



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I427115 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：099135332

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl. : C08L53/02 (2006.01)

C08F297/04 (2006.01)

C08F8/04 (2006.01)

C08L23/12 (2006.01)

C08L91/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/16 西班牙

PCT/ES2009/070444

(71)申請人：狄納索伊拉斯托美羅氏股份有限公司 (西班牙) DYNASOL ELASTOMEROS, S. A.
(ES)

西班牙

(72)發明人：露莎瑪麗亞 弗蕾佳蒂蕾歐 (ES)；安立奎 艾羅森古里洛 ENRIQUE, ALONSO
GUERRERO (ES)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

JP 5-98130A

US 2005/0119408A1

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

彈性熱塑性組成物

ELASTOMERIC THERMOPLASTIC COMPOSITION

(57)摘要

本發明有關於一種彈性熱塑性組成物，其特徵在於當溫度介於 20°C 和 100°C 之間時具有抗擠壓性，此彈性熱塑性組成物包含有氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，並且此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物在溫度介於 20°C 和 100°C 之間時具有抗擠壓性。此外，本發明係關於一種產品，此產品是藉由模造或擠壓上述彈性熱塑性組成物所獲得。

The present invention relates to an elastomeric thermoplastic composition characterized in that it has compression resistance at temperatures between 20° C and 100° C, comprising hydrogenated styrene-butadiene block copolymers, and to the copolymers that form said composition. Furthermore, the present invention relates to a product that has been obtained by means of the moulding or extrusion of the composition described above.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99135332 (C) 5% (2006.01)

※申請日： 99.10.15 ※IPC 分類： (C) 29% (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) (C) 8% (2006.01)

彈性熱塑性組成物 / ELASTOMERIC THERMOPLASTIC (C) 2% (2006.01)

COMPOSITION (C) 9% (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明有關於一種彈性熱塑性組成物，其特徵在於當溫度介於 20°C 和 100°C 之間時具有抗擠壓性，此彈性熱塑性組成物包含有氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，並且此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物在溫度介於 20°C 和 100°C 之間時具有抗擠壓性。此外，本發明係關於一種產品，此產品是藉由模造或擠壓上述彈性熱塑性組成物所獲得。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to an elastomeric thermoplastic composition characterized in that it has compression resistance at temperatures between 20°C and 100°C, comprising hydrogenated styrene-butadiene block copolymers, and to the copolymers that form said composition. Furthermore, the present invention relates to a product that has been obtained by means of the moulding or extrusion of the composition described above.

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於高分子量氫化(苯乙烯/丁二烯)橡膠級別、一種獲得這些產品的方法以及這些產品的用途。

【先前技術】

自從熱塑性彈性體(thermoplastic elastomers, TPEs)於將近 40 年前問世已來，已成為一種廣為人知的材料，其結合有彈性體的特性並且非常易於加工，然而，相反的，並不具有硫化橡膠(vulcanized rubber)的熱穩定性及彈性穩定性。大多數的熱塑性彈性體對於油及老化的抗性有限，其主要與溫度有關。因此，在室溫下具有中等的短時間以及長時間抗擠壓值(compression resistance values)，但在高溫時較差。

起初，加硫型熱塑性彈性體(vulcanized thermoplastics, TPVs)僅單獨的以全交聯或部分交聯之乙烯丙烯二烴單體橡膠(ethylene-propylene-diene monomer rubber, EPDM)以及聚丙烯複合物(polypropylene matrix)為主，但是新趨勢以及日益嚴謹的市場需求(成本降低、品質改善、較大的設計自由度以及法律上和環境上的需求)，已導向新的熱塑性彈性體的考量上，以用於高溫性質的改良。

這些替代性熱塑性彈性體顯示出，其為了高溫性質的改良加入了氫化橡膠，並且摒棄了使用聚苯醚(poly(p-phenylene) oxide, PPO)(在最終化合物中氣味及顏色的問題)、以硫磺進行硫化作用

(組成複雜度)以及在化合物中產生聚氨酯(使用聚異氰酸酯(polyisocyanate)和高分子官能化(polymer functionalization)的產生)等可能造成的問題，最近的發展著重於對化合物進行動態硫化程式，其係於化合物中加入高分子量氫化苯乙烯-丁二烯/異戊二烯共聚物(hydrogenated styrene-butadiene/isoprene copolymers)，如歐洲公告第 1304356 號專利案(EP 1304356)所揭露者。

以交聯氫化嵌段共聚物(cross-linked hydrogenated block copolymers)為主的化合物可能存在有高溫(100°C)下抗擠壓性不足、傾向於失去機械阻力、可塑性(可加工性)問題、在高溫下擠壓加工的低熔化應力以及有限的構造穩定性等問題。

【發明內容】

本發明提供具有改良高溫效能之氫化氫化(苯乙烯/丁二烯)橡膠級別，其儘管具有高分子量，但是在硫化組成中不僅顯示出與其合成及可加工性/可塑性有關的問題相當的少，並且與其有效進行交聯長度的能力有關的問題亦相當的少。

本發明中聚合物的功效主要在於他們的黏度，其非常地低於本領域中已知聚合物的黏度。實際上，此一特性不僅對於與傳統氫化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(hydrogenated styrene-butadiene-styrene copolymers)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物(styrene-ethylene/butylene-styrene copolymers, SEBS)以及高分子量苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)有關之非硫化組成的抗擠壓性構成改善，並同樣對於硫化組成的抗擠壓性構成改善。如此使聚合物以及由此聚合物所製備之化合物的可加工性可同時

