摩擦性，其玻璃轉移溫度

必須為 0°C 以下，以 -10°C 以下較理想，又以 -20°C 以下更適當。又一般，玻璃轉移溫度為 -100°C 以上。以 X 線衍射法測得的結晶化度以 0~30% 較理想，又以 0~25% 更佳。

軟質聚合物 (B) 的 MFR (熔體流動率：依 ASTM D1238，於 230°C、負重 2.16kg 條件下測定) 為 0.01~200g/10 分較理想。若 MFR 低於 0.01g/10 分，熔融黏度過高，製得的樹脂組成物之熔融模塑性將會惡化。更理想的 MFR 係 0.05g/10 分以上，又以 0.1g/10 分以上更適當。另一方面，若 MFR 超過 200g/10 分，製得的樹脂組成物之力學強度低落。更理想的 MFR 係 150 g/10 分以下，再更佳為 100g/10 分以下。又，於 135°C 的萘烷中測得的臨界黏度 $[\eta]$ 為 0.01~10dl/g，又以 0.08~7dl/g 更適當。

軟質聚合物 (B) 係至少 2 種以上選自烯烴、二烯烴及芳香族乙烯烴所組成之群組的單體經過聚合而形成之共聚物，玻璃轉移溫度在 0°C 以下的軟質共聚物 (b) 較理想。從和環狀烯烴聚合物 (A) 的親和性之觀點，使用由這類單體組成之軟質共聚物 (b) 較理想。此時，在不影響本發明的效果之範圍內，可與少量除上述單體之外的單體進行共聚。

理想的軟質共聚物 (b) 例如以下所示 (b1)、(b2)、(b3) 及 (b4) 之物質。

(b1)：至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的非晶性或低結晶性之軟質共聚物

(b2)：乙烯和碳數為 3~20 的 α 烯烴和環狀烯烴經過

共聚而形成的軟質共聚物

(b3)：非共軛二烯烴、至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的軟質共聚物

(b4)：芳香族乙烯烴和共軛二烯烴的無規或嵌段共聚物或其氫化物之軟質共聚物

軟質共聚物(b1)係至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α -烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的非晶性或低結晶性之軟質共聚物。上述 (b1)~(b4) 中，從和環狀烯烴聚合物(A)的親和性之觀點以軟質共聚物(b1)特別適用。

軟質共聚物(b1)係非晶性或低結晶性，且因其玻璃轉移溫度為 0°C 以下，故可具柔軟性。密度為 0.85~0.91g/cm³ 較理想，又以 0.85~0.90g/cm³ 更佳。

軟質共聚物(b1)係至少 2 種的烯烴經過聚合而形成之聚合物，一般為無規共聚物。具體而言使用乙烯· α -烯烴共聚物、丙烯· α -烯烴共聚物等。在不影響本發明的目的之範圍內，可依需求含有其他可進行共聚之不飽和單體成分。

乙烯· α -烯烴共聚物的原料 α -烯烴，係碳數 3~20 的 α -烯烴，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯或其混合物等。其中以碳數 3~10 的 α -烯烴特別理想。從和環狀烯烴聚合物(A)的親和性之觀點，其中又以乙烯·丙烯共聚物較適當。乙烯· α -烯烴共聚物中，乙烯和 α -烯烴的莫耳比(乙烯/ α -烯烴)係依 α -烯烴

的種類而異，惟以 30/70~95/5 較理想。更理想的莫耳比（乙炔 / α -烯烴）係 50/50 以上、90/10 以下。

又，丙炔 • α -烯烴共聚物的原料 α -烯烴，係碳數 4~20 的 α -烯烴，例如 1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、4-甲基-1-戊炔、1-辛炔、1-癸炔或其混合物等。其中以碳數 4~10 的 α -烯烴特別理想。丙炔 • α -烯烴共聚物中，丙炔和 α -烯烴的莫耳比（丙炔 / α -烯烴）係依 α -烯烴的種類而異，惟以 30/70~95/5 較理想。更理想的莫耳比（丙炔 / α -烯烴）係 50/50 以上、90/10 以下。

軟質共聚物（b2）係乙炔、碳數 3~20 的 α -烯烴和環狀烯烴經過共聚而形成之軟質共聚物。軟質共聚物（b2）係至少 3 種的烯烴經過聚合而形成之聚合物，一般為無規共聚物。在不影響本發明的目的之範圍內，可依需求含有其他可進行共聚之不飽和單體成分。

