年　月　日　修正

申請日期：	案號：90107233
類別：	

（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、發明人	姓名（中文）	5.李永江 6.羅伯 L. 歐汀斯基 7.理查 L. 芮柏 8.大衛 J. 羅麥奈斯可
	姓名（英文）	5.YONGJUN LEE 6.ROBERT L. OLDINSKI 7.RICHARD L. RABE 8.DAVID J. ROMENESKO
	國籍	5.南韓 6.美國 7.美國 8.美國
	住、居所	5.日本國神奈川縣平塚市真田386-29 6.美國密西根州海灣市傑曼路2656號 7.美國密西根州密蘭市北街2463號 8.美國密西根州密蘭市艾爾姆街4102號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	
	姓名（名稱）（英文）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名（中文）	
	代表人姓名（英文）	

年　月　日　修正

申請日期：	案號：90107233
類別：	

（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、發明人	姓名（中文）	9. 傑佛瑞 P. 薩吉
	姓名（英文）	9. JEFFREY P. SAGE
	國籍	9. 美國
	住、居所	9. 美國密西根州密蘭市威明頓街2307號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	
	姓名（名稱）（英文）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名（中文）	
	代表人姓名（英文）	

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	2000/03/27	09/535,556	有

有關微生物已寄存於　　寄存日期　　寄存號碼

無

五、發明說明（1）

發明範疇

本發明係有關於一種熱塑性彈性體組合物，其中矽酮基料及受阻酚係和聚醯胺樹脂摻混，而矽酮基料中所含之矽酮膠則在混合物中動態硬化。

發明背景

熱塑性彈性體（TPEs）係擁有塑膠及橡膠狀二種性質之聚合材料。彼等具彈性體機械性質，但不像習知熱固性橡膠，彼等可在高溫下再加工處理。此種可再加工處理性由於其容許製造之組件回收及造成廢料大幅減少，係優於化學交聯橡膠之一重大優點。

一般而言，已知有二種主要熱塑性彈性體。嵌段共聚物熱塑性彈性體含有具熔點或玻璃轉移溫度在周圍溫度以上之"硬"塑性片段，以及具玻璃轉移溫度或熔點大幅在室溫以下之"軟"聚合片段。在這些系統中，硬片段會聚結成明顯微相並作為軟相之物理交聯物，因此在室溫下賦予橡膠狀特性。在升高溫度下，硬片段會熔解或軟化並讓共聚物可流動及像普通熱塑性樹脂一般加工處理。

或者，稱為簡單摻混物（物理摻混物）之熱塑性彈性體可由彈性體成分與熱塑性樹脂均勻混合而得。當彈性體成分在混合時也交聯，則會產生在本技藝稱為熱塑性硬化物（TPV）之熱塑彈性體。由於TPV之交聯彈性體相在高溫下不溶也不流動，故相較於簡單摻混物，TPVs一般具有改良之耐油及溶劑性以及低壓縮凝固。

一般而言，TPV係由一種稱為動態硬化之方法形成，其

五、發明說明（2）

法係將彈性體與熱塑性基質混合並藉助交聯劑及/或觸媒使彈性體在混合過程時硬化。已有不少此種TPVs已為本技藝所知，包括一些其中交聯彈性體成分可為矽酮聚合物而熱塑性成分為有機非矽酮聚合物（即熱塑性矽酮硬化物或TPSiV）者。在此種材料中，彈性體成分可用各種機制硬化，但已顯示利用非特定基引發劑如有機過氧化物，也會造成熱塑性樹脂本身至少部分硬化，而因此降低或完全破壞組合物再加工處理之能力（亦即不再是熱塑性）。在其他情形，過氧化物會導致熱塑性樹脂部分降解。為解決這些問題，可利用彈性體特定交聯劑，如有機氫化矽化合物來硬化烯基官能矽酮彈性體。

阿克斯（Arkles）在美國專利第4,500,688此中揭示半相互穿透網構（interpenetrating network，IPN），其中具黏度為500至100,000 cS之含乙烯基矽酮流體係分散於習知熱塑性樹脂中。阿克斯僅說明矽酮含量相低的這些IPNs。含乙烯基矽酮係在熔體混合時根據利用含氫化矽之矽酮成分之增鏈或交聯機制在熱塑性樹脂中硬化。此一揭示內容說明，當含乙烯基之矽酮具有2至4個乙烯基及含氫化物之矽酮具1至2倍乙烯基官能度當量時，增鏈程序會產生熱塑性組合物。在另一方面，主要進行交聯反應之矽酮，在含乙烯基之矽酮具2至30個乙烯基及含氫化物之矽酮具2至10倍乙烯基官能度當量時，則會產生熱固性組合物。所提及的典型熱塑性塑料包括聚醯胺，聚胺基甲酸酯，苯乙烯，聚縮醛及聚碳酸酯。此一揭示內容，阿克斯在美國專利

五、發明說明 (3)

第4,714,739號將其擴大到包括利用含有不飽和基並由含氫化物之矽酮與具不飽和官能度之有機聚合物反應而製得之混雜矽酮。雖然阿克斯揭示之矽酮流體含量自1至40重量%（在'739號專利為1至60%），但並未提示這些比例或有機樹脂之特定本質有任何重要性。

公告案WO 96/01291 (Advanced Elastomer Systems)揭示具有改良耐油性及壓縮凝固性之熱塑性彈性彈。這些系統之製備係先形成硬化之橡膠濃縮物，其中可硬化彈性體共聚物係分散於與其不溶混之聚合載體中，可硬化共聚物即在此一組合混合時動態硬化。所得橡膠濃縮物依次再與工程塑膠摻混而得所要TPE。據揭示，矽酮橡膠係可能的彈性體成分，但未提供利用此種矽酮之實例。再者，此一公告案明確教示聚合載體不得與可硬化共聚物之硬化劑反應。

克勞斯比(Crosby)等人在美國專利第4,695,602號中教示經氫化甲矽烷化反應硬化之矽酮半IPN分散於具高撓曲模量之纖維強化熱塑性樹脂中之複合物。所用矽酮屬本文所引述阿克斯所教示之類型，且據稱，相較於省略IPN之系統，該複合物具改良之收縮率及彎曲特徵。

華德(Ward)等人在美國專利第4,831,071號中揭示一種改良高模量熱塑性樹脂熔體完整性及強度，以在改質之樹脂熔抽時提供表面光滑之高容許差外形之方法。與上述阿克斯等人之揭示內容一樣，矽酮混合物係在分散於樹脂中後經由氫化甲矽烷化反應而形成半IPN，而所得組合物接

五、發明說明（4）

著擠壓及熔抽。

美國專利第6,013,715號（頒予Gornowicz等人）教示TPSiV彈性體之製備，其中矽酮膠（或填充之矽酮膠）係分散於聚烯烴或聚（對苯二酸丁二醇酯）樹脂中，而矽酮膠接著在其中經由氫化甲矽烷化硬化系統動態硬化。所得彈性體具最終斷裂伸長率為至少25%，且較樹脂與矽酮膠而其中矽酮膠不硬化之對應簡單摻混物，具有顯著改良之機械性質。這當然具有重大商業意義，因為硬化程序及其所需硬化劑都會增加製備之複雜性及費用；而若不必使用即可獲得基本上完全相同之機械性質，則在許多應用上都將避免硬化程序。

在同在申請中之申請案（SN 09/393029：1999年9月9日提出申請）中，吾人揭示藉由自聚酯及聚醯胺製備熱塑性矽酮硬化物即可大幅增加聚酯及聚醯胺之耐撞擊性；在該熱塑性矽酮硬化物中彈性體成分為包含矽酮膠及氧化矽填料之矽酮橡膠基料而矽酮橡膠基料與樹脂之重量比為10:90至35:65。雖然所得熱塑性材料具有改良之耐撞擊性，但彼等不具有可用作為彈性體之充分低模量。

雖然上述專利揭示利用各種熱塑性樹脂作為基質及由在其中動態硬化之矽酮油或彈性體所組成之分散相製備組合物，但這些參考資料或本申請人等所知之任何技藝都未教示根據具優異抗張及伸長性質之聚醯胺樹脂製備TPSiV彈性體。

