

公 告 本

303383

申請日期	83 年 7 月 12 日
案 號	83106315
類 別	C08L 27/18, 27/12, 27/00, 17/00
Int. Cl. ⁰	(以上各欄由本局填註)

A4
C4

303383

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含有異丁烯與對甲基苯乙烯之鹵化共聚物以及經羧基改性之彈膠的相容摻合物
	英 文	Compatibilized blends containing halogenated copolymers of isobutylene and para-methyl styrene and carboxy modified elastomers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 派能薩米·阿皇 Arjunan, Palanisamy Aimn
	國 籍	(1) 印度
	住、居所	(1) 美國德州·賀斯頓·海西派恩一六三一四號 16314 Hazy Pine, Houston, TX 77059, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌化學專利公司 Exxon Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州 77520 海灣鎮海灣大道 5200 號 5200 Bayway Dr. Baytown TX 77520, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 班·卡登海德 Cadenhead, Ben Chandler

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

C6

D6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 ☐ 無主張優先權 ☐
美國 1993 年 5 月 11 日 064,318 ☒無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明背景

1 . 發明範圍

本發明係關於經羧基改性之彈膠於作為含有 C₄ 至 C₇ 異單烯烴和對烷基苯乙烯之摻合物中的相容組份之使用。

2 . 相關技藝之描述

已經知道異丁烯和高至約 4 莫耳 % 的異戊間二烯之鹵化共聚物 (丁基橡膠) 是一種在硫化之後可提供多種突出性質的聚合材料，它所能提供的這些性質是除了它們以外，許多其他以二烯烴為基礎的彈膠未能具有的。由許多經硫化的鹵化彈膠所製得的物件有較佳的耐油脂性，它也比较不會被氧或臭氧所降解。丁基橡膠硫化物後具有不錯的耐腐蝕性，對於阻擋空氣，水蒸汽和多種有機溶劑滲透的性質極佳，同時也具有極佳的抗老化性及耐日晒性質。這些性質使得這些材料成為一或多種應用 (如：水管，有機液料管，輪胎構造組份，填墊物，氣墊，黏合組成物和各種模製物件) 的理想材料。

最近，發現一種到新類型的鹵化彈性共聚體可提供與鹵化丁基橡膠所能提供之相同的多種性質，此共聚體的耐臭氧性和耐溶劑性甚至於要比後者來得好，同時也比較容易硫化。這些材料是 C₄ 至 C₇ 異烯烴 (如：異丁烯) 和對烷基苯乙烯共聚單體之無規共聚物的鹵化產物，此無規共聚物中以含有約 80 % 以上的對位異構物為佳，最好是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

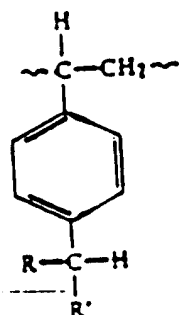
裝

訂

五、發明說明 (2)

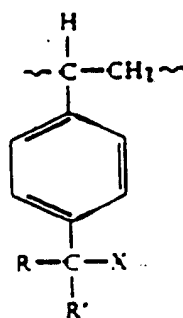
含有 90 % 以上的對位異構物，且苯乙烯單體單元中至少有一部分的烷基取代基帶有鹵素。較佳的材料是其所含有之下面所示的單體單元不規則地延著聚合物鏈排置的異丁烯共聚體

1.



2.

和



其中，R 和 R' 分別為氫，低碳烷基，以 C₁ 至 C₄ 烷基為佳，X 是溴或氯，其中的共聚體中有鹵素位於環上或位於聚合物鏈上。較佳的 R 和 R' 都是氫。在共聚體構造中，可以有高至約 60 莫耳 % 的對烷基苯乙烯是鹵化結構如上面的 (2) 所示者。

最有用的此類材料是對甲基苯乙烯含量為約 0.5 至約 20 莫耳 % 且其中高至約 60 莫耳 % 的甲基取代基位於含有溴和氯原子 (以溴原子為佳) 的芳族環上之異丁烯和對甲基苯乙烯之彈性共聚物。這些共聚物之組份均勻分佈，使得 95 重量 % 以上的聚合物之對烷基苯乙烯含量與聚合物中對烷基苯乙烯平均含量相差不超過 10 %。分子量分佈範圍 (M_w / M_n) 很窄亦為其特徵，其分子量分佈範圍低於約 5，以低於約 2.5 為佳，較佳的黏均分子量約 300,000 至約 2,000,000，較佳的數均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

分子量約 25,000 至約 50,000。

單體混合物使用路易士酸觸媒進行淤漿聚合反應，繼而在鹵素和自由基引發劑（如：熱和／或光和／或化學引發劑）存在的情況下，於溶液中進行鹵化反應（以溴化反應為佳），可製得這些共聚物。

較佳的溴化共聚物通常含有約 0.1 至約 2 莫耳％的溴甲基，其中的大部分是一溴甲基，共聚物中的二溴甲基取代基含量不到 0.05 莫耳％。這些共聚物，其製法，其硫化方式及由其衍生出的接枝共聚物或具有官能性的共聚物述於 U.S. Patent No. 5,162,445，該文中所述者併於本文中以資參考。