軟質共聚物（b2）的原料的碳數 3~20 的 α -烯烴，例如丙炔、1-丁炔、4-甲基-1-戊炔、1-己炔、1-辛炔、1-癸炔、1-十二炔、1-十四炔、1-十六炔、1-十八炔、1-二十炔等，可使用其中 1 種或 2 種以上。軟質共聚物（b2）的原料的環狀烯烴，例如可使用和作為環狀烯烴聚合物（A）的原料相同之物質。

軟質共聚物（b2），係以乙炔為 40~98 莫耳%，較理想為 50~90 莫耳%、其他的 α -烯烴為 2~50 莫耳%，較理想為 5~40 莫耳%、環狀烯烴為 2~20 莫耳%，較理想為 2~15 莫耳% 之比例進行共聚者較理想。形成源自這類單體的結構單位無規地排列呈實質上線狀之無規共聚物。軟質共聚

物 (b2) 實質上呈線狀，因同共聚物可完全溶解於 135°C 的萘烷，由此可確認其中不具凝膠狀交聯結構。軟質共聚物 (b2) 的製法係可依據和環狀烯烴聚合物 (A) 相同的方法，選擇適當條件而製造。

軟質共聚物 (b3) 係非共軛二烯和至少 2 種以上選自乙烯及碳數 3~20 的 α -烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成之軟質共聚物。軟質共聚物 (b3) 係至少 1 種的非共軛二烯和至少 2 種的烯烴經過聚合而形成，一般為無規共聚物。具體而言可使用乙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠、丙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠等。在不影響本發明的目的之範圍，可依需求含有其他可進行共聚之不飽和單體成分。

組成乙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠的 α -烯烴，可採用碳數 3~20 的 α -烯烴，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-癸烯或其混合物等。其中尤以碳數 3~10 的 α -烯烴特別理想。乙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠中，乙烯和 α -烯烴的莫耳比 (乙烯/ α -烯烴) 係依 α -烯烴的種類而異，一般以 30/70~95/5 較理想。

組成丙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠的 α -烯烴，可採用碳數 4~20 的 α -烯烴，例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-癸烯或其混合物等。其中尤以碳數 4~10 的 α -烯烴特別理想。丙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠中，丙烯和 α -烯烴的莫耳比 (丙烯/ α -烯烴) 係依 α -烯烴的種類而異，一般以 30/70~95/5 較理想。

又乙烯· α -烯烴·二烯烴共聚物橡膠或丙烯· α -烯烴

• 二烯烴共聚物橡膠中的二烯烴成分，例如 1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯等鏈狀非共軛二烯烴；環己二烯、二環庚二烯；甲基四氫茛、5-乙烯原菠烯、5-亞乙基-2-原菠烯、5-伸甲基-2-原菠烯、5-異亞丙基-2-原菠烯、6-氫甲基-5-異丙烯基-2-原菠烯等環狀非共軛二烯烴；2,3-二異亞丙基-5-原菠烯；2-亞乙基-3-異亞丙基-5-原菠烯；2-丙烯基-2,2-原菠二烯等。二烯烴成分的含量為 1~20 莫耳%，較理想為 2~15 莫耳%。

軟質共聚物（b4）係芳香族乙烯烴和共軛二烯烴的無規或嵌段共聚物或其氫化物之軟質共聚物。

具體而言，軟質共聚物（b4）係可使用苯乙烯·丁二烯嵌段共聚物橡膠、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠、苯乙烯·異戊二烯嵌段共聚物橡膠、苯乙烯·異戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠、加氫苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠、加氫苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠、苯乙烯·丁二烯無規共聚物橡膠等。

軟質共聚物（b4）中，芳香族乙烯系烴和共軛二烯烴的莫耳比（芳香族乙烯系烴/共軛二烯烴）一般為 10/90~70/30 較理想。加氫苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠係部份或全部的殘留於苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠中的雙鍵經過氫化之共聚物橡膠。又，加氫苯乙烯·異戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠係部份或全部的殘留於苯乙烯·異戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物橡膠中的雙鍵經過氫化之共聚物橡膠。

上述的軟質共聚物 (b1) 、 (b2) 、 (b3) 及 (b4) 係可單獨或 2 種以上混合使用。

自由基引發劑 (C) 的種類無特別的限制，可因熔融捏合時的加熱而熱分解並產生自由基之物質即可。例如過氧化物、偶氮化合物、氧化還原引發劑等。其中，考量其反應性和使用簡便性、取得容易性等，以有機過氧化物較適用。自由基引發劑 (C) 係於熔融捏合時以適當的速度分解較理想，其 1 分鐘半衰期溫度為 30~250℃ 較理想。更適當的 1 分鐘半衰期溫度係 50℃ 以上、200℃ 以下。

