三、發明人：(共 3 人)

姓　名：(中文/英文)

1. 夏微兒　慕德曼
   MUYLDERMANS, XAVIER
2. 艾曼紐利　康各諾
   COIGNOUL, EMMANUELLE
3. 凱瑟琳　金妮　索蘭吉　梅燕茲
   MAYENEZ, CATHERINE JEANNE SOLANGE

國　籍：(中文/英文)

1. 比利時　BELGIUM
2. 比利時　BELGIUM
3. 比利時　BELGIUM

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. 歐洲專利機構；2006年04月21日；06112872.4

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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】

本發明係關於高分子量偶合嵌段共聚物組合物。更特定言之，本發明係關於嵌段共聚物組合物，其包含具有至少一個聚(單乙烯基芳族烴)嵌段及至少一個視情況可選之氫化聚(共軛二烯)嵌段的嵌段共聚物。本發明亦係關於製備該等組合物之方法及其在成形物件及油凝膠之製備中的用途。

【先前技術】

高分子量嵌段共聚物可自(例如)公開申請案JP-2000-103934(Mitsubishi Chemicals Corp.)獲知。該文件實際揭示了包含三個組份(i)、(ii)及(iii)的熱塑性彈性體組合物，其中：(i)為嵌段共聚物的氫化產物，其具有200,000 g/mol至450,000 g/mol的重量平均分子量(下文稱為"Mw")，且該嵌段共聚物中具有400,000 g/mol或更大之Mw的聚合物含量為5重量%或更大，該嵌段共聚物中具有200,000或更小之Mw的聚合物含量為20重量%或更小，同時該嵌段共聚物由通式(1)或(2)表示：

(1) A-(B-A)n 或

(2) (A-B)n

其中A為包含單乙烯基芳族烴之聚合物嵌段，B為包含共軛二烯單元之聚合物嵌段，且n為1至5之整數；(ii)為橡膠軟化劑，且(iii)為烯烴聚合物，其中(i)/(ii)之重量比為20/80至80/20，且(iii)之量為1至300重量份，此係基於(i)

與(ii)總共為100重量份。

較佳地，具有400,000或更大之Mw之嵌段共聚物含量為10重量%或更大，且具有200,000或更小之Mw之嵌段共聚物含量為15重量%。然而，實際並未揭示展示出最大Mw高於450,000的嵌段共聚物組份。嵌段共聚物中B嵌段之氫化程度為初始乙烯系不飽和性的80%或更大。

自US2005/0154144 A1獲知嵌段共聚物組合物，其藉由將包含聚(乙烯基芳族)嵌段及聚(共軛二烯)嵌段的初始製備之活性二嵌段共聚物PLi與含矽偶合劑偶合所製備，使用之矽/鋰比率為0.35莫耳/莫耳至0.7莫耳/莫耳。該等嵌段共聚物組合物最終包含末端未偶合起始嵌段P(I)、二臂偶合嵌段共聚物$(P)_2X$、三臂偶合嵌段共聚物$(P)_3X$，及四臂偶合嵌段共聚物$(P)_4X$，其中X表示含矽偶合劑之殘基，且其中二臂嵌段共聚物$(P)_2X$之比例相對較高。然而，所有實際所製備之嵌段共聚物組合物係源自起始嵌段P-Li，其具有高達200,000之表觀分子量，且更特定言之根據實例，該表觀分子量自35,000至140,000之範圍內。而且，可自第[0010]段中所指定之各別偶合嵌段共聚物組份的分子量範圍瞭解，起始嵌段P之分子量至多為200,000。因此，該US 2005/0154144 A1實際並未以任何方式教示展示出增加之重量平均分子量之偶合嵌段共聚物組合物的製造。

應瞭解，具相對較高Mw之聚合物組合物關於其高溫效能及其吸收大量油的性質具相當之吸引力。另一方面，自JP2000-103934亦顯而易見，具有大於450,000之Mw之聚合

物組合物非常難以加工。而且，存在一顯著問題：由於該嵌段共聚物在自溶液中時的高黏度，所以具有大於450,000之Mw的聚合物組合物十分難以製造。另一顯著問題為，由於在聚合期間該等組合物逐漸消失，所以其缺乏產品一致性。

本發明之目標在於提供一種優於以上所提及文獻之嵌段共聚物組合物的嵌段共聚物組合物，允許當將其用於混配物及油凝膠及其類似物中時具備有吸引力之溫度及吸油性質與其他產品性質之組合，該嵌段共聚物組合物既不遭受加工性缺點，亦不遭受以上所提及之製造缺點。