存在於這些共聚物中的芳族鹵甲基使得交聯作用可輕易地以多種方式來完成，包括：使用鹵化丁基橡膠之硫化作用常用的氧化鋅或經過改良的氧化鋅硫化系統。

如前面所述者，以鹵化的異丁烯／對甲基苯乙烯共聚物（下文中將它稱為 HI-PMS）為基礎的硫化橡膠所具有的優良性質使得它們非常適用於須具備良好的耐熱老化性，耐天候性，耐臭氧性，不會被液體，氣體和蒸汽滲過，吸收能量，耐彎曲破裂和耐化學品性質的應用上。這些應用包括輸帶，水管或有機液料管，填墊物，輪胎構造組份，黏合劑，各種模製物件，輸送帶，氣墊之類。

HI-PMS 的另一個應用是使它與一或多種缺乏這些性質的他種彈膠摻合，以增進含有他種彈膠的組合物的這些性質和／或者使得含有 HI-PMS 的組合物中所含

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (4)

有之不同的彈膠具有一或多種有利的性質。

舉例來說，因為氯丁（聚氯丁二烯）橡膠（C R）具有獨特的性質：耐油性，韌度，動態撓曲壽命，對於他種材料具有良好的黏合性，耐熱性高至 100°C ，所以大部分的電力輸送帶都以氯丁橡膠（聚氯丁二烯）橡膠（C R）作為材料。以往，C R 帶隨著汽車工業的要求而作調整，但目前有必須發展出新穎的材料以應付更為迫切的需求。首先，因為引擎覆蓋下方溫度的提高（高至 150°C ），所以 C R 帶會遭遇到高熱。其次，為了要符合汽車工業保證期間拉長（「目標為 $100,000$ 英里」）的要求，即使在未遭遇高溫的情況下，也必須要降低此 C R 帶的損壞率，同時也要使它具有較長的平均使用壽命才行。為了要符合這些緊急的要求，必須要改善所用的氯丁橡膠的耐熱性，耐臭氧性及耐裂口變大的性質才行。

腈類橡膠（N B R）因為在相當大的溫度範圍內對於燃料，多種油品和他種液流都具有承受力，所以常被用於汽車上。但是，這樣的腈類橡膠無法被用於須具備有耐熱性及耐臭氧性的特定應用上。咸信 N B R（它是丙烯腈和丁二烯的無規共聚物）欠佳的耐臭氧性和耐熱老化性質是因為聚合物主鏈的不飽和情況（此時，聚合物鏈在某些不利的狀況下會斷裂）所致。

飽和度比較高的橡膠（如：天然橡膠，聚異間戊二烯，聚丁二烯，丁二烯／苯乙烯共聚物橡膠）具有不錯的性質，如：耐磨性，撓曲性，抓地性之類，但這些材料之耐

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

化學品的性質較差，仍會被氧和臭氧所降解，此將對由它們的硫化橡膠所製得之物件（如：輪胎，水管，雨刷，填墊物和模製的汽車零件）的使用壽命造成限制。

但是，使丁基，鹵丁基或 H I - P M S 橡膠與他種彈膠摻合時，常會因為其與他種彈膠之間的相容性，與異丁烯橡膠之硫化速率的不同而受到限制。因此，雖然不飽和度高的彈膠（如：聚丁二烯或聚異戊間二烯）因其烯類未飽和性而能提供許多可資利用的位置，所以有時可與異丁烯橡膠相容，且能夠一起被硫化，但是，他種彈膠（如：聚氯丁二烯，丁二烯／丙烯腈共聚物和類似之含有延鍵分佈的極性基團和或烯類不飽和度相當低的材料）就無法輕易地一起被硫化。在與這些較晚提到的彈膠摻合時，因為受到異丁烯橡膠的影響，所以能夠改善耐化學品性質及耐臭氧性質，但與硫化彈膠本身相較，這通常也會降低共硫化橡膠的物性（如：抗張強度，延長率，模量和／或耐磨性）。

此外，許多橡膠摻合物中含有碳黑作為填料，以提高強度，剛性和他種性質。據此，汽車工業所用的橡膠摻合物必須要能夠添加碳黑才行。但是，對於不同類型的彈膠之摻合物而言，要使得碳黑在最終的產物之微相中有最佳的分佈狀況，就可能會有問題發生。在飽和度，極性或黏度明顯不同彈膠的摻合物中，碳黑比較會落在飽和度較高，極性較高或黏度較低的相中。

彈膠摻合物中的配伍劑有多個功用：（1）降低相與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(6)

相之間的界面能，(2)在混合期間使得分散較細密，()提供分散穩定性，和(4)改善界面黏合性(紐約的P-lenum於1990年出版，由S.L. Agarwal編輯第79頁，E.G. Molau爲文的“Block Copolymers”)。