作為自由基引發劑 (C) 的有機過氧化物，例如過氧化甲基乙基酮、過氧化環己酮等過氧化物酮類；1,1-二(過氧化叔丁基)環己烷、2,2-二(過氧化叔丁基)辛烷等過酮縮醇類；叔丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫、2,5-二甲基己烷-2,5-二過氧化羥、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫等過氧化氫類；二-叔丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化叔丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化叔丁基)己炔-3 等二過氧化烷類；月桂基過氧化物、苜基過氧化物等二過氧化醯類；過氧化叔丁基乙酸酯、過氧化叔丁基苯甲酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化苯醯)己烷等過酯類等。

以本發明的方法製得的樹脂組成物，係使環狀烯烴聚合物 (A) 、軟質聚合物 (B) 及自由基引發劑 (C) 熔融捏合而形成。此時，於這些原料中更添加分子內含有 2 個以上的自由基聚合性官能基之多官能性化合物 (D) 進行熔融捏合，藉此可更有效地進行交聯。藉此亦可改善成形品的耐摩擦性。

分子內含有 2 個以上的自由基聚合性官能基之多官能性化合物 (D)，例如二乙烯苯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、三芳基異氰尿酸酯、二芳基鄰苯二酸酯、乙烯二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙基三甲基丙烯酸酯等。

本發明的製法中，使 100 重量份環狀烯烴聚合物 (A)、1~150 重量份軟質聚合物 (B) 及 0.001~1 重量份自由基引發劑 (C) 熔融捏合較理想。

軟質聚合物 (B) 的摻含量，相對於 100 重量份環狀烯烴聚合物 (A)，摻合 1~150 重量份。若軟質聚合物 (B) 的摻含量低於 1 重量份時，無法充分改善耐摩擦性，較理想為 5 重量份以上。另一方面，若軟質聚合物 (B) 的摻含量超過 150 重量份時，製得的成形品的剛性低落，較理想為 125 重量份以下。

自由基引發劑 (C) 的摻含量，相對於 100 重量份環狀烯烴聚合物 (A)，摻合 0.001~1 重量份較理想。若自由基引發劑 (C) 的摻含量低於 0.001 重量份時，無法充分地進行交聯反應且無法充分改善耐摩擦性，較理想為 0.01 重量份以上。另一方面，若自由基引發劑 (C) 的摻含量超過 1 重量份時，耐久性等變差，較理想為 0.5 重量份以下。

多官能化合物 (D) 的摻含量，相對於 100 重量份環狀烯烴聚合物 (A)，摻合 0~1 重量份較理想。可任意地摻合多官能化合物 (D)，亦可不摻合，惟為要有效地進行交聯反應，摻合多官能化合物 (D) 較理想。此時適當的摻含量為 0.001 重量份以上，又以 0.01 重量份更理想。另一方面，若多官能化合物 (D) 的摻含量超過 1 重量份時，耐久性等

變差，較理想為 0.5 重量份以下。

本發明的製法中，亦可更添加填料進行熔融捏合。填料的種類無特別的限制，可使用碳纖維、玻璃纖維、合成纖維、單結晶體短纖維等纖維狀填料，亦可使用碳黑、碳酸鈣、滑石、黏土、雲母、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦等顆粒狀填料。除了這些填料之外，亦可摻合耐熱安定劑、耐天候安定劑、抗靜電劑、增滑劑、防黏連劑、防霧劑、滑劑、染料、顏料、天然油、合成油、蠟質、有機或無機充填劑等。

使用上述說明的原料製造樹脂組成物。本發明中，以分解自由基引發劑（C）時的溫度，使環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）熔融捏合，藉此使二者間進行交聯反應，可製得耐摩擦性優異的樹脂組成物。

此時，預先使部分的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）及自由基引發劑（C）熔融捏合後，再添加剩餘的環狀烯烴聚合物（A）進行熔融捏合係重要方法。藉著分二次摻合環狀烯烴聚合物（A），可以不含交聯結構的環狀烯烴聚合物（A）稀釋具交聯結構的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）之混合物，可抑制熔融黏度的提高。藉此亦可充分地提昇耐摩擦性。

環狀烯烴聚合物（A）中，預先摻合的量和後摻合的量之比（先/後）無特別的限制，以 1/99~70/30 較理想。比值（先/後）低於 1/99 時，耐摩擦性低落，以 5/95 以上更佳。另一方面，比值（先/後）超過 70/30 時，抑制熔融黏度上升之效果不佳，以 50/50 以下更適當。

摻合這些成分時，亦可一次使部分的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）及自由基引發劑（C）熔融捏合後，添加剩餘的環狀烯烴聚合物（A）進行熔融捏合。惟，預先使部分的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）熔融捏合後，添加自由基引發劑（C）熔融捏合，再添加剩餘的環狀烯烴聚合物（A）進行熔融捏合之方法較理想。因使環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）充分摻合的狀況下開始進行交聯反應，可製得分散性良好的樹脂組成物。