本發明之另一目標係由用於製備該嵌段共聚物組合物之特定製造方法形成。

本發明之又一目標係由具有改良物理性質且由該嵌段共聚物所製造之最終產品形成。

【發明內容】

由於廣泛之研究及實驗，現已驚喜地發現所需要之該等嵌段共聚物。

因此，本發明係關於嵌段共聚物組合物，其包含：

(a) 線性二嵌段共聚物(I)，其由通式(A-B)表示，其具有200,000至300,000的峰值表觀(peak apparent)分子量，

(b) 線性二臂嵌段共聚物(II)，其由通式$(A-B)_2X$表示，

(c) 三臂嵌段共聚物(III)，其由通式$(A-B)_3X$表示，

(d) 多於三臂之嵌段共聚物(IV)，其由通式$(A-B)_{n>3}X$表示，

(e) 副聚合結構((side polymeric structure, SPS)，其具有小於該線性二嵌段共聚物(I)的峰值表觀分子量，

其中A表示主要為聚(單乙烯基芳族烴)之嵌段且其中該聚(單乙烯基芳族烴)之含量自20重量%至35重量%之範圍內；其中B表示主要為聚(共軛二烯)之嵌段；其中X為三官能及/或四官能偶合劑之殘基；其中該嵌段共聚物組合物具有自450,000至800,000之範圍內的重量平均分子量Mw；且其中相對於總嵌段共聚物組合物之重量，嵌段共聚物之相對量分別對應於：I為5重量%至15重量%；II與III一起為70重量%至90重量%，其中III大於10重量%；IV小於10重量%且SPS小於10重量%，其中該等各別組份添加至多為100%。

應瞭解，本發明亦係關於一種用於製造上文所定義之嵌段共聚物組合物之方法，且係關於源自該等嵌段共聚物組合物之最終產品。

【實施方式】

本說明書全文中，所有分子量皆以克/莫取(g/mol)表示，除非另有陳述。分子量表示為表觀分子量，且係根據ASTM D-5926-97經由液相高效尺寸排外層析法(LHSEC)測定。"表觀"為使用聚苯乙烯標準測定分子量的指示器讀數。如本文所使用之表達M_n、M_w及M_z為使用以下標準方程式所計算之平均表觀分子量(單位為g/mol)：

$$M_n=\sum(w_i) / \sum(w_i/M_i)$$

$$M_w=\sum(w_i*Mi) / \sum(w_i)$$

$M_z=\sum(w_i*M_i*M_i) / \sum(w_i*M_i)$。

如"主要為聚(單乙烯基芳族烴)"及"主要為聚(共軛二烯)"中所使用之術語"主要為"之意謂起始主要單體可與少量(<10重量%)之結構上不同之單體混合。

單乙烯基芳族烴可選自苯乙烯及具有至多20個碳原子之結構上相關之單體(例如，α-甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯及乙烯基萘)。苯乙烯較佳為單乙烯基芳族烴原子。

共軛二烯可選自丁二烯及/或異戊二烯或具有至多8個碳原子之結構上相關之單體。較佳共軛二烯為丁二烯，異戊二烯及丁二烯與異戊二烯之混合物。

根據本發明之較佳嵌段共聚物組合物包含上文所述之重量比為8重量%至13重量%、75重量%至85重量%及3重量%至8重量%的特定嵌段共聚物組份I、II+III及IV。更佳地，嵌段共聚物組合物具有自450,000至600,000之範圍內的重量平均分子量，而聚(單乙烯基芳族烴)含量自28重量%至32重量%之範圍內。

更佳高分子量偶合嵌段共聚物組合物包含：(a)由通式(A-B)表示之線性二嵌段共聚物(I)，其具有200,000至275,000之峰值表觀分子量，且其中(II)、(III)及(IV)分別具有此較佳範圍之兩倍、三倍、三倍以上之峰值表觀分子量。更佳地，線性二嵌段共聚物(A-B)具有230,000至275,000之峰值表觀分子量。

本發明之更佳高分子量偶合嵌段共聚物組合物展示在

475,000與550,000之間的M_w及在500,000與600,000之間的M_z，且展示約-55℃之橡膠Tg。

在前文所指定之組合物中之較佳嵌段共聚物組份具有聚(共軛二烯)嵌段，其已被選擇性氫化至高達初始乙烯系不飽和性之至少80%之程度，更佳為高達至少95%之程度。

較佳地，氫化聚(共軛二烯)嵌段(其為1,4-加成之氫化的結果)之乙烯含量自30重量%至65重量%，較佳自50重量%至65重量%(基於氫化聚(共軛二烯)嵌段)之範圍內。

聚合物嵌段A具有更佳為自30,000至70,000、且更佳為自40,000至50,000之範圍內的真實分子量。

大體而言，適用於本發明之聚合物可藉由在自-150℃至300℃之範圍內的溫度下(較佳在自0℃至100℃之範圍內的溫度下)，將該或該等單體在適合溶劑中與有機鹼金屬化合物接觸而製備。特定有效之聚合引發劑為具有通式RLi的有機鋰化合物，其中R為具有1至20個碳原子的脂族、環脂族、經烷基取代之環脂族、芳族或經烷基取代之芳族烴基團，其中第二丁基較佳。