發明概述

五、發明說明（5）

現已發現上述美國專利第6,013,715號所述類型之TPSiV彈性體可自某些聚醯胺樹脂製備，其中矽酮成分為包含二有機聚矽氧烷膠及加強填料之基料。如美國專利第6,013,715號之教示，其中所揭示之彈性體一般也具有良好外表，具伸長率至少25%及具大於其中二有機聚矽氧烷不硬化之對應簡單（物理）摻混物至少25%之抗張強度及/或伸長率。然而，已出人意外地發現，當配方中加入小部分之受阻酚化合物時，此等性質即顯著增強。而且，受阻酚之加入顯然也會造成熱塑性彈性彈硬化物熔融黏度降低，此由混合時之製程扭矩測量可知。此一降低對製造者有相當價值，因為本發明之彈性體可更容易地在習知裝置（例如，擠壓機，射出成型機）中加工處理且降低能量消耗。再者，不像此處所述阿克斯及其他人之教示，分散於熱塑性樹脂及在其中動態硬化之矽酮成分必須包括高分子量膠而非低黏度矽酮流體，後者會使組合物具不良均勻性。

因此，本發明係有關於一種由以下製得之熱塑性彈性體：

（I）將以下各物混合：

（A）具有熔點或玻璃轉移溫度為25℃至275℃之流變穩定聚醯胺樹脂，

（B）矽酮基料，其包含

（B'）100重量份之具塑性（plasticity）至少30及其分子具平均至少2個烯基之二有機聚矽氧烷膠及

（B"）5至200重量份之加強填料，

五、發明說明（6）

該矽酮基料與該聚醯胺樹脂之重量比為大於35:65至85:15，

（C）0.1至5重量份之受阻酚化合物對每100重量份之該聚醯及該矽酮基料，

（D）其分子中含有平均至少2個經矽鍵結之氫基之有機氫化矽化合物及

（E）氫化甲矽烷化劑，

成分（D）與（E）之存在量足以使該二有機聚矽氧烷（B'）硬化；及

（II）將該二有機聚矽氧烷（B'）動態硬化，

其中該熱塑性彈性彈具伸長率至少25%。

本發明進一步係有關於一種藉以上方法製備之熱塑性彈性彈。

發明之詳細說明

本發明之成分（A）係熱塑性聚醯胺樹脂。這些樹脂係以一般名詞"耐綸"為人所熟知且為沿主聚合物鏈含有醯胺（即，-C(O)-NH-）鍵結之長鏈合成聚合物。為本發明之用，聚醯胺樹脂之熔點（m.p.）或玻璃轉移溫度為室溫（即，25℃）至275℃。由具高熔點之聚醯胺（即，耐綸4/6）製備TPSiV彈性體之嘗試已產生不良之物理性質，此等產物之最終伸長率少於根據本發明所需之25%。再者，為本發明之用，聚醯胺樹脂必須很乾燥，這較佳係藉將乾燥惰性氣體通過高溫下之樹脂錠或粉上而完成。同時，已再度發現，由原供應樹脂製得之TPSiVs常常不符合本發明之伸長率

五、發明說明（7）

要求。與可接受性質及處理相符之乾燥程度端視特定聚醯胺而定，且其值一般係由製造商建議或可藉少數簡單試驗決定。一般較佳為聚醯胺樹脂含不超過0.1重量%之水份。最後，聚醯胺也必須在以下所述製備TPSiV彈性體所需之混合條件下流變穩定。此一穩定性係根據純樹脂在適當處理溫度下評估，且在製備對應TPSiVs一般所需時間內（例如在碗形混合機中10至30分）之熔融黏度（混合扭矩）變化超過20%，即表示樹脂係在本發明之範圍以外。因此，例如

，將具有m.p. 198℃之乾燥耐綸11樣本置於碗形混合機中在氮氣清淨及210至220℃下混合15分鐘，測得之混合扭矩即增加約200%。此種聚醯胺樹脂在本發明並不是適當的備用者。

除以上限制外，樹脂（A）可為在聚合物鏈中具有重複醯胺單元之任何熱塑性結晶或無晶高分子量固體均聚物，共聚物或三聚物系統。在共聚物及三聚物系統中，50莫耳%以上之重複單元為含醯胺單元。適當聚醯胺之實例為聚內醯胺如耐綸6，聚庚內醯胺（耐綸7），聚辛內醯胺（耐綸8），聚用桂內醯胺（耐綸12）及類似物；胺基酸之均聚物如吡咯二烷酮（耐綸4）；二羧酸與二胺之共聚醯胺如耐綸6/6，聚六亞甲壬二醯胺（耐綸6/9），聚六亞甲癸二醯胺（耐綸6/10），聚六亞甲異苯二醯胺（耐綸6,I），聚六亞甲十二烷酸（耐綸6/12）及類似物；芳族及部分芳族聚醯胺；共聚醯胺如己內醯胺與六亞甲己二醯胺之共聚物（耐綸6/6,6），

五、發明說明（8）

或三聚醯胺，例如耐綸6/6,6/6,10；嵌段共聚物如聚醚聚醯胺；或其混合物。較佳聚醯胺樹脂為耐綸6，耐綸12，耐綸6/12及耐綸6/6。

矽酮基料(B)係二有機聚矽氧烷膠(B')與加強填料(B")之均勻摻混物。

二有機聚矽氧烷(B')係含有至少二個烯基而其分子具有2至20個碳原子之高稠度(膠)聚合物或共聚物。烯基明確係以乙烯基，烯丙基，丁烯基，戊烯基，己烯基及癸烯基作代表。烯基官能度之位置並不重要且其可在分子鏈上之分子鏈終端，非終端位置或二個位置鍵結。烯基較佳為乙烯基或己烯基，且此基在二有機聚矽氧烷中之存在量為0.001至3重量%，較佳為0.01至1重量%。

成分(B')中其餘(即，非烯基)矽鍵結之有機基係獨立選自不含脂族不飽和部分之烴或鹵化烴基。這些明確可以下列作代表：具1至20個碳原子之烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基及己基；環烷基，如環己基及環庚基；具6至12個碳原子之芳基，如苯基，甲苯基及二甲苯基；具7至20個碳原子之芳烷基，如苄基及苯乙基；及具1至20碳原子之鹵化烷基，如3,3,3-三氟丙基及氯甲基。當然，應了解的是，這些基均經選擇，以使得二有機聚矽氧烷膠(B')之玻璃溫度(或熔點)在室溫以下，而因此，此膠為彈性體。甲基較佳構成成分(B')中非不飽和矽鍵結有機基之至少50，更佳至少90莫耳%。

因此，聚二有機矽氧烷(B')可為含有此等有機基之均聚

五、發明說明（9）

物或共聚物。實例包括包含二甲基矽氧基單元及苯基甲基矽氧基單元；二甲基矽氧基單元及二苯基矽氧基單元；及二甲基矽氧基單元，二苯基矽氧基單元及苯基甲基矽氧基單元等之膠。分子結構也不重要並以直鏈及部分支化之直鏈作代表，以線性結構為較佳。

有機聚矽氧烷(B')之特定例證包括：三甲基甲矽烷氧基-封端二甲基矽氧烷-甲基己烯基矽氧烷共聚物；二甲基己烯基甲矽烷氧基-封端二甲基矽氧烷-甲基己烯基矽氧烷共聚物；三甲基甲矽烷氧基-封端二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物；三甲基甲矽烷氧基-封端甲基苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物；二甲基乙烯基甲矽烷氧基-封端二甲基聚矽氧烷；二甲基乙烯基甲矽烷氧基-封端二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物；二甲基乙烯基甲矽烷氧基-封端甲基苯基聚矽氧烷；二甲基乙烯基甲矽烷氧基-封端甲基苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物；及其中至少一終端基為二甲基羥基甲矽烷氧基之類似共聚物。低溫用途之較佳系統包括甲基苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物及二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物，特別是其中二甲基矽氧烷單元之莫耳含量為93%。