獲得改善，由於聚合物以及由此聚合物所製備之化合物的低黏度與本申請至目前為止所述之高分子量苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)有關，在本申請最後保留或甚至改善聚合物以及由此聚合物所製備之化合物的性質。

本發明第一方面係有關於一種彈性熱塑性組成物，其特徵在於溫度介於 20°C 和 100°C 之間時具有抗擠壓性，此彈性熱塑性組成物包含有氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其中氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之特徵為線狀或放射狀，具有一含量少於 60% 之乙烯基以及一含量介於 30%-41% 之間的苯乙烯；具有一介於 200,000 和 600,000 之間的分子量(M_{peakSEBS})，用以表示苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段(triblock)之分子量峰值(peak)，其係藉由凝膠滲透層析法(Gel Permeation Chromatography, GPC)來測定，其使用線狀的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(styrene-butadiene-styrene, SBS)三嵌段共聚物常數，用以計算具有線狀結構的聚合物；以及使用放射狀的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物常數，用以計算具有放射狀結構的聚合物；以及具有一低於 300 厘泊(cenipoises, cps)的黏度，其以環己烷中於重量百分比(wt%)為 5 時之布魯克黏度(Brookfield viscosity)表示。

在本發明中，熱塑性塑膠(thermoplastic)可以理解其所指的是在室溫下為可塑的或可變形的，當加熱時可熔化並且於充分冷卻後在玻璃態變硬的一種聚合物。大多數的熱塑性塑膠為高分子量聚合物，其係由微弱的凡得瓦耳力、強的偶極-偶極作用力以及氫鍵或甚至於堆疊的芳香環鍵結。

在本發明中，彈性體可以理解其所指的一物質是在室溫下可伸長為至少其原始長度的兩倍，以及當拉伸力解除後，所述之化合物可在短時間之間可幾乎回復為其原始長度。

本發明之彈性熱塑性組成物包含至少一氫化嵌段共聚物，此氫化嵌段共聚物是藉由一由至少二嵌段 A 以及至少一嵌段 B 所組成之嵌段共聚物的氫化作用而獲得，嵌段 A 主要以芳香乙烯基化合物為主，尤其是苯乙烯，嵌段 B 主要以共軛二烯化合物為主，尤其是丁二烯。這些氫化嵌段共聚物的例子為芳香乙烯基化合物以及共軛二烯化合物所組成之具有一 A-B-A、B-A-B-A 或 A-B-A-B-A 結構的共聚物。

芳香乙烯基單體有助於本發明，其包含苯乙烯、對甲基苯乙烯(p-methylstyrene)以及對叔丁基苯乙烯(p-tert-butylstyrene)，最主要為苯乙烯。此芳香乙烯基單體可單獨或使用或聯合使用。

共軛二烯有助於本發明，其包含 1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯以及 2,3-二甲基-1,3-丁二烯，最主要為 1,3-丁二烯。此共軛二烯可單獨或使用或聯合使用。

布魯克黏度為一種以厘泊為單位的視黏度(apparent viscosity)，布魯克黏度是由布魯克黏度計所測定，其係測定甲苯中轉子以一定速度在聚合物溶液中產生旋轉所需的力矩。此方法使用於本發明中係建立於美國材料試驗協會(American Society for Testing and Materials, ASTM) D3236 黏度試驗方法的基礎上，用以在低溫下測定油的黏度。

所選擇用以測定材料回復力的方法，係為依據標準的 ASTM

D395 82 壓縮變形檢測(方法 B：定變位下的壓縮強度)之壓縮強度法。壓縮強度法係用以測定橡膠化合物在壓縮應力的長期作用下維持彈性的能力。現今的壓縮測試包含維持一限定的偏差、持續提供一已知力道或快速、重覆的偏移以及間歇性壓縮力的最終回復量。這些測試法經常在高溫下進行。

在一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含複數個氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於乙烯基的含量少於 45%。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含複數個氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於具有一介於 420,000 和 575,000 之間的分子量(M_{peak} SEBS)。在一實施例中，所述之複數個氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物具有一介於 420,000 和 475,000 之間的分子量。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含複數個氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於具有一低於 100 厘泊的黏度(環己烷中於 5 wt%時之布魯克黏度)。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含複數個氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於氫化程度等於或高於 97%。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含一氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中加入了佔總重量 0.4%至 2%之間的丁二烯，用以在乙烯端嵌段做為少數單體。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含一氫化苯

乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物呈放射狀，並且具有一含量少於45%的乙烯基、一介於420,000和575,000之間的分子量(Mpeak SEBS)以及一低於300厘泊的黏度(環己烷中於5 wt%時之布魯克黏度)。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含一氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物呈線狀，並且具有一含量少於45%的乙烯基、一介於200,000和240,000之間的分子量(Mpeak SEBS)、一低於100厘泊的黏度(環己烷中於5 wt%時之布魯克黏度)以及，另外，加入了佔總重量0.5%至1%之間的丁二烯，用以在複數個乙烯端嵌段做為少數單體。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含一氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物呈放射狀，並且具有一含量少於45%的乙烯基、一介於420,000和575,000之間的分子量(Mpeak SEBS)、一低於300厘泊的黏度(環己烷中於5 wt%時之布魯克黏度)以及，另外，加入了佔總重量0.5%至1%之間的丁二烯，用以在複數個乙烯端嵌段做為少數單體。