兩種至少具有下列一項特徵的彈膠形成互容混合物：

- 斷片結構完整性。例如：丁二烯和苯乙烯的接枝或團聯共聚物可與聚丁二烯或聚苯乙烯相容。
- 彼此之間可互溶或部分互溶。溶解參數的差值 < 1 ，通常 < 0.2 單位。例如：聚(氯乙烯)(PVC)，聚(丙烯酸乙酯)(PEA)，聚(丙烯酸甲酯)(PMA)的溶解參數在 $9.4 - 9.5$ 的範圍內，可形成互容混合物。雖然，腈類橡膠(NBR)的結構與PVC，PMA及PEA的結構完全不同，但其溶解參數類似，都是 9.5 ，所以它也能與這三種聚合物互溶。
- 官能基能夠在聚合物之間形成共價，離子性，提供者—接受者或氫鍵者。

發明概述

本發明提出一種以 C_4 至 C_7 異單烯烴(如：異丁烯)與對烷基苯乙烯共聚單體(如：對甲基苯乙烯)進行共聚反應所得之共聚物單體及經羧基改性之彈膠之混合物爲基礎之相容的彈膠摻合組成物，其中，在苯乙烯單體單元中至少一部分的烷基被鹵素所取代。本發明亦提出由不少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

於三種組份所構成的摻合物，此摻合物中另含有一般與鹵化異單烯烴／對烷基苯乙烯共聚物互容但能夠與摻合物中經羧基改性的彈膠組份相容的彈膠。

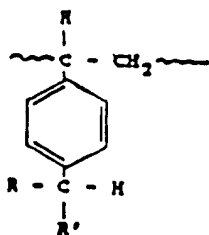
本發明之摻合物中，經羧基改性的配伍劑組份使得組成物和硫化橡膠的物性和化性能夠達到不錯的協調效果，且能夠改善耐熱性，耐臭氧性及耐油性。

本發明之摻合物易於摻合，成形並共硫化成物件（如：傳動帶，汽車油管，填墊物，模製物件，氣墊之類），這些物件不僅耐熱性，耐臭氧性及耐油性獲得改善，同時也能維持或增進原有的物性（如：耐磨性，模量，延長性和抗張強度）。

較佳實施例之詳述

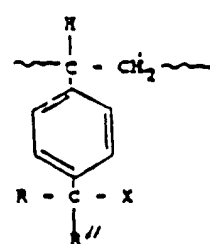
本發明的 H I - P M S 組份是 C₄ 至 C₇ 異單烯烴（如：異丁烯）與對烷基苯乙烯共聚單體之無規共聚物的鹵化產物，此無規共聚物中，苯乙烯單體單元中至少有一部分對烷基苯乙烯共聚單體基團含有鹵素。較佳的材料是其所含有之下面所示的單體單元不規則地延著聚合物排置的異丁烯共聚體

1.



和

2.



五、發明說明(8)

其中，R 和 R' 分別是氫或 C₁ 至 C₄ 烷基，R'' 分別是氫，C₁ 至 C₄ 烷基或鹵素，X 是溴或氯。在較佳的實施例中，此共聚體的共聚物主鏈上幾乎不含有鹵素，且位於共聚物主鏈上的共聚單體單元中至少有約 5 莫耳 % 以上是以式 2 結構表示者。所用的異烯烴共聚單體以異丁烯為佳，這些共聚體包括：

a) 異丁烯和具式 2 構造的單體之共聚物，其中，R'' 是氫或 C₁ 至 C₄ 烷基，如：異丁烯與被一個鹵素取代的對烷基苯乙烯之共聚物；

(b) 其結構如 1 和 2 所示的單體之混合物與異丁烯之三聚物，其中，R'' 是氫或 C₁ 至 C₄ 烷基，如：異丁烯，對烷基苯乙烯與被一個鹵素取代的對烷基苯乙烯之三聚物；

c) 其結構如 2 所示的單體之混合物與異丁烯之三聚物，其中，以式 2 表示的單體佔大部分時，R'' 是氫或 C₁ 至 C₄ 烷基，當該式 2 單體佔小部分時，R'' 是 X (如：溴或氯)，如：異丁烯，被一個鹵素取代的對烷基苯乙烯和被兩個鹵素取代的對烷基苯乙烯之三聚物；及

d) 其結構如 1 和 2 所示的單體之混合物與異丁烯之四聚物，其中，以式 2 表示的單體佔大部分時，R'' 是氫或 C₁ 至 C₄ 烷基，當該式 2 單體佔小部分時，R'' 是溴或氯，如：異丁烯，對烷基苯乙烯，被一個鹵素取代的對烷基苯乙烯和被兩個鹵素取代的對烷基苯乙烯之四聚物。

如前文中所述者，這些經過鹵化的共聚體係使用 C₄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

至 C₇ 異烯烴和作為鹵化反應基質的對烷基苯乙烯之共聚物而製得。組成為上述 (a)，(b)，(c) 或 (d) 的共聚體可視鹵化反應的條件而製得。舉例言之，溫和的鹵化反應將會製得共聚體 (b)，鹵化反應較強者會形成共聚體 (a) 或 (d)，鹵化反應最強者會形成共聚體 (c)。

