



(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 I591084 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：100131823

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl. : C08F291/02 (2006.01)

C08F8/36 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/29 美國

12/893,145

(71)申請人：科騰聚合物美國有限責任公司(美國) KRATON POLYMERS U.S. LLC (US)
美國

(72)發明人：佛羅德 約翰 FLOOD, JOHN (US)；布萊克威爾 瑞查德 BLACKWELL, RICHARD (US)；伊爾利奇 馬丁 EHRlich, MARTIN (US)；史奇洛伊德 陶德 SCHROEDER, TODD (US)；谷穆卡 傑爾茲 GUMULKA, JERZY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2004/0063865A1

US 2006/0147716A1

US 2008/0039584A1

US 2010/0204403A1

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 83 頁

(54)名稱

彈性且可透水—水汽之膜、其製備方法及其用途

ELASTIC, MOISTURE-VAPOR PERMEABLE FILMS, THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(57)摘要

本發明係關於諸如薄膜及塗層之膜及塗佈物品。該等膜包含至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物與至少一種磺化嵌段共聚物之組合，該至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化。包含該(該等)視情況經官能化之嵌段共聚物及該(該等)其他磺化嵌段共聚物之膜為彈性且可透水-水汽之膜，且因此，適用於以下用途之塗層：透氣衣服及鞋襪；工業工作服，包括潔淨室罩衣；醫學應用，諸如傷口輔料及防護服；床單及床墊或椅套；及其他非服裝應用。

The present disclosure relates to films such as membranes and coatings and to coated articles. The films comprise a combination of at least one elastomeric styrenic block copolymer which is optionally functionalized with functional groups different from sulfonic acid or sulfonate ester functional groups, and at least one sulfonated block copolymer. Films comprising the optionally functionalized block copolymer (s) and the additional sulfonated block copolymer(s) are elastic and are moisture-vapor permeable, and thus useful as coatings in breathable clothing and footwear, industrial workwear including cleanroom coveralls, in medical applications such as wound dressings and protective clothing, for bed sheets and mattress or seat covers, and other non-apparel applications.

指定代表圖：

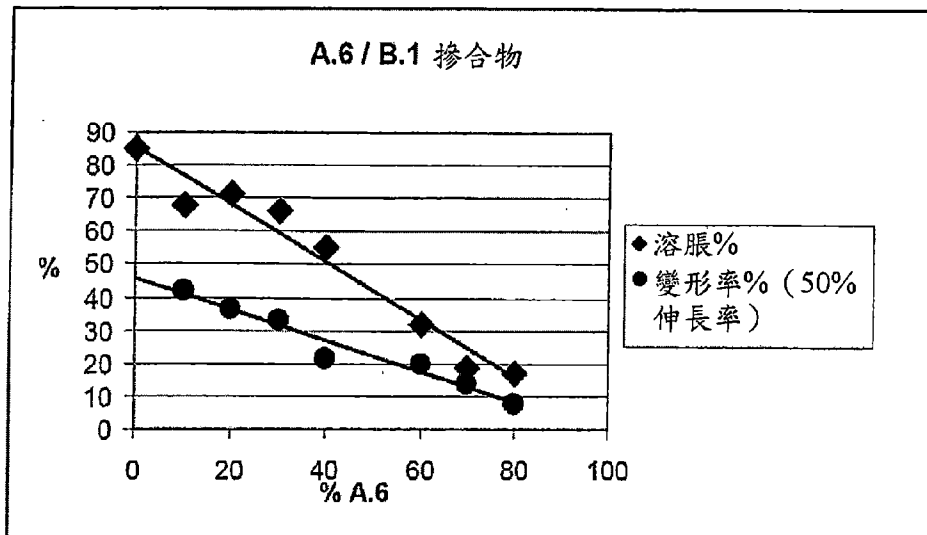
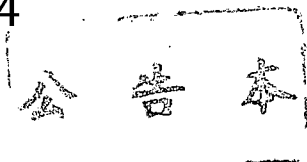


圖1



700. 12. 30

本

發明專利說明書

(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：

100131873

※申請日：

100.9.2

※IPC 分類：B32B

C08F 2/52 (2006.01)

8/36 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

彈性且可透水-水汽之膜、其製備方法及其用途

ELASTIC, MOISTURE-VAPOR PERMEABLE FILMS, THEIR
PREPARATION AND THEIR USE

二、中文發明摘要：

本發明係關於諸如薄膜及塗層之膜及塗佈物品。該等膜包含至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物與至少一種磺化嵌段共聚物之組合，該至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化。包含該(該等)視情況經官能化之嵌段共聚物及該(該等)其他磺化嵌段共聚物之膜為彈性且可透水-水汽之膜，且因此，適用於以下用途之塗層：透氣衣服及鞋襪；工業工作服，包括潔淨室罩衣；醫學應用，諸如傷口輔料及防護服；床單及床墊或椅套；及其他非服裝應用。

三、英文發明摘要：

The present disclosure relates to films such as membranes and coatings and to coated articles. The films comprise a combination of at least one elastomeric styrenic block copolymer which is optionally functionalized with functional groups different from sulfonic acid or sulfonate ester functional groups, and at least one sulfonated block copolymer. Films comprising the optionally functionalized block copolymer(s) and the additional sulfonated block copolymer(s) are elastic and are moisture-vapor permeable, and thus useful as coatings in breathable clothing and footwear, industrial workwear including cleanroom coveralls, in medical applications such as wound dressings and protective clothing, for bed sheets and mattress or seat covers, and other non-apparel applications.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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】

本發明係關於諸如薄膜及塗層之膜及塗佈物品。該等膜包含至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物與至少一種磺化嵌段共聚物之組合，該至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化。包含該(該等)視情況經官能化之嵌段共聚物及該(該等)其他磺化嵌段共聚物之膜為彈性且可透水-水汽之膜，且因此，適用於例如以下用途之塗層：透氣衣服及鞋襪；工業工作服，包括潔淨室罩衣；醫學應用，諸如傷口輔料及防護服；床單及床墊或椅套；及其他非服裝應用。

【先前技術】

近年來，已開發許多織物，各種製造商所主張之該等織物為可透水-水汽的。此等材料通常描述為透氣織物，且其通常併有連續聚合物膜。該膜可呈直接塗覆於織物之塗佈薄層形式，或呈隨後以熱方法或用黏著層黏合於織物之預鑄膜形式。直接塗層可包含一個完整層或更多(通常一系列)不同層，例如直接附接於織物之底塗層或黏結層、一或多個中間塗層及最外或上塗層。因此，直接塗層整體上可具有相同聚合物組成，但更通常包含藉由連續塗佈操作所塗覆之一系列不同聚合物組成，詳言之，底塗層及上塗層通常具有實質上不同的聚合物組成。

完整塗層、各別塗佈層、預鑄膜及黏著劑可由微孔聚合物或親水性聚合物形成，或其各種組合可用於製造透氣材

料。關於此技術之適用參考書(包括製造技術及機器之描述)為「New Materials Permeable to Water Vapour」, Harro Träubel博士, Springer-Verlag (Berlin), 1999。

透氣材料主要用於高效服裝領域, 儘管此等材料亦用於鞋襪及工業衣服以及一些其他非服裝應用(諸如軍隊及急救人員(first responder))。聚合物薄膜之水-水汽滲透性足以允許有感及無感排出的汗液擴散離開身體。

苯乙烯類嵌段共聚物為此項技術所熟知。一般而言, 苯乙烯類嵌段共聚物(「SBC」)可包含內部聚合物嵌段及末端聚合物嵌段, 其包含化學上不同的單體類型, 由此提供特定所需性質。舉例而言, 在較常見形式中, SBC可具有共軛二烯之內部嵌段及具有芳族烯基芳烴之外部嵌段。聚合物嵌段之不同性質的相互作用可獲得不同聚合物特徵。舉例而言, 內部共軛二烯嵌段以及「較硬」芳族烯基芳烴外部嵌段之彈性體性質一起形成適用於各種應用之聚合物。該等SBC可經由連續聚合及/或經由偶合反應來製備。

亦已知SBC可經官能化以進一步改變其特徵。舉例而言, SBC可藉由將諸如羧酸、酯或醯胺、膦酸酯基或磺酸酯基之官能基引入聚合物之主鏈中來修飾。將官能基併入含有不飽和性之聚合物中之方法教示於例如 US 3,135,716、US 3,150,209及US 4,409,357中。官能基併入氫化SBC中之替代性程序教示於例如 US 4,578,429及US 4,970,265中。

藉由將磺酸或磺酸酯官能基添加至聚合物主鏈中而官能

化之第一SBC之一揭示於例如Winkler之US 3,577,357中。所得嵌段共聚物之特徵為具有一般組態A-B-(B-A)₁₋₅，其中各A為非彈性體磺化單乙烯基芳烴聚合物嵌段且各B為實質上飽和彈性體 α -烯烴聚合物嵌段，該嵌段共聚物磺化至足以在總聚合物中提供至少1重量%硫及每個單乙烯基芳烴單元提供至多一個磺化組分之程度。磺化聚合物可按原樣使用，或可以其酸、鹼金屬鹽、銨鹽或胺鹽形式使用。根據Winkler，聚苯乙烯經氫化之聚異戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物經包含三氧化硫/磷酸三乙酯於1,2-二氯乙烷中之磺化劑處理。磺化嵌段共聚物被描述為具有吸水特徵，其可適用於水淨化薄膜及其類似物中，但隨後發現不可鑄成膜(US 5,468,574)。

最近，Willis等人之US 7,737,224揭示磺化聚合物之製備且說明在水中為固體的磺化嵌段共聚物，其包含至少兩個聚合物末端嵌段及至少一個飽和聚合物內部嵌段，其中各末端嵌段為抗磺化之聚合物嵌段且至少一個內部嵌段為易磺化之飽和聚合物嵌段，且其中至少一個內部嵌段磺化至嵌段中具有10莫耳%至100莫耳%易磺化單體之程度。磺化嵌段共聚物被描述為能夠輸送高量水-水汽，同時在水存在下具有良好尺寸穩定性及強度，且對於需要以下之組合的最終應用而言為有價值材料：良好濕強度、良好水及質子輸送特徵、良好甲醇抗性、易形成膜或薄膜、障壁性質、可控的撓性及彈性、可調節硬度、及熱/氧化穩定性。

另外，Dado等人之WO 2008/089332揭示一種製備磺化嵌段共聚物之方法，說明例如具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B之前驅嵌段共聚物的磺化，其中各A嵌段為抗磺化之聚合物嵌段且各B嵌段為易磺化之聚合物嵌段，其中該等A及B嵌段實質上不含烯烴不飽和性。前驅嵌段共聚物與進一步包含至少一種非鹵化脂族溶劑之反應混合物中的硫酸醯酯反應。根據Dado等人，該方法產生的反應產物包含具有可確定尺寸及分佈之磺化聚合物微胞及/或其他聚合物聚集體。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明大致提供一種膜，其包含聚合物組分(a)及(b)，其中

- a) 為至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，
 - b) 為至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，且
- 其中(a)及(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在。

在第二態樣中，本發明提供根據以上態樣之膜，其中(a)與(b)之比率為約0.5:1至約5:1。

在第三態樣中，本發明提供根據以上兩個態樣中任一者的膜，其中組分(a)為或包含至少一種苯乙烯類嵌段共聚

物，其具有一般組態 $A-B$ 、 $A-B-A$ 、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ ，其中 n 為整數約 2 至約 30，且 X 為偶合劑之殘基，各 A 嵌段獨立地為數目平均分子量為 3,000 至 60,000 之一或多種烯基芳烴的聚合物嵌段；且

各 B 嵌段獨立地為一或多種共軛二烯與 0 wt.% 至約 75 wt.% 一或多種烯基芳烴之聚合物嵌段，該嵌段不含有顯著程度之烯烴不飽和性且數目平均分子量為 10,000 至 300,000；

其中該苯乙烯類嵌段共聚物中之烯基芳烴總量為約 2 wt.% 至約 75 wt.%。

在第四態樣中，本發明提供根據以上三個態樣中任一者的膜，其中組分 (a) 為或包含至少一種苯乙烯類嵌段共聚物，其具有約 5 wt.% 至約 65 wt.% 之烯基芳烴總量。

在第五態樣中，本發明提供根據以上四個態樣中任一者的膜，其中組分 (a) 為或包含至少一種 $S-E/B-S$ 或 $S-E/P-S$ 嵌段共聚物，其視情況經官能化。

在第六態樣中，本發明提供根據以上五個態樣中任一者的膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分 (a) 由一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。

在第七態樣中，本發明提供根據以上第一至第五態樣中任一者的膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分 (a) 由一或多種官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。

在第八態樣中，本發明提供根據以上第一至第五態樣中任一者的膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分 (a) 由一或多

種官能化苯乙烯類嵌段共聚物及一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。

在第九態樣中，本發明提供根據以上八個態樣中任一者的膜，其中組分(b)為或包含至少一種磺化嵌段共聚物，其具有一般組態A-B-A、A-B-A-B-A、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 、A-D-B-D-A、A-B-D-B-A、 $(A-D-B)_nX$ 、 $(A-B-D)_nX$ ，其中n為整數2至約30，且X為偶合劑殘基，且其中各D嵌段為抗磺化之聚合物嵌段且複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段相同或不同。

在第十態樣中，本發明提供根據以上九個態樣中任一者的膜，其中組分(b)為或包含至少一種磺化嵌段共聚物，其具有一般組態A-B-A、A-B-A-B-A、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 、A-D-B-D-A、A-B-D-B-A、 $(A-D-B)_nX$ 、 $(A-B-D)_nX$ ，其中n為整數2至約30，且X為偶合劑殘基，且其中各D嵌段為抗磺化之聚合物嵌段且複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段相同或不同，且其中各D嵌段係選自由以下組成之群：(i)聚合或共聚合之選自異戊二烯、1,3-丁二烯之共軛二烯，在氫化前其乙烯基含量介於20莫耳%與80莫耳%之間；(ii)聚合丙烯酸酯單體；(iii)矽聚合物；(iv)聚合異丁烯；及(v)其混合物，其中含有聚合1,3-丁二烯或異戊二烯之任何區段隨後經氫化。

在第十一態樣中，本發明提供根據以上十個態樣中任一者的膜，其中該膜在50%伸長率下具有不超過50%變形率(set)。

在第十二態樣中，本發明提供根據以上十一個態樣中任一者的膜，其中該膜如下文所述之程序所量測的水-水汽穿透率為每天至少 $1,000 \text{ g/m}^2$ 。

在第十三態樣中，本發明提供包含基板及塗層之塗佈物品，其中該塗層為根據以上十二個態樣中任一者的膜。

在第十四態樣中，本發明提供根據以上第十三態樣之塗佈物品，其中該基板為天然或合成、編織或非編織材料或其混合物。

在第十五態樣中，本發明提供根據以上第十三或第十四態樣之塗佈物品，其中該基板為撓性或彈性基板。

在第十六態樣中，本發明提供彈性薄膜，其包含聚合物組分(a)及(b)，其中

a) 為至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，

b) 為至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，且

其中組分(a)及(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在，該等薄膜在50%伸長率下具有不超過50%變形率，且如藉由下文所述之程序所量測的水-水汽穿透率為每天至少 $1,000 \text{ g/m}^2$ 。

在特定態樣中，本發明提供彈性薄膜，其包含根據以上

第二至第十態樣中任一者的膜之聚合物組分(a)及(b)。

在第十七態樣中，本發明提供塗佈及鑄膜組合物，其包含液相及聚合物組分(a)及(b)，其中

a)為至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，

b)為至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，

且組分(a)及(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在。

在特定態樣中，本發明提供塗佈及鑄膜組合物，其包含根據以上第二至第十態樣中任一者的膜之聚合物組分(a)及(b)。

在第十八態樣中，本發明提供根據前述兩個態樣之塗佈及鑄膜組合物，其中該液相包含一或多種有機溶劑。

在第十九態樣中，本發明提供根據前述三個態樣之塗佈及鑄膜組合物，其中該液相包含一或多種非質子性有機溶劑。

在第二十態樣中，本發明提供根據前述四個態樣之塗佈及鑄膜組合物，其固體含量不超過50 wt.%。

在第二十一態樣中，本發明提供根據前述五個態樣之塗佈及鑄膜組合物，其呈水性或非水性分散液形式。

在第二十二態樣中，本發明提供根據前述六個態樣之塗

佈及鑄膜組合物，其呈非水性分散液或溶液形式。

【實施方式】

本文揭示實施方式；然而，應瞭解所述實施例僅舉例說明本發明且本發明可以所述實施例之各種替代形式實施。因此，本文在描述實施例時所提出之特定結構及功能細節不應理解為具限制性，而僅作為申請專利範圍之基礎及作為教示熟習此項技術者以不同方式利用本發明之代表性基礎加以理解。