成分(B')也可由二或多種有機聚矽氧烷之組合所組成。成分(B')最佳為其分子每一端皆以乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷均聚物或為沿其主鏈也含有至少一個乙烯基之此種均聚物。

五、發明說明（10）

為本發明之用，二有機聚矽氧烷膠之分子量必須足以賦予威廉塑性值(Williams plasticity number)至少30，此係藉ASTM試驗方法926測定。塑性值，如此處所用，係定義為體積2立方厘米及高度約10毫米之圓柱試樣在試樣於25℃下經歷壓縮負重49牛頓3分鐘後之厚度(毫米數)×100。當此成分之塑性小於30時，如上述阿克斯所用低黏度流體矽氧烷之情形一樣，根據本發明藉動態硬化製得之TPSiV將具不良均勻性，使得在高矽酮含量下(例如，50至70重量%)將有基本上僅有矽酮之區域及基本上僅有熱塑性樹脂之區域，且摻混物很脆弱。本發明之膠比本技藝所用矽酮流體黏膠許多。例如，上述阿克斯所涵蓋的矽酮具上黏度界限為100,000 cS（0.1平方米/秒），且雖然具如此低黏度之流體之塑性用ASTMD 926程序不容易測定，但確定這將相當於塑性約24。雖然成分(B')之塑性並無絕對上限，但在習知混合裝置中之可處理性之實際考慮一般將限制此一值。塑性值較佳應為100至200，最佳120至185。

製備含高稠度不飽和基之聚二有機矽氧烷之方法已為吾人所熟知，彼等在本說明書中無須作詳細討論。例如，一種製備烯基-官能聚合物之典型方法包含環狀及/或線性二有機聚矽氧烷在類似烯基官能物種之存在下鹼催化平衡化。

成分(B")係細碎填料，其已知可加強二有機聚矽氧烷(B')且較佳選自具比表面積為至少50平方米/克之細碎熱穩定礦物如煆燒及沉澱型之氧化矽，氧化矽氣凝膠及二氧

五、發明說明（11）

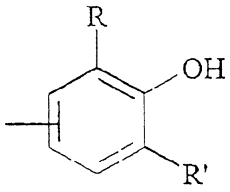
化鈦。煆燒型之氧化矽以其可高達450平方米/克之高表面積而為較佳之加強填料，而以具表面積50至400平方米/克，最佳200至380平方米/克之煆燒氧化矽為特佳。煆燒氧化矽填料較佳經過處理以使其表面具疏水性，如矽酮橡膠典型所作處理。此可由氧化矽與含有矽烷醇基或矽烷醇基之可水解前驅物之液體有機矽化合物反應而完成。可用作為填料處理劑--在矽酮橡膠技藝又稱為抗蠕變劑或增塑劑--之化合物，包括諸如低分子量液體羥基或烷氧基封端之聚二有機矽氧烷，六有機二矽氧烷，環二甲基矽氮烷及六有機二矽氮烷等成分。處理化合物較佳為具平均聚合度（DP）為2至100，更佳2至10之低聚羥基封端之二有機聚矽氧烷，且其使用量為5至50重量份對每100重量份之氧化矽填料。當成分(B')為較佳之乙烯基官能或己烯基官能聚二甲基矽氧烷時，該處理劑較佳為羥基封端之聚二甲基矽氧烷。

為本發明之用，將5至200重量份，較佳5至150而最佳20至100重量份之加強填料(B")與100重量份之膠(B')均勻混合以製備矽酮基料(B)。此摻混一般係利用矽酮橡膠技藝熟知之二輥磨機內混合機或其他適當裝置在室溫下進行。或者，矽酮基料可在膠動態硬化之前混合時原地形成，如以下進一步所述。在後者情形時，混合之溫度係保持在聚醯胺樹脂之軟化點或熔點以下直至加強填料完全分散於二有機聚矽氧烷為止。

受阻酚(C)係其分子具有至少一個以下結構之基之有機

五、發明說明（12）

化合物



(i)

在以上化學式中，R為具1至4個碳原子之烷基，及R'為具4至8個碳原子之烷基。為本發明之用，根據化學式(i)之基可附著於氫而形成1,5-二-有機酚。較佳為這些基之1至4個附著於對應價之有機基團，以使得所涵蓋之化合物具分子量(MW)低於1,500。最佳為有4個此種基存在於成分(C)中，且此種化合物具分子量低於1,200。此一單價(或多價)有機基團可含有雜原子如氧，氮，磷及硫。以上化學式中之R'基可舉證者有第三-丁基，正-戊基，丁烯基，己烯基，環戊基，環己基及苯基。R及R'二者較佳均為第三-丁基。

成分(C)之非限制性特定實例包括汽巴(Ciba)特殊化學品公司以商標名Irganox™上市之各種受阻酚：

Irganox™ 1076=十八烷基3,5-二-第三-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯，

Irganox™ 1035=硫二伸乙基雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)，

Irganox™ MD1024=1,2-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基氫化肉桂醯)肼，

Irganox™ 1330=1,3,5-三甲基-2,4,6-三個(3,5-二-第三-

五、發明說明（13）

丁基-4-羥基苄基）苯，

Irganox™ 1425 WL=雙（單乙基（3,5-二-第三-丁基-4-羥基苄基）磷酸）鈣及

Irganox™ 3114=1,3,5-三個-（3,5-二-第三-丁基-4-羥基苄基）-1,3,5-三肼-2,4,6（1H,3H,5H）-三酮。

較佳受阻酚為Irganox™ 245｛三乙二醇雙（3-（3'-第三丁基-4'-羥基-5'-甲基苯基）丙酸酯）｝，Irganox™ 1098｛N,N'-六亞甲雙（3,5-二-方三丁基-4-羥基氫化肉桂醯胺）｝及Irganox™ 1010｛四個（亞甲基（3,5-二-第三-丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯））甲烷｝。

每100重量份之聚醯胺（A）加矽酮基料（B）使用0.1至5重量份之受阻酚（C）。每100重量份之（A）加（B）加入較佳0.1至0.75重量份，更佳0.475至0.525重量份之（C）。

有機氫化矽化合物（D）係本組合物之二有機聚矽氧烷（B'）之交聯劑（硬化劑），且為一種每分子含有至少2個矽鍵結之氫原子，但有至少0.1重量%氫，較佳0.2至2及最佳0.5至1.7重量%氫鍵結至矽之有機聚矽氧烷。當然，熟識此技藝者將了解，若二有機聚矽氧烷（B'）必須硬化，則不論是成分（B'）或成分（D）或二者都必須具有官能度大於2（即，這些官能度之和平均必須大於4）。成分（D）中矽鍵結之氫之位置並不重要，其可鍵結於分子鏈終端，沿分子鏈之非終端位置或此二個位置。成分（D）中之矽鍵結有機基係獨立自以上有關二有機聚矽氧烷（B'），包括其較佳具體例，所說明之烴或鹵化烴基中任一選出。成分（D）之分子

五、發明說明 (14)

結構也不重要，其代表例為直鏈，部分支化之直鏈，支鏈，環狀及網路結構，以線性聚合物或共聚物為較佳，此一成分必須能與二有機聚矽氧烷(B')相容(即，能有效使成分(B')硬化)。

成分(D)之代表例如下：

低分子量矽氧烷，如$PhSi(OSiMe_2H)_3$；

三甲基甲矽烷氧基-封端甲基氫化聚矽氧烷；

三甲基甲矽烷氧基-封端二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物；

二甲基氫化甲矽烷氧基-封端二甲基聚矽氧烷；

二甲基氫甲矽烷氧基-封端甲基氫聚矽氧烷；

二甲基氫化甲矽烷氧基-封端二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物；

環狀甲基氫聚矽氧烷；

環狀甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物；

四個(二甲基氫甲矽烷氧基)矽烷；

由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$，$(CH_3)_3SiO_{1/2}$，及$SiO_{4/2}$單元所組成之矽酮樹脂；及由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$，$(CH_3)_3SiO_{1/2}$，$CH_3SiO_{3/2}$，$PhSiO_{3/2}$，及$SiO_{4/2}$單元所組成之矽酮樹脂，