使環狀烯烴聚合物（A）、軟質聚合物（B）及自由基引發劑（C）熔融捏合時的溫度，係可熔融環狀烯烴聚合物（A）及軟質聚合物（B），且分解自由基引發劑（C）之溫度即可，具體而言，以 150~350℃ 較理想。為要有效地進行交聯反應，捏合溫度係 200℃ 以上更適當。又，為要抑制過多地熱分解樹脂，捏合溫度係 300℃ 以下更理想。使用在此捏合溫度中半衰期係 1 分鐘以下之自由基引發劑（C）較理想。

熔融捏合時使用的裝置無特別的限制，可利用各種捏合裝置例如單軸擠壓機、二軸擠壓機、輥式、班伯里混煉機等進行熔融捏合。其中，使用可充分捏合的擠壓機特別是二軸擠壓機等多軸擠壓機較理想。使用擠壓機時，不只順式螺絲螺旋更裝置捏合盤、反式螺絲螺旋等，以提昇捏合性較理想。如此經過熔融捏合的樹脂組成物可直接進行成形，亦可先顆粒化後再熔融成形。

環狀烯烴聚合物（A）、軟質聚合物（B）及自由基引發劑（C）反應時，無可避免會產生來自自由基引發劑或樹脂之分解物。這類分解物中含有揮發性物質，若考量成形品

的耐污染性和產生臭氣等，有效地去除這類物質較理想。因此，使環狀烯烴聚合物（A）、軟質聚合物（B）及自由基引發劑（C）熔融捏合時，使用具排氣口的擠壓機較理想。藉此，可從排氣口去除揮發成分。排氣口的種類無特別的限制，可為與空氣相通的排氣口，亦可為減壓排氣口。此時若使用二軸擠壓機等多軸擠壓機，可充分地捏合亦提昇揮發成分的去除效率。

添加自由基引發劑（C）後的捏合時間為 30~1800 秒較理想。此時間係添加自由基引發劑（C）後，到製得成形品之間熔融捏合的總計時間。若停留時間過短則無法充分進行交聯反應及去除揮發成分，以 60 秒以上較理想，又以 120 秒以上更佳。另一方面，若停留時間過長則降低生產效率，以 1500 秒以下較理想，又以 1200 秒以下更佳。若使用擠壓機進行捏合時，上述捏合時間係指熔融物停留在上述擠壓機內的時間。因此，使用 2 台擠壓機時，係其停留時間的總計，使用 1 台擠壓機的過程中添加自由基引發劑（C）時，係通過下流的部分所需的停留時間。停留時間係由擠壓機內的容量除以擠出速度而算出。

如此製得的樹脂組成物的 MFR（依 ASTM D1238，於 230℃、負重 2.16kg 條件下測定）為 0.01~100g/10 分較理想。若 MFR 低於 0.01g/10 分，不易熔融成形特別是射出成形時，更理想的 MFR 係 0.05g/10 分以上，又以 0.2g/10 分以上更適當。另一方面，若 MFR 超過 100g/10 分時，會降低成形品的強度和耐摩擦性，更理想的 MFR 係 80g/10 分以下，又以 60g/10 分以下更適當。

使製得的樹脂組成物熔融成形，製造成形品。成形方法無特別的限制，以可產生良好熔融流動性的射出成形較適當。本發明的方法製得的樹脂組成物特別適用於高速射出成形時、大型成形品進行射出成形時、嚴謹需求外型精確度的成形品進行射出成形時等。

實施例

以下，使用實施例更詳細地說明本發明。實施例中依據下述的方法進行各種評估。

(1) 玻璃轉移溫度

以 10°C / 分的加熱速度提昇溫度，描繪 DSC 曲線。在此曲線的玻璃轉移溫度附近，形成有變化點的階梯狀變化部分。此時，從各基底線的延長線在縱方向等距離的直線和 DSC 曲線之相交點稱為中間點玻璃轉移溫度。低溫側的基底線延長至高溫側的直線，和上述階梯狀變化部分的曲線的最大梯度支點引出的接線之相交點稱為玻璃轉移開始溫度。又，高溫側之基線延長至低溫側的直線，和上述階梯狀變化部分的曲線的最大梯度支點引出的接線之相交點稱為玻璃轉移結束溫度。本發明係以玻璃轉移開始溫度作為玻璃轉移溫度。

(2) 錐度磨損量

使用長 130mm、寬 120mm、厚度為 2mm 的長方形的射出成形品，依 JIS K7204 測定磨損量。磨損試驗機係東洋德斯特工業(股)製，磨損輪為 CS17，負重為 1000g(單腕 500g)，旋轉數為 1000 轉。