本文中所提及之所有公開案、專利申請案及專利係以全文引用的方式併入本文中。在矛盾情況下，意欲以本說明書(包括定義)為準。

除非另外特別規定，否則本文中所使用之所有技術術語均具有熟習此項技術者通常所瞭解之含義。

另外，除非另外特別規定，否則如本文中所使用之以下表述應理解為具有以下含義。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用之表述「膜」係指可能或可能不與基板接觸之連續薄片。該表述尤其涵蓋薄膜及塗層。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用之表述「塗層」係指塗覆於基板表面的單層、雙層或多層直接塗層或層合物。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用之表述「wt.%」係指以乾重計每100重量份聚合物之單體重量份數目，或每100重量份指定組合物之成分重量份數目。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用且與聚合物有關之表述「分子量」係指數目平均分子量。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用之表述「溶液」係指在分子或離子層面上，一或多種物質(溶質)於一或多種液體物質(溶劑)中之液態均勻分散混合物。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用之表述「分散液」係指具有連續液相及至少一種不連續相之系統。該不連續相可由固體、細粉狀粒子及/或液滴(包括膠體粒子及微胞)構成。如本文中所使用之表述「分散液」尤其包括至少一種不連續相呈微胞形式之系統。又，當不連續相僅僅由液滴構成時，表述「分散液」尤其涵蓋「乳液」。一般技術者將容易瞭解，在分子層面上，分散液、膠態或微胞溶液及溶液之間不存在明顯差異。因此，微胞分散液在本文中亦可稱為微胞溶液。

除非另外特別規定，否則如本文中所使用且與膜有關之表述「彈性(elastic/elasticity)」係指在移除變形力或壓力後其部分或完全恢復其原始形態之能力。該等表述尤其涵蓋「可拉伸」及「拉伸性」，亦即在移除拉伸力後，膜部分或完全恢復其原始尺寸之能力。

此外，本文所揭示之所有範圍均意欲包括所提及之上限及下限的任何組合，即使特定組合及範圍未特別列出。相應地，本文所提及之所有上限及下限值均意欲允許其任何組合，即使特定組合及範圍未明確說明。

根據本發明之若干實施例，令人驚訝地發現，基於視情

況經官能化之SBC及磺化嵌段共聚物的膜展現彈性以及水-水汽滲透性。根據本發明之若干實施例，亦令人驚訝地發現，可使用塗佈組合物獲得改良之可拉伸輕質塗層。另外，令人驚訝地發現本發明之若干實施例的膜具有抗擦性。根據本發明之若干特定實施例，更令人驚訝地發現，有可能獲得可反覆拉伸而對水滲透性無有害影響之塗層。

本文所揭示之膜廣泛適合於各種現實應用，且尤其適合於需要水-水汽輸送品質及低重量、高耐久性及彈性之應用。

在一些實施例中，根據本發明之實施例可使用的視情況經官能化之SBC包括如US RE 27,145、US 3,634,549、US 3,670,054、US 3,700,633、US 4,578,429、US 4,603,155、US 4,946,899、US 4,970,265、US 6,211,292及US 6,515,083中所述之SBC組合物，其中每一者之各別揭示內容以引用的方式併入本文中。

在一些實施例中，根據本發明之實施例可使用的磺化嵌段聚合物包括如Willis等人之US 7,737,224中所述的磺化嵌段共聚物，該案之整個揭示內容以引用的方式併入本文中。包括如US 7,737,224中所述之磺化嵌段共聚物的磺化嵌段聚合物可根據Dado等人之WO 2008/089332的方法來製備，該案之整個揭示內容以引用的方式併入本文中。

A. 視情況經官能化之SBC

苯乙烯類嵌段共聚物可藉由許多不同方法來製備，包括陰離子聚合、緩和陰離子聚合、陽離子聚合、齊格勒-納

他聚合(Ziegler-Natta polymerization)及活性鏈或穩定自由基聚合。陰離子聚合更詳細地描述於下文及參考文獻中。製備苯乙烯類嵌段共聚物之緩和陰離子聚合方法揭示於例如US 6,391,981、US 6,455,651及US 6,492,469中，其中每一者以引用的方式併入本文中。製備嵌段共聚物之陽離子聚合方法揭示於例如US 6,515,083及US 4,946,899中，其中每一者以引用的方式併入本文中。

可用於製備嵌段共聚物之活性齊格勒-納他聚合方法最近由G.W. Coates, P.D. Hustad及S. Reinartz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002)評述；H. Zhang及K. Nomura之隨後出版物(*J. Am. Chem. Soc., Comm.*, 2005)描述特定地製備苯乙烯類嵌段共聚物之活性齊格勒-納他技術。氮氧化物調控之活性自由基聚合化學領域中的大量著作已有評述；參見C.J. Hawker, A.W. Bosman及E. Harth, *Chem. Rev.*, 101(12), 3661-3688 (2001)。如此評述中所概述，苯乙烯類嵌段共聚物可藉由活性或穩定自由基技術來合成。當製備前驅聚合物時，氮氧化物調控之聚合方法為較佳活性鏈或穩定自由基聚合方法。

A.1 視情況經官能化之SBC的聚合物結構

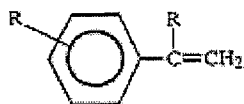
在一些實施例中，本發明之塗佈分散液包含至少一種氫化苯乙烯類嵌段共聚物。適合之氫化苯乙烯類嵌段共聚物包括例如US 3,595,942、US Re. 27,145、US 3,700,633、US 4,089,913、US 4,122,134、US 4,267,284、US 4,603,155、US 5,191,024、US 5,306,779、US 5,346,964、

US 6,197,889及US 7,169,848中所述之氫化嵌段共聚物，該等專利全部以引用的方式併入本文中。

在一些實施例中，氫化嵌段共聚物具有一般組態A-B、A-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 或其混合物，其中n為整數約2至約30，且X為偶合劑之殘基，各A嵌段獨立地為數目平均分子量為3,000至60,000之一或多種烯基芳烴的聚合物嵌段；且各B嵌段獨立地為一或多種共軛二烯及0 wt.%至約75 wt.%一或多種烯基芳烴之聚合物嵌段，該嵌段不含有顯著程度之烯烴不飽和性且數目平均分子量為30,000至300,000；

其中該氫化嵌段共聚物中之烯基芳烴總量為約2 wt.%至約75 wt.%或約5 wt.%至約65 wt.%。

根據適合之氫化嵌段共聚物的一些實施例，適用作A嵌段之單體前驅體的乙烯基芳族烴具有直接連接於芳族環之乙烯基，亦即 $-CH=CH_2$ 基團，且具有總共至多12個碳原子。較佳乙烯基芳族烴為苯乙烯及苯乙烯同系物，諸如下式之彼等化合物

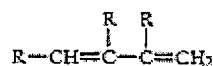


其中各R獨立地為氫或 C_1 - C_4 烷基。該等化合物之說明性實例為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對乙基苯乙烯、間丙基苯乙烯及 $\alpha,4$ -二甲基苯乙烯。苯乙烯及 α -甲基苯乙烯構成乙烯基芳族烴之較佳種類且苯乙烯尤為較佳。

在一些實施例中，嵌段共聚物之A嵌段獨立地至少主要為聚合乙烯基芳族烴且較佳為均聚合嵌段。在其他實施例中，一或多個A嵌段為其中B嵌段之一些單體與嵌段A之主要乙烯基芳族烴單體共聚合的嵌段。該等嵌段稱為梯度嵌段且具有至少約85 mol%及較佳至少93 mol%聚合乙烯基芳族烴，其中任何剩餘部分為嵌段B之共軛二烯烴。在其他實施例中，A嵌段含有乙烯基芳族之混合物。

A嵌段之平均分子量通常為約3,000至約60,000、或約4,000至約55,000、或約5,000至約50,000。

根據適合之氫化嵌段共聚物的一些實施例，各B嵌段獨立地至少主要為聚合共軛二烯烴。適用作B嵌段之單體的二烯烴為包括至多8個碳原子之共軛二烯烴，諸如下式之彼等共軛二烯



其中各R獨立地為氫或C₁-C₄烷基。該等二烯烴之說明性實例為丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-辛二烯、1,3-戊二烯及2-甲基-1,3-己二烯。較佳共軛二烯烴為丁二烯及異戊二烯且丁二烯尤為較佳。在梯度嵌段之情況下，各B嵌段至少主要為聚合二烯烴，其中B嵌段為至少約85 mol%及較佳至少約93 mol%聚合二烯烴，其中任何剩餘部分為A嵌段之乙烯基芳族烴。在一些實施例中，存在於氫化嵌段共聚物中之一或多個或所有B嵌段為二烯烴之均聚嵌段。在其他實施例中，存在於氫化嵌段共聚物中之一或多個或所有B嵌段為混聚二烯烴之嵌段。當B嵌段為

或包含共聚合區段時，該共聚合區段可具有無規共聚物結構或梯度共聚物結構。

另外，在聚合二烯烴嵌段中，可能存在且一般觀察到兩種聚合模式。在所謂的1,4聚合中，四碳二烯烴部分之各碳原子併入聚合物鏈中，其隨後包括由烯鍵連接之兩個碳原子。在所謂的1,2聚合中，聚合涉及共軛二烯烴之僅一個碳碳雙鍵。該鍵之碳原子將併入聚合物鏈中，其隨後將含有側位不飽和基團。兩種聚合模式之控制屬於此項技術範圍內。在一些特定實施例中，氫化嵌段共聚物包含一或多個B嵌段，其中約25莫耳%至約60莫耳%、或約35莫耳%至55莫耳%、或約40莫耳%至約50莫耳%之單元為1,2-聚合之結果。B嵌段之平均分子量適當地為約30,000至約300,000、或約30,000至約150,000、或約40,000至約130,000。

根據適合之氫化嵌段共聚物的一些實施例，以總嵌段共聚物計，A嵌段在總嵌段共聚物中佔約2 wt.%至約65 wt.%、或約5 wt.%至約55 wt.%、或約7 wt.%至約50 wt.%。

根據一些實施例，適合之氫化嵌段共聚物的平均分子量一般為約25,000至約350,000、或約35,000至約300,000。此等平均分子量藉由習知技術測定，諸如氬計數法或滲透壓量測。

適合之氫化嵌段共聚物的結構可改變且將視用於產生嵌段共聚物之聚合方法而定。在一態樣中，嵌段共聚物稱為

線性共聚物且藉由連續聚合嵌段而產生。舉例而言，在產生三嵌段聚合物時，經由使用引發劑、較佳為烷基鋰化合物而使A嵌段之乙烯基芳族烴聚合。接著引入嵌段B之共軛二烯烴且隨後引入第二A嵌段所需之乙烯基烴。該嵌段共聚物之特徵為ABA。二嵌段聚合物可藉由使用鋰引發劑使A嵌段聚合且隨後引入第二嵌段之共軛二烯烴而產生。該聚合物之特徵為AB。在引入下一嵌段之單體前各嵌段之單體的實質上完全聚合將導致形成均聚合嵌段。若在任一嵌段完全聚合之前引入下一嵌段之單體，則將產生梯度嵌段。使用類似連續聚合技術產生特徵為ABABA、ABAB、ABABABA或甚至更高嵌段數目之聚合物的嵌段共聚物。亦可經由使用偶合劑偶合或連接生長中的聚合物鏈來產生嵌段共聚物，尤其為嵌段數目相對高之彼等嵌段共聚物。使用諸如二鹵烷烴之雙官能偶合劑將導致產生線性聚合物，但使用具有三個或三個以上官能基之偶合劑(例如四鹵化矽或二羧酸二烷基酯)將導致形成分別稱為輻射狀或分支聚合物之聚合物。

在特定實施例中，嵌段共聚物為以下類型之線性聚合物：聚苯乙烯-聚丁二烯(SB)、聚苯乙烯-聚異戊二烯(SI)、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)、聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚丁二烯(SIS)、聚(α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚(α -甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)-聚異戊二烯-聚(α -甲基苯乙烯)。該等嵌段共聚物包括例如KRATON® D、G及RP熱塑性橡膠。在其他特定實施例中，嵌段共聚物為S-E/B-S

或 S-E/P-S 嵌段共聚物。該等嵌段共聚物包括例如 KRATON® A 及 G 熱塑性橡膠。

嵌段共聚物之氫化亦為此項技術所熟知且包括在阮尼鎳 (Raney nickel) 或細粉狀形式之貴金屬元素 (例如細粉狀鉑或鈀) 存在下催化氫化。該氫化通常導致 A 嵌段中之芳族不飽和之大部分 (若非全部) 不飽和性以及脂族 B 嵌段之烯系不飽和性發生氫化。在產生本發明之摻合物的組分時，使用部分氫化，其用以使各脂族 B 嵌段之大部分不飽和性發生任何實質程度的氫化，而不使 A 嵌段之芳族環的不飽和性發生氫化。氫化方法由 US 3,113,986 及 US 4,226,952 之揭示內容說明。適合之部分氫化嵌段共聚物為如下彼等嵌段共聚物：其中不超過 25% 及較佳不超過 5% 芳族不飽和性已氫化且在氫化後在氫化聚合共軛二烯烴嵌段中殘餘不飽和性為不飽和性之約 0.5% 至約 20%。

部分氫化嵌段共聚物通常依據嵌段共聚物前驅體之結構及脂族嵌段之「表觀」結構來鑑別。因此，SBS 嵌段共聚物之部分氫化將產生具有氫化中間嵌段之聚合物，其在由 1,4-聚合所產生之中間嵌段的情況下表觀上為聚乙烯且在由一部分 1,2-聚合及一部分 1,4-聚合所產生之中間嵌段單元的情況下為乙烯/丁烯共聚物。此等物質分別由 SES 及 S-E/B-S 表示。相應二嵌段聚合物稱為 SE 或 SEB。藉由中間嵌段中之高度 1,4-結構之 SIS 嵌段共聚物的部分氫化所產生之聚合物在氫化後由於中間嵌段與乙烯/丙烯共聚物之相似性而稱為 S-E/P-S 聚合物。此等類型之部分氫化嵌段共

聚物亦為此項技術所熟知，其中一些為商業性的。舉例而言，某些部分氫化嵌段共聚物以KRATON® G熱塑性橡膠銷售。

A.2 製備聚合物之總體陰離子方法

陰離子聚合方法包含使溶液狀態下之適合單體與鋰引發劑聚合。用作聚合媒劑之溶劑可為任何烴，其不與形成中的聚合物之活性陰離子鏈末端反應，容易在商業聚合裝置中處理，且向產物聚合物提供適當可溶性特徵。舉例而言，一般缺乏可電離氫原子之非極性脂族烴成為尤其適合之溶劑。常用環烷烴，諸如環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷，其全部為相對非極性的。其他適合之溶劑將為熟習此項技術者所知且可選擇以在一組特定製程條件下有效進行，其中聚合溫度為主要考慮因素之一。

製備本發明之嵌段共聚物的起始物質包括上述初始單體。用於陰離子共聚合之其他重要起始物質包括一或多種聚合引發劑。在本發明中，適合之引發劑包括例如烷基鋰化合物，諸如第二丁基鋰、正丁基鋰、第三丁基鋰、戊基鋰及其類似物；及其他有機鋰化合物，包括二元引發劑，諸如間二異丙烯苯之二第二丁基鋰加合物。其他該等二元引發劑揭示於US 6,492,469中，該案之揭示內容以引用的方式併入本文中。在各種聚合引發劑中，第二丁基鋰為較佳。聚合混合物(包括單體及溶劑)中引發劑的用量可根據每個所需聚合物鏈一個引發劑分子來計算。鋰引發劑方法已熟知且描述於例如US 4,039,593及US Re. 27,145中，其