其中Me及Ph在以下將分別代表甲基及苯基。

特佳之有機氫化矽化合物為包含RHSiO單元而終端為$R_3SiO_{1/2}$或$HR_2SiO_{1/2}$之聚合物或共聚物；其中R係獨立選自具1至20個碳原子之烷基，苯基或三氟丙基，較佳為甲基。也較佳為成分(D)在25℃下之黏度為0.5至1,000 mPa-s，

五、發明說明（15）

較佳2至500 mPa-s。再者，此一成分較佳具有0.5至1.7重量%氫鍵結至矽。特佳為成分(D)係選自基本上由甲基氫化矽氧烷單元所組成之聚合物或基本上由二甲基矽氧烷單元及甲基氫化矽氧烷單元所組成之共聚物，且具0.5至1.7%氫鍵結至矽及25℃下之黏度為2至500 mPa-s。應了解的是，此等特佳系統將具有選自三甲基甲矽烷氧基或二甲基氫化甲矽烷氧基之終端基。

成分(D)也可為上述系統二或多種之組合。有機氫化矽化合物(D)之使用量應使得其中SiH與成分(B')中Si-烯基之莫耳比大於1，而較佳低於50，更佳3至30，最佳4至20。

這些SiH官能材料已為本技藝所熟知，其中有許多可自市面上購得。

氫化甲矽烷化觸媒(E)係會加速本組合物中二有機聚矽氧烷(B')硬化之觸媒。此一氫化甲矽烷化觸媒之代表例有鉑觸媒如鉑黑，鉑/氧化矽，鉑/碳，氯鉑酸，氯鉑酸之醇溶液，鉑/烯烴絡合物，鉑/烯基矽氧烷絡合物，鉑/貝他-二酮絡合物，鉑/膦絡合物及類似物；銠觸媒如氯化銠及氯化銠/二(正-丁基)硫絡合物及類似物；鈀觸媒如鈀/碳，氯化鈀及類似物。成分(E)較佳係鉑基觸媒如氯鉑酸；二氯化鉑；四氯化鉑；氯鉑酸與二乙烯基四甲基二矽氧烷(以二甲基乙烯基甲矽烷氧基封端之聚二甲基矽氧烷稀釋)反應製得之鉑絡合物觸媒，根據美國專利第3,419,593號(頒予Willing)製備；及經中和之氯化亞鉑與二乙烯基四

五、發明說明（16）

甲基二矽氧烷之絡合物，根據美國專利第5,175,325號（頒予Brown等人）製備。觸媒（E）最佳為經中和之氯化亞鉑與二乙烯基四甲基二矽氧烷之絡合物。

成分（E）係以足以促進成分（B'）與（D）反應而因此使二有機聚矽氧烷硬化而成彈性體之催化量加入本組合物中。觸媒之加入一般係為提供0.1至500 ppm之金屬原子（以熱塑性彈性體組合物之總重為準），較佳0.25至100 ppm。

除上述主成分（A）至（E）外，也可在本發明之組合物中加入小量（即，低於總組合物之40重量%，較佳低於20重量%）之可選用添加劑（F）。此一選用添加劑可包括，但不限於，聚醯胺樹脂之加強填料，如玻璃纖維及碳纖維；增量填料，如石英，碳酸鈣及矽藻土；顏料，如氧化鐵及氧化鈦；導電填料，如碳黑及細碎金屬；熱穩定劑，如水合氧化鈰；抗氧化劑；阻燃劑，如鹵化之烴，氧化鋁三水合物，氫氧化鎂，有機磷化合物及其他防火（FR）材料。較佳FR添加劑為矽酸鈣粒子，較佳為具平均粒度2至30微米之矽灰石。再者，此一可選用成分可為矽酮膠成分如聚二甲基矽氧烷油之增塑劑，及/或聚醯胺之增塑劑。後者之實例包括苯二酸酯，如苯二酸二環己酯，苯二酸二甲酯，苯二酸二辛酯，苯二酸丁基苄酯及苯二酸苄酯；苯偏三酸酯，如C_1-C_9苯偏三酸烷酯；磺醯胺，如N-環己基-p-甲苯磺醯胺，N-乙基-o,p-甲苯磺醯胺及o-甲苯磺醯胺，及液體低聚增塑劑。較佳增塑劑為具低揮發性可避免增塑劑在聚醯胺之普通熔點下排放之液體。

五、發明說明（17）

以上添加劑一般係在動態硬化後加至最終熱塑性組合物，但彼等也可在製備之任何一點加入，只要彼等不干擾動態硬化機制即可。當然，上述額外添加劑係僅以不會明顯減損最終組合物之所要性質之量使用。

根據本發明之方法，熱塑性彈性體係藉由將矽酮基料（B）及受阻酚（C）徹底分散於聚醯胺（A）中並利用有機氫化矽化合物（D）及觸媒（E）將二有機聚矽氧烷動態硬化而製備。為本發明之用，矽酮基料（B）與聚醯胺（A）之重量比為大於35:65。已發現，當此一比率為35:65或更低時，所得硬化物一般具有更像聚醯胺而不像熱塑性彈性體之模量。在另一方面，上述比率應不超過85:15，因為在此值以上，組合物會變弱而酷似矽酮彈性體。儘管有此上限，任何一定成分組合之（B）與（A）之最大比率也受可加工性考慮所限制，因為矽酮基料含量太高會產生至少部分交聯之連續相，其不再為熱塑性。為本發明之用，此一實際界限藉例行試驗即可輕易測定，且代表可讓TPSiV壓縮成型之最高成分（B）之量。然而，最終熱塑性彈性體較佳也可在其他習知塑膠作業如射出成型及擠壓中輕易加工處理，而在此情形時，成分（B）與（A）之重量比應不超過75:25。此種接著再加工處理之較佳熱塑性彈性體一般具有在原始TPSiV對應值10%內之抗張強度及伸長率（即，熱塑性彈性體因再加工處理所產生之改變很小）。雖然與上述要求相符之矽酮基料之量端視所選特定聚醯胺及其他成分而定，但成分（B）與（A）之重量比較佳為40:60至75:25，更佳40:60至

五、發明說明（18）

70:30。

混合係在能將各成分均勻分散於聚醯胺樹脂中之任何裝置中進行，如內混合機或雙螺旋擠壓機，以後者對商業製備為較佳。溫度較佳儘量保持實際低至可獲得良好混合，以便不致使樹脂降解。視特定系統而定，混合之順序一般並不重要，且例如，成分(A)，(C)及(D)可在(A)軟化點(熔點)以上之溫度下加至(B)，然後加入觸媒(E)以引發動態硬化。然而，在動態硬化開始之前，成分(B)至(D)應完全分散於樹脂(A)中。如前述，也涵蓋矽酮基類可在原地形成。例如，加強填料可在樹脂軟化點(熔點)以下之溫度加至早裝有聚醯胺樹脂及二有機聚矽氧烷之混合機中以將填料徹底分散於膠中。然後，將溫度提升以熔解樹脂，加入其他成分並進行混合/動力硬化。混合作業之最適溫度，混合時間及其他條件端視考慮中之特定樹脂及其他成分而定，而這些藉由熟諳此技藝者進行例行試驗即可決定。然而，較佳係在乾燥惰性氛圍(即，不會與各成分不當反應或干擾氫化甲矽烷化硬化之氛圍)如乾氮，氦或氬中進行混合及動態硬化。已觀察到，對於最終TPSiV之機械性質以及其熔融黏度，實際上有一較佳之乾氣體流速(見以下實例)。

當聚醯胺之熔點或玻璃轉移溫度大幅高過室溫(即，高於100℃)，則較佳程序包含在樹脂之熔點/玻璃溫度以下(例如，周圍條件)將經乾燥之聚醯胺樹脂(A)，矽酮基料(B)，受阻酚(C)及有機氫化矽化合物(D)摻合製備預混合