在另一實施例中，本發明之彈性熱塑性組合物包含一氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物呈線狀，並且具有一含量介於50%-55%的乙烯基、一介於300,000和350,000之間的分子量(Mpeak SEBS)以及一低於100厘泊的黏度(環己烷中於5 wt%時之布魯克黏度)。

本發明第二方面係有關於一種呈線狀或放射狀的氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其可以藉由一嵌段共聚物之陰離子聚合反應

以及後續的氫化作用而獲得，此嵌段共聚物包含至少二芳香乙烯基單體嵌段以及一共軛二烯單體嵌段，此氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的特徵在於具有一含量少於 60%之乙烯基、一介於 200,000 和 600,000 之間的分子量以及一低於 300 厘泊之黏度。

上述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物可以是但不侷限於具有一含量少於 45%的乙烯基。

上述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物可以是但不侷限於具有一介於 420,000 和 575,000 之分子量(Mpeak SEBS)。並且，所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物可以是但不侷限於具有一介於 420,000 和 475,000 之間的分子量。

在本發明之一實施例中，上述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物具有一低於 100 厘泊的黏度(環己烷中於 5 wt%時之布魯克黏度)。

在本發明之一實施例中，上述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物具有一等於或高於 97%的氫化程度。

在一實施例中，上述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中加入了佔總重量 0.4%和 2%之間的丁二烯，用以在苯乙烯端嵌段(styrene end block)做為少數的單體。

本發明之另一實施例係有關於一種氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈線狀，並且具有一含量少於 45%的乙烯基、一介於 420,000 和 575,000 之間的分子量以及一低於 300 厘泊的黏度。

本發明之另一實施例係有關於一種氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共

聚物，其特徵在於呈線狀，並且具有一含量少於 45%的乙烯基、一介於 200,000 和 240,000 之間的分子量、一低於 100 厘泊的黏度以及，另外，加入了佔總重量 0.5%至 1%之間的丁二烯，用以在複數個乙烯端嵌段做為少數單體。

本發明之另一實施例係有關於一種氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈放射狀，並且具有一含量少於 45%的乙烯基、一介於 420,000 和 575,000 之間的分子量、一低於 300 厘泊的黏度以及，另外，加入了佔總重量 0.5%至 1%之間的丁二烯，用以在複數個乙烯端嵌段做為少數單體。

本發明之另一實施例係有關於一種氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈線狀，並且具有一含量介於 50%和 55%之間的乙烯基、一介於 300,000 和 350,000 之間的分子量以及一低於 100 厘泊的黏度。

本發明之一實施例係有關於一種共聚物家族，其可自如所述之第一實施例中的 SEBS-1 獲得，此共聚物家族為一高分子量氫化放射狀的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於具有一含量介於 30 wt%和 41 wt%之間的乙烯基，在非氫化苯乙烯-丁二烯共聚物前驅物(wt%超過丁二烯百分比)中 1,2-聚丁二烯百分比含量為 38 ± 2 ，具有一高於 97%的氫化程度，具有一 $525,000 \pm 50,000$ 之分子量(M_{peak} SEBS)，偶合作用高於 60%，支鏈數量：3 至 4 個，並且偶接於四氯化矽。

本發明之另一實施例係有關於一種共聚物家族，其可自如所述之第二實施例中的 SEBS-2 獲得，此共聚物家族為一高分子量氫

化線狀的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於在複數個苯乙烯端嵌段具有丁二烯，具有一含量介於 31 wt%和 35 wt%之間的乙烯基，，在非氫化苯乙烯-丁二烯共聚物前驅物(wt%超過丁二烯百分比)中 1,2-聚丁二烯百分比含量為 38 ± 2 ，具有一高於 99%的氫化程度，具有一 $220,000 \pm 20,000$ 之分子量(M_{peak} SEBS)，丁二烯在三嵌段中的分佈分別為 1%-98%-1%，並且在非氫化共聚物前驅物中的乙烯嵌段含量高於 75%。

本發明之另一實施例係有關於一種共聚物家族，其可自如所述之第三實施例中的 SEBS-3 獲得，此共聚物家族為一高分子量氫化放射狀的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於在複數個苯乙烯端嵌段具有丁二烯，具有一含量介於 31 wt%和 35 wt%之間的乙烯基，，在非氫化苯乙烯-丁二烯共聚物前驅物(wt%超過丁二烯百分比)中 1,2-聚丁二烯百分比含量為 38 ± 2 ，具有一高於 97%的氫化程度，具有一 $450,000 \pm 25,000$ 之分子量(M_{peak} SEBS)，偶合作用高於 60%，支鏈數量：3 至 4 個，並且偶接於四氯化矽。丁二烯在三嵌段中的分佈分別為 1%-98%-1%，並且在非氫化共聚物前驅物中的乙烯嵌段含量高於 80%。

本發明之另一實施例係有關於一種共聚物家族，其可自如所述之第四實施例中的 SEBS-4 獲得，此共聚物家族為一高分子量氫化線狀的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於在複數個苯乙烯端嵌段具有丁二烯，具有一含量介於 31 wt%和 35 wt%之間的乙烯基，，在非氫化苯乙烯-丁二烯共聚物前驅物(wt%超過丁二烯百分比)中 1,2-聚丁二烯百分比含量為 50-55，具有一高於 99%的氫化程