中每一者之揭示內容以引用的方式併入本文中。

製備本發明之嵌段共聚物的聚合條件通常類似於一般用於陰離子聚合之條件。聚合較佳在約 -30°C 至約 150°C 、更佳約 10°C 至約 100°C 且鑒於工業限制最佳約 30°C 至約 90°C 之溫度下進行。聚合在惰性氛圍下、較佳在氮氣下進行，且亦可在範圍為約0.5巴至約10巴之壓力下完成。此共聚合一般需要小於約12小時，且可在約5分鐘至約5小時內完成，此視溫度、單體組分之濃度及所需聚合物之分子量而定。當組合使用兩種或兩種以上單體時，可使用選自無規、嵌段、梯度嵌段、控制分佈嵌段及類似共聚合形式之任何共聚合形式。

熟習此項技術者應瞭解陰離子聚合方法可藉由添加諸如烷基鋁、烷基鎂、烷基鋅或其組合之路易斯酸(Lewis acid)來緩和。所添加之路易斯酸對聚合方法的作用為降低活性聚合物溶液之黏度，從而允許在高聚合物濃度下操作且因此使用較少溶劑之方法；增強活性聚合物鏈末端之熱穩定性，其允許在較高溫度下聚合且又降低聚合物溶液之黏度，從而允許使用較少溶劑；及減慢反應速率，其允許在較高溫度下聚合，同時使用與標準陰離子聚合方法中所用相同的移除反應熱之技術。

使用路易斯酸緩和陰離子聚合技術之處理益處已揭示於US 6,391,981、US 6,455,651及US 6,492,469中，其中每一者之揭示內容以引用的方式併入本文中。相關資訊揭示於US 6,444,767及US 6,686,423中，其中每一者之揭示內容以

引用的方式併入本文中。藉由該緩和陰離子聚合方法所製備之聚合物可具有與使用習知陰離子聚合方法所製備之聚合物相同的結構，且因此，此方法可適用於製備本發明之聚合物。對於路易斯酸緩和陰離子聚合方法，介於100°C與150°C之間的反應溫度為較佳，因為在此等溫度下有可能在極高聚合物濃度下進行反應。雖然可使用化學計量過量之路易斯酸，但在大多數情況下在改良處理中調整過量路易斯酸之額外成本並無足夠益處。較佳每莫耳活性陰離子性鏈末端使用約0.1莫耳至約1莫耳路易斯酸以使用緩和陰離子聚合技術達成方法效能之改良。

輻射狀(分支)聚合物之製備需要稱為「偶合」之聚合後步驟。在上述輻射狀式中， n 為整數3至約30、較佳為約3至約15且更佳為3至6，且 X 為偶合劑之殘餘物或殘基。各種偶合劑已為此項技術所知且可用於製備嵌段共聚物。此等偶合劑包括例如二鹵烷烴、鹵化矽、矽氧烷、多官能環氧化物、二氧化矽化合物、一元醇羧酸酯(例如苯甲酸甲酯及己二酸二甲酯)及環氧化油。星形聚合物係用例如US 3,985,830、US 4,391,949及US 4,444,953以及CA 716,645中所揭示之聚烯基偶合劑來製備，其中每一者之揭示內容以引用的方式併入本文中。適合之聚烯基偶合劑包括二乙烯基苯，且較佳為間二乙烯基苯。較佳為四烷氧基矽烷，諸如四甲氧基矽烷(TMOS)及四乙氧基矽烷(TEOS)；三烷氧基矽烷，諸如甲基三甲氧基矽烷(MTMS)；脂族二酯，諸如己二酸二甲酯及己二酸二乙酯；及二縮水甘油基芳族環

氧化合物，諸如自雙酚A與表氯醇之反應得到的二縮水甘油醚。

線性聚合物亦可藉由聚合後「偶合」步驟來製備。然而，不同於輻射狀聚合物，上述式中之「n」為整數2，且X為偶合劑之殘餘物或殘基。

A.3 製備選擇性、部分或完全氫化嵌段共聚物之方法

如上所述，在一些情況下，亦即(1)當B內部嵌段中存在二烯時，(2)當A嵌段為1,3-環二烯之聚合物時，(3)當存在抗衝擊改質劑嵌段D時及(4)當A嵌段為乙烯基含量小於35莫耳%之共軛二烯聚合物時，較佳使嵌段共聚物之非芳族雙鍵選擇性、部分或完全氫化。氫化一般改良熱穩定性、紫外光穩定性、氧化穩定性及因此改良最終聚合物之耐氣候性，且降低使A嵌段或D嵌段磺化之風險。

氫化可經由先前技術中已知之若干種氫化或選擇性氫化方法中的任一者來進行。該氫化使用諸如例如 US 3,595,942、US 3,634,549、US 3,670,054、US 3,700,633及 US Re. 27,145中所教示之方法來完成，其中每一者之揭示內容以引用的方式併入本文中。此等方法操作可氫化含有烯系(非芳族)不飽和性之聚合物且係基於適合之催化劑的操作。該催化劑或催化劑前驅體較佳包含第8至10族金屬，諸如鎳或鈷，其與適合之還原劑組合，諸如烷基鋁或選自元素週期表之第1、2及13族之金屬(尤其為鋰、鎂或鋁)的氫化物。此製備可在適合之溶劑或稀釋劑中，在約20°C至約80°C之溫度下完成。其他適用催化劑包括基於鈦

之催化劑系統。

氫化可選擇性進行，亦即在還原至少約90%之非芳族雙鍵且還原0%至10%之芳族雙鍵的條件下進行。較佳還原至少約95%之非芳族雙鍵，且更佳還原約98%之非芳族雙鍵。

一旦氫化完成，較佳藉由以約0.5份酸水溶液與1份聚合物溶液之體積比將聚合物溶液與相對大量之酸水溶液(較佳為1重量%至30重量%酸)一起攪拌來氧化及萃取催化劑。該酸之性質並不關鍵。適合之酸包括磷酸、硫酸及有機酸。此攪拌在約50°C下持續約30分鐘至約60分鐘，同時用氧氣與氮氣之混合物鼓泡。在此步驟中必須注意避免形成氧氣與烴之爆炸混合物。

A.4 製備官能化SBC之方法

用於官能化選擇性氫化嵌段共聚物之特定方法並不關鍵。酸及羥基官能化SBC宜如US 4,578,429中所教示來製備，該案之各別揭示內容以引用的方式併入本文中。該專利描述將單體接枝於嵌段共聚物之氫化二烯組分上的二級及三級碳原子。

酸及羥基官能基亦可如US 4,145,298中所述併入SBC中。使選擇性氫化嵌段聚合物羧化以將羧酸官能基引入嵌段共聚物分子之芳族部分中。羧酸官能基藉由金屬化、羧基化及酸化之連續步驟來引入。金屬化方法包含藉由使聚合物與活性金屬化合物(尤其當活性金屬化合物之活性金屬為鹼金屬時)反應而在SBC之芳族部分的芳族環上形成化

學活性位點。金屬化反應通常在約0°C至約100°C之溫度下，在液相中，在惰性反應稀釋劑(例如飽和脂族烴，諸如環己烷)存在下進行。此金屬化方法已為此項技術所知，更全面地描述於US 4,145,298中，該案之各別揭示內容以引用的方式併入本文中。

應用於金屬化、選擇性氫化嵌段共聚物之羧化方法亦為此項技術所熟知。藉由使氣態二氧化碳通過金屬化聚合物於惰性反應稀釋劑(較佳為其中產生金屬化聚合物之稀釋劑)中之溶液而使金屬化聚合物與二氧化碳接觸。此方法更全面地描述於US 4,145,490、US 3,976,628及EP 215,501中，其中每一者之各別揭示內容以引用的方式併入本文中。金屬化聚合物與二氧化碳反應產生羧化選擇性氫化嵌段共聚物之金屬鹽(通常為鹼金屬鹽)，且由此將羧化官能基引入聚合物中。此金屬鹽藉由與諸如鹽酸或有機酸(諸如乙酸)之稀無機酸接觸而酸化，且所得羧酸官能化聚合物藉由諸如選擇性萃取或過濾(必要時在用非溶劑沈澱後)之習知方法來回收。

適用於本發明中之羥基官能化嵌段共聚物較佳藉由例如使不飽和含羥基化合物(諸如烯丙醇、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸3-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯或相應甲基丙烯酸酯等)與選擇性氫化A-B-A嵌段共聚物進行接枝反應來製備，其中A組分主要為聚合乙烯基芳族烴，且B組分在氫化前主要為聚合共軛二烯。A組分較佳為聚苯乙烯且較佳氫化至最終不飽和性大於原始不飽和性之50%。B組分較

佳為聚(1,3-丁二烯)或聚異戊二烯且應氫化至不飽和性小於原始不飽和性之10%、較佳小於原始不飽和性之5%。可使用之單體包括含羥基化合物、較佳為丙烯酸羥基 C_1-C_{20} 烷基酯或甲基丙烯酸羥基 C_1-C_{20} 烷基酯，諸如丙烯酸2-羥基乙酯。當然，亦可添加單體之混合物以達成接枝共聚物，其中接枝鏈中含有至少兩種不同單體(除基本聚合物單體外)。

在一些實施例中，酸官能化嵌段共聚物藉由使單羧酸或多元羧酸化合物(諸如順丁烯二酸或諸如順丁烯二酸酐之衍生物)與選擇性氫化苯乙烯類嵌段共聚物反應來製備。較佳酸化合物為較佳具有至少一種烯烴不飽和性之含有不飽和單羧酸及多元羧酸之酸(C_3-C_{10})，及衍生自該等酸之酸酐、鹽類、酯、醚及其他經取代之衍生物。該等物質之實例包括順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸(itaconic acid)、檸康酸(citraconic acid)、丙烯酸、丙烯酸系聚醚、丙烯酸酐、甲基丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、甲基反丁烯二酸、當歸酸(angelic acid)、順丁烯二酸酐、衣康酸酐及檸康酸酐。接枝於本發明之嵌段共聚物的較佳單體為順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、反丁烯二酸及其衍生物。

接枝反應藉由自由基引發劑來引發，該自由基引發劑較佳為有機過氧化合物。特別較佳過氧化物為2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷(Lupersol 101)、二-第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-第三丁基過氧基-3-己烷(Lupersol 130)、 α,α' -雙(第三丁基過氧基)二異丙基苯

(VulCup R)或在基本聚合物處理條件下具有短半衰期之任何自由基引發劑。關於該等化合物之更完整清單，參見Modern Plastics(1971年11月)之第66-67頁，其以引用的方式併入本文中。

接枝聚合物可含有約0.1 wt.%至約10 wt.%、或約0.2 wt.%至約7 wt.%、或約0.5 wt.%至約5 wt.%接枝單體。

胺官能化嵌段共聚物可藉由首先形成如上文所述之酸修飾嵌段共聚物，接著使此聚合物與氨反應來製備。此反應在與用於接枝相同類型之擠壓裝置中進行。

藉由在液相溶液中，在極性反應稀釋劑或極性反應稀釋劑與惰性有機溶劑之混合物(意謂不與任一參與反應之物質反應的溶劑)中，與氨反應，隨後施加熱以使首先形成之銨鹽基團轉化為胺甲鹽基而使待添加胺官能基之羧酸官能化嵌段共聚物(苯乙烯嵌段)轉化為含有胺基之羧鹽胺官能化聚合物。在典型程序中，將羧酸官能化嵌段共聚物溶解於極性反應稀釋劑中且與無水氨接觸。氨較佳以氣態氨形式提供，其在至多約150 psig、較佳至多約100 psig之壓力下通至聚合物溶液中。通常在約10°C至約60°C之溫度下添加氨且宜藉由在添加之周圍溫度下鼓泡而將其引入聚合物溶液中。由此接觸首先得到之銨鹽視情況藉由諸如溶劑移除或沈澱之已知技術來分離。更宜使銨鹽當場反應形成胺甲鹽基官能化聚合物。此轉化藉由將銨鹽中間物加熱至高溫及高壓來完成。接著藉由諸如選擇性萃取或用非溶劑(諸如甲醇或異丙醇)沈澱之習知方法自產物混合物回收胺

甲醯基官能化聚合物。

胺甲醯基官能化聚合物為平均具有複數個胺甲醯基部分(亦即 $-\text{CONH}_2$ 基團)作為聚合物分子芳族部分之芳族環碳原子上的取代基之選擇性氫化嵌段聚合物。然而，在與氨反應之條件下，實質比例(一般大於約60%且通常大於約80%)之羧酸基將轉化為胺甲醯基部分以使得胺甲醯基官能化聚合物每個分子將平均含有約5個至約16個羧醯胺基團、更通常每個分子約8個至約15個羧醯胺部分，如在分子芳族部分中隨機發現。

B. 磺化嵌段共聚物

B.1 磺化嵌段共聚物之聚合物結構

在一實施例中，磺化嵌段共聚物具有至少兩個聚合物末端或外部嵌段A及至少一個聚合物內部嵌段B，其中各A嵌段為抗磺化之聚合物嵌段且各B嵌段為易磺化之聚合物嵌段。

較佳嵌段共聚物結構具有一般組態A-B-A、 $(\text{A-B})_n(\text{A})$ 、 $(\text{A-B-A})_n$ 、 $(\text{A-B-A})_n\text{X}$ 、 $(\text{A-B})_n\text{X}$ 、A-B-D-B-A、A-D-B-D-A、 $(\text{A-D-B})_n(\text{A})$ 、 $(\text{A-B-D})_n(\text{A})$ 、 $(\text{A-B-D})_n\text{X}$ 、 $(\text{A-D-B})_n\text{X}$ 或其混合物，其中n為整數2至約30，X為偶合劑殘基且A、B及D如下文所定義。

最佳結構為線形結構，諸如A-B-A、 $(\text{A-B})_2\text{X}$ 、A-B-D-B-A、 $(\text{A-B-D})_2\text{X}$ 、A-D-B-D-A、及 $(\text{A-D-B})_2\text{X}$ 及諸如 $(\text{A-B})_n\text{X}$ 及 $(\text{A-B-D})_n\text{X}$ 之輻射狀結構，其中n為3至6。該等嵌段共聚物通常經由陰離子聚合、穩定自由基聚合、陽離子聚合或齊

格勒-納他聚合來製備。較佳地，嵌段共聚物經由陰離子聚合來製備。熟習此項技術者應瞭解，在任何聚合中，除任何線性及/或輻射狀聚合物外，聚合物混合物可包括一定量之A-B二嵌段共聚物。各別量尚未發現有害。

A嵌段為一或多種選自以下之區段：(i)聚合之對位經取代之苯乙烯單體；(ii)聚合乙烯；(iii)聚合之3至18個碳原子之 α -烯烴；(iv)聚合1,3-環二烯單體；(v)聚合共軛二烯單體，在氫化前其乙烯基含量小於35莫耳%；(vi)聚合丙烯酸酯；(vii)聚合甲基丙烯酸酯；及(viii)其混合物。若A區段為1,3-環二烯或共軛二烯之聚合物，則該等區段將在嵌段共聚物之聚合後及在嵌段共聚物之磺化前氫化。

對位經取代之苯乙烯單體係選自對甲基苯乙烯、對乙基苯乙烯、對正丙基苯乙烯、對異丙基苯乙烯、對正丁基苯乙烯、對第二丁基苯乙烯、對異丁基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、對癸基苯乙烯之異構體、對十二烷基苯乙烯之異構體及上述單體之混合物。較佳對位經取代之苯乙烯單體為對第三丁基苯乙烯及對甲基苯乙烯，其中對第三丁基苯乙烯為最佳。單體可為單體之混合物，此視特定來源而定。希望對位經取代之苯乙烯單體的總體純度為所需對位經取代之苯乙烯單體的至少90 wt.%、較佳至少95 wt.%且甚至更佳至少98 wt.%。

當A嵌段為乙烯之聚合物區段時，如上文所引用之G.W. Coates等人之評論文章(其揭示內容以引用的方式併入本文中)中的參考文獻中所教示，其可適用於經由齊格勒-納他

方法使乙烯聚合。較佳使用如US 3,450,795中所教示之陰離子聚合技術製備乙烯嵌段，該案之揭示內容以引用的方式併入本文中。該等乙烯嵌段之嵌段分子量通常將介於約1,000與約60,000之間。

當A嵌段為3至18個碳原子之 α -烯烴的聚合物時，該等聚合物經由齊格勒-納他方法來製備，如上文所引用之G.W. Coates等人之評論文章中的參考文獻中所教示。較佳地， α -烯烴為丙烯、丁烯、己烯或辛烯，其中丙烯為最佳。該等 α -烯烴嵌段每一者之嵌段分子量通常介於約1,000與約60,000之間。