本發明之組成物中所用之最佳的彈膠是無規之具有彈性的溴化三聚物，此三聚物中包含異丁烯和對甲基苯乙烯，含有約 0.5 至約 20 莫耳 % 的 PMS，以含有約 2 至約 15 莫耳 % 的 PMS 為佳，其中，高至約 60 莫耳 % 的 PMS 單體單元中含有一溴甲基。這些具有彈性的共聚物的數均分子量約 25,000 至約 500,000，以約 50,000 至約 250,000 為佳。三聚物所含有的 PMS 中，約 5 高至約 60 莫耳 % PMS 含有單溴甲基，且基本上溴化反應未發生在聚合物主鏈或芳環上。這些三聚物中的溴含量通常為約 0.1 至約 5 莫耳 %。

在含有 HI-PMS 橡膠的組成物中，經過羧基改性之後可作為配伍劑之用的彈膠包括非極性彈膠（如：天然橡膠，聚異間戊二烯，聚丁二烯，丁二烯與高至約 35 重量 % 苯乙烯之共聚物，乙烯／丙烯橡膠 (EPR) 及以乙烯，丙烯和高至約 10 重量 % 的非共軛二烯（如：1,4-己二烯，二環戊二烯或乙基原冰片烯 (EPDM)）為基礎的三聚物。亦包括一些極性彈膠，所包括的這些極性彈膠一般會因為有大量的極性基團位於聚合物鏈上（如：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明 (10)

氯丁橡膠 (C R 橡膠) 及丁二烯與高至約 4 5 重量 % 的丙烯腈之共聚物 (丁腈橡膠)) 而無法與 H I - P M S 橡膠相容。

上述彈膠可由一或多種慣用的方式而進行羧基改性處理。其中的一個方法包含了：在經過控制的狀況下，形成約 0 . 1 至約 1 0 重量 % 在聚合反應中可被自由基加以聚合的烯類不飽和酸單體及進行聚合反應而製得酸單體不規則地延著聚合物主鏈分佈的共聚物或三聚物。這些酸的實例有丙烯酸或馬來酸，富馬酸，衣康酸及其類似物。(聚例言之，聚丁二烯，丁二烯 / 苯乙烯橡膠，丁二烯 / 丙烯腈橡膠或聚氯丁二烯之經羧基改性的改性物之製法可以是：聚合反應物中之高至約 1 0 重量 % 的丙烯酸或異丁烯酸與所用的單體或單體混合物進行聚合反應而製成這些彈膠。

製造經羧基改性之彈膠的其他方法包含了習知之在有自由基引發劑存在之接枝反應情況下，於反應區內使不飽和酸單體接在事先形成的聚合物主鏈上的方法，這樣的方法揭示於 U.S. Patent 3 , 8 6 2 , 2 6 5 。因此，如天然橡膠，丁基橡膠，Ziegler 催化的聚丁二烯或聚異戊間二烯橡膠，E P R 和 E P D M 橡膠之類的彈膠的改性方式可以是：在自由基引發劑 (如熱：和 / 或光 / 或化學引發劑) 存在，溫度範圍約 2 5 至 3 0 0 ° C 的情況下，使聚合物溶液或熔融物與濃度約 0 . 0 1 至約 1 莫耳 / 莫耳聚合物的不飽和有機酸或其衍生物接觸。

適當的不飽和有機酸包括不飽和羧酸，不飽和羧酸衍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

生物和它們的混合物。此羧酸可以是一元或多元羧酸，以具 3 至 12 個碳原子者為佳。不飽和羧酸的實例有：馬來酸，富馬酸，檸檬酸，中康酸，衣康酸，himic acid，丙炔酸及它們的混合物。較佳的羧酸是馬來酸。此不飽和羧酸衍生物可以是環狀酸酐，醯胺，醯亞胺，酯及它們的混合物。適當的環狀羧酸包括馬來酸酐，檸檬酸酐，衣康酸酐，及himic anhydride。較佳的酸酐是馬來酸酐。

適當的自由基引發劑包括 (1) 熱可分解，能夠形成自由基的化合物，如：偶氮化合物或有機過氧化物；(2) 以非加熱的方式 (如：光化學程序或氧化還原程序) 來形成自由基的化合物；(3) 本身具有自由基特性的化合物，如：分子態的氧；或 (4) 電磁波，如：X 光，電子束，可見光和紫外光。

適當的有機過氧化物包括過氧化氫，二烷基過氧化物，二芳基過氧化物，過氧酯，過氧二碳酸酯，過氧縮醛，酮過氧化物和有機磺醯過氧化物。較佳的自由基引發劑是在反應溫度下的半生期比所用的反應／駐留時間的十分之一要來得短的有機過氧化合物。

此接枝反應可在有或無稀釋劑存在的情況下進行。當反應區中有稀釋劑存在時，適當的稀釋劑包括飽和的脂族烴類，芳族烴類和全鹵化的烴類。

此接枝反應以在有稀釋劑存在且為熔融相的情況下進行為佳，進行此反應時，彈膠處於熔融態。所選用的反應溫度適合所用的引發劑。此反應最好是在壓出機中進行，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