五、發明說明（19）

物。然後在碗形混合機或內混合機中，利用乾燥惰性氣體清洗及在剛超過聚醯胺熔點至超過熔點35℃（例如，耐綸12為210°至250℃，其熔點視分子量而定，為175°-180℃）之經控制溫度下將預混合物熔解，並將觸媒(E)與其混合。繼續混合直到熔融黏度(混合扭矩)達到穩定狀態值，此即表示成分(B)之二有機聚矽氧烷之動態硬化已完成。

如上述，為使其在本發明之範圍內，TPSiV之抗張強度或伸長率，或兩者都必須大於對應簡單摻混物者至少25%。本發明之進一步要求為TPSiV具至少25%之伸長率，如以下所述測試所測定。關於此，"簡單摻混物"一詞代表一種組合物，其中樹脂(A)，基料(B)及受阻酚(C)之重量比與TPSiV中之比例完全相同，但不用硬化劑(即，成分(D)或(E)或兩者都省去，因此膠不硬化)。為測定特定組合物是否符合上述標準，TPSiV之抗張強度係以具長度25.4毫米，寬度3.2毫米及典型厚度1至2毫米之啞鈴，根據ASTM方法D412，以伸長速度50毫米/分測量。至少評估三種此種樣本，並在去除由於樣本不均質(例如空隙，污染物或含入物)所導致之明顯低讀數後將結果平均。然後，將這些數值與由簡單摻混物組合物製得之樣本之對應平均抗張及伸長率值作比較。當抗張及/或伸長率值未實現勝過簡單摻混物至少25%改良時，即未從動態硬化衍生好處，而此種TPSiV即不在本發明之範圍內。

藉上述方法製備之熱塑性彈性體然後可用習知技術如擠壓，真空成型，射出成型，吹氣成型，過成型或壓縮成型

五、發明說明（20）

加工處理。而且，這些組合物可再加工處理（回收）而機械性質幾乎不減。

本發明之新穎熱塑性彈性體可用於製造電線及電纜絕緣物，電接頭，汽車及用具組件如皮帶，軟管，通風管，防塵罩，風箱，墊片及燃料管路另件，建築用密封，瓶蓋，醫療裝置，運動物品及一般橡膠另件。

實例

以下實例係為進一步說明本發明之組合物及方法而提供。實例中全部份數及百分比皆以重量計且全部測量值係在25℃下獲得，除非有相反表示。

材料

以下材料（為參考方便按字母排序）係為各實例所用。

BASE 1係由68.7% PDMS 1（定義如下），25.8%具表面積為250平方米/克之煆燒氧化矽（Cabot公司（Tuscola, IL.）之Cab-O-Sil® MS-75），5.4%具平均聚合度（DP）為8之羥基-封端二有機聚矽氧烷及0.02%氨所製成之矽酮橡膠基料。

BASE 2係由76.6% PDMS 1（定義如下），17.6%具表面積為250平方米/克之煆燒氧化矽，5.7%具平均聚合度（DP）為8之羥基-封端二有機聚矽氧烷及0.02%氨所製成之矽酮橡膠基料。

BASE 3係與BASE 1類似，其中只存在5%煆燒氧化矽。

CATALYST 1係1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷；6.0%四甲基二乙烯基二矽氧烷；92%二甲基乙烯基封端聚二甲基矽氧烷及0.5%具6或更多個二甲基矽氧烷單元之二

五、發明說明 (21)

甲基環聚矽氧烷之1.5%鉑絡合物。

IRGANOX™ 245係汽巴特珠化學品公司(Tarrytown，NY)銷售之受阻酚，並被描述為三乙二醇雙{3-(3'-第三-丁基-4'-羥基-5'-甲基苯基)丙酸酯}。

IRGANOX™ 1010係汽巴公司銷售之受阻酚穩定劑，並被描述為四個{亞甲基(3,5-二-第三-丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯)}甲烷。

IRGANOX™ 1098係受阻酚，被描述為N,N'-六亞甲基-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基氫化肉桂醯胺)並由汽巴公司銷售。

NYLON 11係自Aldrich化學公司(Milwaukee，WI)購得之耐綸11；m.p.=198℃。

NYLON 12-A係自Aldrich化學公司購得之耐綸12；m.p.=178℃。

NYLON 12-B係Rilsan™ AMNO，Elf Atochem NA公司(Philadelphia，PA)銷售之耐綸12；m.p.=175℃。

NYLON 4/6係自Aldrich化學公司購得之耐綸4/6；m.p.=295℃。

NYLON 6係自Aldrich化學公司購得之耐綸6；m.p.=228.5℃。

NYLON 6/6-A係自杜邦公司購得之Zytel™ E42 A NC 010耐綸6/6；m.p.=262℃。

NYLON 6/6-B係自Aldrich化學公司購得之耐綸6/6；m.p.=267℃。

五、發明說明 (22)

NYLON 6/6-C係Solutia公司(St. Louis，MO)銷售之耐綸6/6，商標名為Vydyne™ 66B；m.p.=260℃。

NYLON 6/12係自Aldrich化學公司購得之耐綸6/12；m.p.=218℃。

PDMS 1係由99.81重量% Me_2SiO單元，0.16% MeViSiO單元及0.03% $Me_2ViSiO_{1/2}$單元所組成之膠；其中Vi在以下代表乙烯基。由環狀矽氧烷鉀催化平衡化製得，其中觸媒係以二氧化碳中和。此膠之塑性為150。

PDMS 2係類似PDMS 1之膠，但具99.97重量% Me_2SiO單元及0.03% $Me_2ViSiO_{1/2}$單元及塑性150。

PDMS 3係類似PDMS 1之膠，但具97.70重量% Me_2SiO單元，2.27% MeViSiO單元及0.03% $Me_2ViSiO_{1/2}$單元及塑性150。

PDMS 4係類似PDMS 1之膠，但具87.05重量% Me_2ViSiO單元，12.76% PhMeSiO單元，0.16% MeViSiO單元及0.03% $Me_2ViSiO_{1/2}$單元及塑性150。

X-LINKER 1係SiH-官能交聯劑，主要由68.4% MeHSiO單元，28.1% Me_2SiO單元及3.5% $Me_3SiO_{1/2}$所組成且具黏度約29 mPa·s。此相當於平均化學式$MD_{16}D'_{39}M$，其中(以下) M為$(CH_3)_3Si-O-$，D為$-Si(CH_3)_2-O-$及D'為$-Si(H)(CH_3)-O-$。

X-LINKER 2係類似X-LINKER 1之流體，具平均化學式$MD_{61}D'_8M$。

X-LINKER 3係類似X-LINKER 1之流體，具平均化學式$MD_{108}D'_{10}M$。

五、發明說明 (23)

X-LINKER 4係類似X-LINKER 1之流體，具平均化學式 $MD_{169}D'_{23}M$ 。

X-LINKER 5係類似X-LINKER 1之流體，具平均化學式 $MD'_{65}M$ 。

X-LINKER 6係類似X-LINKER 1之流體，含有68% D'單元及具黏度為約100 mPa-s。

實例A1-A17

將NYLON 12-A (80.0克)置入烘乾烘箱(即，一種烘乾系統，其中熱空氣在乾燥劑床上乾燥，然後以連續流動周期通過含有待乾燥樣本之經加熱之烘箱)中在120℃下烘乾2小時。然後將此樹脂置入Haake系統9000™小型內混合機(310毫升碗)中利用輥轉子以60 rpm在210℃及乾燥氮氛圍中熔解。將IRGANOX™ 1010 (0.24克)加入並混合約3.5分鐘，然後將BASE 1 (120.0克)混入。3分鐘後，將X-LINKER 1 (3.8克)加入，此時混合機扭矩為約1,800米-克。再3分鐘後，將CATALYST 1 (57滴=0.855克)加入，扭矩開始急劇上升。再7分鐘後，扭矩升高至16,400米-克，將混合停止並將所得耐綸TPSiV樣本自碗中取出。

將以上材料之樣本置入不鏽鋼Endura™ 310-2塗覆模中在225℃及約10噸壓力(99 Kpa)下壓縮成型5分鐘，繼之冷壓3分鐘。以具長度25.4毫米，寬度3.18毫米及厚度1至2毫米之啞鈴，根據ASTM方法D412於23℃及伸長速度50毫米/分下測量抗張性質。至少測試3個樣本，將結果平均並列示於表A1 (實例A1)中。為比較之用，製備具相同NYLON