當A嵌段為1,3-環二烯單體之氫化聚合物時，該等單體係選自由1,3-環己二烯、1,3-環庚二烯及1,3-環辛二烯組成之群。較佳地，環二烯單體為1,3-環己二烯。該等環二烯單體之聚合揭示於US 6,699,941中，其揭示內容以引用的方式併入本文中。當使用環二烯單體時，有必要使A嵌段氫化，因為非氫化聚合環二烯嵌段易磺化。因此，在用1,3-環二烯單體合成A嵌段後，將使嵌段共聚物氫化。

當A嵌段為在氫化前乙烯基含量小於35莫耳%之共軛非環狀二烯的氫化聚合物時，該共軛二烯較佳為1,3-丁二烯。有必要在氫化前聚合物之乙烯基含量小於35莫耳%、較佳小於30莫耳%。在某些實施例中，在氫化前聚合物之乙烯基含量將小於25莫耳%、甚至更佳小於20莫耳%且甚至小於15莫耳%，其中在氫化前聚合物之較有利乙烯基含量之一為小於10莫耳%。以此方式，A嵌段將具有類似於

聚乙烯之結晶結構。該等A嵌段結構揭示於US 3,670,054及US 4,107,236中，該等揭示案之每一者以引用的方式併入本文中。

A嵌段亦可為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之聚合物區段。該等聚合物嵌段可根據US 6,767,976中所揭示之方法來製備，該揭示案以引用的方式併入本文中。甲基丙烯酸酯之特定實例包括一級醇與甲基丙烯酸之酯，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯、甲基丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸三氟乙酯；二級醇與甲基丙烯酸之酯，諸如甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸環己酯及甲基丙烯酸異冰片酯；及三級醇與甲基丙烯酸之酯，諸如甲基丙烯酸第三丁酯。丙烯酸酯之特定實例包括一級醇與丙烯酸之酯，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸二乙基胺基乙酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯、丙烯酸三氟甲酯、丙烯酸三氟乙酯；二級醇與丙烯酸之酯，諸如丙烯酸異丙酯、丙烯酸環己酯及丙烯酸異冰片酯；及三級醇與丙烯酸之酯，諸

如丙烯酸第三丁酯。必要時，作為原料，可使用一或多種其他陰離子可聚合單體以及(甲基)丙烯酸酯。可視情況使用之陰離子可聚合單體的實例包括甲基丙烯酸系或丙烯酸系單體，諸如甲基丙烯酸三甲基矽烷酯、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二異丙基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基甲基丙烯醯胺、N,N-甲基乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二第三丁基甲基丙烯醯胺、丙烯酸三甲基矽烷酯、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二異丙基丙烯醯胺、N,N-甲基乙基丙烯醯胺及N,N-二第三丁基丙烯醯胺。另外，可使用多官能陰離子可聚合單體，其分子中具有兩種或兩種以上甲基丙烯酸系或丙烯酸系結構，諸如甲基丙烯酸酯結構或丙烯酸酯結構(例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯)。

在用於製備丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物嵌段之聚合方法中，可僅使用一種單體(例如(甲基)丙烯酸酯)，或可組合使用兩種或兩種以上單體。當組合使用兩種或兩種以上單體時，選自無規、嵌段、梯度嵌段及類似共聚合形式之任何共聚合形式可藉由選擇諸如以下條件來實現：單體組合及將單體添加至聚合系統中之時序(例如同時添加兩種或兩種以上單體，或以既定時間間隔分開添加)。

A嵌段亦可含有至多15莫耳%乙烯基芳族單體，諸如下文更詳細地提出之存在於B嵌段中之彼等單體。在一些實

施例中，A嵌段可含有至多10莫耳%，較佳其將含有僅至多5莫耳%，且尤其較佳僅至多2莫耳%如對於B嵌段所提及之乙烯基芳族單體。然而，在最佳實施例中，A嵌段將不含有如存在於B嵌段中之乙烯基單體。A嵌段中之磺化程度可為A嵌段中總單體之0莫耳%至15莫耳%。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定莫耳百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

在各種情況下，B嵌段包含一或多種選自以下之聚合乙烯基芳族單體的區段：未經取代之苯乙烯單體、鄰位經取代之苯乙烯單體、間位經取代之苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯單體、1,1-二苯基乙烯單體、1,2-二苯基乙烯單體及其混合物。除上文所提及之單體及聚合物外，B嵌段亦可包含該等單體與選自1,3-丁二烯、異戊二烯及其混合物之共軛二烯的部分或完全氫化共聚物，該共聚物之乙烯基含量介於20莫耳%與80莫耳%之間。含部分或完全氫化二烯之此等共聚物可為無規共聚物、梯度共聚物、嵌段共聚物或控制分佈共聚物。在一較佳實施例中，B嵌段經選擇性部分或完全氫化且包含此段中所述之共軛二烯與乙烯基芳族單體之共聚物。在另一較佳實施例中，B嵌段為未經取代之苯乙烯單體嵌段，其由於單體性質而飽和且不需要添加氫化處理步驟。具有控制分佈結構之B嵌段揭示於US 7,169,848中，該揭示案以引用的方式併入本文中。US 7,169,848亦揭示磺化嵌段共聚物之製備。本文描述包含苯乙烯嵌段之B嵌段。在一較佳實施例中，B嵌段由未經取

代之苯乙烯組成且將不需要各別氫化步驟。

在本發明之另一態樣中，嵌段共聚物包括至少一個抗衝擊改質劑嵌段D，其玻璃轉移溫度小於20℃。在一實施例中，抗衝擊改質劑嵌段D包含選自異戊二烯、1,3-丁二烯及其混合物之共軛二烯的氫化聚合物或共聚物，在氫化前聚合物嵌段之丁二烯部分的乙烯基含量介於20莫耳%與80莫耳%之間且聚合物嵌段之數目平均分子量介於1,000與50,000之間。在另一實施例中，抗衝擊改質劑嵌段D包含數目平均分子量為1,000至50,000之丙烯酸酯或聚矽氧聚合物。在又一實施例中，抗衝擊改質劑嵌段D為數目平均分子量為1,000至50,000之異丁烯聚合物嵌段。

各A嵌段之數目平均分子量獨立地介於約1,000與約60,000之間且各B嵌段之數目平均分子量獨立地介於約10,000與約300,000之間。較佳地，各A嵌段之數目平均分子量介於2,000與50,000之間、更佳介於3,000與40,000之間且甚至更佳介於3,000與30,000之間。較佳地，各B嵌段之數目平均分子量介於15,000與250,000之間且更佳介於20,000與200,000之間且甚至更佳介於30,000與100,000之間。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定數目平均分子量之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。此等分子量最精確地藉由光散射量測測定，且以數目平均分子量表示。較佳地，磺化聚合物具有約8莫耳%至約80莫耳%、較佳約10莫耳%至約60莫耳%A嵌段、更佳大於15莫耳%A嵌段且甚至更佳約20莫耳%至約50莫耳%A嵌

段。

磺化嵌段共聚物中乙烯基芳族單體之相對量為約5莫耳%至約90莫耳%、較佳為約5莫耳%至約85莫耳%，該等單體為未經取代之苯乙烯單體、鄰位經取代之苯乙烯單體、間位經取代之苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯單體、1,1-二苯基乙烯單體及1,2-二苯基乙烯單體。在替代實施例中，該量為約10莫耳%至約80莫耳%、較佳為約10莫耳%至約75莫耳%、更佳為約15莫耳%至約75莫耳%，其中最佳為約25莫耳%至約70莫耳%。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定莫耳百分數之任何組合，即使特定組合並未在此列出。

在一較佳實施例中，各B嵌段中乙烯基芳族單體之莫耳%為約10莫耳%至約100莫耳%、較佳為約25莫耳%至約100莫耳%、更佳為約50莫耳%至約100莫耳%、甚至更佳為約75莫耳%至約100莫耳%且最佳為100莫耳%，該等單體為未經取代之苯乙烯單體、鄰位經取代之苯乙烯單體、間位經取代之苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯單體、1,1-二苯基乙烯單體及1,2-二苯基乙烯單體。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定莫耳百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

典型磺化程度使得各B嵌段含有一或多個磺酸官能基。以各B嵌段中乙烯基芳族單體之莫耳%計，較佳磺化程度為10莫耳%至100莫耳%、更佳為約20莫耳%至95莫耳%且甚至更佳為約30莫耳%至90莫耳%，該等單體為未經取代

之苯乙烯單體、鄰位經取代之苯乙烯單體、間位經取代之苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯單體、1,1-二苯基乙烯單體及1,2-二苯基乙烯單體。熟習此項技術者應瞭解，適合之磺化範圍包括指定莫耳百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。磺化程度藉由用NaOH於乙醇與水之混合溶劑中的標準溶液滴定已再溶解於四氫呋喃中之乾聚合物樣品來測定。

B.2 製備磺化嵌段共聚物之方法

根據本文所揭示之多個實施例，使以上所製備之氫化嵌段共聚物磺化以獲得呈溶液狀態及微胞形式之磺化聚合物產物。

在不受任何特定理論束縛之情況下，咸信磺化嵌段共聚物之微胞結構可描述為具有包含磺化嵌段的核，該或該等磺化嵌段具有大量用過的磺化劑殘基，該核被抗磺化嵌段包圍，而抗磺化嵌段又由有機非鹵化脂族溶劑溶脹。如下文將進一步更詳細地描述，磺化嵌段由於存在磺酸及/或磺酸酯官能基而具有高度極性。因此，該等磺化嵌段整合於核中，而外部抗磺化嵌段形成由非鹵化脂族溶劑溶合之外殼。除形成離散微胞外，亦可形成聚合物聚集體。在不受任何特定理論束縛之情況下，聚合物聚集體可描述為由聚合物鏈以除針對微胞所說明外之方式締合產生之離散或非離散結構，及/或兩個或兩個以上離散微胞之鬆散聚集群。因此，微胞形式之溶合磺化嵌段共聚物可包括離散微胞及/或微胞聚集體，該溶液視情況包括具有除微胞

結構外之結構的聚集聚合物鏈。

微胞可由磺化方法形成，或者，在磺化前，嵌段共聚物可配置於微胞結構中。

在一些實施例中，可使用如 WO 2008/089332 中所述之磺化方法形成微胞。該等方法適用於製備如 US 7,737,224 中所述之磺化苯乙烯類嵌段共聚物。

聚合後，聚合物可使用諸如硫酸鹽酯之磺化劑在至少一種非鹵化脂族溶劑中加以磺化。在一些實施例中，前驅聚合物可在自製備前驅聚合物所產生之反應混合物分離、洗滌及乾燥後磺化。在一些其他實施例中，前驅聚合物可不自製備前驅聚合物所產生之反應混合物分離而磺化。

g) 溶劑

有機溶劑較佳為非鹵化脂族溶劑且含有用以溶合共聚物之一或多個抗磺化嵌段或非磺化嵌段的第一非鹵化脂族溶劑。該第一非鹵化脂族溶劑可包括經取代或未經取代之具有約 5 至 10 個碳的環脂族烴。非限制性實例包括環己烷、甲基環己烷、環戊烷、環庚烷、環辛烷及其混合物。最佳溶劑為環己烷、環戊烷及甲基環己烷。第一溶劑亦可為與用於聚合物嵌段之陰離子聚合的聚合媒劑相同之溶劑。

在一些實施例中，嵌段共聚物可在磺化前呈微胞形式，甚至在僅使用第一溶劑之情況下。將第二非鹵化脂族溶劑添加至前驅聚合物於第一非鹵化脂族溶劑中之溶液中會導致或有助於聚合物微胞及/或其他聚合物聚集體之「預形成」。另一方面，第二非鹵化溶劑較佳經選擇以使得其可

與第一溶劑混溶，但在處理溫度範圍內為用於前驅聚合物之易磺化嵌段的不良溶劑且亦不會阻礙磺化反應。換言之，較佳地，前驅聚合物之易磺化嵌段在處理溫度範圍內實質上不溶於第二非鹵化溶劑中。在前驅聚合物之易磺化嵌段為聚苯乙烯的情況下，作為聚苯乙烯之不良溶劑且可用作第二非鹵化溶劑之適合溶劑包括至多約12個碳之直鏈及分支鏈脂族烴，例如己烷、庚烷、辛烷、2-乙基己烷、異辛烷、壬烷、癸烷、石蠟族油、混合石蠟族溶劑及其類似物。第二非鹵化脂族溶劑之一較佳實例為正庚烷。

預形成之聚合物微胞及/或其他聚合物聚集體允許聚合物之磺化基本上繼續進行，而不會在顯著高於不添加第二溶劑可達成之濃度下中止膠凝。另外，就聚合物磺化轉化率及副產物最少化而言，此方法可實質上改良極性更大的硫酸鹽酯（諸如硫酸C₃鹽酯（硫酸丙鹽酯））之效用。換言之，此方法可改良極性更大的磺化劑之效用。下文進一步描述該等硫酸鹽酯。

b) 聚合物濃度

根據一些實施例，苯乙烯高磺化程度可以實質上不使聚合物沈澱及不使反應混合物、反應產物或兩者中止膠凝的方式達成，此方式係藉由維持前驅聚合物濃度低於前驅聚合物之極限濃度，至少在磺化早期期間。熟習此項技術者應瞭解，在實質上不發生聚合物沈澱之混合物中，少量聚合物可由於在處理過程中局部溶劑蒸發而沈積於表面上。舉例而言，根據一些實施例，當混合物中不超過5%之聚

合物沈澱時，認為混合物實質上不發生聚合物沈澱。

磺化可進行之聚合物濃度視起始聚合物之組成而定，因為低於聚合物膠凝未中止或可忽略之濃度的極限濃度視聚合物組成而定。如上文所述，極限濃度亦可視其他因素而定，諸如所用溶劑或溶劑混合物之身分及所需磺化程度。一般而言，以較佳實質上不含鹵化溶劑之反應混合物的總重量計，聚合物濃度在以下範圍內：約 1 wt.% 至約 30 wt.%、或者約 1 wt.% 至約 20 wt.%、或者約 1 wt.% 至約 15 wt.%、或者約 1 wt.% 至約 12 wt.%、或者約 1 wt.% 至約 10 wt.%。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定莫耳百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

根據本發明所述技術之一些實施例，前驅嵌段共聚物或前驅嵌段共聚物之混合物的初始濃度應維持低於前驅聚合物之極限濃度，或者以反應混合物之總重量計，在以下範圍內：約 0.1 wt.% 至低於前驅聚合物之極限濃度的濃度、或者約 0.5 wt.% 至低於前驅聚合物之極限濃度的濃度、或者約 1.0 wt.% 至比前驅聚合物之極限濃度低約 0.1 wt.% 的濃度、或者約 2.0 wt.% 至比前驅聚合物之極限濃度低約 0.1 wt.% 的濃度、或者約 3.0 wt.% 至比前驅聚合物之極限濃度低約 0.1 wt.% 的濃度、或者約 5.0 wt.% 至比前驅聚合物之極限濃度低約 0.1 wt.% 的濃度。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定重量百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

至少在一些實施例中，相對於導致膠凝之較高濃度條

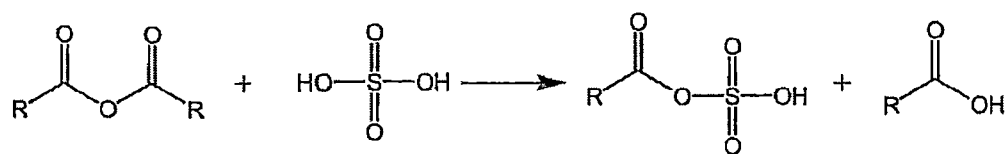
件，維持聚合物濃度低於極限濃度可降低反應混合物中副產物羧酸的濃度。

然而，熟習此項技術者應瞭解，在製備磺化聚合物期間，在本發明技術之一些實施例中，尤其在半分批或連續製備方法中，反應混合物中聚合物之總濃度可高於前驅聚合物之極限濃度。