形成彈膠，接枝單體和有機過氧化物之混合物，並使此混合物切剪混合，於約 25 至 250 °C 的溫度下壓出。

在本發明的最佳實施例中，經羧基改性之彈膠中含有約 0.5 至 0.001 毫莫耳的共聚單體或接枝單體／莫耳經改性的聚合物，以含有約 0.2 至 0.002 毫莫耳的共聚單體或接枝單體／莫耳經改性的聚合物為佳。

上述的改性作用使得彈膠分子具有羧基官能性，此官能基可被中和而形成鹽類，然後與存在於 HI - PMS 共聚物上苯甲基鹵素原子進行反應而形成接枝聚合物。這些經羧基改性之彈膠包括由 B.F. Goodrich 以 HYCAR 1072 和 1072CG 註冊名稱售於市面上的丁腈橡膠，其 Mooney 黏度 (ML - 4, 212 °C) 在約 22 至 55 的範圍內，以 30 至 40 為佳。較佳之經羧基改性的腈橡膠是丙烯腈含量約 30 至 35 重量 % 且 Mooney 黏度約 22 至 35 的 HYCAR 1072CG。

本發明亦提出一種互容之三元或多元摻合物，此摻合物包括 HI - PMS 彈膠，經羧基改性之彈膠和至少一種能夠與經羧基改性之彈膠相容的他種彈膠之混合物。此彈膠之實例有前述彈膠的未經羧基改性之物種，如：聚丁二烯，丁二烯與苯乙烯或丙烯腈之共聚物，丁基橡膠，聚氯丁二烯，EPR，EPDM 橡膠及其類似物。此額外的彈膠與製造經羧基改性之彈膠所用的彈膠可相同或相異，可包括這些摻合物之混合物。在此實施例中，三元或多元摻合物的相容性可由經羧基改性之彈膠和額外的彈膠本身所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

具有的相容性及經羧基改性之彈膠與 H I - P M S 之間的化學反應來提供。這些彈膠之實例包括：丁腈橡膠／經羧基改性的丁腈橡膠／H I - P M S；氯丁橡膠／H I - P M S；氯丁橡膠／H I - P M S／異丁烯和對烷基苯乙炔共聚物橡膠；聚氯丁二烯／經羧基改性的聚氯丁二烯／H I - P M S；聚氯丁二烯／經羧基改性的聚氯丁二烯／H I - P M S／異丁烯和對烷基苯乙炔共聚物橡膠；聚氯丁二烯／經羧基改性的聚丁二烯／H I - P M S；E P D M／經羧基改性的 E P D M／H I - P M S；及其似的摻合物。

至於二元摻合物，經羧基改性之彈膠 (C M E) 可與 H I - P M S 彈膠相混合，其間的混合比例是以重量計為約 5 至 9 5 份的 C M E 與以重量計為約 9 5 至 5 份的 H I - P M S，較佳者是使以重量計為約 2 5 至 7 5 份的 C M E 與以重量計為約 7 5 至 2 5 份的 H I - P M S 混合而得者。至於亦含有一種經羧基改性的彈膠或含有未經改性的彈膠之混合物的三元或多元摻合物，此組成物以含有約 3 0 至約 9 5 重量 % 未經改性橡膠，其餘的彈膠組份是比例如前面所示之經羧基改性之彈膠和 H I - P M S 彈膠之摻合物者為佳。在另一個實施例中，此二元摻合物另可含有未經改性的彈膠（選自包括丁基橡膠，天然橡膠，聚異戊間二烯，丁二烯／苯乙炔共聚物，乙炔／丙烯共聚物，乙炔／丙烯／非共軛的二烯三聚物，聚氯丁二烯，異丁烯／對烷基苯乙炔共聚物和丁腈橡膠）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

因爲不願受到任何理論的限制，咸信經羧基改性之彈膠和 H I - P M S 彈膠的相容性是因酯鍵的形成（聚合物加工期間，存在經羧基改性的彈膠中的羧基與存在於 H I - P M S 聚合物分子中的苯甲基上的鹵素（如：溴）於原處發生反應而形成酯鍵）所造成。經羧基改性之彈膠在與 H I - P M S 彈膠混合之前或之後，經羧基改性之彈膠上的羧基形成鹽類將有助於此反應的進行。適當之形成鹽類的陽離子包括鹼金屬或鹼土金屬，鋅，鎘，錫之類，也可以是銨或有機銨陽離子。較佳的鹽類是有機四級銨鹽，如：四級烷基銨，其中的烷基含有高至 30 個碳原子，如：四丁基銨鹽和鎂鹽。

本發明的可硫化組成物亦可包括慣用之混合的硫化系統，此系統有助於摻合物中的彈膠之硫化作用。通常，這樣的硫化系統可包括金屬氧化物（如：氧化鋅），此金屬氧化物可單獨使用，亦可與一或多種有機加速劑或輔助用的硫化劑（如：胺，酚類化合物，磺胺，噻唑，秋蘭姆化合物，硫脲或硫）併用。也可用有機過氧化物來作為硫化劑。以重量計，氧化鋅的用量通常是約 1 至約 10 份／100 份彈膠摻合物，若使用硫和輔助用的硫化劑或硫化作用加速劑，則以重量計，其用量是約 0.1 至約 5 份／100 份彈膠摻合物。