適合溶劑包括彼等適用於聚合物之溶液聚合之溶劑，且包括脂族、環脂族、經烷基取代之環脂族、芳族及經烷基取代之芳族烴、醚及其混合物。然後，適合之溶劑包括脂族烴(諸如，丁烷、戊烷、己烷及庚烷)、環脂族烴(諸如，環戊烷、環己烷及環庚烷)、經烷基取代之環脂族烴(諸如，甲基環己烷及甲基環庚烷)、芳族烴(諸如苯)及經烷基取代之烴(諸如，甲苯及二甲苯)，及醚(諸如，四氫呋喃，

乙醚及正丁醚)。較佳溶劑為環戊烷或環己烷。

共軛二烯烴之陰離子聚合通常由結構改質劑(諸如，乙醚或乙二醇二乙醚(1,2-二乙氧基乙烷))控制以得到所需量之1,2-加成。如Re 27,145(其以引用之方式併入本文中)中所描述，丁二烯聚合物或共聚物之1,2-加成的程度可在氫化之後極大影響彈性體之性質。

本發明之嵌段共聚物組合物係藉由如下方法製備：該方法包含初始由陰離子聚合所製備的活性二嵌段共聚物的偶合。待使用之偶合劑為多官能偶合劑，較佳為三官能及/或四官能偶合劑。藉由選擇適當之偶合劑及條件，上文所指定之嵌段共聚物$(A-B)_4X$、$(A-B)_3X$、$(A-B)_2X$及(A-B)可以本文所指定之重量比製成。

該偶合反應步驟原則上係自(例如)美國專利第3,231,635號；第3,251,905號；第3,390,207號；第3,598,887號及第4,219,627號，及歐洲專利申請案第413294號；第387671號；第636654號及WO 94/22931獲知。另一方面，該等文獻中並未揭示或建議可具有本發明之優勢的嵌段共聚物組合物。

偶合劑可選自各種三官能及/或四官能含矽偶合劑，諸如四(烷氧基)矽烷及/或烷基三(烷氧基)矽烷，其中烷氧基含有1至6個碳原子。可使用類似之含有苯氧基或經烷基取代之苯氧基的偶合劑。該等適合偶合劑之實例包括(例如)四(甲氧基)矽烷、甲基三(甲氧基)矽烷及其類似物。亦適合者為烷基三(鹵基)矽烷及/或四(鹵基)矽烷(諸如，甲基三

(氯基)矽烷；甲基三(溴基)矽烷；四(氯基)矽烷，或四(溴基)矽烷)。另一類適合偶合劑包括多官能偶合劑，例如γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷。待用於製備根據本發明之組合物的較佳偶合劑為不含鹵素之偶合劑。較佳偶合劑為甲基三(甲氧基)矽烷及/或四(甲氧基)矽烷，且最佳為甲基(三甲氧基)矽烷。

根據更佳實施例，使用基於矽烷之偶合劑，基於當量(其中偶合劑具有3或4之當量值；且活性嵌段共聚物具有1之當量值)之比率自2:1至1:1之範圍內，較佳為1.6:1至1.3:1，且最佳為約1.5:1。在偶合期間之溫度較佳自20℃至60℃之範圍內。

較佳地，偶合嵌段共聚物組合物在氫化之前與醇(且特定言之，與甲醇、乙醇或2-乙基己醇)以(例如)自0.05莫耳至0.5莫耳2-乙基己醇(其作為較佳溶劑)/莫耳Li之範圍內的2-乙基己醇與Li之莫耳比接觸。

如上文所指示，較佳嵌段共聚物組合物包含氫化嵌段共聚物。應瞭解，當該共軛二烯為丁二烯時，在最終應用之嵌段共聚物組合物中之實際可視作聚(乙烯/丁烯)嵌段(EB嵌段)的氫化B嵌段較佳已被選擇性氫化至至少95%之程度，而聚(苯乙烯)嵌段未被氫化或僅氫化至至多5%之程度。

該等聚合物之氫化可藉由各種良好建立之方法進行，包括在諸如阮尼(Raney)鎳、貴金屬(諸如，鉑及鈀)及可溶過渡金屬觸媒之觸媒存在下的氫化。可使用之適合氫化方法

為如下方法：其中將含二烯烴之聚合物或共聚物溶解於惰性烴稀釋劑(諸如，環己烷)且藉由在可溶氫化觸媒之存在下與氫之反應而氫化。該等方法於美國專利第3,113,986號、第4,226,952號及再頒予之(Reissue)27,145中有揭示，其之揭示內容以引用之方式併入本文中。該等聚合物以此方式氫化以產生在聚二烯烴嵌段中具有小於其在氫化之前之原始不飽和性含量的5重量%(較佳為小於1重量%且更佳為盡可能接近0重量%)之殘餘不飽和性含量的氫化聚合物。亦可在氫化方法中使用諸如美國專利第5,039,755號(其以引用之方式併入本文中)中所揭示之鈦觸媒。

儘管根據本發明之嵌段共聚物組合物具有高分子量，但已發現，當將其溶解於工業溶劑(諸如，甲苯、環己烷及環戊烷)中時，該等嵌段共聚物組合物展示出令人驚喜之低黏度，從而可在嵌段共聚物工廠中實現有利的大產出量。