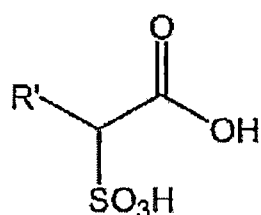
c) 磺化劑

根據多個實施例，硫酸鹽酯可用於使聚合嵌段共聚物磺化。鹽基較佳衍生自 C_2 至 C_8 、或者 C_3 至 C_8 、或者 C_3 至 C_5 、直鏈、分支鏈或環狀羧酸、酸酐或酸氯化物或其混合物。較佳地，此等化合物不含有非芳族碳碳雙鍵、羥基或與硫酸鹽酯反應或容易在磺化反應條件下分解之任何其他官能基。舉例而言，在羧基官能基之 α 位置具有脂族四級碳的鹽基(例如衍生自三甲基乙酸酐之硫酸鹽酯)似乎容易在聚合物磺化反應期間分解，且較佳應在本發明所述技術中避免。在本發明技術中適用於製備硫酸鹽酯之鹽基的範疇中亦包括衍生自芳族羧酸、酸酐及酸氯化物(諸如苯甲酸及鄰苯二甲酸酐)之彼等鹽基。更佳地，鹽基係選自乙鹽基、丙鹽基、正丁鹽基及異丁鹽基之群。甚至更佳地，鹽基為異丁鹽基。已發現硫酸異丁鹽酯可提供高程度之聚合物磺化及相對最少的副產物形成。

由羧酸酐及硫酸形成硫酸鹽酯可由以下反應表示：



使硫酸醯酯在磺化反應過程中緩慢分解，形成下式之 α -磺化羧酸：



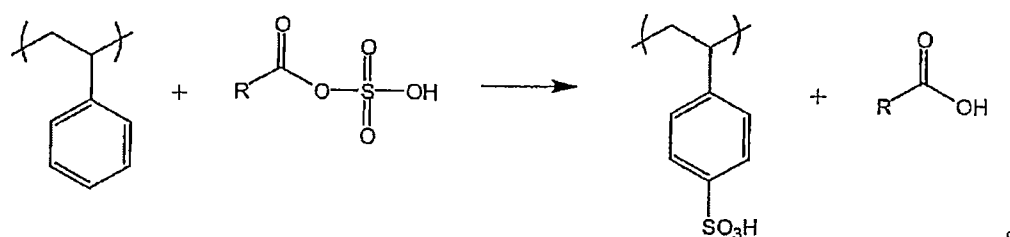
在本發明所述技術之一實施例中，在添加至聚合物於非鹵化脂族溶劑中之溶液中前，在以各別「預產生」反應進行之反應中，由羧酸酐及硫酸獲得硫酸醯酯試劑。預產生反應可在有或無溶劑之情況下進行。當使用溶劑預產生硫酸醯酯時，溶劑較佳為非鹵化溶劑。或者，硫酸醯酯試劑可在聚合物於非鹵化脂族溶劑中之溶液中以原位反應獲得。根據本發明技術之此實施例，酸酐與硫酸之莫耳比可為約0.8至約2，且較佳為約1.0至約1.4。此較佳方法中所用之硫酸較佳濃度為約93重量%至約100重量%且更佳濃度為約95重量%至約100重量%。熟習此項技術者應瞭解，在產生硫酸醯酯之原位反應中可使用發煙硫酸替代硫酸，其限制條件為發煙硫酸濃度足夠低以避免或最小化反應混合物發生非所欲之炭化。

在本發明技術之另一實施例中，可在添加至聚合物於脂族溶劑中之溶液中前，在以各別「預產生」反應進行之反

應中，由羧酸酐及發煙硫酸獲得硫酸鹽酯試劑，其中發煙硫酸濃度在約1%至約60%游離三氧化硫、或者約1%至約46%游離三氧化硫、或者約10%至約46%游離三氧化硫之範圍內，且其中酸酐與存在於發煙硫酸中之硫酸的莫耳比為約0.9至約1.2。

另外，硫酸鹽酯試劑可由羧酸酐經由與硫酸、發煙硫酸或三氧化硫之任何組合反應來製備。此外，硫酸鹽酯試劑可由羧酸經由與氯磺酸、發煙硫酸或其任何組合反應來製備。另外，硫酸鹽酯試劑亦可由羧酸氯化物經由與硫酸反應來製備。或者，硫酸鹽酯可由羧酸、酸酐及/或酸氯化物之任何組合製備。

用硫酸鹽酯使聚合物苯乙烯類重複單元磺化可由以下反應表示：



相對於聚合物溶液中存在之易磺化單體重複單元之莫耳數，硫酸鹽酯試劑的使用量範圍可為對應於輕度磺化聚合物產物之極低程度至對應於高度磺化聚合物產物之高程度。硫酸鹽酯之莫耳量可定義為可由特定方法產生之硫酸鹽酯的理論量，該量由反應中之限量試劑決定。根據本發明技術之一些實施例，硫酸鹽酯與苯乙烯重複單元(亦即易磺化單元)之莫耳比可在約0.1至約2.0、或者約0.2至約

1.3、或者約0.3至約1.0之範圍內。

根據本發明所述技術之至少一些實施例，嵌段聚合物中易磺化乙烯基芳族單體之磺化程度大於每公克磺化聚合物約0.4毫當量(meq)磺酸(0.4 meq/g)、或者大於每公克磺化聚合物約0.6 meq磺酸(0.6 meq/g)、或者大於每公克磺化聚合物約0.8 meq磺酸(0.8 meq/g)、或者大於每公克磺化聚合物約1.0 meq磺酸(1.0 meq/g)、或者大於每公克磺化聚合物約1.4 meq磺酸(1.4 meq/g)。舉例而言，根據本發明所述技術之方法使上述前驅聚合物磺化後，典型磺化程度為各B嵌段含有一或多個磺酸官能基。以各B嵌段中易磺化乙烯基芳族單體之莫耳%計，較佳磺化程度為約10莫耳%至約100莫耳%、或者約20莫耳%至95莫耳%、或者約30莫耳%至90莫耳%及或者約40莫耳%至約70莫耳%，該等單體可為例如未經取代之苯乙烯單體、鄰位經取代之苯乙烯單體、間位經取代之苯乙烯單體、 α -甲基苯乙烯單體、1,1-二苯乙烯單體、1,2-二苯乙烯單體、其衍生物或其混合物。熟習此項技術者應瞭解，適合之磺化程度範圍包括指定莫耳百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

磺化聚合物之磺化程度可藉由熟習此項技術者已知之NMR及/或滴定法，及/或如以下實例中所述且可由熟習此項技術者瞭解之使用兩種各別滴定之方法來量測。舉例而言，由本發明技術之方法得到的溶液可在約60°C ($\pm 20^\circ\text{C}$) 下藉由 ^1H -NMR分析。苯乙烯磺化百分數可由 ^1H -NMR光譜

中之芳族化合物信號的積分計算。另舉例而言，反應產物可藉由兩種各別滴定(「雙滴定法」)來分析以測定苯乙烯類聚合物磺酸、硫酸及非聚合副產物磺酸(例如2-磺酸基-烷基羧酸)之含量，接著基於質量平衡計算苯乙烯磺化程度。或者，磺化程度可藉由用NaOH於乙醇與水之混合物中的標準溶液滴定已再溶解於四氫呋喃中之乾聚合物樣品來測定。在後者情況下，較佳確保嚴格移除副產物酸。

儘管上文已在硫酸醯酯試劑之情形下描述使聚合物磺化之實施例，但亦涵蓋使用其他磺化劑。舉例而言，在本發明技術中顯示可使用由三氧化硫及磷酸酯(諸如磷酸三乙酯)複合/反應所產生之彼等磺化劑。此項技術中已知該等磺化劑之化學性質提供磺酸烷基酯併入程度顯著之芳族磺化。因此，所得磺化聚合物很可能含有磺酸與磺酸烷基酯基團。其他涵蓋之磺化劑包括(但不限於)由三氧化硫與五氧化磷、聚磷酸、1,4-二噁烷、三乙胺等反應或複合所產生之彼等磺化劑。

d)反應條件

硫酸醯酯與易磺化嵌段共聚物(諸如含有芳族之聚合物，例如苯乙烯類嵌段共聚物)之間的磺化反應可在以下範圍之反應溫度下進行：約20°C至約150°C、或者約20°C至約100°C、或者約20°C至約80°C、或者約30°C至約70°C、或者約40°C至約60°C(例如在約50°C下)。反應時間可在約小於1分鐘至約24小時或更長時間之範圍內，此視反應溫度而定。在利用羧酸酐與硫酸之原位反應的一些較

佳硫酸鹽酯實施例中，反應混合物之初始溫度可與所欲磺化反應溫度大致相同。或者，初始溫度可低於所欲隨後磺化反應溫度。在一較佳實施例中，硫酸鹽酯可在約20°C至約40°C下(例如在約30°C下)持續約0.5至約2小時、或者約1至約1.5小時原位產生，接著可將反應混合物加熱至約40°C至約60°C以加速反應完成。

儘管不需要，但視情況可經由添加淬滅劑來進行反應淬滅步驟，該淬滅劑可為例如水或含羥基化合物，諸如甲醇、乙醇或異丙醇。通常，在該步驟中，可添加至少足以與剩餘未反應之硫酸鹽酯反應之量的淬滅劑。

在本發明所述技術之一些實施例中，含有芳族之聚合物在非鹵化脂族溶劑中之磺化可藉由使含有芳族之聚合物與磺化劑接觸以分批反應或半分批反應來進行。在本發明技術之一些其他實施例中，磺化可以連續反應進行，其可例如經由使用連續攪拌槽反應器或一系列兩個或兩個以上連續攪拌槽反應器來實現。

舉例而言，由於在非鹵化脂族溶劑中磺化，微胞核心含有具有磺酸及/或磺酸酯官能基之易磺化嵌段，該等核心被含有嵌段共聚物之抗磺化嵌段的外殼包圍。在溶液狀態下用於此相分離(引起微胞形成)之驅動力歸因於磺化嵌段共聚物之磺化嵌段與非磺化嵌段之間相當大的極性差異。後者嵌段可自由地溶於非鹵化脂族溶劑(例如以上所揭示之第一溶劑)中。另一方面，磺化聚合物嵌段可集中配置於微胞核心中。熟習此項技術者應瞭解，微胞形成視各種

因素而定，包括溶劑或溶劑系統之性質。又，尚未發現微胞形成為製備本文所揭示之膜所必需的。

C. 塗佈及鑄膜組合物

本發明之塗佈及鑄膜組合物為包含液相及以下之分散液或溶液：

h) 至少一種苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，

i) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及

其中(a)及(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在。

在一些實施例中，組合物係藉由提供組分(a)及(b)中之一者的溶液或分散液且將適量之組分(a)及(b)中之另一者分散或溶解於第一組分之溶液或分散液中來製備。

在其他實施例中，組分(a)及(b)各提供於各別溶液或分散液中且(a)及(b)之各別溶液或分散液以適量混合。

在一些實施例中，(a)及/或(b)之分散液或溶液為嵌段共聚物於一或多種適合用作分散劑或溶劑之液體(液相)中之分散液或溶液。適合之液體為在形成及使用組合物之條件下對於組合物之組分(a)及(b)呈惰性的任何液體，且因此可為質子性或非質子性液體並可為極性或非極性液體。液相之性質及組成一般並不關鍵，只要液相能夠溶解或分散

組分(a)及(b)至足以獲得具有適當均質性之塗佈或鑄膜組合物的程度即可。熟習此項技術者應瞭解，液相可由具有類似或不同極性及/或質子性之分散劑及/或溶劑組成。

在一些實施例中，液相包含一或多種非質子性有機溶劑。適合之非質子性有機溶劑包括例如具有4至12個碳原子之視情況鹵化之烴。該等烴可為直鏈、分支鏈或單環或多環且可包含直鏈、分支鏈以及單環或多環烴基，例如直鏈、分支鏈或環狀戊烷，(單、二或三)甲基環戊烷、(單、二或三)乙基環戊烷，直鏈、分支鏈或環狀己烷，(單、二或三)甲基環己烷，(單、二或三)乙基環己烷，直鏈、分支鏈或環狀庚烷，直鏈、分支鏈或(單或雙)環狀辛烷，2-乙基己烷，異辛烷，壬烷，癸烷，石蠟族油，混合石蠟族溶劑及其類似物。

在一些特定實施例中，非極性液相包含至少一種選自環己烷、甲基環己烷、環戊烷、環庚烷、環辛烷及其混合物之溶劑，其中環己烷及/或環戊烷及/或甲基環己烷為最佳。

在其他特定實施例中，非極性液相由至少兩種非質子性溶劑來形成，該等溶劑各較佳為非鹵化溶劑。在其他特定實施例中，非極性液相包含至少一種選自己烷、庚烷及辛烷及其混合物之溶劑，其與環己烷及/或甲基環己烷混合。

在一些實施例中，液相包含一或多種質子性或非質子性極性溶劑，其較佳為非鹵化溶劑。適合之質子性或非質子

性極性溶劑(較佳為非鹵化溶劑)包括例如水及質子性或非質子性極性有機溶劑，諸如醇，例如甲醇、乙醇及其類似物；羧酸，例如甲酸、乙酸、丙酸及其類似物；醚，例如甲基-第三丁基醚、四氫呋喃(THF)、二噁烷及其類似物；酯，例如乙酸乙酯及其類似物；酮，例如甲基-異丁基酮(MIBK)及其類似物；甲醯胺，例如二甲基甲醯胺(DMF)及其類似物；亞砜，例如二甲亞砜(DMSO)及其類似物。熟習此項技術者應瞭解，用於混合、分散或溶解組分(a)及(b)之溶劑可為單一溶劑，亦即水或上述有機質子性或非質子性極性溶劑中之一者，或可為水與一或多種有機溶劑之組合，或可為一或多種有機溶劑之組合。

在一些特定實施例中，極性液相為或包含至少一種質子性極性溶劑。在其它特定實施例中，極性液相為或包含水。

液相中組分(a)或(b)之濃度視嵌段共聚物之性質及諸如溶劑或溶劑混合物之身分的因素而定。一般而言，以分散液(a)及/或(b)之溶液的總重量計，聚合物濃度在約2 wt.%至約50 wt.%、或者約5 wt.%至約40 wt.%、或者約7 wt.%至約30 wt.%之範圍內，或在約1 wt.%至約40 wt.%、或者約3 wt.%至約30 wt.%、或者約5 wt.%至約20 wt.%之範圍內。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定重量百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

嵌段共聚物(a)或(b)之液相分散液或溶液係藉由例如將必需量之嵌段共聚物與溶劑在約20°C至所用溶劑沸點之溫

度下合併所達成，以獲得(a)或(b)之分散液或溶液。一般而言，溶解或分散溫度在約20°C至約80°C、或者約20°C至約70°C、或者約20°C至約60°C、或者約25°C至約65°C、或者約25°C至約60°C之範圍內(例如在50°C約下)。分散或溶解時間可在約小於1分鐘至約24小時或更長時間之範圍內，此視混合物溫度而定。

在一特定實施例中，視情況經官能化之嵌段共聚物(a)之分散液或溶液為SBC及非極性液相之溶液或分散液且藉由將一或多種視情況經官能化之嵌段共聚物(a)溶解或分散於非極性液相中來獲得。

在一些實施例中，非極性液相由一或多種非質子性非極性溶劑形成，其較佳為非鹵化溶劑。說明性實例包括具有4至12個碳原子之烴。該等烴可為直鏈、分支鏈或單環或多環且可包含直鏈、分支鏈以及單環或多環烴基，例如直鏈、分支鏈或環狀戊烷，(單、二或三)甲基環戊烷、(單、二或三)乙基環戊烷，直鏈、分支鏈或環狀己烷，(單、二或三)甲基環己烷，(單、二或三)乙基環己烷，直鏈、分支鏈或環狀庚烷，直鏈、分支鏈或(單或雙)環狀辛烷，2-乙基己烷，異辛烷，壬烷，癸烷，石蠟族油，混合石蠟族溶劑及其類似物。

在特定實施例中，非極性液相包含至少一種選自環己烷、甲基環己烷、環戊烷、環庚烷、環辛烷及其混合物之溶劑，其中環己烷及/或環戊烷及/或甲基環己烷為最佳。

在其他實施例中，非極性液相由至少兩種非質子性溶劑

形成，其中每一者較佳為非鹵化溶劑。在其他特定實施例中，非極性液相包含至少一種選自己烷、庚烷及辛烷及其混合物之溶劑，其與環己烷及/或甲基環己烷混合。

非極性液相中視情況經官能化之嵌段共聚物(a)之濃度視視情況經官能化之嵌段共聚物(a)的性質而定，因為低於聚合物膠凝未中止或可忽略之濃度的極限濃度視聚合物性質而定。極限濃度亦可視其他因素而定，諸如溶劑或溶劑混合物之身分。一般而言，以較佳實質上不含鹵化溶劑之反應混合物的總重量計，聚合物濃度在以下範圍內：0.1 wt.%至約30 wt.%、或者約0.5 wt.%至約20 wt.%、或者約1 wt.%至約15 wt.%、或者約1 wt.%至約12 wt.%、或者約1 wt.%至約10 wt.%。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定重量百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

