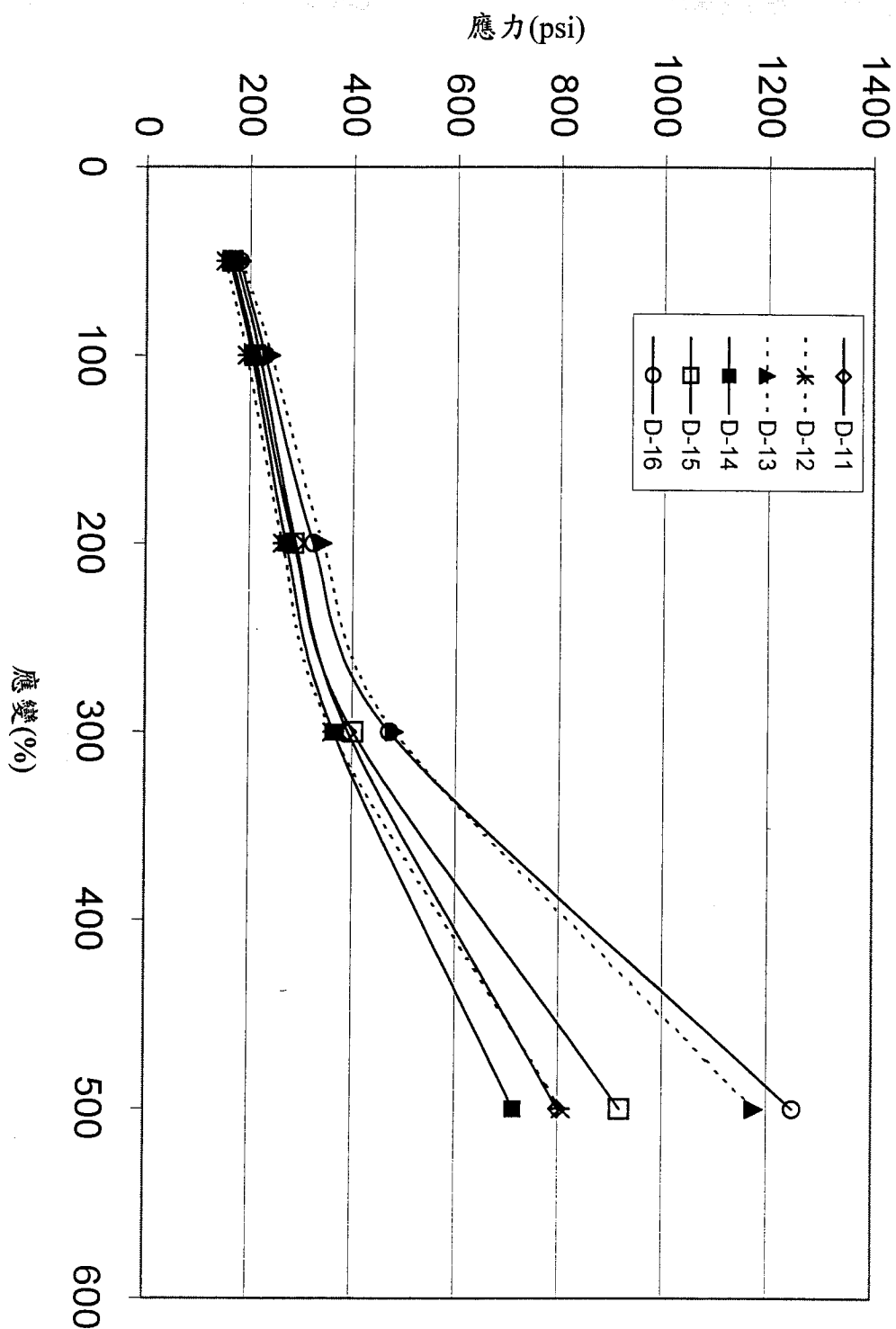


拾壹、圖式