應瞭解，此表示一極具吸引力之優勢，其無疑不可由熟習此項技術者預期於JP-2000-103934之較早教示中。

根據本發明之嵌段共聚物組合物可與展劑油，且較佳與礦物石蠟油或植物油或動物油、聚烯烴、聚(單乙烯基芳族)樹脂或其混合物，或與烴溶劑(諸如，煤油、柴油，石腦油及其類似物)進一步混配以形成較強稀釋之油凝膠。

當本發明之嵌段共聚物組合物與油及/或聚烯烴及/或聚(單乙烯基芳族)樹脂組合時，較之於先前技術之高分子量嵌段共聚物，已發現最終之摻雜物展示出具有令人驚喜之

吸引力的物理性質，諸如，耐油性、壓縮變形、耐高溫性、抗張強度、硬度、低磁滯性、高溫下之低應力鬆弛，及低處理黏度。

應瞭解，意欲用於製造成形物件(且特定言之彼等欲應用於汽車、密封及建造工業之物件，且更詳言之應用於醫療設備之物件)且包含本發明之嵌段共聚物組合物、聚烯烴、聚(單乙烯基芳族)樹脂、展劑油及其類似物的彈性體組合物可另外含有填充劑及助劑，諸如抗氧化劑、染料等。

本發明藉由以下實例進一步說明，然而並不將其範疇限制於該等特定實施例中。

實例

材料描述

HSBC聚合物描述

表達"HSBC"係用於選擇性氫化嵌段共聚物之組合物。此部分中所描述之所有HSBC為包含大部分由經由完全氫化之聚(共軛二烯)嵌段連接在一起的外部未氫化聚苯乙烯("PS")嵌段構成之嵌段共聚物的組合物。該等組合物可包含某些少量之形式為純PS之副材料(下文將該等副材料總稱為SPS)。

實例中所利用之5個HSBC列於下表1中。其按表觀重量平均分子量增加而進行排序。所有HSBC展現出自29重量%至32重量%之範圍內的全級聚苯乙烯當量含量(PSC)，及在57重量%與63重量%之間的橡膠鏈中的乙烯當量含量。

表 1

	HSBC分子量	HSBC化學組成	
HSBC名稱	重量平均分子量 (Mw)	PS含量 (PSC)	橡膠段中之乙烯含量
	kg/mol	重量%	橡膠之重量%
HSBC1	270	32	60
HSBC2	400	30	58
HSBC3	435	30	62
HSBC4	490	30	62
HSBC5	490	30	62

HSBC1為由Kraton Polymers所出售之商業產品Kraton® G1651。HSBC2為包含線性氫化嵌段共聚物的實驗產物。HSBC3及HSBC5為由Kuraray所出售之商業產品Septon™ 4077及4099且包含線性氫化嵌段共聚物。該等組合物係用於比較之目的。

出於一致性之原因，將HSBC4製造兩次(HSBC4a及HSBC4b)。該等組合物係使用甲基三甲氧基矽烷作為偶合劑以Si:Li為1.35:1之當量比率(亦即，Si:Li之莫耳比率為0.45:1)而製備。如表2及表3中所指示，該等組合物幾乎相同。該等組合物在下文中共同稱為HSBC4。表4中呈現所有等級之概述。

表 2，HSBC4 a

	峰值分子量	聚合物份額	
	g/mol	重量%	全級M_n、M_w、M_z：
SPS*	150000	4	M_n = 360807 g/mol
線性二嵌段	242100	9	M_w = 496112 g/mol
線性二臂分子	471700	63	M_z = 555204 g/mol
三臂分子	673400	19	
多於三臂之分子	945200	5	

*包括具45,060 g/mol之峰值分子量之PS

表 3，HSBC4 b

	峰值分子量	聚合物份額	
	g/mol	重量%	全級M_n、M_w、M_z：
SPS*	152300	5	Mn = 323650 g/mol
線性二嵌段	246300	11	Mw = 484542 g/mol
線性二臂分子	488300	63	M_z = 543666 g/mol
三臂分子	685400	17	
多於三臂之分子	917300	3	

*包括具45,090 g/mol之峰值分子量之PS

表 4

	PS 嵌段/含量		LHPSEC值(PS 標準)				
HSBC	PS嵌段 MW kg/mol	PSC %	M_w	M_z	主要峰值 Mm	第二主要峰值 (若大於10重量%)	大於400 kg/mol之聚合物份額
	kg/mol	重量%	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	重量%
HSBC1	28	32	270	280	270	/	< 10
HSBC2	44	30	400	427	444	/	> 40
HSBC3	43	30	435	443	436	/	> 85
HSBC4	45	30	490	550	480	680	> 70
HSBC5	48	30	490	542	563	/	87左右