五、發明說明（24）

12-A與BASE 1比，不含交聯劑或觸媒之簡單物理摻混物。此一物理摻混物之不良機械性質，也顯示於表A1中，將證明動態硬化之優點（比較實例A2）。

根據實例A1之方法製備以各種耐綸為基而受阻酚有二種不同含量之TPSiV及物理摻混物，其各個機械性質也列示於表A1中。在第四欄所示之溫度（依不同熔點需要）下，將每一此種樹脂加工處理。在扭矩於所示值穩定後即將混合停止，並在與特定耐綸之熔點相符之溫度下將樣本模製成型。

表A1

實例	IRGANOX™ 1010 含量(g)	耐綸種類	凝固製程溫度(℃)	抗張 (MPa)	伸長率 (%)	扭矩 (m-g)
實例 A1	0.24	12	210	12.5	134	16,400
比較實例 A2 (PB)	0.24	12	210	3.1	22	1,700
實例 A3	1	12	210	14.9	200	15,000
比較實例 A4	0.24	11	215	6.44	17	12,000
比較實例 A5	0.24	6/12	240	8.0	19	4,200
比較實例 A6 (PB)	1	6/12	240	1.92	7	1,000
實例 A7	1	6/12	240	15.8	141	3,900
實例 A8	1	6	245	11.0	99	5,200
實例 A9*	1	6	245	10.3	76	4,000
實例 A10*	0.24	6	245	12.7	84	5,000
實例 A11	0.24	6	245	7.74	39	8,000
比較實例 A12 (PB)	0.24	6	245	1.63	6	1,000
比較實例 A13	0.24	6/6-B	275	8.8	22	4,000
比較實例 A14	1.0	6/6-A	275	2.2	4	7,800
比較實例 A15 (PB)	0	6/6-B	285	1.25	6	1,200
比較實例 A16	1	4/6	300	5.49	10	3,800
比較實例 A17 (PB)	0	4/6	300	1.3	4	800

PB=物理摻混物(未交聯)

***X-LINKER 6 代替 X-LINKER 1，量同。**

五、發明說明（25）

由實例A1及A3之比較可看出，增加受阻酚含量即得改良之物理性質。再者，以NYLON 11為基之配方並不產生具充分伸長率之產物，此一聚醯胺在這些條件下具不穩定流變。同樣地，NYLON 4/6之熔點在275℃以上，既使在較高受阻酚含量下仍得不佳機械性質。

實例A18-A21

根據實例A1之方法製備以NYLON 12-A為基之TPSiV，其中BASE 1及NYLON 12-A之總量維持200克但這兩種成分之比以及IRGANOX™ 1010含量則變動，如表A2所示。也調整X-LINKER 1量以維持固定SiH/Vi比。各個機械性質也顯示於此表中。

表A2

實例	IRGANOX™ 1010 含量(g)	BASE 1與 NYLON 12-A之比	抗張 (MPa)	伸長率 (%)	扭矩 (m-g)
實例A18	0.18	70/30	3.14	28	13,000
比較實例A19	0.15	75/25	1.1	14	12,200
實例A20	0.12	80/20	2.85	64	10,000
實例A21	0.09	85/15	3.35	116	9,000

實例A22-A32

利用類似配方（其中基料與NYLON 12-A之比改變）中IRGANOX™ 1010含量1克重複以上試驗，結果顯示於表A3。

五、發明說明 (26)

表 A3

實例	IRGANOX™ 1010 含量(g)	BASE 1 與 NYLON 12-A 之比	抗張 (MPa)	伸長率 (%)	扭矩 (m-g)
實例 A22	1	60/40	14.9	200	15,000
比較實例 A23 (PB)	1	60/40	2.16	15	1,500
實例 A24	1	65/35	15.7	243	>19,000
比較實例 A25 (PB)	1	70/30	0.63	23	1,800
實例 A26	1	70/30	11.5	119	12,000
比較實例 A27 (PB)	1	75/25	*	*	2,000
實例 A28	1	75/25	7.94	145	14,000
比較實例 A29 (PB)	1	80/20	*	*	2,200
實例 A30	1	80/20	8.99	229	11,000
比較實例 A31 (PB)	1	85/15	*	*	2,500
實例 A32**	1	85/15	7.14	245	11,000

PB=物理摻混物(未交聯)

*材料太弱無法測量抗張性質

**混合時之添加順序爲：BASE 1，NYLON 12-A，IRGANOX™ 1010 及 X-LINKER 1，繼之 CATALYST 1。

從表A2及A3再次很明顯地，其中矽酮成分不硬化之物理摻混物不符合本發明TPSiV伸長率之最低要求。雖然實例A30及A32之組合物可壓縮成型，但據試驗這些卻不能擠壓。因此，如上所討論，此種具基料與聚醯胺重量比大於75:25之TPSiV並不佳。再者，此一系列係用於決定某一系統達到至少25%伸長率所需受阻酚下限所需之例證性例行試驗類型。

實例A33-A38

根據實例A1之方法製備以烘乾NYLON 12-A為基之TPSiV

五、發明說明（27）

，並評估烘乾耐綸樹脂，使用清洗及加入IRGANOX™ 1010之影響。在此一系列試驗中，成分與碗填充因素之比例（即，成分所占碗自由體積之百分比）維持與實例A1相同，但混合係在60毫升小型化內混合機中進行，俾所得扭矩值不必與310毫升碗所得者作比較。結果列示於表A4中，其中第二欄顯示是否利用耐綸之烘乾（120℃/2小時），是否應用乾氮氣及是否包括IRGANOX™ 1010（0.24份對200份NYLON 12-A+BASE 1），是則以+表示而否則以-表示。

表A4

實例	烘乾/氮/ IRGANOX™ 1010	抗張(MPa)	伸長率(%)	扭矩(m-g)
比較實例 A33	-/-/+	50	21	550
實例 A34	+/-/+	6.67	35	550
實例 A35	+/+/+	13.6	115	>3,150
比較實例 A36	-/-/-	4.96	15	650
比較實例 A37	-/+/-	5.77	19	3,200
比較實例 A38	-/+/+	2.58	14	1,200

從表A4清楚可看出，烘乾、乾氮氣清洗及IRGANOX™ 1010加入之組合提供了最好機械性質。

實例A39-A43

根據實例A1之方法製備以烘乾NYLON 12-B為基之TPSiV，其中乾氮氣流至混合機之速度改變。結果顯示於表A5，其中流速係以立方米/分表示。

表A5

實例	氮流速(m^3/min)	抗張(MPa)	伸長率(%)	扭矩(m-g)
實例 A39	0.028	13.6	180	>20,000
實例 A40	0.014	14.6	217	11,000
實例 A41	0.0071	16.2	274	11,000
實例 A42	0.0028	15.6	233	15,800
實例 A43	0	9.57	70	1,800

五、發明說明（28）

可看出，不用氮清洗（實例A43）製得之樣本之機械性質相當差，雖然在本發明之要求內。另外，良好機械性質及低製程黏度（即，低扭矩）都有明顯最適氮流速。

實例A44-A51

將NYLON 6/6-B（80.0克）置入烘乾烘箱（即，熱空氣在乾燥劑床上乾燥，然後以連續流動周期通過含有樣本之經加熱之烘箱）中於120℃下烘乾2小時。將此樹脂置入Haake系統9000™小型內混合機（310毫升碗）中利用輥轉子以60 rpm在275℃及乾燥氮氛圍中熔解。在聚醯胺加入後4分鐘，即將BASE 1（120.0克）加入。2.5分鐘後，將IRGANOX™ 1010（1.0克）加入並混合約2.5分鐘。將X-LINKER 1（3.8克）加入，此時混合機扭矩為約1,100米-克。再3.5分鐘後，將CATALYST 1（57滴=0.855克）加入，扭矩開始上升。再18分鐘後，扭矩升高至5,800米-克，將混合停止並將所得耐綸TPSiV樣本自碗中取出。將所得TPSiV在285℃下模製成型並如上測試，結果顯示於表A6（實例A44）。