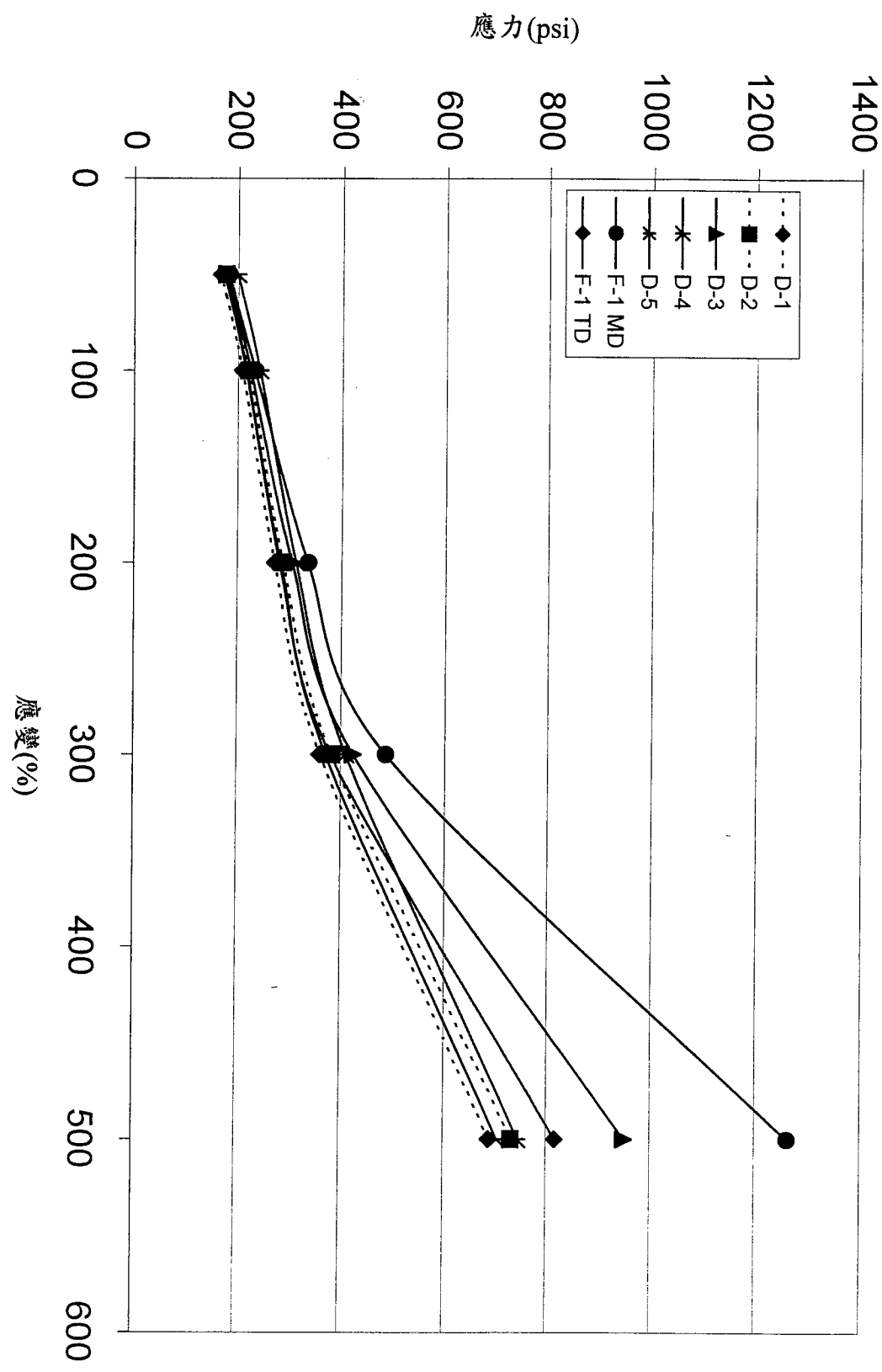


圖 2