此彈膠聚合物組成物亦可含有它種添加物，如：潤滑劑，油類，蠟，填料，塑化劑，膠黏劑，著色劑，發泡劑和抗氧化劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (15)

填料之實例包括無機填料（如：碳黑，氧化矽，碳酸鈣，滑石和黏土）及有機填料（如：苯乙烯含量高的樹脂，香豆酮—茛樹脂，酚醛樹脂，木精，經改性的蜜胺樹脂和石油樹脂）。較佳的填料是碳黑，以重量計，它在摻合物中的用量為約 3 至 50 份 / 100 份彈膠組份，以約 20 至 40 份 / 100 份彈膠組份為佳。

潤滑劑之實例包括石油類的潤滑劑（如：油類，石蠟和液態石蠟）；煤焦油類的潤滑劑（如：煤焦油和煤焦油瀝青）；脂肪油類潤滑劑（如：蜂蠟，巴西棕櫚蠟和羊毛脂）；脂肪酸和脂肪酸鹽（如：亞油酸，棕欖酸，硬脂酸鋇，硬脂酸鈣和月桂酸鋅）；及人工合成的聚合物（如：石油樹脂）。

塑化劑之實例包括：烴油（如：石蠟，芳族和萘族油類），酞酸酯類，己二酸酯類，癸二酸酯類和磷酸類的塑化劑。

膠黏劑之實例包括石油樹脂，香豆酮—茛樹脂，茛—酚樹脂和二甲苯 / 甲醛樹脂。

著色劑之實例包括無機和有機顏料。

發泡劑之實例包括碳酸氫鈉，碳酸銨，N，N'—二亞硝基戊撐四胺，偶氮碳酸鹽胺，偶氮雙異丁腈，苯磺醯肼，甲苯磺醯肼，對甲苯磺醯疊氮，水楊酸，酞酸和尿素。

此可硫化的組成物可在任何適用的混合裝置（如：內部混合物（Brabender Plasticorder），班伯里混合機，捏和機，壓出機或類似的混合裝置）中製造及摻合。膠黏

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (16)

的溫度和時間範圍分別是約 45 至 180 °C 和 4 至 10 分鐘。在形成彈膠和視情況而添加的填料，加工助劑，抗氧化劑之類之均勻混合物之後，此混合物被所加入的交聯劑和加速劑加以硫化，然後將所得混合物加熱至約 100 至 250 °C (以 125 至 200 °C 為佳)，加熱時間約 1 至 60 分鐘。使用壓出機或鑄模，並使組成物處於前述的硫化溫度和時間下，使事先硫化的配方成形而製成模製物件。

下面的實例用以說明本發明。

實例 1

本實例說明內含有未經改性的丁腈橡膠，羧基丁腈橡膠及異丁烯與對甲基苯乙烯之溴化共聚物的相容摻合物之製法。

配方中所用的彈膠如下：

NBR-COOH 是一種丁二烯共聚物，其中含有約 33 重量 % 的丙烯腈和約 6 重量 % 的丙烯酸，其 Mooney 黏度 (ML-4, 212 °F) 是 22 - 35 (HYCAR 1072CG)。

NBR 是一種丁二烯之未經改性的共聚物，其中含有約 26 重量 % 的丙烯腈，其 Mooney 黏度 (ML-4, 212 °F) 是 65 - 80 (Paracril B-Uniroyal)。

BrI-PMS 是一種異丁烯之未經改性的溴化共聚物，其中含有 5 重量 % 的對甲基苯乙烯，其 Mooney 黏度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

M L (1 + 8) , 1 2 5 ° C 是 5 3 , 且 溴 含 量 為 0 . 8 重 量 % 。

(a) 經 羧 基 改 性 之 丁 腈 橡 膠 的 四 丁 基 銨 鹽 之 製 造

N B R - C O O H 溶 解 於 四 氫 呋 喃 溶 劑 中 形 成 5 重 量 % 膠 泥 溶 液 , 在 此 溶 液 中 加 入 數 滴 酚 酞 溶 液 。 四 正 丁 基 氫 氧 化 銨 溶 解 於 甲 醇 中 形 成 濃 度 為 1 M 的 溶 液 , 然 後 以 此 溶 液 將 所 得 的 膠 泥 滴 定 至 中 性 (由 指 示 劑 的 顏 色 由 淡 黃 轉 成 深 琥 珀 色 來 判 定) 。 然 後 將 此 溶 液 移 至 蒸 發 皿 上 , 將 溶 劑 蒸 乾 。

(b) 聚 合 物 摻 合 物 之 製 造

使 組 份 在 小 規 模 (6 0 立 方 公 分) 的 Brabender 混 合 機 中 於 1 1 0 ° C 的 溫 度 下 混 合 5 分 鐘 , 製 得 組 成 如 表 1 (以 重 量 計 之 份 數) 所 示 的 摻 合 物 。 然 後 在 光 學 顯 微 鏡 下 使 用 相 對 比 器 檢 視 這 些 摻 合 物 的 薄 樣 品 (1 0 0 - 2 0 0 毫 微 米) , 使 得 N B R / N B R - C O O H 相 呈 現 黑 色 而 B r I - P M S 相 呈 現 灰 白 色 。