度以及具有一 $325,000 \pm 25,000$ 之分子量(Mpeak SEBS)。

本發明第三方面係有關於一種獲得上述共聚物的方法，包括有：

- a. 對一嵌段共聚物進行陰離子聚合反應，此嵌段共聚物包含至少二芳香乙烯基單體嵌段以及一共軛二烯單體嵌段；以及
- b. 對來自於步驟 a. 所獲得之產物進行氫化作用。

本發明之嵌段共聚物係以按照順序的方法，藉由苯乙烯(以及，可選擇性的為丁二烯)以及丁二烯的陰離子聚合反應(為了獲得線狀的聚合物)所合成，或者是藉由在環己烷中之一偶合劑(為了獲得放射狀的聚合物)所合成，使用正丁基鋰做為聚合反應的引子以及醚型物質來控制丁二烯分率中的乙烯基含量。由此獲得的嵌段共聚物在四氫呋喃中使用鈦茂金屬催化劑(titanium metallocene catalyst)的氫氛圍(10 kg/cm^2)中，於 90°C 接受 1 小時的氫化作用，以獲得相對應的氫化嵌段共聚物。

當不同的單體相繼加入後，即完成苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的合成步驟，藉由加入一質子予體物質(2,6-二叔丁基對甲酚(2,6-ditertbutyl-4-methyl phenol, BHT))終止鏈的活性。當終止步驟完成時，氫化作用在鈦茂金屬催化劑的存在下完成，在氫化作用的過程中控制溫度、壓力以及氫氣消耗流速。

本發明第四方面係有關於一種獲得上述彈性熱塑性組成物的方法，其包含混合一上述之共聚物、一熱塑性樹脂、一塑化劑以及一穩定劑。

這些共聚物之低黏度相較於本申請中在先前所描述的高分子量線狀的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)，使整個程式獲得重大改善，大幅減少低尺寸分率含量(粉狀)以及使處理其所牽涉的問題最小化。藉由熔態擠壓法製備化合物，其係使用具有低黏度之聚合物，此聚合物需要在與改進流量以及混合物(低熔融黏度)中不同成分之較佳分散作用有關的參數上具有顯著的優點。

熱塑性樹脂可以是但不侷限於聚丙烯。熱塑性樹脂在配分中使橡膠的分散作用加速，除了改善最終產物的外觀，並同時調整硬度及膨潤性。

塑化劑可以是但不侷限於石臘油。塑化劑在調整可塑性、硬度及柔軟度參數時促進可加工性。

若適於完成此方法的塑化劑為石臘油，其可以是但不侷於，動力黏度在 37.8°C 時介於 20-50,000 厘斯(centiStokes, cSt)之間；在 100°C 時介於 5-1,500 之間，傾流溫度介於-10°C 和 15°C 之間，以及閃點介於 170°C-300°C 之間(例如為市售型號 Pionier 2071、Kristol M70、Primol 352 oils 等石臘油)的石臘油。

在一實施例中，上述的方法，同時混合一硫化試劑以及一硫化協同試劑。

硫化程式包含有生產一熱塑性彈性體，其係藉由在一彈性體及一不混溶之熱塑性複合物混合的過程中，選擇彈性體之彈性階段的交聯作用所製造。為了使材料的物理性質及可塑性達到最佳化，其適合在有機過氧化物的半衰期等於或大於擠壓時間一半的低溫下，於擠壓加工的前半段完成，隨著擠壓時間之後半段溫度

的作用使有機過氧化物的半衰期小於總擠壓時間。混合及熔融方法係在溫度範圍介於 160°C 和 220°C 之間於雙軸押出機中完成。

硫化試劑可以是但不侷限於選自於過氧化二異丙苯(dicumyl peroxide) 及 2,5- 二 甲 基 -2,5- 二 (叔 丁 基 過 氧 基) 己 烷 (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane)之一有機過氧化物。

硫化協同試劑可以是但不侷限於一多功能乙烯基單體。此多功能乙烯基單體可以是但不侷限於三聚異氰尿酸三烯丙酯(triallylisocyanurate)或二甲基丙烯酸三甘醇酯(triethylene glycol dimethacrylate)。

本發明之第五方面係有關於一種產品，其係藉由上述彈性熱塑性組成物之射出成型或擠壓成型所獲得。

這些產品具有相當多的用途，例如，但不侷限於，在汽車業中的眾多用途(門把、側面保護系統、過濾器及油壓配件、曝氣管及軟管及門窗輪廓等)、建築物(窗口輪廓、絕緣體及墊片)以及家用器具(密封容器蓋)，醫療器具的製造，例如導管及線塗料等。

在整個說明及申請專利範圍中，“包含”及其相類似用語並非為了排除其他技術特徵、添加物、成分或步驟。對於本領域中具有通常知識者而言，本發明之其他目的、優點及特徵將在說明中出現一定程度的描述以及部分地在本發明中實踐。以下之實施例及圖式係為了做說明之目的，而不是為了限定本發明之範圍。