實例中所使用之其他材料列於表5中。

表 5

油-1	白色礦物石蠟油：來自ExxonMobil之Primol™ 352
油-2	礦物石蠟油：來自Idemitsu之PW90
PP-1	來自Montell之均聚丙烯PM6100；MFR(230℃/2.16kg)=5.5g/600s；維卡軟化溫度(9.8N)=153℃
PP-2	來自Basell之均聚丙烯HP501L；MFR(230℃/2.16kg)=6g/600s；維卡軟化溫度(9.8N)=154℃
PP-3	均聚丙烯異質同晶體PM600A；MFR(230℃/2.16kg)=7.5g/600s
PP-4	來自Basell之均聚丙烯Moplen™ HP648S；MFR(230℃/2.16kg)=35g/600s；維卡軟化溫度(9.8N)=154℃
PP-5	來自Basell之均聚丙烯Adstif™ HA722J；MFR(230℃/2.16kg)=3.5g/600s；維卡軟化溫度(9.8N)=159℃

油-1	白色礦物石蠟油：來自ExxonMobil之Primol™ 352
TPE-E-1	來自DuPont之共聚酯TPE Hytrel™ 4056； MFR(190℃℃/2.16kg)=5.3g/600s；維卡軟化溫度(9.8N)=108℃； 熔點=150℃
PE-1	來自BP Solvay之Rigidex™ HD5226EA， MFR(190℃/2.16kg)=26g/600s；維卡軟化溫度(9.8N)=123℃
離聚物	來自DuPont之Surlyn™ PC100 ；MFR(190℃/2.16kg)=0.9g/600s； 熔點=88℃
填充劑-1	來自Omya之Durcal™ 5
填充劑-2	來自Nitto Funka之平均粒度為0.3微米之$CaCO_3$
DCP	有機過氧化物：來自Arkema之過氧化二異丙苯Luperox™ F
TAC	共固化劑：來自Aldrich之2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪
樹脂-1	來自Hexion之Epon™ 1004
AO-1	來自Ciba之Irganox™ 1010(酚系抗氧化劑)
AO-2	來自Ciba之Irgafos™ 168(第二抗氧化劑)
AO-3	來自Ciba之Irganox 1076(酚系抗氧化劑)
AO-4	來自Ciba之Irganox PS800(第二抗氧化劑)

實例1，較簡易之HSBC生產：溶液黏度低於其他高Mw之HSBC。

如表6中所指示，令人驚喜地，在展現大於400 kg/mol之Mw的高MwHSBC之間，係由最高Mw之HSBC4展現最低之溶液黏度。由於聚合及氫化步驟皆在溶劑中執行，所以在該HSBC之生產期間，此為一顯著優勢。

表6

	Mw	在溶劑中之黏度	
HSBC	HSBC 之重量平均 Mw	25℃下在 甲苯中 5重量% 的溶液黏度	30℃下在 甲苯中 5重量% 的溶液黏度
	kg/mol	mPa.s	mPa.s
HSBC1	270	50	n.m.
HSBC3	430	550	420
HSBC4	490	475	385
HSBC5	490	930	700

實例2，作為油凝膠之應用

高Mw之HSBC用於製備具各種類型之液態烴(例如，石蠟油)之凝膠。彼等'HSBC凝膠'應展現200℃下之高流動性，在室溫以及較高溫度(滴點量測得凝膠在高於此點時開始變為液體的溫度)下凝膠出現的性質之間的平衡。欲成為商業上有效之溶液，彼等凝膠應易於混合且必須含有最少量之HSBC。該凝膠亦應保持住盡可能多的油，因此不存在顯著之油滲出。

在此實例中，三種不同之'油凝膠'藉由在熱的油-1(180℃)中添加4重量%之三種不同之HSBC(HSBC 1、HSBC 2、HSBC4)而製備。然後將彼等系統在180℃下在低剪應力混合器中進一步混合及均質化，歷時2小時。如表7所指示，根據本發明之HSBC得到顯著改良之機械效能，尤其在更高之溫度下與液態烴組合時。

表7

	油凝膠：在油中占4重量%之HSBC		
HSBC	在180℃下進行低剪應力混合	滴點5℃/min(℃)	在紙上滲出之油
	均質性	℃	目視程度
HSBC 1	+++	154	中
HSBC 2	-	183	低
HSBC 4	+	185	低

具最低Mw之HSBC1最易於混合，但無法達到所需之高溫效能，此係因為其在154℃時開始流動。此外，此HSBC1得到在與紙接觸時發生顯著滲移的'油凝膠'。當在180℃下混合時，高Mw之HSBC2及HSBC4皆達到高溫效能

(滴點為183℃至185℃)，但HSBC4呈現更佳之均質性(藉由目視檢查評估)。

實例3，在混配物中之應用

如下文及表9中所展示，根據本發明之HSBC亦得到顯著改良之機械效能，尤其在較高之溫度下與液態烴及其他聚合材料組合時。

五種HSBC在此以含有100份HSBC、150份油、40份均聚丙烯，60份碳酸鈣填充劑及少量添加劑之混合物之形式進行比較。所呈現之資料來自三種不同之混配過程，其包括每次為相當但不相同之材料。下表8給出在各混配過程中所使用之確切成分的更詳盡之細節：