在另一特定實施例中，磺化嵌段共聚物(b)之分散液或溶液為磺化嵌段共聚物及非極性液相之微胞溶液且藉由將至少一種具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B之磺化嵌段共聚物溶解或分散於非極性液相中來獲得，其中各嵌段A基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以存在於嵌段B中之單體單元的數目計，各嵌段B為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基聚合物嵌段。

在一些實施例中，非極性液相由一或多種非質子性非極性溶劑形成，其較佳為非鹵化溶劑。說明性實例包括具有4至12個碳原子之烴。該等烴可為直鏈、分支鏈或單環或

多環且可包含直鏈、分支鏈以及單環或多環烴基，例如直鏈、分支鏈或環狀戊烷，(單、二或三)甲基環戊烷、(單、二或三)乙基環戊烷，直鏈、分支鏈或環狀己烷，(單、二或三)甲基環己烷，(單、二或三)乙基環己烷，直鏈、分支鏈或環狀庚烷，直鏈、分支鏈或(單或雙)環狀辛烷，2-乙基己烷，異辛烷，壬烷，癸烷，石蠟族油，混合石蠟族溶劑及其類似物。

在特定實施例中，非極性液相包含至少一種選自環己烷、甲基環己烷、環戊烷、環庚烷、環辛烷及其混合物之溶劑，其中環己烷及/或環戊烷及/或甲基環己烷為最佳。

在其他實施例中，非極性液相由至少兩種非質子性溶劑形成，其中每一者較佳為非鹵化溶劑。在其他特定實施例中，非極性液相包含至少一種選自己烷、庚烷及辛烷及其混合物之溶劑，其與環己烷及/或甲基環己烷混合。

非極性液相中磺化嵌段共聚物(b)之濃度視磺化嵌段共聚物之組成而定，因為低於聚合物膠凝未中止或可忽略之濃度的極限濃度視聚合物組成而定。極限濃度亦可視其他因素而定，諸如溶劑或溶劑混合物之身分。一般而言，以較佳實質上不含鹵化溶劑之反應混合物的總重量計，聚合物濃度在以下範圍內：0.1 wt.%至約30 wt.%、或者約0.5 wt.%至約20 wt.%、或者約1 wt.%至約15 wt.%、或者約1 wt.%至約12 wt.%、或者約1 wt.%至約10 wt.%。熟習此項技術者應瞭解，適合之範圍包括指定重量百分數之任何組合，即使特定組合及範圍並未在此列出。

或者，磺化嵌段共聚物之微胞溶液/分散液可藉由以上文所述之方式使相應嵌段共聚物前驅體磺化來製備。

本發明之塗佈及鑄膜組合物宜藉由提供含組分(a)及(b)之各別溶液或分散液且混合該等溶液及/或分散液來獲得，亦即藉由將(a)之溶液或分散液添加至(b)之溶液或分散液中，藉由將(b)之溶液或分散液添加至(a)之溶液或分散液中，或藉由分開但同時將(a)之溶液或分散液及(b)之溶液或分散液添加至液相中來進行。(a)及(b)之溶液或分散液通常在室溫(約20°C至25°C)下合併。在一些情況下，觀察到(a)及(b)之溶液及/或分散液的合併會使溫度增加。熟習此項技術者應瞭解，溫度增加可藉由(a)及(b)之溶液及/或分散液其中之一者與另一溶液或分散液合併的速率控制，且可藉由冷卻抗衡。

合併(a)之溶液或分散液與(b)之溶液或分散液時，黏度會降低。在一些情況下，黏度降低為暫時性的。熟習此項技術者應瞭解，可干擾塗佈及鑄膜組合物之處理的黏度降低可藉由利用較高濃度之溶液或分散液來緩和。

已觀察到膜之品質可受塗佈及鑄膜組合物之均質性影響。因此，組分(a)及(b)之分散液或溶液宜藉助於此項技術中已知之適合混合裝置或均質機來促進混合。在大多數實施例中，習知槽或管道混合程序將適合於獲得具有適當均質性之組合物。在一些實施例中，宜在習知均質機中混合組分(a)及(b)之分散液或溶液。熟習此項技術者應瞭解，亦可藉由減少組分(a)及/或(b)於其各別溶液或分散液

及/或包含(a)及(b)之組合物中之量來促進充分混合。適合之裝置及濃度的選擇一般將視生態及經濟因素而定。

C.1 視情況選用之添加劑

本發明之塗佈分散液可包括此項技術中已知可促進塗佈或鑄膜組合物之製備及/或使用，或改變所得塗層或膜之性質的其他添加劑，例如界面活性劑、黏度調節劑、增塑劑、有助於保護聚合物鏈以免降解(例如由UV光或氧化引起)之穩定劑、填充劑、染料及消光劑(matting agent或delustrant)。

適合之增塑劑包括諸如以下酸及酸酐的酯衍生物：己二酸、壬二酸、苯甲酸、檸檬酸、二聚酸、反丁烯二酸、異丁酸、間苯二甲酸、月桂酸、亞油酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、三十烷酸、十四烷酸、油酸、棕櫚酸、磷酸、鄰苯二甲酸、蓖麻油酸、癸二酸、硬脂酸、丁二酸、1,2-苯二甲酸及其類似物及其混合物。環氧化油、甘油衍生物、石蠟衍生物、磺酸衍生物及其類似物及其混合物及與上述衍生物之混合物亦為適合的。該等增塑劑之特定實例包括己二酸二乙基己酯、己二酸庚酯壬酯、己二酸二異癸酯、Solutia以Santicizer系列出售之己二酸聚酯、己二酸二辛酯、壬二酸二甲酯、二乙二醇二苯甲酸酯及二丙二醇二苯甲酸酯(諸如Noveon, Inc.之K-Flex™)酯、聚乙二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、羥基乙酸甲基(或乙基或丁基)鄰苯二甲醯基乙基酯、檸檬酸三乙酯、反丁烯

二酸二丁酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、月桂酸甲酯、亞油酸甲酯、順丁烯二酸二正丁酯、偏苯三酸三辛醯酯、偏苯三酸庚基壬基酯、偏苯三酸三異癸酯、偏苯三酸三異壬酯、十四烷酸異丙酯、油酸丁酯、棕櫚酸甲酯、磷酸三甲苯酯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯、鄰苯二甲酸辛酯癸酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸庚酯壬酯、鄰苯二甲酸二-十一烷酯、鄰苯二甲酸二-十三烷酯、鄰苯二甲酸二環己酯、鄰苯二甲酸二苯酯、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(諸如鄰苯二甲酸正丁基苯甲酯)、鄰苯二甲酸異癸酯苯甲酯、鄰苯二甲酸烷基酯(C₇/C₉)苯甲酯、鄰苯二甲酸二甲氧基乙酯、鄰苯二甲酸7-(2,6,6,8-四甲基-4-氧雜-3-側氧基-壬基)苯甲酯、癸二酸二-2-乙基己酯、蓖麻酸丁酯、癸二酸二甲酯、硬脂酸甲酯、丁二酸二乙酯、1,2-苯二甲酸丁酯苯基甲酯、環氧化亞麻籽油、三乙酸甘油酯、具有約40%至約70%氯之氯化石蠟、鄰,對-甲苯磺醯胺、N-乙基對甲苯磺醯胺、N-環己基對甲苯磺醯胺、磺醯胺-甲醛樹脂及其類似物及其混合物。熟習此項技術者已知之其他適合增塑劑包括單獨或與其他增塑劑混合的蓖麻油、向日葵籽油、大豆油、芳族石油縮合物、部分氫化聯三苯、聚矽氧增塑劑(諸如二甲聚矽氧烷共聚醇酯、二甲聚矽氧烷醇酯、聚矽氧羧化物、格爾伯特(guerbet)酯及其類似物)。

二苯甲酸酯在個人護理應用中作為更危險組分之替代物

而備受關注。二苯甲酸酯增加膜可撓性且改良乾膜之抗濕性。適合之二苯甲酸酯包括此前所述之彼等酯以及較佳對胺基苯甲酸(PABA)酯，已知其吸收光譜之UVC帶或區域中的UV(紫外)輻射。

適合之反應性增塑劑的實例包括具有烯系不飽和性之組合物及混合物，諸如偏苯三酸三烯丙酯(TATM)、Stepanol PD-200LV((1)不飽和油與(2)鄰苯二甲酸與二乙二醇之聚酯二醇反應產物的混合物，得自Stepan Company)及其類似物及其混合物。其他適合之反應性增塑劑包括環氧化增塑劑，包括特定單官能及多官能縮水甘油醚，諸如Shell Chemical Company之Heloxy™改質劑505(蓖麻油之聚縮水甘油醚)及Heloxy™改質劑71(二聚酸二縮水甘油醚)及其類似物及其混合物。

適合之阻燃增塑劑的實例包括基於磷之增塑劑，諸如環狀磷酸酯、亞磷酸酯及磷酸酯，實例為Pliabrac™ TCP(磷酸三甲苯酯)、Pliabrac™ TXP(磷酸三-二甲苯酯)、Antiblaze™ N(環狀磷酸酯)、Albright & Wilson Americas之Antiblaze™ TXP(焦油酸、甲酚、二甲苯、苯酚磷酸酯)及Antiblaze™ 524(磷酸三-二甲苯酯)；Great Lakes Chemicals之Firemaster™ BZ 54(鹵化芳基酯)；氯化聯苯、磷酸二苯基2-乙基己酯、磷酸異癸酯二苯酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸對第三丁基苯基二苯酯、亞磷酸三苯酯及其類似物。基於磷之增塑劑的其他實例包括氯化磷酸烷基酯，諸如Albright & Wilson Americas之

Antiblaze™ 100(二磷酸氯烷基酯)；磷酸烷基酯及亞磷酸烷基酯，諸如磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙基己酯及亞磷酸三異辛酯；其他有機磷酸酯及有機亞磷酸酯，諸如磷酸三丁氧基乙酯；其他磷酸酯及磷酸酯，諸如氯化二磷酸酯及氯化聚磷酸酯；及其類似物。亦可使用混合物。

適合之濕潤、乳化及調節增塑劑的實例包括烷氧基化脂族醇磷酸酯，諸如油醇醚-2磷酸酯、油醇醚-3磷酸酯、油醇醚-4磷酸酯、油醇醚-10磷酸酯、油醇醚-20磷酸酯、鯨蠟醇醚-8磷酸酯、鯨蠟硬脂醇醚-5磷酸酯、鯨蠟硬脂醇醚-10磷酸酯、PPG鯨蠟醇醚-10磷酸酯及其類似物及其混合物。

在一些實施例中，一或多種選自基於第三丁基化苯酚之抗氧化劑、基於苯并三唑之UV吸收劑及受阻胺光穩定劑(HALS)之抗氧化劑的用量為每種抗氧化劑約0.1 wt.%至約0.4 wt.%。

消光劑通常添加至意欲作為用於織物之塗佈調配物的組合物中，通常不僅可降低表面光澤及改良不透明性，而且可降低塗佈表面黏於或「阻塞」另一表面或自身之趨勢。阻塞可發生於例如在壓力下或在高溫下軟的或過度黏性塗層與其他表面接觸時。該等情況可發生於例如在過度熱量或濕度下儲存或運輸緊緊捲繞之織物或膜捲筒或堆疊之衣物時，或通常適合之塗層嚴重降解(例如水解)時。消光劑之選擇很重要，因為其可對固體薄膜之水-水汽滲透性具有有害作用，尤其在高負荷下。若消光粒子過大或粗糙或

濕潤不充分，則其會引起塗層中產生諸如小孔或裂痕之總體缺陷，此可能會增強膜或塗層之水-水汽滲透性，但卻例如損害其抵抗有害化學品及氣體滲透的能力。相反，若粒子過細且緊密堆積在一起或形成重疊薄層，則其會阻礙水-水汽流動。在一些實施例中，以嵌段共聚物組分(a)及(b)之總乾重計，粒徑為2 μm 至5 μm (例如2 μm 至4 μm)之基於塗有有機物之二氧化矽沈澱物的消光劑之用量為例如約10 wt.%至約20 wt.%。

其他添加劑(例如著色劑、顏料或阻燃劑)可併入本發明之塗佈分散液中，隨後將其鑄成塗層。亦可包括廉價填充劑，但其通常不用於WBF之高效塗層及膜中。

另外，塗佈分散液可包含添加劑，諸如活化劑、固化劑、穩定劑(諸如Stabaxol™ P200)、中和劑、增稠劑、聚結劑(諸如二(丙二醇)甲醚(DPM))、滑動及脫模劑、抗微生物劑、界面活性劑(諸如Pluronic™ F68-LF及IGEPAL™ CO630及聚矽氧界面活性劑)、金屬、抗氧化劑、UV穩定劑、抗臭氧劑及其類似物，可視情況在將本發明之塗佈及鑄膜組合物加工成成品之前及/或期間適當添加，如熟習此項技術者所熟知。

D. 膜

本發明之分散液或溶液一般可具有至多約70 wt.%之固體含量，儘管膜可能不一定由具有最高固體含量之分散液製備。然而，固體含量及濃度儘可能高之本發明之分散液或溶液宜用於儲存或運輸分散液及溶液以使儲存體積及運

輸成本最小。又，儲存及/或運輸級分散液及溶液在最終使用前宜稀釋至適合於特定應用目的之固體含量或黏度。待製備之膜的厚度及將組合物塗覆於基板之方法通常將決定分散液之固體含量及溶液之黏度。當由本發明之分散液製備膜時，分散液之固體含量一般將為 5 wt.% 至約 60 wt.%、較佳為 10 wt.% 至約 50 wt.% 或約 15 wt.% 至約 45 wt.%。

一般而言，組分(a)及(b)可以約 0.1:1 至 10:1 或 0.2:1 至 7:1 或 0.5:1 至 5:1 之重量比存在於膜中。熟習此項技術者應瞭解，適合之重量比範圍包括下限及上限中之任一者的組合所述之任何範圍，即使特定組合並未在此明確列出。

在膜之一些特定實施例中，組分(a)及(b)以 4:1 至 1:4 或 7:3 至 3:7 之重量比存在。在其他特定實施例中，組分(a)及(b)以 1:4 至 1:2 之重量比存在於膜中。

用於本文所述之應用之膜的厚度通常為 5 μm 至 100 μm ，例如 10 μm 至 90 μm 或 15 μm 至 35 μm 。

D.1 塗層及塗佈物品

本發明之塗佈分散液及溶液一般用於提供具有包含以下之塗層的塗佈物品：

- j) 至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，
- k) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段 A 及至少一個內部嵌段 B，其中各 A 嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該 B 嵌段之易磺化單體單元的數目計，

各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及

其中(a)及(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在。

可塗有本發明之塗佈分散液的基板包括天然及合成、編織及非編織材料以及由一或多種該等材料製成之基板。基板之狀態及形式可廣泛不同，且包括纖維、膜、紡織品、皮革及木材部分或構築物。

可藉由熟習此項技術者熟知之方法，用本發明之組合物塗佈、浸漬或以其他方式處理任何纖維材料，包括地毯以及衣服、傢俱裝飾品、帳篷、雨篷及其類似物中所用之紡織品。適合之紡織品包括織物、紗線及混紡物，無論為編織、非編織或針織，且無論為天然、合成或再生。適合之紡織品的實例包括乙酸纖維素、丙烯酸系物、羊毛、棉花、黃麻、亞麻、聚酯、聚醯胺、再生纖維素(人造絲(Rayon))及其類似物。

可用於製造該等塗佈物品之方法原則上已為此項技術所知且包括例如直接塗佈、轉移塗佈及許多不同的膜層合方法。在直接塗佈方法中，將本發明之塗佈組合物澆鑄於適當基板(通常為紡織品)上，且隨後乾燥，視情況固化或交聯，例如在溫度及停留時間或輸送量之控制條件下。由此在基板上提供包含組分(a)及(b)之塗層。該塗層通常為無微孔塗層。

在此方法中，塗層可直接提供於基板上，或基板可在其表面上包含一或多個其他層，例如聚合物層。可透水-水

汽之黏結層或底塗層及中間層可例如存在於基板表面上。舉例而言，基板可為具有發泡狀微孔或親水性聚合物層之紡織品。因此，提供具有若干塗層(及/或膜層)之多層塗層。通常，本發明之塗層作為最外層提供。