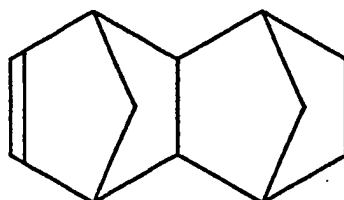
實施例 1

本實施例中使用的原料 (A) ~ (D) 如下所示。

• 環狀烯烴聚合物 (A)

乙烯和四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯 (以下簡稱爲「TCD-3」) 的無規共聚物 (乙烯 • TCD-3 無規共聚物) 。以 ¹³C-NMR 測得乙烯含量爲 62mol% , 於 135°C 萘烷中測得臨界黏度 [η] 爲 0.60dl/g , 玻璃轉移溫度 (T_g) 爲 105°C 。於 230°C 測得 MFR (依 ASTM D1238 , 於負重 2.16kg 條件下測定) 爲 8.2g/10 分。TCD-3 的結構式如下所示。

(化 17)



• 軟質聚合物 (B) :

三井化學股份公司製的乙烯 • 丙烯無規共聚物「P-0880」。乙烯含量爲 80mol% , 玻璃轉移溫度 (T_g) 爲 -54°C 。MFR (依 ASTM D1238 , 於 230°C 、負重 2.16kg 條件下測定) 爲 0.4g/10 分 , [η] 爲 2.5dl/g , 密度爲 0.867g/cm³ , 以 X 線衍射法測得結晶化度約爲 10% 。

• 自由基引發劑 (C) :

日本油脂 (股) 製的「波黑基辛 25B」。以 2,5-二甲基-2,5-二(過氧化叔丁基)己炔-3 爲主成分 (90% 以上) 。1 分鐘半衰期溫度爲 194.3°C 。

• 多官能化合物 (D) :

二 乙 烯 苯

首先，充分混合 2kg 乙 烯 • TCD-3 無 規 共 聚 物 的 顆 粒 及 2kg 乙 烯 • 丙 烯 無 規 共 聚 物 的 顆 粒 後，使 用 二 軸 擠 壓 機（池 貝 鐵 工（股）製「PCM 45」）於 注 射 器 溫 度 為 220℃ 熔 融 摻 合，於 造 粒 機 進 行 顆 粒 化 製 得「顆 粒 a」。

此 時 使 用 的 二 軸 擠 壓 機 的 L/D 為 42，注 射 器 中 央 附 近 和 前 端 2 個 位 置 設 置 排 氣 口。任 一 排 氣 口 皆 與 周 圍 空 氣 相 通。螺 旋 的 組 成 係 以 順 式 螺 旋 為 主，惟 上 述 中 央 附 近 的 排 氣 口 的 前 後 設 置 捏 合 盤。投 入 的 樹 脂 至 擠 出 為 止 的 平 均 停 留 時 間 為 3 分 鐘。

相 對 於 4kg 上 述「顆 粒 a」，添 加 4g「波 黑 基 辛 25B」及 4g 二 乙 烯 苯 充 分 混 合。將 此 混 合 物 置 入 上 述 二 軸 擠 壓 機「PCM 45」（注 射 器 溫 度 230℃）熔 融 捏 合 使 進 行 反 應，於 造 粒 機 進 行 顆 粒 化 後 製 得「顆 粒 b」。

將 4kg 上 述「顆 粒 b」和 16kg 乙 烯 • TCD-3 無 規 共 聚 物 之 顆 粒 充 分 混 合 後，使 用 上 述 二 軸 擠 壓 機「PCM 45」，於 注 射 器 溫 度 為 220℃ 熔 融 摻 合，於 造 粒 機 進 行 顆 粒 化 製 得「顆 粒 c」。

製 得 的「顆 粒 c」係 相 對 於 100 重 量 份 環 狀 烯 烴 聚 合 物（A），以 11 重 量 份 軟 質 聚 合 物（B）、0.022 重 量 份 自 由 基 引 發 劑（C）及 0.022 重 量 份 多 官 能 化 合 物（D）之 比 例 進 行 熔 融 捏 合 所 形 成。100 重 量 份 環 狀 烯 烴 聚 合 物（A）中，預 先 捏 合 者 為 11 重 量 份，後 摻 合 捏 合 者 為 89 重 量 份。「顆 粒 c」的 MFR（依 ASTM D1238，於 230℃、負 重 2.16kg 條