表8

混配過程	油	均聚丙烯	$CaCO_3$ 填充劑	添加劑
A	油-2	PP-3	填充劑-2	0.6p 樹脂-1 +0.2p AO-1+0.2p AO-2
B	油-1	PP-2	填充劑-1	0.6p 樹脂-1 +0.2p AO-1+0.2p AO-4
C	油-1	PP-2	填充劑-1	0.6p 樹脂-1 +0.2p AO-1+0.2p AO-4

表9中呈現量測得之混配物性質。

表9

混配物：100份HSBC；150份油；40份PP；60份$CaCO_3$ 添加劑												
HSBC	硬度(3 s)			壓縮變形(70℃下歷時72 h)			壓縮變形(100℃下歷時24 h)			抗張強度(MD及PMD之平均值)		
	Shore A			%			%			MPa		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
HSBC 1		51			41			62			7,6	
HSBC 2	55	51	54	38	38	35	46	50	46	6,9	7,7	8,6
HSBC 3		51			40			53			8,2	
HSBC 4			54			37			46			9,4
HSBC 5	55			40			45			7,6		

由於用於製造混配物及受量測樣本之不同之成分來源及不同之二螺桿擠壓機及注射機器，所以在大多數量測而得之效能中觀察到某些小的變動。例如，對於相同比率之類似類型之成分，硬度值在51與55之範圍中變動。儘管如此，吾等可清晰地辨明，HSBC1之溫度效能顯著地次於其他HSBC。吾等亦可辨明，HSBC4之壓縮變形(100℃下歷時24h)優於HSBC3。作為2 mm注射片上之模壓方向上及垂直於模壓之方向上所量測得之抗張強度之平均值計算而得之斷裂抗張強度清晰地展示，在所有基於HSBC之混配物中，HSBC4得到最高抗張強度。

實例4，在存在及不存在動態硫化之情況下在混配物中之應用

在此實例中展示出，根據本發明之HSBC亦得到顯著改良之機械效能，尤其在較高溫度下與液態烴及其他聚合聚烯烴材料在存在及不存在動態硫化之情況下組合時。

以下實例證實，較之於基於HSBC2之混配物，對於基於HSBC4之混配物量測而得之在高溫下之優異彈性以及HSBC4混配物之更佳耐溶劑性。基於HSBC4之混配物在不存在額外之繁瑣動態固化步驟的情況下達到了在複雜的動態固化操作之後對相當混配物所量測而得之溫度效能。應瞭解，複雜動態固化技術之使用呈現多種消極副作用(例如，產生氣味、產生發色體、混配物加工性能降低、引入產品不一致性，此係由於難以將固化化學處理與高剪應力混合一起同時精確地控制)。

在非固化調配物(100份HSBC+100份油-1+50份PP-2+0.4份AO-3+0.4份AO-2)中及動態硫化混配物(100份HSBC+100份油-1+ 50份PP-2+0.4份AO-3+0.4份AO-2+5份TAC+10份DCP過氧化物)中比較HSBC-4與HSBC-2。見表10：

表10

基本混配物：100份HSBC+100份油+50份PP+添加劑					
非固化/固化		非固化調配物		動態硫化混配物	
HSBC		HSBC4	HSBC2	HSBC2	HSBC4
萃取之HSBC	重量%	12,5	35	0*	0*
硬度(3秒)	Shore A	69	68	67	66
CS (100℃下歷時24 h)	%	46	55	47	45

*動態硫化混配物(若適當地固化)展現良好耐溶劑性

在非固化混配物中，基於HSBC4之混配物在100℃下呈現較佳的彈性恢復(在此係經由更低壓縮變形進行量測)。此外，基於HSBC4之非固化混配物在甲苯中萃取HSBC之程度方面明顯勝過HSBC2混配物。

慮及動態硫化系統，吾人可見固化步驟未改良溫度效能，此係因為兩種固化混配物皆達到了與對非固化HSBC4混配物所量測之資料相同的CS資料。觀察到繁瑣動態化學固化技術僅有之優勢似乎為改良之耐甲苯萃取性。

實例5，在混配物中之應用

如下文之表11中所展示，根據本發明之HSBC給出甚至進一步顯著改良之機械效能及耐油性，尤其在更高之溫度下與液態烴、基於丙烯之聚合物及其他聚合材料組合時。

表 11

HSBC		100份 HSBC1	100份 HSBC4	100份HSBC4		
油-1		150份	150份	150份		
PP		40份 PP-2	40份 PP-2	20份PP-5		
其他塑膠		/	/	20份 PE-1	25份離聚物	25份 TPE-E-1
填充劑-1		60份	60份	/		
添加劑		0.2份AO-1+0.2份AO-4				
硬度 0s	Shore A	56	59	47	50	42
CS 70℃下歷時72h	%	41	37	28	43	31
CS 100℃下歷時24h	%	62	46	35	36	39
CS 125℃下歷時24h	%	75	59	36	43	52
CS 150℃下歷時24h	%	n.m.	82	58	67	75
模數100%平均值	MPa	1.45	1.70	1.25	1.50	1.10
模數300%平均值	MPa	2.17	2.50	1.90	2.20	1.80
抗張強度平均值	MPa	7.70	9.20	5.60	4.60	5.10
斷裂伸長率，平均%	%	912	850	690	730	710
在70℃下於ASTM 油#2中歷時24h 之後的重量增加	%	n.m.	20	25	25	30
在70℃下於ASTM 油#2中歷時24h 之後的T.S.保持	%	n.m.	76	87	100	87