【實施方式】

本發明將藉由以下發明人所完成的檢測方式做為舉例說明，其呈現出本發明之產品的特性及效能。

1.合成產物的特性：

聚合物 A：SEBS-1：高分子量氫化放射狀苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。苯乙烯含量(wt%)：30-41。非氫化苯乙烯-丁二烯共聚物前驅物中 1,2-聚丁二烯百分比含量(wt%超過丁二烯百分比)：38 ± 2。氫化作用(%)：>97。分子量(Mpeak SEBS)：525,000 ± 50,000。偶合作用(%)：>60。支鏈數：3-4。偶合於四氯化矽。溶液黏度(以布魯克黏度 - 5%表示)：<300 厘泊。

聚合物 B1：SEBS-2：高分子量氫化線狀苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其在苯乙烯端嵌段具有丁二烯。苯乙烯含量(wt%)：31-35。非氫化共聚物前驅物中 1,2-聚丁二烯百分比含量(wt%超過丁二烯百分比)：38 ± 2。氫化作用(%)：>99。分子量(Mpeak SEBS)：220,000 ± 20,000。丁二烯在三嵌段中的分佈(%)：1-98-1。在非氫化共聚物前驅物中的苯乙烯嵌段(%)：>75。溶液黏度(以布魯克黏度 - 5%表示)：<100 厘泊。

聚合物 B2：SEBS-3：高分子量氫化放射狀苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其在苯乙烯端嵌段具有丁二烯。苯乙烯含量(wt%)：33 ± 2。非氫化共聚物前驅物中 1,2-聚丁二烯百分比含量(wt%超過丁二烯百分比)：38 ± 2。氫化作用(%)：>97。分子量(Mpeak SEBS)：450,000 ± 25,000。偶合於四氯化矽(%)：>60。支鏈數：3-4。丁二烯在三嵌段中的分佈(%)：1-98-1。在非氫化共聚物前驅物中的苯乙烯嵌段(%)：>80。溶液黏度(以布魯克黏度 - 5%表示)：<300 厘泊。

聚合物 B3：SEBS-4：高分子量氫化線狀苯乙烯-丁二烯嵌段

共聚物。苯乙烯含量(wt%)：33 ± 2。非氫化共聚物前驅物中 1,2-聚丁二烯百分比含量(wt%超過丁二烯百分比)：50-55。氫化作用(%)：>99。分子量(Mpeak SEBS)：325,000 ± 25,000。溶液黏度(以布魯克黏度 - 5%表示)：<100 厘泊。

合成方法：

將下列成分加入攪拌反應器(連續攪拌槽反應器(continuous stirred tank reactor, CSTR)中：環己烷，做為溶劑；苯乙烯，做為單體；正丁基鋰，做為引子；以及足夠濃度的極性改質劑(四氫呋喃、1,2-二乙氧基丙酮(1,2-diethoxypropane)或二(四氫呋喃)丙烷(ditetrahydrofuryl propane))，以達到所需的乙烯基和嵌段濃度。

- SEBS-1 和 SEBS-3：共聚物中總苯乙烯含量為 100%。
- SEBS-2 和 SEBS-3：在第一步驟中，將一控制量(總丁二烯的 1%)之丁二烯加入反應器中，做為少數單體，用以控制丁二烯沿著苯乙烯端嵌段結合。

- SEBS-2 和 SEBS-4：：共聚物中總苯乙烯含量為 50%。

聚合反應可在 65°C 的溫度下進行，此步驟的總時間儘可能不超過 35 分鐘，並且控制與苯乙烯聚合反應有關的溫度峰值。

當苯乙烯聚合反應終止後，將丁二烯加入反應器中，並且在最大溫度峰值後，於一預定時間內進行聚合反應，例如為 10 分鐘。

- SEBS-1 和 SEBS-4：共聚物中總丁二烯含量為 100%。
- SEBS-2 和 SEBS-3：在共聚物中加入對應於總量 98%的丁二烯。

當丁二烯的聚合反應終止時，

- SEBS-1 和 SEBS-3，加入偶合劑(四氯化矽)，並可在 70°C-90°C 的溫度範圍內進行 30 分鐘的偶合反應。
- SEBS-2：將苯乙烯(總量的 50%)以及丁二烯(總量的 1%)同時加入反應器中。
- SEBS-4：加入苯乙烯(總量的 50%)。

當不同的單體被依序加入以及苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的合成步驟完成後，藉由加入質子予體物質(2,6-二叔丁基對甲酚(BHT))至反應液中終止鏈的活性。

當終止步驟完成後，氫化作用在鈦茂金屬催化劑的存在下完成，並且在氫化作用的過程中控制溫度、壓力以及氫氣消耗流速。

實施例 1：SEBS-1

將下列成分加入攪拌反應器(連續攪拌槽反應器(continuous stirred tank reactor, CSTR)中：環己烷(6,509 克)，做為溶劑；苯乙烯(1,371 克的 25 wt%溶液)，做為單體(9%固體)；正丁基鋰，做為引子；以及足夠濃度(200 ppm)的極性改質劑(1,2-二乙氧基丙酮)，以達到所需的乙烯基和嵌段濃度。