五、發明說明 (18)

表 1

<u>組 份</u>	<u>摻 合 物</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
NBR	70	--	60
Br I - PMS	30	30	30
NBR - COOH鹽	--	70	10

顯微鏡檢視結果顯示：與摻合物 A 比較，摻合物 B 和 C 中，Br I - PMS 相在丁腈橡膠相中的分佈比不使用 NBR - COOH 之四丁基銨鹽來作為配伍劑的摻合物 A 要來得細密且均勻。摻合物 B 和 C 中之分散相中的顆粒大小約 1 - 2 微米，而在摻合物 A 中的 Br I - PMS 相大部分的分散情況都欠佳，長纖維和塊狀物的大小高過 10 微米。

(c) 硫化橡膠之製造

程序 (b) 中所製得的摻合物被作成可硫化組成物。
所用的硫化配方如下：

彈 膠	45 克 (100 份)
硬 脂 酸	0.225 克 (0.5 份)
辛 胺	0.45 克 (1.0 份)
WINGSTAY 29 Disp ¹	0.32 克 (0.715 份)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

WINGSTAY 100 Az ²	0.565克 (1.25份)
ARANOX ³	0.225克 (0.5份)
ZnO	1.125克 (2.5份)
MBTS ⁴	0.90克 (2.0份)
TMTDS ⁵	0.675克 (1.5份)

註：1. 苯乙烯化的二苯胺

2. 混合的二芳基一對一苯二胺 (Good Year)

3. 對-(多磺醯胺基)二苯胺 (Uniroyal)

4. 二硫化2,2'-二苯基噻唑

5. 二硫化四甲基秋蘭姆

先使硬脂酸和辛胺與聚合物在小規模 (60立方公分) 的 Brabender混合機中於 140℃, 60 r p m 下混合 5 分鐘, 製得可硫化組成物。將此摻合樣品移出, 在氮氣下冷卻, 剩下的組份於 50℃, 50 r p m 下混合 5 分鐘。然後此摻合樣品於 160℃ 的溫度下硫化 20 分鐘, 製得測試用的樣品, 經過 24 小時的靜置之後, 測定其性質。使用標準條件 (ASTM) 測定其機械性質, 熱老化性質及對於流動的臭氧之承受能力。

此經硫化的摻合物之機械性質數據示於表 2。

五、發明說明 (20)

表 2: 硫化橡膠摻合物

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
NBR	70	--	60
Br I - PMS	30	30	30
NBR - COOH 鹽	--	70	10

物 性

於 160°C 下 固 化 20 分 鐘¹

抗 張 強 度 MPA	11.9	9.5	9.0
延 長 率 %	1037	727	1093

於 140°C 下 熱 老 化 96 小 時²

抗 張 強 度 MPA	4.8	4.9	6.0
延 長 率 %	292	258	426

對於流動的臭氧之承受能力³

100 ppm O ₃ , 37.8°C, 30 回 / 分 鐘	120	>148	>336
---	-----	------	------

破裂的時數 (小 時)

註 1 - A S T M D - 3 1 8 . 2 - 8 9

2 - A S T M D - 5 7 3

3 - A S T M D - 3 3 9 5 - 8 8 6 (方 法 A)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

由摻合物 B 和 C 與未含有配伍劑組份的摻合 A 之比較顯示：這些摻合物的耐熱性及耐臭氧性都獲得顯著的改善。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

含有異丁烯與對甲基苯乙烯之鹵化
共聚物以及經羧基改性之彈膠的相
容摻合物

提出一種互容聚合物摻合組成物，此組成物中包含異
單烯烴（如：聚異丁烯）和對烷基苯乙烯（如：對甲基苯
乙烯）之鹵化共聚物及經羧基改性的彈膠之均勻摻合物。
亦提出另含有未經改性之彈膠的摻合物，其中，經羧基改
性的彈膠被用以有助於未經改性的彈膠和鹵化共聚物之相
容。

英文發明摘要(發明之名稱：

COMPATIBILIZED BLENDS CONTAINING HALOGENATED COPOLYMERS
OF ISOBUTYLENE AND PARA-METHYL STYRENE AND CARBOXY
MODIFIED ELASTOMERS

ABSTRACT

A compatibilized polymer blend composition is provided which comprises a uniform admixture of a halogenated copolymer of an isomonooolefin, such as polyisobutylene, and a para-alkylstyrene, such as para-methylstyrene blended with a carboxy-modified elastomer. Blends also containing an unmodified elastomer are provided wherein the carboxy-modified elastomer serves to compatibilize the unmodified elastomer and the halogenated copolymer.