以上實例證實，當將HSBC4與聚丙烯及其他塑膠組合時，可達成優異的混配物效能。尤其在70℃以上時，HSBC1之CS再次明顯居次。在70℃下於ASTM #2油中浸沒24h之後的相對低的重量增加及有效的抗張強度保持為對基於HSBC4之混配物量測而得之其他極具吸引力之新特徵。

實例6，加工性能之評估

在此實例中，且如表12中所陳述，基於熔體流動速率、混配物在典型加工溫度下於低壓下流動的容易程度對若干混配物之加工性能進行評估。

表 12

	混配物1	混配物2	混配物3	混配物4
HSBC	100份	100份	100份	100份
油	200份油-1	150份油-2	150份油-1	150份油-1
塑膠	80份PP-4	40份PP-3	40份PP-2	40份PP-2
填充劑	/	60份填充劑-2	60份填充劑-1	60份填充劑-1
添加劑	0.2份AO-1+ 0.2份AO-4	0.6份樹脂-1+ 0.2份AO-1+ 0.2份AO-2	0.6份樹脂-1+ 0.2份AO-1+ 0.2份AO-4	

吾人發現較之具有類似Mw的HSBC5，基於HSBC4之混配物具有較高MFR且因此具有較高流動性(由於80%至100%明顯高於63%)。

儘管HSBC4具有較高Mw，但其在混配物中顯示出與HSBC2及HSBC3相當之MFR(由於80%至100%與100%及105%並無實質差異)。

最低Mw之HSBC1得到明顯較高之流動(由於125%至310%高於80%至100%)。相對性能在表13中闡明。

表 13

HSBC混配物流動					
混配物調配物		混配物1	混配物2	混配物3	混配物4
MFR測試條件		180℃；2.16kg	230℃；5kg	200℃；5kg	230℃；5kg
MFR(HSBC2)	g/600s	23	55	17	21
MFR(HSBC2)/ MFR(HSBC2)	%	100	100	100	100
MFR(HSBC1)/ MFR(HSBC2)	%	310		125	
MFR(HSBC3)/ MFR(HSBC2)	%			105	
MFR(HSBC4)/ MFR(HSBC2)	%	100			80
MFR(HSBC5)/ MFR(HSBC2)	%		63		

五、中文發明摘要：

本發明提供一種高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其包含：

(a) 線性二嵌段共聚物(I)，其由通式(A-B)表示，其具有200,000至300,000的峰值表觀(peak apparent)分子量，

(b) 線性二臂嵌段共聚物(II)，其由通式$(A-B)_2X$表示，

(c) 三臂嵌段共聚物(III)，其由通式$(A-B)_3X$表示，

(d) 多於三臂之嵌段共聚物(IV)，其由通式$(A-B)_{n>3}X$表示，

(e) 副聚合結構(side polymeric structure, SPS)，其具有小於該線性二嵌段共聚物(I)的峰值表觀分子量，

其中A表示主要為聚(單乙烯基芳族烴)之嵌段且其中該聚(單乙烯基芳族烴)之含量自20重量%至35重量%之範圍內；其中B表示主要為聚(共軛二烯)之嵌段；其中X為三官能及/或四官能偶合劑之殘基；其中該嵌段共聚物組合物具有自450,000至800,000之範圍內的重量平均分子量M_w；且其中相對於總嵌段共聚物組合物之重量，嵌段共聚物之相對量分別對應於：I為5重量%至15重量%；II與III一起為70重量%至90重量%，其中III大於10重量%；IV小於10重量%且SPS小於10重量%，其中該等各別組份添加至多為100%。

六、英文發明摘要：

High molecular weight coupled block copolymer composition comprising

(a) a linear diblock copolymer (I) represented by the general formula (A-B), having a peak apparent molecular weight of from 200,000 to 300,000,

(b) a linear di-armed block copolymer (II), represented by the general formula $(A\text{-}B)_2X$,

(c) a tri-armed block copolymer (III), represented by the formula $(A\text{-}B)_3X$,

(d) a more than tri-armed block copolymer (IV), represented by the formula $(A\text{-}B)_{n>3}X$,

(e) side polymeric structures (SPS) having a peak apparent molecular weight below the linear diblock copolymer (I),

wherein A represents a block of predominantly poly(monovinyl aromatic hydrocarbon) and wherein the poly(monovinyl aromatic hydrocarbon) content is in the range of from 20 to 35 wt%; wherein B represents a block of predominantly poly(conjugated diene); wherein X is the residue of a trifunctional and /or tetrafunctional coupling agent; wherein the block copolymer composition has a weight average molecular weight M_w in the range of from 450,000 to 800,000, and wherein the relative amounts of block copolymers corresponds to: I is from 5 to 15 wt%; II and III together are from 70 to 90 wt%, wherein III is above 10 wt%; IV is below 10 wt% and SPS is less than 10 wt% respectively, relative to the weight of the total block copolymer composition, in which the respective components add up to 100 %.