利用NYLON 6/6-A及NYLON 6/6-C製備類似組合物，這些的結果亦列示於表A6，其中N，Irg.及Base分別代表耐綸，IRGANOX™ 1010及BASE 1。

五、發明說明（29）

表 A6

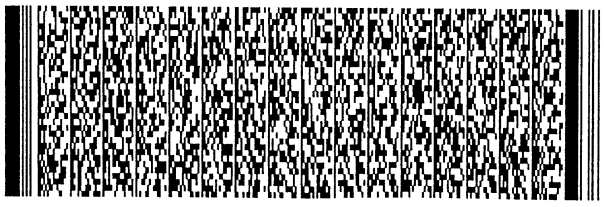
實例	添加順序	扭矩(m-g)	耐綸種類	抗張(MPa)	伸長率(%)
實例 A44	N/Base/Irg.	5,800	NYLON 6/6-B	14.6	81
比較實例 A45	N/Irg./Base	8,000	NYLON 6/6-A	5.57	10
實例 A46	Base/Irg./N	10,200	NYLON 6/6-A	8.70	26
比較實例 A47	Base/N/Irg.	7,300	NYLON 6/6-A	5.41	9
實例 A48	N/Irg./Base	8,400	NYLON 6/6-C	9.33	33
比較實例 A49	Base/Irg./N	10,600	NYLON 6/6-C	7.66	23
比較實例 A50	N/Base/Irg.	9,800	NYLON 6/6-C	7.45	16
比較實例 A51	Base/N/Irg.	15,000	NYLON 6/6-C	6.86	14

表A6證明吾人之觀察，即聚醯胺之熔點接近275℃時，愈難製備具高抗張/伸長率性質之TPSiV。雖然如此，例行試驗確會提供在本發明範圍內之組合物。

實例B1

如以上實例A1所述，將NYLON 12-A置入烘乾烘箱中於120℃下烘乾18小時。將以下成分置入安裝在PolyLab™小型內混合機上之Haake Rheomix™ 3000中利用西格馬葉片轉子（自由體積=541立方厘米）摻混，以製備此烘乾聚醯胺之預混合物：

210.4克　BASE 1
6.60克　X-LINKER 1
1.75克　IRGANOX™ 1010
140.0克　NYLON 12-B



五、發明說明（30）

摻混係在20℃及轉子速度60 rpm下進行，直到測得穩定扭矩讀數。將所得預混合物（210.8克）於210℃及60 rpm下加入裝配輥轉子之Rheomix™ 3000碗（自由體積=310立方厘米）中，利用流速為0.5標準立方呎/分（236立方厘米/秒）之乾氮清洗。如前述，此系列測得之混合扭矩不應與利用上述Haake系統9000™混合機所得者比較。凝固溫度降至200℃，並在混合扭矩開始變平坦，表示耐綸已熔解及預混合物已達到凝固溫度時，即將57滴（0.912克）CATALYST 1加入。當扭矩再度達到穩定狀態值（5,800米-克）時，即將所得TPSiV取出。

將上述產物於225℃下壓縮成型5分鐘，其根據實例A1所述ASTM方法D412測得之抗張強度為2631 psi（18.1 Mpa）及伸長率為298%，但為至少5個抗張測量值之平均。

實例B2-B5

依照實例B1之程序，其中NYLON 12-A用作為聚醯胺樹脂，而受阻酚之種類則改變。在每一情形都利用西格馬葉片將120.0克聚醯胺，80.0克BASE 1及3.8克X-LINKER 1預混合。藉由添加表B1所示受阻酚1克及0.912克CATALYST 1，將預混合物動態硬化。此表也顯示成型試驗樣本之各別機械強度。

表B1

實例	受阻酚	最終扭矩(m-g)	最終抗張強度(MPa)	斷裂伸長率(%)
實例B2	IRGANOX™ 1010	7,150	16.2	251
實例B3	IRGANOX™ 245	9,090	16.3	237
實例B4	IRGANOX™ 1098	10,000	13.2	151
比較實例B5	無	10,000	12.2	134

五、發明說明（31）

由表B1可看出，省略受阻酚會降低最終機械強度。

實例C1-C4

根據實例B1之方法製備耐綸TPSiV，其中利用具各種乙烯基含量之不同矽氧烷。在每一情形都利用表C1所示之各別膠代替BASE 1配方中之PDMS 1，以製備類似矽酮基料，後者則以下列比例使用以提供最終TPSiV：

NYLON 12-A	80克
IRGANOX™ 1010	1克
SILICONE BASE	120克
X-LINKER 1	3.8克
CATALYST 1	0.86克

表C1

實例	膠	膠中乙烯基含量(wt%)	抗張(MPa)	伸長率(%)	扭矩(m-g)
實例C1	PDMS 2	0.012	10.9	100	12,000
實例C2	PDMS 1	0.0652	13.7	170	22,000
實例C3	PDMS 3	0.753	10.8	39	6,000
實例C4	PDMS 4	0.0596	14.5	193	15,000

實例C5-C7

根據實例C1之方法製備耐綸TPSiV，其中利用具各種氧化矽填料含量之不同矽酮基料。在每一情形都使用表C2所示各別基料於以下配方中以提供最終TPSiV：

NYLON 12-A	80克
IRGANOX™ 1010	1克
SILICONE BASE	120克
X-LINKER 1	3.0克

五、發明說明（32）

CATALYST 1　　0.86 克

表 C2

實例	矽酮基料	抗張(MPa)	伸長率(%)	扭矩(m-g)
實例 C5	BASE 1	13.5	160	17,500
實例 C6	BASE 2	10.9	107	11,000
實例 C7	BASE 3	4.11	30	1,800

根據實例C5-C7之方法，試圖製備其中矽酮成分不含煅燒氧化矽（即，僅PDMS 1膠）之TPSiV，但所得組合物太弱不能測試。

實例C8-C12

根據實例C1之方法製備耐綸TPSiV，其中不同之SiH官能交聯劑都以固定SiH/SiVi比使用。所用交聯劑之種類及數量分別顯示於表C3之第二及第三欄。

表 C3

實例	交聯劑種類	交聯劑用量(g)	抗張(MPa)	伸長率(%)	扭矩(m-g)
實例 C8	X-LINKER 1	1.0	7.97	81	4,600
實例 C9	X-LINKER 2	7.1	5.23	47	5,100
實例 C10	X-LINKER 3	9.1	5.75	56	5,300
實例 C11	X-LINKER 4	6.4	5.22	38	5,600
比較實例 C12	X-LINKER 5	0.66	3.15	15	4,400

從表C3可看出，X-LINKER 1提供最好的整體機械性質，而X-LINKER 5在此一系列試驗之條件下並不符合本發明之要求。

圖式簡單說明

圖式簡單說明

四、中文發明摘要 （發明之名稱：熱塑性彈性體之製法及其製得之熱塑性彈性體）

揭示一種製備熱塑性彈性體之方法，該方法包含(I)將以下各物混合：

(A) 具有熔點或玻璃轉移溫度為25℃至275℃之流變穩定聚醯胺樹脂，

(B) 矽酮基料，其包含

(B') 100重量份之具塑性(plasticity)至少30及其分子具平均至少2個烯基之二有機聚矽氧烷膠及

(B") 5至200重量份之加強填料，該矽酮基料與該聚醯胺樹脂之重量比為大於35:65至85:15，

(C) 0.1至5重量份之受阻酚化合物對每100重量份之該聚醯胺及該矽酮基料，

(D) 其分子中含有平均至少2個經矽鍵結之氫基之有機氫

英文發明摘要 （發明之名稱：METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER PREPARED THEREFROM）

A method for preparing a thermoplastic elastomer is disclosed, said method comprising (I) mixing

(A) a rheologically stable polyamide resin having a melting point or glass transition temperature of 25℃ to 275℃,