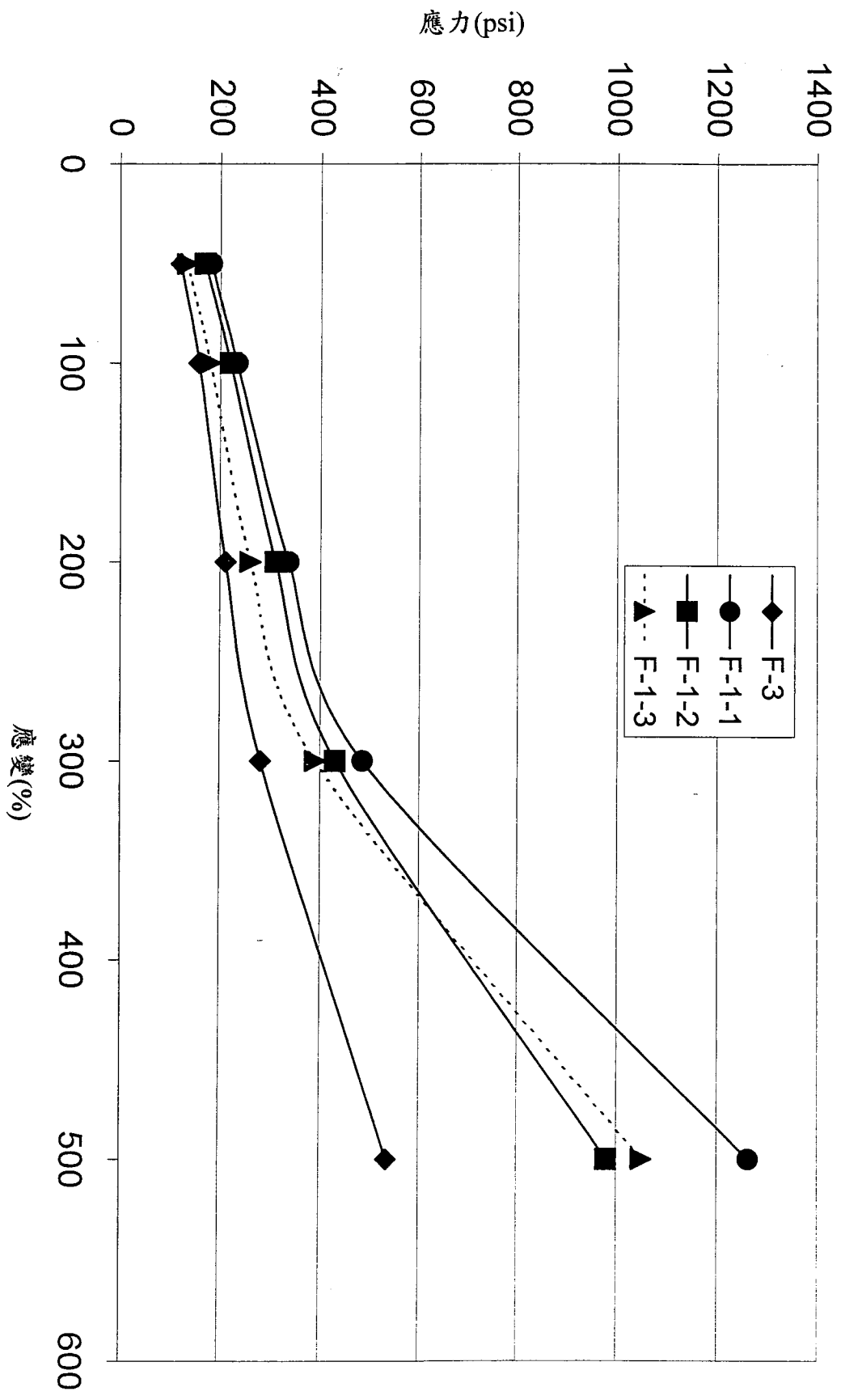


圖 3

發明專利說明書

中文說明書替換本(95年1月)