聚合反應可在 65°C 的溫度下進行，此步驟的總時間儘可能不超過 30 分鐘，並且控制與苯乙烯聚合反應有關的溫度峰值。當苯乙烯聚合反應終止後，將丁二烯(682 克)加入反應器中，並且在最大溫度峰值後，於一預定時間內進行聚合反應，例如為 10 分鐘。當丁二烯的聚合反應終止時，加入對應於活性鋰之 0.3 莫耳分率偶合劑(四氯化矽)，並可在 70°C-90°C 的溫度範圍內進行 30 分鐘的偶合反應。接著，藉由加入質子予體物質(2,6-二叔丁基對甲酚(BHT))

至反應液中終止鏈的活性。

當終止步驟完成後，氫化作用在鈦茂金屬催化劑[mmol 催化劑/100 克丁二烯的比率：0.45]的存在下完成，並且在氫化作用的過程中控制溫度(90°C)、壓力(10 kg/cm²)以及氫氣消耗流速。

樣本	對照組 1	對照組 2	SEBS-1/ 1	SEBS-1/ 2	SEBS-1/ 3	SEBS-1/ 4
苯乙烯(%)	31.3	30.6	30.5	32.5	40.9	33.4
乙烯基(%)	36.4	38.9	40.2	36.6	38.8	35.8
氫化作用(%)	99.8	99.5	97.7	99.4	99.6	99.9
分子量	184,167	346,000	542,525	572,230	476,508	505,474
偶合作用(%)	--	--	68	64	64	74
支鏈數	--	--	3.4	3.8	3.6	4.0
布魯克黏度 (BV)-5% (cps)	BV-10% : 2,000 cps	465	294	167	266	122
非硫化化合物：SEBS (100)phr + 聚丙烯(PP) (25)phr + 油(100)phr (phr: per hundred resin 表示以樹脂為 100%-之其他添加劑百分比)						
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25 % 偏移	55	48	47	48	49	47
硫化化合物：SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr + 過氧化物(3)phr + 三丙烯基三聚氰酸鹽(Triallylisocyanurate, TAIC) (3)phr						
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25 % 偏移	41	30	35	33	44	39

其中，phr：Per Hundred Resin 以樹脂為 100%-之其他添加劑百分比。

為了製備不同的配方，橡膠可先與油做物理性地混合，如果

要硫化混合物則預留油的控制量，以便同時使其中的交聯劑和交聯協同試劑分散。接著，加入濃度為 2 wt% 之聚丙烯和苯酚型抗氧化劑。

製備不同配方的調配技術為在雙軸押出機中之單一步驟的動態硫化作用。增加溫度曲線設定在 180°C-205°C 之間以及轉子速度為 150 rpm，以便於確保混合作用以及硫化作用分別在押出機的上半部及下半部。

所選擇用以測定材料回復力的方法，係為依據標準的 ASTM D395 82 壓縮變形檢測(方法 B：定變位下的壓縮強度)之壓縮強度法。

實施例二：SEBS-2

將下列成分加入攪拌反應器(連續攪拌槽反應器(continuous stirred tank reactor, CSTR)中：環己烷(5,638 克)，做為溶劑；苯乙烯(810 克的 25 wt% 溶液)以及丁二烯(10 ml)做為共聚用單體(co-monomers)；正丁基鋰，做為引子；以及足夠濃度(200 ppm)的極性改質劑(1,2-二乙氧基丙酮)，以達到所需的乙烯基和嵌段濃度。

聚合反應可在 70°C 的溫度下進行，此步驟的總時間儘可能不超過 35 分鐘，並且控制與苯乙烯聚合反應有關的溫度峰值。當苯乙烯聚合反應終止後，將丁二烯(619 克)加入反應器中，並且在最大溫度峰值後，於一預定時間內進行聚合反應，例如為 10 分鐘。當丁二烯的聚合反應終止時，加入苯乙烯(810 克的 25 wt% 溶液)以及丁二烯(10 ml)至反應器中做為共聚用單體(co-monomers)。當不同的單體相繼加入後，即完成苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的合成

步驟，藉由加入質子予體物質(2,6-二叔丁基對甲酚(BHT)至反應液中終止鏈的活性。

當終止步驟完成後，氫化作用在鈦茂金屬催化劑[mmol 催化劑/100 克丁二烯的比率：0.45]的存在下完成，並且在氫化作用的過程中控制溫度(90°C)、壓力(10 kg/cm²)以及氫氣消耗流速。

樣本	對照組 1	對照組 2	SEBS-2
苯乙烯(%)	31.3	30.6	33.0
苯乙烯嵌段(%)	99.8	97.6	79.0
乙烯基(%)	36.4	38.9	39.0
氫化作用(%)	99.8	99.5	100
分子量	184,167	346,000	226,870
BV-5% (cps)	BV-10%: 2,000 cps	465	63 (BV-10%: 2,272 cps)
非硫化化合物: SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr			
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25%偏移	55	48	64
硫化化合物：SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr + 過氧化物(3)phr + 三丙烯基三聚氰酸鹽(TAIC) (3)phr			
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25% 偏移	41	30	36

為了製備不同的配方，橡膠可先與油做物理性地混合，如果要硫化混合物則預留油的控制量，以便同時使其中的交聯劑和交聯協同試劑分散。接著，加入濃度為 2 wt%-之聚丙烯和苯酚型抗氧化劑。