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：

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)

公告本

100年3月7日修正替換頁

發明專利說明書

中文說明書替換頁(100年3月)

（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：096114088

※ 申請日期：96.4.20　　※IPC 分類：C08L 53/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

高分子量偶合嵌段共聚物組合物

HIGH MOLECULAR WEIGHT COUPLED BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商科騰聚合物美國有限責任公司

KRATON POLYMERS U.S. LLC

代表人：（中文/英文）

麥可　A　馬斯

MASSE, MICHAEL A.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國德州休士頓市公園路16400號

16400 PARK ROW, HOUSTON, TX 77084-5015, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　　U.S.A.

100. 8. -9
年 月 日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其包含：

(a) 線性二嵌段共聚物(I)，其由通式(A-B)表示，其具有230,000至275,000的峰值表觀(peak apparent)分子量，

(b) 線性二臂嵌段共聚物(II)，其由通式$(A-B)_2X$表示，

(c) 三臂嵌段共聚物(III)，其由通式$(A-B)_3X$表示，

(d) 多於三臂之嵌段共聚物(IV)，其由通式$(A-B)_{n>3}X$表示，

(e) 副聚合結構(side polymeric structure, SPS)，其具有小於該線性二嵌段共聚物(I)的峰值表觀分子量，

其中A表示主要為聚(單乙烯基芳族烴)之嵌段且其中該聚(單乙烯基芳族烴)之含量自20重量%至35重量%之範圍內；其中B表示主要為聚(共軛二烯)之嵌段；其中X為三官能及/或四官能偶合劑之殘基；其中該嵌段共聚物組合物具有自450,000至800,000之範圍內的重量平均分子量Mw；且其中相對於總嵌段共聚物之重量，嵌段共聚物之相對量分別對應於：I為5重量%至15重量%；II與III一起為70重量%至90重量%，其中III大於10重量%；IV小於10重量%且SPS小於10重量%，其中該等各別組份添加至多為100%。

2. 如請求項1之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其具有自450,000至600,000之範圍內的重量平均分子量，而該聚(單乙烯基芳族烴)含量自28重量%至32重量%之範圍內。

3. 如請求項1至2中任一項之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其包含：(a)線性二嵌段共聚物(I)，其由通式(A-B)表示，其具有自230,000至275,000之峰值表觀分子量，且其中(II)，(III)及(IV)分別具有(A-B)之該峰值表觀分子量的兩倍、三倍、三倍以上之峰值表觀分子量。

4. 如請求項1或2之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其中該單乙烯基芳族烴為純苯乙烯，且該共軛二烯為丁二烯、異戊二烯或其混合物。

5. 如請求項1或2之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其中該聚(共軛二烯)嵌段已被氫化至高達初始乙烯系不飽和性之至少80%之程度。

6. 如請求項1或2之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其中該聚(共軛二烯)嵌段已被氫化至高達初始乙烯系不飽和性之至少95%之程度。

7. 如請求項1或2之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其中以該等聚(共軛二烯)嵌段之重量計，該等氫化聚(共軛二烯)嵌段之乙烯含量自50重量%至65重量%之範圍內。

8. 如請求項1或2之高分子量偶合嵌段共聚物組合物，其中該等聚合物嵌段A具有自30,000至70,000之範圍內的真實分子量。

9. 一種用於製造如請求項1至8中任一項之高分子量偶合嵌段共聚物組合物之方法，其包含製備具有自230,000至275,000之峰值表觀分子量的線性二嵌段共聚物(I)，及將該二嵌段共聚物與四官能及/或三官能矽烷偶合劑偶合，

且其中該偶合劑以Si:Li為2:1至1:1之範圍內的當量比率進行使用，Si:Li表示該待偶合之初始嵌段共聚物中之活性末端。

10. 如請求項9之方法，其中應施用之偶合劑為甲基三(甲氧基)矽烷。

11. 一種成形物件，其係源自於將如請求項1至8中任一項之高分子量偶合嵌段共聚物組合物與展劑油、聚烯烴、聚(單乙烯基芳族)樹脂、烴溶劑，或其混合物混合。

12. 一種凝膠，其係源自於將如請求項1至8中任一項之高分子量偶合嵌段共聚物組合物與展劑油、聚烯烴、聚(單乙烯基芳族)樹脂、烴溶劑，或其混合物混合。