件下測定) 為 4g/10 分。使「顆粒 c」射出成形，製得長 130mm、寬 120mm、厚度為 2mm 的長方形成形品，評估其磨損量為 9.5mm³。又，依 ASTM D648，於負重 1.82MPa 條件下測定負重撓曲溫度為 94℃。原料的摻合比和評估結果如第 1 表所示。

比較例 1

首先，將 18kg 乙烯・TCD-3 無規共聚物的顆粒及 2kg 乙烯・丙烯無規共聚物的顆粒充分混合後，使用和實施例 1 相同的二軸擠壓機（池貝鐵工（股）製「PCM 45」）於注射器溫度為 220℃ 熔融摻合，於造粒機進行顆粒化製得「顆粒 d」。「顆粒 d」的 MFR（依 ASTM D1238，於 230℃、負重 2.16kg 條件下測定）為 1.6g/10 分。

相對於 20kg 的上述「顆粒 d」，添加 4g「波黑基辛 25B」及 4g 二乙烯苯充分混合。將此混合物置入上述二軸擠壓機「PCM 45」（注射器溫度 230℃）熔融捏合使進行反應，於造粒機進行顆粒化後製得「顆粒 e」。「顆粒 e」的 MFR（依 ASTM D1238，於 230℃、負重 2.16kg 條件下測定）為 0.1g/10 分。使用「顆粒 e」和實施例 1 同樣地製得射出成形品，評估此成形品的磨損量為 8.4mm³。原料的摻合比和評估結果如第 1 表所示。

比較例 2

使用實施例 4 製得的「顆粒 d」和實施例 1 同樣地製得射出成形品，評估此成形品的磨損量為 21.7mm³。原料的摻合比和評估結果如第 1 表所示。

比較例 3

使用乙烯・TCD-3 無規共聚物，和實施例 1 同樣地製得射出成形品，評估此成形品的磨損量為 23.7mm^3 。原料的摻合比和評估結果如第 1 表所示。

(第 1 表)

	環狀烯烴聚合物 (A)		軟質共聚物 (B) (重量份)	自由基引發劑 (C) (重量份)	多官能化合物 (D) (重量份)	MFR (230°C) (g/10 分)	磨損量 (mm^3)
	先混合 (重量份)	後添加 (重量份)					
實施例 1	11	89	11	0.022	0.022	4	9.5
比較例 1	100		11	0.022	0.022	0.1	8.4
比較例 2	100		11	0	0	1.6	21.7
比較例 3	100		0	0	0	8.2	23.7

如第 1 表所示，以本發明的製法製得的樹脂組成物組成之成形品（實施例 1）其耐摩擦性優異。相對於此，只由環狀烯烴聚合物（A）組成之成形品（比較例 3）其耐摩擦性相當差。又，即使是不摻合自由基引發劑（C）及多官能化合物（D），只由環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）熔融捏合而得的樹脂組成物組成之成形品（比較例 2）其耐摩擦性亦相當差。依據本發明的製法製得的成形品的磨損量和一次摻合環狀烯烴聚合物（A）時（比較例 1）互相比較毫不遜色。

又，以本發明的製法製得的樹脂組成物（實施例 1）和一次摻合環狀烯烴聚合物（A）時的樹脂組成物（比較例 1）互相比較含有更大的 MFR。和原料的環狀烯烴聚合物（A）（比較例 3）互相比較，結果可知其 MFR 低落，且具有良

好的熔融流動性。亦即，以本發明的製法製得的樹脂組成物，係大幅改善環狀烯烴聚合物（A）的耐摩擦性，且可抑制其熔融流動性低落。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種樹脂組成物之製造方法，係使玻璃轉移溫度為 60~200℃ 的環狀烯烴聚合物 (A) 和玻璃轉移溫度為 0℃ 以下的軟質聚合物 (B) 進行熔融捏合之樹脂組成物的製造方法，預先使部分的環狀烯烴聚合物 (A)、軟質聚合物 (B) 和自由基引發劑 (C) 經過熔融捏合後，再添加剩餘的環狀烯烴聚合物 (A) 進行熔融捏合。分二次進行環狀烯烴聚合物 (A) 的摻合，藉此可以不含交聯結構的環狀烯烴聚合物 (A) 來稀釋含交聯結構的混合物，可抑制熔融黏度的上升。由此製得耐摩擦性和熔融模塑性優異的樹脂組成物。