實施例 3：SEBS-3

將下列成分加入攪拌反應器(連續攪拌槽反應器(continuous

stirred tank reactor, CSTR)中：環己烷(5,526 克)，做為溶劑；苯乙烯(1,292 克的 25 wt%溶液)以及丁二烯(10 ml)做為共聚用單體(co-monomers)；正丁基鋰，做為引子；以及足夠濃度(200 ppm)的極性改質劑(1,2-二乙氧基丙酮)，以達到所需的乙烯基和嵌段濃度。聚合反應可在 65°C 的溫度下進行，此步驟的總時間儘可能不超過 30 分鐘，並且控制與苯乙烯聚合反應有關的溫度峰值。當苯乙烯聚合反應終止後，將丁二烯(675 克)加入反應器中，並且在最大溫度峰值後，於一預定時間內進行聚合反應，例如為 10 分鐘。當丁二烯的聚合反應終止時，加入對應於活性鋰之 0.3 莫耳分率偶合劑(四氯化矽)，並可在 70°C-90°C 的溫度範圍內進行 30 分鐘的偶合反應。接著，藉由加入質子予體物質(2,6-二叔丁基對甲酚(BHT))至反應液中終止鏈的活性。

當終止步驟完成後，氫化作用在鈦茂金屬催化劑[mmol 催化劑/100 克丁二烯的比率：0.45]的存在下完成，並且在氫化作用的過程中控制溫度(90°C)、壓力(10 kg/cm²)以及氫氣消耗流速。

樣本	對照組 1	對照組 2	SEBS-3
苯乙烯(%)	31.3	30.6	30.5
苯乙烯嵌段(%)	99.8	97.6	96.4
乙烯基(%)	36.4	38.9	40.2
氫化作用(%)	99.8	99.5	97.7
分子量	184,167	346,000	469,938
偶合作用(%)	--	--	68
支鏈數	--	--	3.4
BV-5% (cps)	BV-10%: 2,000 cps	465	294
非硫化化合物：SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr			

抗擠壓性(%) 100°C-22h-25%偏移	55	48	50
硫化化合物：SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr + 過氧化物(3)phr + 三丙烯基三聚氰酸鹽(TAIC) (3)phr			
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25%偏移	41	30	44

為了製備不同的配方，橡膠可先與油做物理性地混合，如果要硫化混合物則預留油的控制量，以便同時使其中的交聯劑和交聯協同試劑分散。接著，加入濃度為 2 wt%之聚丙烯和苯酚型抗氧化劑。

實施例 4：SEBS-4

將下列成分加入攪拌反應器(連續攪拌槽反應器(continuous stirred tank reactor, CSTR)中：環己烷(5,680 克)，做為溶劑；苯乙烯(685 克的 25 wt%溶液)，做為單體；正丁基鋰，做為引子；以及足夠濃度(100 ppm)的極性改質劑(二(四氫呋喃)丙烷)，以達到所需的乙烯基和嵌段濃度。聚合反應可在 60°C 的溫度下進行，此步驟的總時間儘可能不超過 30 分鐘，並且控制與苯乙烯聚合反應有關的溫度峰值。當苯乙烯聚合反應終止後，將丁二烯(699 克)加入反應器中，並且在最大溫度峰值後，於一預定時間內進行聚合反應，例如為 10 分鐘。當丁二烯的聚合反應終止後，加入苯乙烯(685 克的 25 wt%溶液)。當不同的單體相繼加入後，即完成苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的合成步驟，藉由加入質子予體物質(2,6-二叔丁基對甲酚(BHT)至反應液中終止鏈的活性。

當終止步驟完成後，氫化作用在鈦茂金屬催化劑[mmol 催化

劑/100 克丁二烯的比率：0.45]的存在下完成，並且在氫化作用的過程中控制溫度(90°C)、壓力(10 kg/cm²)以及氫氣消耗流速。

樣本	對照組 1	對照組 2	SEBS-4
苯乙烯(%)	31.3	30.6	32.5
乙烯基(%)	36.4	38.9	53.6
氫化作用(%)	99.8	99.5	99.6
分子量	184,167	346,000	303,427
BV-5% (cps)	BV-10%: 2,000 cps	465	52
非硫化化合物: SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr			
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25%偏移	55	48	45
硫化化合物：SEBS (100)phr + 聚丙烯(25)phr + 油(100)phr + 過氧化物(3)phr + 三丙烯基三聚氰酸鹽(TAIC) (3)phr			
抗擠壓性(%) 100°C-22h-25%偏移	41	30	26

為了製備不同的配方，橡膠可先與油做物理性地混合，如果要硫化混合物則預留油的控制量，以便同時使其中的交聯劑和交聯協同試劑分散。接著，加入濃度為 2 wt%之聚丙烯和苯酚型抗氧化劑。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種彈性熱塑性組成物，其特徵在於在溫度介於 20°C 和 100°C 之間時具有抗擠壓性，其包括有：至少一氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈線狀或放射狀，具有一含量低於 60wt%（重量百分比%）之乙烯基、一含量介於 30wt%和 40wt%之間的苯乙烯，一介於 200,000 和 600,000 之間的分子量(MpeakSEBS)以及一低於 300 厘泊的布魯克黏度（於 5 wt%-之環己烷中）。
2. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，其特徵在於該乙烯基的含量低於 45wt%。
3. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，其特徵在於該分子量(MpeakSEBS)介於 420,000 和 575,000 之間。
4. 如請求項 3 所述之彈性熱塑性組成物，其特徵在於該分子量(MpeakSEBS)介於 420,000 和 475,000 之間。
5. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，其中特徵在於該布魯克黏度（於 5 wt%-之環己烷中）低於 100 厘泊。
6. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，其特徵在於氫化程度等於或高於 97%。
7. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，包含有至少一苯乙烯端嵌段，並且該彈性熱塑性組成物之特徵在於加入有一總重量介於 0.4%-2%-之間的丁二烯，做為該苯乙烯端嵌段之少數單體。
8. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，其特徵在於呈放射狀，該乙烯基含量低於 45wt%，該分子量(MpeakSEBS)介於 420,000