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：092106506※IPC分類：C08F236/06(2006.01)※申請日期：92.03.24

壹、發明名稱

(中文) 新穎四嵌段共聚物及含彼之組合物(英文) NOVEL TETRABLOCK COPOLYMER AND COMPOSITIONS
CONTAINING SAME貳、發明人(共5人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 戴爾 L. 漢林二世(英文) DALE L. HANDLIN, JR.住居所地址：(中文) 美國德州胡斯頓市漢瑟米區 14211 號(英文) 14211 HEATHERMILL PL., HOUSTON, TEXAS 77077, U.S.A.國籍：(中文) 美國(英文) U.S.A.參、申請人(共1人)申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) 荷蘭商克雷頓聚合物研究公司(英文) KRATON POLYMERS RESEARCH B. V.住居所或營業所地址：(中文) 荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路 3 號(英文) BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM,
THE NETHERLANDS國籍：(中文) 荷蘭(英文) THE NETHERLANDS代表人：(中文) M.C.J.A. 科特卡斯(英文) M.C.J.A. KORTEKAAS

發明人 2

姓名：(中文) 卡爾 L. 威利斯

(英文) CARL L. WILLIS

住居所地址：(中文) 美國德州胡斯頓市紅柳路 15922 號

(英文) 15922 RED WILLOW, HOUSTON, TEXAS 77084, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 羅伯 多森二世

(英文) ROBERT DOSSETT, JR

住居所地址：(中文) 美國德州胡斯頓市珊格瑞拉路 7830 號

(英文) 7830 SHANGRILA, HOUSTON, TEXAS 77095, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 4

姓名：(中文) 梨 K. 集伍

(英文) LIE K. DJIAUW

住居所地址：(中文) 美國德州胡斯頓市湖區 15858 號

(英文) 15858 SIGNAL CREEK DR., HOUSTON, TEXAS 77095,
U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 5

姓名：(中文) 漢特 荷那茲

(英文) HECTOR HERNANDEZ

住居所地址：(中文) 美國德州胡斯頓市癸斯單大樓 5407 號

(英文) 5407 KRISDALE COURT, HOUSTON, TEXAS 77084, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 03 月 28 日；60/368,367

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002 年 03 月 28 日；60/368,367

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明係關於新穎四嵌段共聚物及含有此四嵌段共聚物之組合物。更特定言之，該四嵌段共聚物是具有特別分子量分佈和微結構之選擇性氫化之ABAB嵌段共聚物，導致具有獨特一組的性質優點之聚合物。亦所主張者是四嵌段共聚物與包括苯乙烯聚合物、烯烴聚合物和增黏樹脂之其他成分的摻合物。

先前技術

製備單鏈烯基芳(族)烴與共軛二烯的嵌段共聚物係眾所周知。關於使用苯乙烯和丁二烯所造成之線性ABA嵌段共聚物之最先專利之一是美國專利No. 3,149,182號。可將此等聚合物依次氫化而形成更穩定嵌段共聚物，例如美國專利No. 3,595,942號中和Re. 27,145中所述者。自從那時以來，發現：嵌段共聚物結構之許多其他變體。過去發現限制利用之嵌段共聚物的型式之一係具有結構ABAB或BABA之四嵌段共聚物，其中A嵌段是苯乙烯嵌段而B嵌段是共軛二烯嵌段，一般是異戊二烯嵌段或丁二烯嵌段。有時將此等聚合物依次氫化。此類四嵌段聚合物揭示於各種專利中，包括美國專利No. 4,874,821；5,378,760；5,492,967；5,549,964；5,554,697；6,106,011及6,239,218。