六、英文發明摘要：

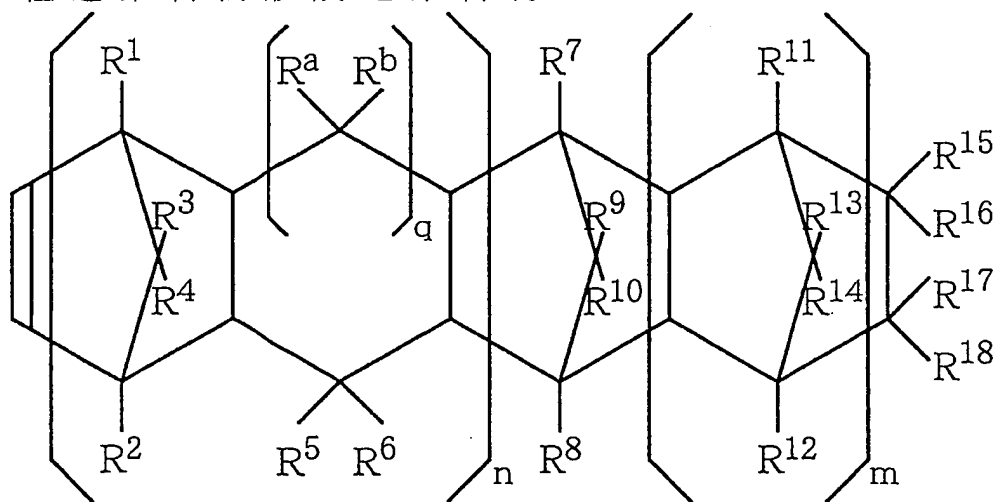
To provide a process for preparing resin composition, it comprises melting and milling cyclic olefin polymer (A) with 60~200°C of glass transition temperature and flexible polymer (B) with 0°C and less of glass transition temperature, wherein a part of cyclic olefin polymer (A), flexible polymer (B) and radical initiator(C) are prepared to melt and mill, then adding remaining cyclic olefin polymer (A) into the said melted and milled resin composition. Since the match of cyclic olefin polymer(A) is divided twice, it can dilute the mixture with the bridged structure by the cyclic olefin polymer(A) without the bridged structure, and can inhibit the increase of melting viscosity, therefore, the resin composition of excellent antifriction property and moldability is obtained.

第 094129435 號「樹脂組成物之製法」專利案

(2011 年 9 月 2 日修正)

十、申請專利範圍：

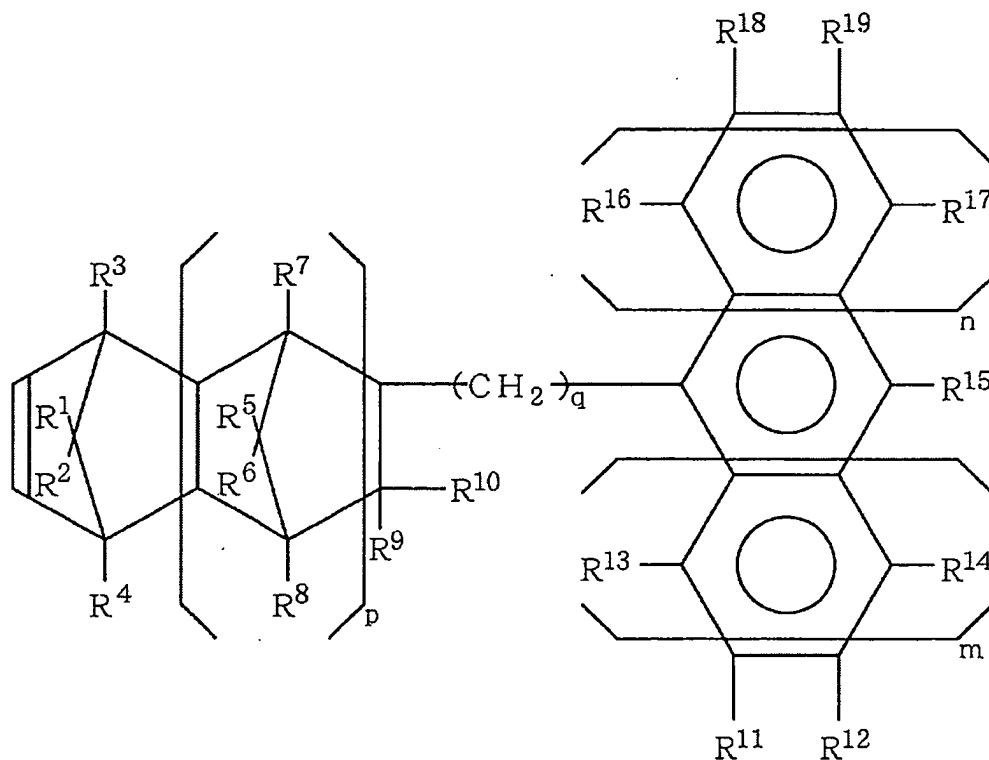
1. 一種樹脂組成物之製造方法，其係於玻璃轉移溫度為 60~200°C 的環狀烯烴聚合物 (A) 和玻璃轉移溫度 0°C 以下的軟質聚合物 (B) 進行熔融捏合之樹脂組成物的製造方法，係預先使部分的環狀烯烴聚合物 (A)，與軟質聚合物 (B) 和自由基引發劑 (C) 同時添加分子內含 2 個以上的自由基聚合性官能基之多官能化合物 (D)，經過熔融捏合後，再添加剩餘的環狀烯烴聚合物 (A) 進行熔融捏合。
2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物之製造方法，其中環狀烯烴聚合物 (A) 係由下述式 [I] 或 [II] 所示環狀烯烴經過聚合而形成之聚合物，