在轉移塗佈方法中，將本發明之組合物澆鑄於可移除釋放基板(例如剝離型紙)上，接著乾燥並視情況固化以在該釋放基板上提供膜。該膜通常為無微孔膜。釋放基板為例如矽化紙或層。可在進一步使用前以此形式儲存及/或運輸膜，或可在儲存或使用前移除釋放基板。

接著通常可使用熱能或藉由使用黏著劑層將膜黏合於材料。該黏著劑層可塗覆於膜或材料或膜與材料兩者上。黏著劑層可為連續或不連續的且通常包含發泡狀微孔或親水性聚合物調配物。在將膜塗覆於材料之前或之後移除釋放基板。

直接塗層以及多層塗層可以此方式製造。舉例而言，塗覆於材料之膜可為預形成多層膜，及/或在塗覆本發明之膜前，其他層可存在於材料上。此等其他層可為可透水-水汽黏結層或底塗層及中間層。因此，提供多層膜及塗有多個膜層(及/或塗層)之材料。通常，包含本發明之聚合物的膜層作為最內層提供。

熟習此項技術者應瞭解，本發明之塗佈物品可包含由所揭示之塗佈組合物與親水性層之組合所獲得之塗層或膜層。適合之親水性層為例如含有30重量%至60重量%聚(氧化乙烯)軟區段的層，例如US 4,190,566中所述。本發明之

塗層或膜層通常為最外層。

一或多個包含本發明之塗層的內層與習知較小疏水性層之組合可具有各向異性，且可顯示水-水汽流對水蒸汽抗性之方向作用。此作用在雙層及多層系統中最明顯，且作用之量值在材料之總體透氣性情形下較顯著。當水汽流首先穿過本發明之膜時，可觀察到協同作用，此導致低於複合物之預期水蒸汽抗性值。相反，首先穿過較小疏水性層之水汽流可對包含本發明之塗層的層具有破壞作用，此導致高於預期水蒸汽抗性值。關於水-水汽流之此額外控制特點可有用地併入多層膜、其他材料(諸如塗佈織物)及最終產品(諸如衣物)之設計中。

因此，本發明之塗層可用於提供衣服及鞋襪所用之透氣材料，包括工業或軍用衣服、救生服、風雨裝(其可包括耐用風雨裝)以及運動服及休閒裝及步行靴。亦可提供帳篷及露宿袋。其亦可用於其他可撓性基板，諸如天然及合成皮革。另外，本發明之塗佈織物可併入動物之防護外套、床套、床單及其他類似物品(諸如椅套)。一般技術者將容易瞭解，本文所揭示之膜可成功地用於需要水-水汽輸送且需要材料彈性之任何應用。

D.2 薄膜

本發明之鑄膜分散液及溶液適合於製造包含以下之彈性薄膜：

- a) 至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，

b) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及

其中(a)及(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在，在50%之伸長率下具有不大於50%變形率且如下文所定義測定之水-水汽穿透率(MTR)為每天至少1,000 g/m²。

本發明之鑄膜溶液或分散液可用於根據習知澆鑄技術製備平坦或空心纖維薄膜。具體而言，適當地藉由包含以下之方法來製備薄膜：在支撐物上澆鑄一層鑄膜溶液或分散液；及藉由汽化移除鑄膜溶液或分散液之溶劑或稀釋劑部分。

步驟(ii)中之溶劑汽化可適當地在常溫(亦即20-25℃)下或在高溫下進行一段時間。一般而言，溫度可在20℃至180℃之範圍內持續至少30秒時段。

D.3 膜性質

使用本發明之塗佈分散液或溶液製造之膜一般具有彈性且具有低溶脹與高水-水汽滲透性性質之良好平衡。一般而言，膜之性質可經定製以滿足特定應用之需求，例如藉由改變一或多種以下參數：

- 組分(a)及(b)之重量比：舉例而言，藉由相對於組分(b)之量增加組分(a)之量，可降低膜之吸水能力，然而藉由相對於組分(a)之量增加組分(b)之量，一般可增強膜之水輸

送能力。

- 官能基之存在或不存在：舉例而言，在一些情況下，相對於在乾燥情況下各別膜之應變及模數性質，將順丁烯二酸酐官能化SBC引入組分(a)中或作為組分(a)引入可改良在濕潤情況下膜之應變及模數性質。
- 視情況經官能化之SBC的芳基伸烷基含量：舉例而言，藉由降低視情況經官能化之SBC中的芳基伸烷基含量之相對比例，可改良膜之彈性。
- 磺化嵌段共聚物組分(b)之離子交換能力(IEC)：舉例而言，藉由降低磺化嵌段共聚物組分(b)之IEC，可增加在乾燥下及在濕潤情況下膜之楊氏模數(Young's modulus)。

熟習此項技術者顯而易知將存在可預期對最終膜性質具有影響的許多其他因素。此等因素可包括(但不限於)組分(a)及(b)之分子量及多分散性、組分(a)中之殘餘不飽和性、組分(b)中之磺酸基的中和程度及類型、混合條件及鑄膜條件。

一般而言，以乾聚合物之重量計，水吸收介於10 wt.%及90 wt.%之間。在一些實施例中，以乾聚合物之重量計，在平衡溶脹條件下水吸收可小於10 wt.%，或小於8 wt.%，或介於0.5 wt.%與5 wt.%之間。

就經由層或膜運輸之水公克數及每天1 m²之曝露表面積(公克/平方公尺/天)而言，可定量本發明之膜的水-水汽輸送率。水-水汽穿透率可根據ASTM E 96/E96M以豎直或倒置方式測定。在豎直量測方法中，使層或膜之一個表面與

水-水汽接觸，而將溫度為25°C及相對濕度為50%之空氣吹過另一表面。在倒置量測方法中，使層或膜之一個表面與水接觸，而將溫度為25°C及相對濕度為50%之空氣吹過另一表面。與ASTM E96之偏差包括豎直組態下之大於推薦空氣間隙及與標準不一致之空氣流速。在一致條件下進行所有報導之量測。

令人驚訝地發現本發明之膜可保留磺化嵌段共聚物(b)之高水-水汽輸送能力。另外，相對於磺化嵌段共聚物(b)，本發明之膜可具有改良的彈性且使水飽和狀態下的尺寸穩定性得到令人驚訝的改良。

在其他實施例中，使用本發明之塗佈分散液獲得的塗層之倒置水-水汽穿透率為使用包含磺化嵌段共聚物組分(b)但不包含視情況經官能化之SBC組分(a)之相應塗佈組合物獲得的塗層之倒置水-水汽穿透率的至少8%、或至少15%、或至少25%、或至少30%。使用本發明之較佳實施例之塗佈分散液獲得的塗層之倒置水-水汽穿透率一般為每天至少約20,000 g/m²、或每天至少約15,000 g/m²、或每天至少約10,000 g/m²。

本發明之塗層及膜層在乾燥狀態下具有韌性、伸長率及低模數之良好平衡，其為用於透氣織物及本文所述之其他應用中之組分所需的。此等材料之拉伸強度通常為至少1 MPa且更通常高於5 MPa，其斷裂伸長率通常為至少100%且其楊氏模數值通常在約1 MPa至約400 MPa之範圍內。

由於膜之固體但具有彈性的結構，本發明之膜亦具有其

他優點：可防止流體及微粒物質(諸如粉塵或空氣污染物)、細菌及病毒穿過該膜。因此，膜亦適用作潔淨室工作服及許多醫學應用之塗層，諸如傷口輔料、手術服、手術用腹布及其他生物防護服或隔離罩，其中水-水汽滲透性適用且需要彈性，但需要隔離污染物(諸如細菌及病毒)。

另外，由於本發明膜之實施例的拉伸性，該等膜適合作為用於健身衣及用於民用及軍用領域之防護服的塗層。

E. 實例

以下實例意欲僅為說明性的，且不欲、亦不應視為以任何方式限制本發明之範疇。

E.1 方法

根據ASTM D412量測如本文所述在乾燥狀態下之機械性質，包括楊氏模數、拉伸強度及斷裂伸長率。

類似於根據ASTM D412之方法，使用已在測試前在水中平衡24小時時段且完全浸沒於水中以用於測試之樣品，量測如本文所述在濕潤狀態下之機械性質，包括楊氏模數、拉伸強度及斷裂伸長率。

所有拉伸資料均在74°F (23.3°C)及50%相對濕度下在氣候控制室中收集。

如下量測如針對本發明之代表性材料所報導之溶脹%。對量測為約9 in²之乾膜樣片稱重，接著置於含約250 mL蒸餾水之罐中。使該樣片水合至少16小時時段。接著自罐中移出樣片，用吸水擦拭品吸乾兩個表面持續數秒時段，且

對樣片重新稱重。溶脹%由濕重與乾重之差值除以原始乾重並乘以100來計算。樣品至少試驗兩份。

類似於ASTM E 96BW量測如本文所述之MTR。藉由使用較小的小瓶，使用10 ml水，且使曝露薄膜面積為160 mm²(相反，ASTM方法推薦為3000 mm²)來修改ASTM方法。添加水及用薄膜試樣密封該小瓶後，倒置小瓶且置於控制環境室中，將溫度為25°C及相對濕度為50%之空氣吹過薄膜。相對於時間量測重量損失，且基於量測結果計算水輸送率(公克/平方公尺/天)。量測時段通常為6-8小時，其中具有多個數據點以確保線性輸送行為。

如本文所述且如藉由滴定所測定之磺化程度藉由以下電位滴定程序來量測。藉由兩種各別滴定(「雙滴定法」)分析非中和磺化反應產物溶液以測定苯乙烯類聚合物磺酸、硫酸及非聚合副產物磺酸(2-磺酸基異丁酸)之含量。對於每種滴定，將約五(5)公克反應產物溶液之等分試樣溶解於約100 mL四氫呋喃中且添加約2 mL水及約2 mL甲醇。在第一種滴定中，用0.1 N環己胺之甲醇溶液電位滴定溶液，得到兩個終點；第一終點對應於樣品中之所有磺酸基加上硫酸之第一酸性質子，且第二終點對應於硫酸之第二酸性質子。在第二種滴定中，用含0.14 N氫氧化鈉之約3.5:1甲醇:水電位滴定溶液，得到三個終點：第一終點對應於樣品中之所有磺酸基加上硫酸之第一及第二酸性質子；第二終點對應於2-磺酸基異丁酸之羧酸；且第三終點對應於異丁酸。

在第一種滴定中選擇性偵測硫酸之第二酸性質子以及在第二種滴定中選擇性偵測2-磺酸基異丁酸之羧酸可計算酸組分濃度。

E.2 材料

視情況經官能化之SBC的分散液

市售視情況經官能化之SBC A.1至A.9之溶液或分散液(參見下表1)藉由將10 g視情況經官能化之SBC添加至90 g環己烷中以獲得10 wt%溶液或分散液來製備。通常將該溶液或分散液置於翻轉滾筒及/或振動台上持續至少24小時時段。或者，一些溶液或分散液藉由向罐中添加攪拌棒且用磁力攪拌器攪拌至少16小時時段來混合。

表1：分散液(a)/SBC聚合物

實例編號	KRATON® 級別	Mol. Wt. [$\times 10^3$]	總苯乙稀 [%]	MA [%]	二嵌段 含量[%]	R. U. [%]
A.1	A1536	140	40	0	0	0.14
A.2	G1637	114	19	0	10	0.16
A.3	G1643	123	18	0	0	0.14
A.4	G1650		30	0	< 1	
A.5	G1654	197	31	0	0	0.14
A.6	G1657	145	13	0	30	0.11
A.7	MD1537	142	60	0	0	0.14
A.8	RP6670	148	40	1.1, 1.6	0	0
A.9	FG1901	85	30	1.7	0	0

Mol. Wt.=分子量[g/mol]

MA=順丁烯二酸酐

R.U.=B嵌段之最大殘餘不飽和性

(b)非中和磺化嵌段共聚物B.1之分散液

具有組態A-D-B-D-A之五嵌段共聚物藉由連續陰離子聚合來製備，其中A嵌段為對第三丁基苯乙烯(ptBS)之聚合物嵌段，D嵌段包含氫化異戊二烯(Ip)之聚合物嵌段，且B嵌段包含未經取代之苯乙烯(S)的聚合物嵌段。使用第二丁基鋰引發第三丁基苯乙烯於環己烷中之陰離子聚合，得到分子量為15,000 g/mol之A嵌段。接著添加異戊二烯單體，得到分子量為9,000 g/mol之第二嵌段(ptBS-Ip-Li)。隨後，將苯乙烯單體添加至活性(ptBS-Ip-Li)二嵌段共聚物溶液中且聚合，獲得活性三嵌段共聚物(ptBS-Ip-S-Li)。聚合物苯乙烯嵌段僅包含聚苯乙烯且分子量為28,000 g/mol。向此溶液中添加異戊二烯單體之另一等分試樣，獲得分子量為11,000 g/mol之異戊二烯嵌段。因此得到活性四嵌段共聚物結構(ptBS-Ip-S-Ip-Li)。添加對第三丁基苯乙烯單體之第二等分試樣，且藉由添加甲醇終止其聚合，獲得分子量為約14,000 g/mol之ptBS嵌段。接著使用標準 Co^{2+} /三乙基鋁方法使ptBS-Ip-S-Ip-ptBS氫化以移除五嵌段之異戊二烯部分中的C=C不飽和性。接著使用異丁酸酐/硫酸試劑使嵌段共聚物直接磺化(無進一步處理、不氧化、洗滌、亦不「後處理」)。藉由添加庚烷(每體積嵌段共聚物溶液大致等體積庚烷)將氫化嵌段共聚物溶液稀釋至約10%固體。添加足夠異丁酸酐及硫酸(1/1(mol/mol))以得到每公克嵌段共聚物2.0 meq磺化聚苯乙烯官能基。藉由添加乙醇(每莫耳異丁酸酐2 mol乙醇)終止磺化反應。藉由電位滴定

發現所得聚合物(B.1)之「離子交換能力(IEC)」為每公克聚合物 2.0 meq $-\text{SO}_3\text{H}$ 。在庚烷、環己烷及異丁酸乙酯之混合物中磺化聚合物之微胞溶液的固體含量為約 10 wt.%。

IEC為每公克聚合物 1.5 meq $-\text{SO}_3\text{H}$ 之類似磺化嵌段共聚物(B.2)的微胞溶液可以相應方式製備。

IEC為每公克聚合物 1.0 meq $-\text{SO}_3\text{H}$ 之類似磺化嵌段共聚物(B.3)的微胞溶液可以相應方式製備。

E.3 塗佈及鑄膜組合物

該等組合物藉由在約 70°F (約 21°C)之溫度下將溶液(a)添加至分散液(b)中來製備。溶液(a)及分散液(b)之量係基於視情況經官能化之SBC與磺化嵌段共聚物之所需重量比，同時維持最終組合物中 10 wt.%之固體含量來測定。在即將鑄膜之前，使用罐狀滾筒混合組合物至少 24小時時段。

說明性塗佈及鑄膜組合物彙編於下表中：

表 2：

組合物/ 膜編號	分散液/ 聚合物(a)	分散液/ 聚合物(b)	分散液/ 聚合物(a)+(b) [重量比]
I.1.a	A.1	B.1	10:90
I.1.b	A.1	B.1	20:80
I.1.c	A.1	B.1	30:70
I.1.d	A.1	B.1	40:60
I.1.e	A.1	B.1	50:50
I.1.f	A.1	B.1	60:40
I.1.g	A.1	B.1	70:30
I.1.h	A.1	B.1	80:20

I.1.i	A.1	B.1	90:10
I.2.a	A.2	B.1	10:90
I.2.b	A.2	B.1	20:80
I.2.c	A.2	B.1	30:70
I.2.d	A.2	B.1	40:60
I.2.e	A.2	B.1	50:50
I.2.f	A.2	B.1	60:40
I.2.g	A.2	B.1	70:30
I.2.h	A.2	B.1	80:20
I.2.i	A.2	B.1	90:10
I.3.a	A.3	B.1	10:90
I.3.b	A.3	B.1	20:80
I.3.c	A.3	B.1	30:70
I.3.d	A.3	B.1	40:60
I.3.e	A.3	B.1	50:50
I.3.f	A.3	B.1	60:40
I.3.g	A.3	B.1	70:30
I.3.h	A.3	B.1	80:20
I.3.i	A.3	B.1	90:10
I.4.a	A.4	B.1	10:90
I.4.b	A.4	B.1	20:80
I.4.c	A.4	B.1	30:70
I.4.d	A.4	B.1	40:60
I.4.e	A.4	B.1	50:50
I.4.f	A.4	B.1	60:40
I.4.g	A.4	B.1	70:30
I.4.h	A.4	B.1	80:20
I.4.i	A.4	B.1	90:10
I.5.a	A.5	B.1	10:90
I.5.b	A.5	B.1	20:80
I.5.c	A.5	B.1	30:70