(B) a silicone base comprising

(B') 100 parts by weight of a diorganopolysiloxane gum having a plasticity of at least 30 and having an average of at least 2 alkenyl radicals in its molecule and

四、中文發明摘要 （發明之名稱：熱塑性彈性體之製法及其製得之熱塑性彈性體）

化矽化合物及
(E) 氫化甲矽烷化劑(hydrosilation catalyst)，
成分(D)與(E)之存在量足以使該二有機聚矽氧烷(B')硬化；及
(II) 將該二有機聚矽氧烷(B')動態硬化，
其中自抗張強度或伸長率所選出之至少一種熱塑性彈性體性質為大於對應簡單摻混物(其中該二有機聚矽氧烷不硬化)之各個性質至少25%，及該熱塑性彈性體具伸長率至少25%。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER PREPARED THEREFROM)

(B") 5 to 200 parts by weight of a reinforcing filler,
the weight ratio of said silicone base to said polyamide resin being greater than 35:65 to 85:15,
(C) 0.1 to 5 parts by weight of a hindered phenol compound for each 100 parts by weight of said polyamide and said silicone base,
(D) an organohydrido silicon compound which contains an average of at least 2 silicon-bonded hydrogen groups in its molecule and

四、中文發明摘要 （發明之名稱：熱塑性彈性體之製法及其製得之熱塑性彈性體）

英文發明摘要 （發明之名稱：METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER PREPARED THEREFROM）

(E) a hydrosilation catalyst,
components (D) and (E) being present in an amount sufficient to cure said diorganopolysiloxane (B'); and
(II) dynamically curing said diorganopolysiloxane (B'),
wherein at least one property of the thermoplastic elastomer selected from tensile strength or elongation is at least 25% greater than the respective property for a corresponding simple

案號 90107233　　年　月　日　　修正

四、中文發明摘要　(發明之名稱：熱塑性彈性體之製法及其製得之熱塑性彈性體)

英文發明摘要　(發明之名稱：METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER PREPARED THEREFROM)

blend wherein said diorganopolysiloxane is not cured and said thermoplastic elastomer has an elongation of at least 25%.

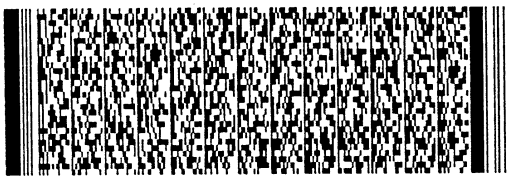
92年1月30日修正補充 | 公告本 | 92年1月 日 | 替換頁

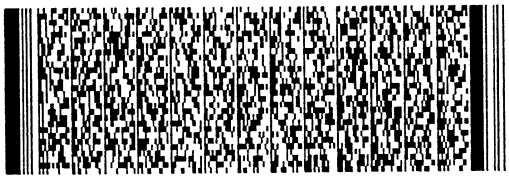
申請日期 90.3.29	案號：90107233
類別：C08G 77/08, C08L 83/06	

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書 575609

一、發明名稱	中文	熱塑性彈性體之製法及其製得之熱塑性彈性體
	英文	METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER PREPARED THEREFROM
二、發明人	姓名（中文）	1.依格爾 裘爾菲斯 2.達衛 李 3.麥克 李 4.中西 古治
	姓名（英文）	1.IGOR CHORVATH 2.DAWEI LI 3.MICHAEL LEE 4.KOJI NAKANISHI
	國籍	1.斯洛伐克 2.中國 3.美國 4.日本
	住、居所	1.美國密西根州密蘭市珍妮街3695號 2.美國密西根州密蘭市歐太華街4301號 3.美國密西根州密蘭市米爾溪街6107號 4.日本國千葉縣市原市有秋台西1-6-733
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1.美商道康寧公司 2.日商道康寧亞細亞股份有限公司
	姓名（名稱）（英文）	1.DOW CORNING CORPORATION 2.DOW CORNING ASIA LIMITED
	國籍	1.美國 2.日本
	住、居所（事務所）	1.美國密西根州密蘭市西薩爾茲柏格路2200號 2.日本國東京都千代田區丸之內1-1-3 AIG大樓四樓
	代表人姓名（中文）	1.羅勃 L. 麥克勒 2.松村 忠志
	代表人姓名（英文）	1.ROBERT L. MCKELLAR 2.TADASHI MATSUMURA





六、申請專利範圍

1. 一種製備熱塑性彈性體之方法，該方法包含：

(I) 將以下各物混合：

(A) 具有熔點或玻璃轉移溫度為25℃至275℃之流變定聚醯胺樹脂，

(B) 矽酮基料，其包含

(B') 100重量份之具塑性(plasticity)至少30及其分子具平均至少2個烯基之二有機聚矽氧烷膠及

(B") 5至200重量份之加強填料，

該矽酮基料與該聚醯胺樹脂之重量比為大於35:65至85:15，

(C) 0.1至5重量份之受阻酚化合物對每100重量份之該聚醯胺及該矽酮基料，

(D) 其分子中含有平均至少2個經矽鍵結之氫基之有機氫化矽化合物及

(E) 氫化甲矽烷化觸媒，

成分(D)與(E)之存在量足以使該二有機聚矽氧烷(B')硬化；及

(II) 將該二有機聚矽氧烷(B')動態硬化，

其中自抗張強度或伸長率所選出之至少一種熱塑性彈性體性質為大於對應簡單摻混物(其中該二有機聚矽氧烷不硬化)之各別性質至少25%，及該熱塑性彈性體具伸長率至少25%，該有機氫化矽化合物之使用量使得二有機聚矽氧烷中SiH對Si烯基之莫耳比大於1且小於50，且該氫化甲矽烷化觸媒之使用量為0.1至500ppm。

六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該矽酮基料(B)與該聚醯胺樹脂(A)之重量比大於35:65至75:25。

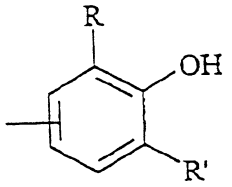
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該聚醯胺樹脂係自耐綸6，耐綸6/6，耐綸6/12及耐綸12所組成之族群中所選出。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該二有機聚矽氧烷(B')係自基本上由二甲基矽氧烷單元及甲基乙烯基矽氧烷單元所組成之共聚物及基本上由二甲基矽氧烷單元及甲基己烯基矽氧烷單元所組成之共聚物所組成之族群中所選出之膠，及該加強填料(B")為煆燒氧化矽。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該有機氫化矽化合物成分(D)係自基本上由甲基氫化矽氧烷單元所組成之聚合物及基本上由二甲基矽氧烷單元及甲基氫化矽氧烷單元所組成之共聚物所組成之族群中所選出，具0.5至1.7重量%氫鍵結至矽及25℃下之黏度為2至500 mPa-s，及該觸媒(E)為氯化亞鉑與二乙烯基四甲基二矽氧烷之中和絡合物。

6. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該矽酮基料(B)與該聚醯胺樹脂(A)之重量比為40:60至70:30。

7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該受阻酚之分子量為低於1,200且含有2至4個以下化學式之基



六、申請專利範圍

其中R及R'為第三-丁基。

8. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該煅燒氧化矽之存在量為20至100重量份對每100重量份之該二有機聚矽氧烷(B')。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該聚醯胺樹脂係自耐綸6，耐綸6/6，耐綸6/12及耐綸12所組成之族群中所選出。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該受阻酚係自三乙二醇雙(3-(3'-第三-丁基-4'-羥基-5'-甲基苯基)丙酸酯)，N,N-六亞甲基雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基氫化肉桂醯胺)及四個(亞甲基(3,5-二-第三-丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯))甲烷所組成之族群中所選出。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該矽酮基料(B)與該聚醯胺樹脂(A)之重量比為40:60至70:30。

12. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該聚醯胺之熔點高於100℃，及其中該成分(A)至(D)之預混合物係先在聚醯胺之熔點以下之溫度製備，接著在熔點以上之溫度加入該觸媒(E)，然後將該二有機聚矽氧烷(B')動態硬化。

13. 一種熱塑性彈性體，其係藉申請專利範圍第1至12項中任一項之方法所製得。