. . . . [I]

(式 [I] 中， n 為 0 或 1， m 為 0 或正整數， q 為 0 或 1， $R^1 \sim R^{18}$ 和 R^a 及 R^b 分別獨立為氫原子、鹵素原子或烴基，

$R^{15} \sim R^{18}$ 可為相互鍵結而形成單環或多環，且此單環或多環可含有雙鍵，又在 R^{15} 和 R^{16} 或 R^{17} 和 R^{18} 可形成亞烷基)



..... [II]

(式 [II] 中， p 及 q 為 0 或 1 以上的整數， m 及 n 為 0、1 或 2， $R^1 \sim R^{19}$ 分別獨立為氫原子、鹵素原子、脂肪族烴基、脂環族烴基、芳香族烴基或烷氧基，與 R^9 (或 R^{10}) 鍵結的碳原子和與 R^{13} 或 R^{11} 鍵結的碳原子，可直接鍵結或隔著碳數 1~3 的伸烷基而鍵結，又， $n = m = 0$ 時 R^{15} 和 R^{12} 或 R^{15} 和 R^{19} 可為相互鍵結而形成單環或多環的芳香族環)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之樹脂組成物之製造方法，其中環狀烯烴聚合物 (A) 係乙烯和上述式 [I] 或 [II] 所示環狀

烯烴之無規共聚物。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中環狀烯烴聚合物 (A) 的 MFR (依 ASTM D1238, 於 230°C、負重 2.16kg 條件下測定) 為 0.1~500g/10 分。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中軟質聚合物 (B) 係由至少 2 種以上選自烯烴、二烯烴及芳香族乙烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成，係玻璃轉移溫度為 0°C 以下之軟質共聚物 (b)。
6. 如申請專利範圍第 5 項之樹脂組成物之製造方法，其中軟質共聚物 (b) 係選自以下組成之群之至少 1 種以上的共聚物：
 - 至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的非晶性或低結晶性之軟質共聚物 (b1)、
 - 乙烯和碳數為 3~20 的 α 烯烴和環狀烯烴經過聚合而形成的軟質共聚物 (b2)、
 - 非共軛二烯烴，與由乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組選出之至少 2 種以上單體經過聚合而形成的軟質共聚物 (b3)、及
 - 芳香族乙烯烴和共軛二烯烴的無規或嵌段共聚物或其氫化物之軟質共聚物 (b4)。

- 7.如申請專利範圍第 6 項之樹脂組成物之製造方法，其中軟質共聚物（b）係由至少 2 種以上選自乙烯及碳數為 3~20 的 α 烯烴所組成的群組之單體經過聚合而形成的非晶性或低結晶性之軟質共聚物（b1）。
- 8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中使 100 重量份環狀烯烴聚合物（A）、1~150 重量份軟質聚合物（B）及 0.001~1 重量份自由基引發劑（C）進行熔融捏合。
- 9.如申請專利範圍第 8 項之樹脂組成物之製造方法，其中環狀烯烴聚合物（A）中，預先摻合的量和後摻合的量之比（先/後）為 1/99~70/30。
- 10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中預先將部分的環狀烯烴聚合物（A）和軟質聚合物（B）熔融捏合後，添加自由基引發劑（C）熔融捏合，再繼續添加剩餘的環狀烯烴聚合物（A）進行熔融捏合。
- 11.如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物之製造方法，其中相對於 100 重量份環狀烯烴聚合物（A），使 0.001~1 重量份的多官能化合物（D）進行熔融捏合。
- 12.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中進行熔融捏合時的溫度為 150~350℃。
- 13.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中以具備排氣口的擠壓機進行熔融捏合。

14. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中添加自由基引發劑（C）後的捏合時間為 30~1800 秒。
15. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之樹脂組成物之製造方法，其中上述樹脂組成物的 MFR（依 ASTM D1238，於 230℃、負重 2.16kg 條件下測定）為 0.01~100g/10 分。
16. 一種成形品之製造方法，其係將如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製造方法製得的樹脂組成物射出成形。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。