I.5.d	A.5	B.1	40:60
I.5.e	A.5	B.1	50:50
I.5.f	A.5	B.1	60:40
I.5.g	A.5	B.1	70:30
I.5.h	A.5	B.1	80:20
I.5.i	A.5	B.1	90:10
I.6.a	A.6	B.1	10:90
I.6.b	A.6	B.1	20:80
I.6.c	A.6	B.1	30:70
I.6.d	A.6	B.1	40:60
I.6.e	A.6	B.1	50:50
I.6.f	A.6	B.1	60:40
I.6.g	A.6	B.1	70:30
I.6.h	A.6	B.1	80:20
I.6.i	A.6	B.1	90:10
I.7.a	A.7	B.1	10:90
I.7.b	A.7	B.1	20:80
I.7.c	A.7	B.1	30:70
I.7.d	A.7	B.1	40:60
I.7.e	A.7	B.1	50:50
I.7.f	A.7	B.1	60:40
I.7.g	A.7	B.1	70:30
I.7.h	A.7	B.1	80:20
I.7.i	A.7	B.1	90:10
I.8.a	A.8	B.1	10:90
I.8.b	A.8	B.1	20:80
I.8.c	A.8	B.1	30:70
I.8.d	A.8	B.1	40:60
I.8.e	A.8	B.1	50:50
I.8.f	A.8	B.1	60:40
I.8.g	A.8	B.1	70:30

I.8.h	A.8	B.1	80:20
I.8.i	A.8	B.1	90:10
I.9.a	A.9	B.1	10:90
I.9.b	A.9	B.1	20:80
I.9.c	A.9	B.1	30:70
I.9.d	A.9	B.1	40:60
I.9.e	A.9	B.1	50:50
I.9.f	A.9	B.1	60:40
I.9.g	A.9	B.1	70:30
I.9.h	A.9	B.1	80:20
I.9.i	A.9	B.1	90:10

相應組合物II.1.a至II.9.i使用磺化嵌段共聚物B.2之分散液而非B.1之分散液作為分散液(b)。相應地，組合物III.1.a至III.9.i使用磺化嵌段共聚物B.3之分散液而非B.1之分散液作為分散液(b)。

E.4 膜

在室溫下，在氮氣淨化櫥中，在燒結玻璃板上澆鑄如上文所述製備之組合物的膜。使膜以此方式乾燥至少16小時時段。不對膜進行其他後處理，除非特定測試程序特別需要。由此程序獲得之典型膜厚度在1.5密耳至2.0密耳(37-50微米)之範圍內。

由表2中所列之塗佈及鑄膜組合物獲得之代表性膜的一些性質概括於下表3至9中：

表3：濕潤及乾燥機械性質

膜編號：	I.6.e濕潤	I.6.e乾燥	I.4.e濕潤	I.4.e乾燥	I.9.e濕潤	I.9.e乾燥
峰值負荷[lbf]	0.375	0.331	1.061	0.879	0.601	0.551

斷裂應力[psi]	1529	1298	4286	3510	2525	2205
斷裂應變[%]	533	502	542	537	511	524
屈服應變[%]	nd	nd	545	537	500	521
屈服應力[psi]	nd	nd	4326	3503	2364	2126
模數[psi]	719	640	2236	2241	1102	1136

nd=未測得

表 4：水吸收、乾燥模數、50%伸長率下之變形率及 MTR 之比率相關性

膜編號	水吸收[%]	乾燥模數[psi]	變形率[%]	MTR [公克/平方公尺/天]
B.1	~95	~45000	38.9	~28000
I.6.a	68	48461	42.1	28428
I.6.b	72	32249	36.6	23611
I.6.c	66	1202	33.4	23322
I.6.d	55	482	21.5	24059
I.6.f	32	721	19.9	15212
I.6.g	19	530	13.9	5164
I.6.h	17	628	7.5	2186

表 5：各種膜之水吸收、乾燥模數、50%伸長率下之變形率及 MTR

膜編號	水吸收[%]	乾燥模數[psi]	變形率[%]	MTR [公克/平方公尺/天]
I.8.d	58	12811	33.4	25722
I.3.d	58	9245	38.5	19912
I.5.h	26	1406	20.5	4507
I.5.g	36	1217	16.9	27874

表 6：組分(a)對各種性質之影響

膜編號：	I.5.d	I.1.d	I.2.d	I.3.d	I.7.d	I.8.d	I.9.d
50%變形率：	21.5	31.5	30.2	38.5	37.1	33.4	29
100%變形率：	51.9	86.6	68.9	77	75.8	73.9	70.9
水吸收[%]	55	48	55	58	67	58	nd
乾燥模數[psi]	482	4861	4280	9245	13751	12811	1385
斷裂應力[psi]	nd	1092	1168	711	1519	1559	453
MTR [公克/平方公尺/天]	24059	20441	29835	19912	nd	25722	nd

nd=未測得

表 7：重量比對各種性質之影響

膜編號：	I.5.i	I.5.h	I.5.g
50%變形率：	14.6	20.5	16.9
100%變形率：	25.3	45.4	62.9
水吸收[%]	17.8	26.4	nd
乾燥模數[psi]	1489	1406	1217
斷裂應力[psi]	2825	2615	2650
MTR [公克/平方公尺/天]	2136	4507	27874

nd=未測得

表 8：重量比對各種性質之影響

膜編號：	I.1.i	I.1.h	I.1.g	I.1.d
50%變形率：	5.8	12.3	10	31.5
100%變形率：	11	27.6	30.4	86.6
水吸收[%]	9.3	40.7	23.7	48.1
乾燥模數[psi]	1860	1086	1775	4861
斷裂應力[psi]	1963	1248	2371	1092
MTR [公克/平方公尺/天]	nd	nd	nd	20441

nd=未測得

表9：重量比對各種性質之影響

膜編號：	I.8.g	I.8.f	I.8.e
50%變形率：	24.9	18.4	31.2
100%變形率：	68.9	52.2	63.4
水吸收[%]	71.9	84	77.4
乾燥模數 [psi]	1346	386	665
斷裂應力[psi]	701	339	414
MTR [公克/平方公尺/天]	nd	20521	29672

nd=未測得

表5尤其說明在本發明之較佳實施例中可獲得之一些獨特性質。舉例而言，膜編號I.6.d顯示儘管組分(a)自身不輸送水，但可將大量組分(a)添加至組分(b)中而不影響水輸送行為。然而，在相同組合物範圍(膜編號I.6.a-I.6.d)內，模數顯著降低且50%伸長率下之變形率%得到改良，表明適當摻合物可提供具有低模數、高彈性及高水輸送之材料。另外，在相同組合物範圍內，如依據溶脹之驚人顯著降低所證明，膜之尺寸穩定性可顯著改良而不犧牲水輸送能力。在組分(b)之下端(膜編號I.6.g及I.6.h)，有可能獲得具有極佳彈性且仍輸送水之材料。此等類型之材料可特定應用於例如低程度之水輸送將為足夠的腰帶、領子及袖口。

【圖式簡單說明】

圖1說明本發明之膜的溶脹及變形率(在50%伸長率下)與組分(a)之量的相關性。

圖 2 說明本發明之膜的模數及水分輸送率(MTR)與組分(a)之量的相關性。

七、申請專利範圍：

1. 一種膜，其包含

- a) 至少一種彈性體苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，
- b) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段 A 及至少一個內部嵌段 B，其中各 A 嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該 B 嵌段之易磺化單體單元的數目計，各 B 嵌段為含有約 10 莫耳 % 至約 100 莫耳 % 磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及

其中 (a) 與 (b) 以約 0.1:1 至約 10:1 之重量比存在。

2. 如請求項 1 之膜，其中 (a) 與 (b) 之該比率為約 0.5:1 至約 5:1。

3. 如請求項 1 之膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物 (a) 具有一般組態 A-B、A-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 或其混合物，其中 n 為整數約 2 至約 30，且 X 為偶合劑之殘基，

各 A 嵌段獨立地為一或多種烯基芳烴的聚合物嵌段，該聚合物嵌段之數目平均分子量為 3,000 至 60,000；及

各 B 嵌段獨立地為一或多種共軛二烯與 0 wt.% 至約 75 wt.% 之一或多種烯基芳烴之聚合物嵌段，該嵌段不含有顯著程度之烯烴不飽和性且數目平均分子量為 10,000 至 300,000；

其中該嵌段共聚物 (a) 中之烯基芳烴總量為約 2 wt.% 至約 75 wt.%。

4. 如請求項3之膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物(a)中之烯基芳烴總量為約5 wt.%至約65 wt.%。
5. 如請求項1之膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)包含至少一種S-E/B-S或S-E/P-S嵌段共聚物，其視情況經官能化。
6. 如請求項1之膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)由一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。
7. 如請求項1之膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)由一或多種官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。
8. 如請求項1之膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)由一或多種官能化苯乙烯類嵌段共聚物及一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。
9. 如請求項1之膜，其中該磺化嵌段共聚物(b)具有一般組態A-B-A、A-B-A-B-A、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 、A-D-B-D-A、A-B-D-B-A、 $(A-D-B)_nX$ 、 $(A-B-D)_nX$ 或其混合物，其中n為整數2至約30，且X為偶合劑殘基，且其中各D嵌段為抗磺化之聚合物嵌段且複數個A嵌段、B嵌段或D嵌段相同或不同。
10. 如請求項9之膜，其中該磺化嵌段共聚物(b)之各D嵌段係選自由以下組成之群：(i)聚合或共聚合之選自異戊二烯、1,3-丁二烯之共軛二烯，在氫化前其乙烯基含量介於20莫耳%與80莫耳%之間；(ii)聚合丙烯酸酯單體；(iii)矽聚合物；(iv)聚合異丁烯；及(v)其混合物，其中含有聚合1,3-丁二烯或異戊二烯之任何區段隨後經氫

化。

11. 如請求項1之膜，其在50%伸長率下具有不超過50%變形率。
12. 如請求項1之膜，其水-水汽穿透率為每天至少1,000 g/m²，如藉由本文所述之程序所量測。
13. 一種塗佈物品，其包含基板及塗層，該塗層包含
 - a) 至少一種苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，
 - b) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及其中(a)與(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在。
14. 如請求項13之塗佈物品，其中該基板為天然或合成、編織及非編織材料或其混合物。
15. 如請求項13之塗佈物品，其中該基板為可撓性或彈性基板。
16. 一種彈性薄膜，其包含
 - a) 至少一種苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，
 - b) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單

元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及

其中(a)與(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在，在50%伸長率下具有不超過50%變形率，且水-水汽穿透率為每天至少1,000 g/m²，如藉由本文所述之程序所量測。

17. 一種塗佈或鑄膜組合物，其包含液相及

- a) 至少一種苯乙烯類嵌段共聚物，其視情況經不同於磺酸或磺酸酯官能基之官能基官能化，
- b) 至少一種磺化嵌段共聚物，其具有至少一個末端嵌段A及至少一個內部嵌段B，其中各A嵌段基本上不含磺酸或磺酸酯官能基且以該B嵌段之易磺化單體單元的數目計，各B嵌段為含有約10莫耳%至約100莫耳%磺酸或磺酸酯官能基之聚合物嵌段，及

其中(a)與(b)以約0.1:1至約10:1之重量比存在。

18. 如請求項17之組合物，其中該液相包含一或多種有機溶劑。

19. 如請求項18之組合物，其中該液相包含一或多種非質子性有機溶劑。

20. 如請求項17之組合物，其具有不超過50 wt.%之固體含量。

21. 如請求項20之組合物，其呈水性或非水性分散液形式。

22. 如請求項20之組合物，其呈非水性分散液或溶液形式。

23. 如請求項13之塗佈物品，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)係由一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。

24. 如請求項16之彈性薄膜，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)係由一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。
25. 如請求項17之塗佈或鑄膜組合物，其中該苯乙烯類嵌段共聚物組分(a)係由一或多種非官能化苯乙烯類嵌段共聚物組成。

八、圖式：

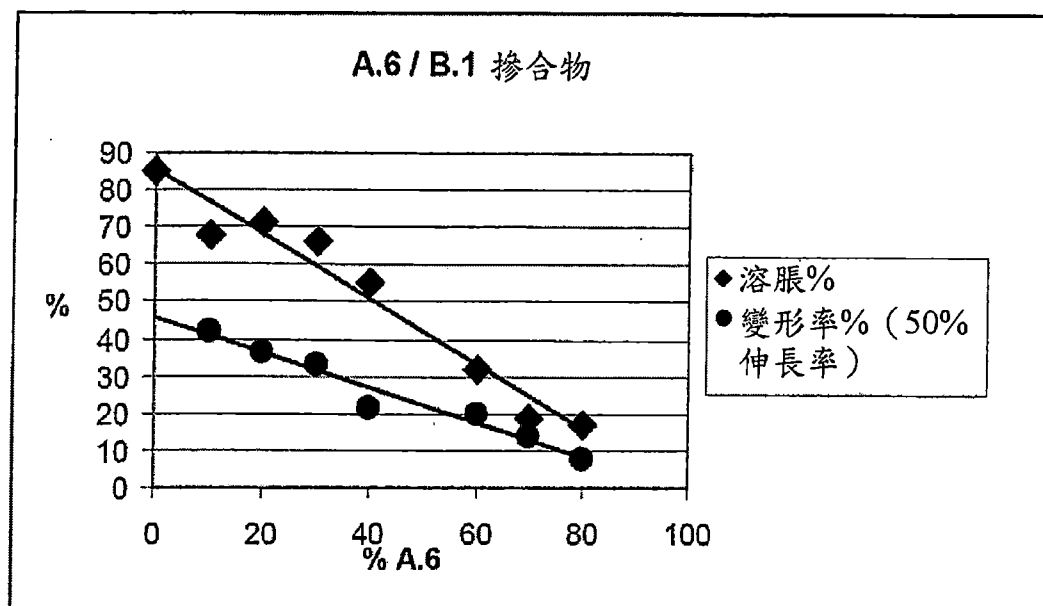


圖1

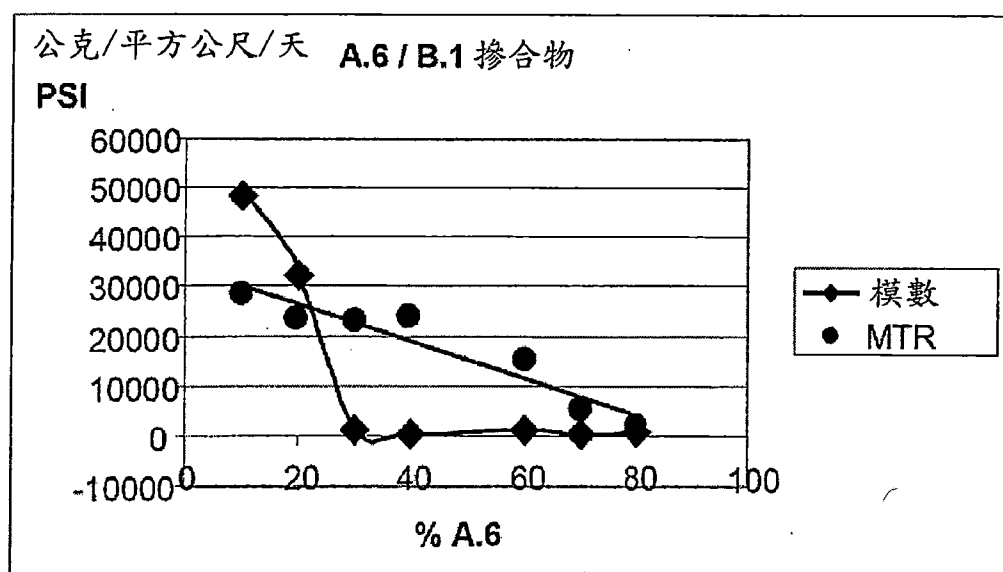


圖2