和 575,000 之間以及該布魯克黏度 (於 5 wt%之環己烷中)低於 300 厘泊。

9. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，包含有至少一苯乙烯端嵌段，並且該彈性熱塑性組成物之特徵在於呈線狀，該乙烯基含量低於 45wt%，該分子量(MpeakSEBS)介於 200,000 和 240,000 之間、該布魯克黏度 (於 5 wt%之環己烷中)低於 100 厘泊以及加入有一總重量介於 0.5%-1%之間的丁二烯，做為該苯乙烯端嵌段之少數單體。
10. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，包含有至少一苯乙烯端嵌段，並且該彈性熱塑性組成物之特徵在於呈放射狀，該乙烯基含量低於 45wt%，該分子量(MpeakSEBS)介於 420,000 和 575,000 之間、該布魯克黏度 (於 5 wt%之環己烷中)低於 300 厘泊以及加入有一總重量介於 0.5%-1%之間的丁二烯，做為該苯乙烯端嵌段之少數單體。
11. 如請求項 1 所述之彈性熱塑性組成物，其特徵在於呈線狀，該乙烯基含量介於 50wt%-55wt%之間，該分子量(MpeakSEBS)介於 300,000 和 350,000 之間，以及該布魯克黏度 (於 5 wt%之環己烷中)低於 100 厘泊。
12. 一種氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其藉由一嵌段共聚物之陰離子聚合作用以及氫化作用而獲得，該嵌段共聚物包含有至少二芳香乙烯基單體嵌段以及一共軛二烯單體嵌段；其特徵在

於：呈線狀或放射狀，具有一含量低於 60wt% 的乙烯基、一介於 200,000 和 600,000 之間的分子量($M_{peakSEBS}$)以及一低於 300 厘泊的布魯克黏度 (於 5 wt% 之環己烷中)。

13. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於該乙烯基的含量低於 45wt%。

14. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於該分子量($M_{peakSEBS}$)介於 420,000 和 575,000 之間。

15. 如請求項 14 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於該分子量($M_{peakSEBS}$)介於 420,000 和 475,000 之間。

16. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其中特徵在於該布魯克黏度 (於 5 wt% 之環己烷中)低於 100 厘泊。

17. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於氫化程度等於或高於 97%。

18. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈放射狀，該乙烯基含量低於 45wt%，該分子量($M_{peakSEBS}$)介於 420,000 和 575,000 之間，以及該布魯克黏度 (於 5 wt% 之環己烷中)低於 300 厘泊。

19. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈線狀，該乙烯基含量介於 50wt%-55wt% 之間，該分子量($M_{peakSEBS}$)介於 300,000 和 350,000 之間以及該布魯克黏度 (於 5 wt% 之環己烷中)低於 100 厘泊。

20. 如請求項 12 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於加入有一總重量介於 0.4%-2% 之間的丁二烯，做為該氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之苯乙烯端嵌段的少數單體。
21. 如請求項 20 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈放射狀，該乙烯基含量低於 45wt%，該分子量(MpeakSEBS)介於 420,000 和 575,000 之間、該布魯克黏度 (於 5 wt% 之環己烷中) 低於 300 厘泊以及加入有一總重量介於 0.5%-1% 之間的丁二烯，以做為該氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之該苯乙烯端嵌段的少數單體。
22. 如請求項 20 所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其特徵在於呈線狀，並具有一含量低於 45wt% 的乙烯基，一介於 200,000 和 240,000 之間的分子量(MpeakSEBS)、一低於 100 厘泊的布魯克黏度 (於 5 wt% 之環己烷中) 以及加入有一總重量介於 0.5%-1% 之間的丁二烯，以做為該氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之一苯乙烯端嵌段的少數單體。
23. 一種如請求項 1 至 11 任一項所述之彈性熱塑性組成物之製備方法，其包括有混合一如請求項 12 至 22 任一項所述之氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、一熱塑性樹脂、一塑化劑以及一穩定劑。
24. 如請求項 23 所述之製備方法，其中該熱塑性樹脂為聚丙烯。
25. 如請求項 23 所述之製備方法，其中該塑化劑為石臘油。
26. 如請求項 23 所述之製備方法，更混合有一硫化試劑及一硫化協

同試劑。

27. 如請求項 26 所述之製備方法，其中該硫化試劑為一選自於過氧化二異丙苯及 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)己烷之有機過氧化物。
28. 如請求項 26 所述之製備方法，其中該硫化協同試劑為一選自於三聚異氰尿酸三烯丙酯及二甲基丙烯酸三甘醇酯之多功能乙烯基單體。
29. 一種如請求項 1 至 11 任一項所述之彈性熱塑性組成物之產品，其係藉由射出成型或擠壓成型而獲得。