六、申請專利範圍

附件 A：

第 83106315 號 專利 申請 案

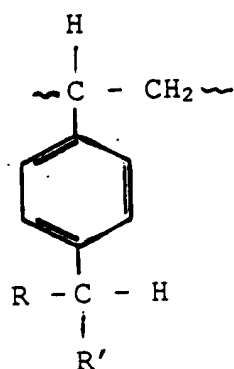
中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 86 年 1 月 修正

1. 一種相容的彈膠摻合組成物，其特徵為其包含 (i) 和 (ii) 之均勻的摻合物：

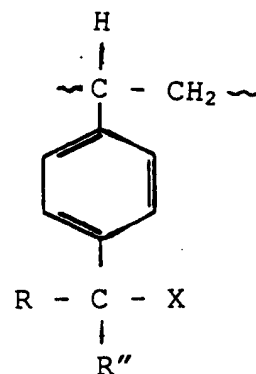
(i) 5 至 95 重量% (基於摻合物中之彈膠量) 之 C_4 至 C_7 異單烯烴與對烷基苯乙烯進行共聚反應而得到之鹵化共聚體，該共聚物中有 0.5 至 20 莫耳% 結構如下的單體單元不規則地分佈於其中：

1.



和

2.



其中，R 和 R' 獨立選自氫和 C_1 - C_4 烷基，R'' 獨立選自包括氫， C_1 - C_4 烷基和鹵素，而 X 是溴或氯；及

(ii) 95 至 5 重量% 之經羧基改性的彈膠，該彈膠係選自天然橡膠，聚異戊間二烯，聚丁二烯，丁二烯與苯乙烯之共聚物，乙烯/丙烯共聚物，乙烯/丙烯/非共軛的二烯三聚物，聚氯丁二烯和丁腈橡膠。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該鹵化共聚體是異丁烯，對甲基苯乙烯和一溴-對甲基苯乙烯之

(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

三聚物，此共聚物中含有 5 至 60 莫耳 % 之含有一溴甲基的對甲基苯乙烯。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中，該三聚物的溴含量在 0.1 至 5 莫耳 % 的範圍內。

4. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中，另含有 (iii) 未經改性的彈膠，選自包括丁基橡膠，天然橡膠，聚異戊間二烯，聚丁二烯，丁二烯與苯乙烯之共聚物，乙烯／丙烯共聚物，乙烯／丙烯／非共軛的二烯三聚物，聚氯丁二烯，異丁烯與對烷基苯乙烯之共聚物和丁腈橡膠。

5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中，該未經改性的彈膠在該組成物中的存在量是以該組成物之彈膠含量計之 30 至 95 重量 %。

6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該經羧基改性的彈膠是丁二烯與丙烯腈之共聚物，其中含有 0.1 至 10 重量 % 經共聚的丙烯酸或異丁烯酸。

7. 如申請專利範圍第 1 或 4 項之組成物，其中，另含有硫化系統。

8. 一種以形成相容的彈膠摻合物的方法，其包含形成組份為其包含 (i) 和 (ii) 之熔融摻合物：

(i) 5 至 95 重量 % (基於摻合物中之彈膠量) 之 C_4 至 C_7 異單烯烴與對烷基苯乙烯進行共聚反應而得到之鹵化共聚體，該共聚物中有 0.5 至 20 莫耳 % 結構如下的單體單元不規則地分佈於其中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

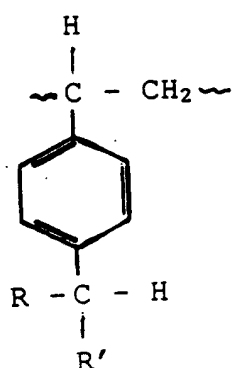
裝

訂

線

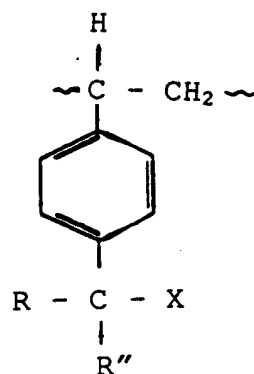
六、申請專利範圍

1.



和

2.



其中，R 和 R' 獨立選自氫和烷 C₁ - C₄ 基，R'' 獨立選自包括氫，C₁ - C₄ 烷基和鹵素，而 X 是溴或氯；及

(ii) 95 至 5 重量 % 之經羧基改性的彈膠，該彈膠選自天然橡膠，聚異戊間二烯，聚丁二烯，丁二烯與苯乙烯之共聚物，乙烯 / 丙烯共聚物，乙烯 / 丙烯 / 非共軛的二烯三聚物，聚氯丁二烯和丁腈橡膠。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該鹵化共聚體是異丁烯，對甲基苯乙烯和一溴 - 對甲基苯乙烯之三聚物。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該熔融摻合物是藉著組份 (i) 和 (ii) 之混合物於 45 °C 以上的溫度下加熱而形成的。

11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，另含有 (iii) 未經改性的彈膠，選自包括天然橡膠，聚異間戊二烯，聚丁二烯，苯乙烯之共聚物，丁基橡膠，乙烯 / 丙烯共聚物，乙烯 / 丙烯 / 非共軛的二烯三聚物，聚氯丁二烯，異丁烯與對烷基苯乙烯之共聚物和

(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

丁腈橡膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線