嵌段共聚物和四嵌段共聚物之許多終端用途之一是用於纖維和薄膜中。舉例而言，參閱美國專利No. 5,549,964

和 5,705,556。然而，在薄膜和纖維成形期間，關於高彈性橡膠化合物，斷裂是一個共同問題。基於此類嵌段共聚物之許多現存嵌段共聚物和調配物繼續具有斷裂之問題。所需要的是具有增強強度之聚合物和化合物來製造更具韌性之薄膜和纖維其在加工期間甚少有可能斷裂。另外，高彈性化合物在長成複雜模中射出成型期間具有定向之趨勢。此定向在脫模或加熱期間導致翹曲和不均勻收縮。因此，所需要的是，具有良好彈性性質之材料，可將其容易射出成型成為具有各向同性質之零件。亦需要製造具有較高模數之聚合物，因此提供較硬橡膠。較硬，較強之橡膠容許使用較少聚合物而獲得所需要之伸力，而因此更為經濟。

發明內容

本發明人發現：具有獨特平衡的性質之線性氫化嵌段共聚物。更特定言之，本發明人發現包含具有 $A_1-B_1-A_2-B_2$ 嵌段排列之四個交替嵌段之線性氫化嵌段共聚物其中：

a. 兩個聚合物嵌段 B_1 和 B_2 包括氫化之丁二烯單體單位其中將包含在未經氫化之聚合物嵌段中之至少 90% 烯系不飽和雙鍵氫化，及其中該未經氫化之聚合物嵌段具有大於 25% 而小於 60% 的 1,2-乙烯基鍵含量；

b. 兩個聚合物嵌段 A_1 和 A_2 包括單鏈烯基芳(族)烴單體單位；

c. 關於 A_1 嵌段，嵌段的數量平均分子量在 6,000 至 8,000 之間；關於 B_1 嵌段，在 55,000 至 70,000 之間；關於 A_2 嵌段，在

7,500至9,000之間；而關於 B_2 嵌段，在5,000至12,000之間；及

d.其中該線性氫化之嵌段共聚物具有小於 240°C 之有序無序溫度，小於2.0克/10分鐘之熔體流動速率係依照ASTM(美國材料試驗學會)D-1238在5仟克之負載下於 200°C 時所量測及4.0克與20.0克/10分鐘間之熔體流動速率係依照ASTM D-1238在5仟克之負載下於 250°C 時所量測。

由於控制丁二烯聚合物的1,2-含量 B_1 和 B_2 嵌段相似乙烯/丁烯共聚物。因此將此等嵌段或者稱為“EB”嵌段。

本發明人發現：本文中所主張之嵌段分子量的特別組合能導致傑出之彈性性質，且可使用 B_2 嵌段或“EB-”的分子量來控制聚合物之加工性能。

於另一方面，本發明人發現：可將此類線性氫化之嵌段共聚物與其他組份配合成為某些彈性體組合物其對於射出成型和擠壓具有大的利用性。可使用射出成型來製造各種物件例如過度模製之手柄和軟面板。可使用擠壓來製造薄膜、帶、帶材和纖維。此等組合物包括線性氫化之嵌段共聚物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物和增黏樹脂。本發明的四嵌段共聚物提供任何其他薄膜和纖維化合物中不可實現之加工性能、強度和彈性的平衡。適合此等薄膜和纖維應用之化合物通常具有2,000至3,000 psi範圍內之強度。此特別四嵌段共聚物與增黏樹脂、聚乙烯和聚苯乙烯的組合產生4,500至6,000 psi之範圍內之強度，同時保持現存化合物的加工性能和彈性之平衡。該項技藝中一般承認：添

加商業上聚苯乙烯至嵌段共聚物不會影響此等聚合物的末端嵌段。然而，本發明人發現：添加5至10%間之商業上聚苯乙烯明顯增加此等化合物的抗拉強度和模數遠超過如聚苯乙烯以填料存在時可能出現之小效果。本發明的化合物較具有可相比彈性之先前化合物要硬得多。

實施方式

本發明的四嵌段共聚物是由自約負150°C至約300°C範圍內之溫度下，較佳自約0°C至約100°C範圍內之溫度下使欲予聚合之單體連續與適當溶劑中之一種有機鹼金屬化合物接觸所製備之線性聚合物。特別有效之陰離子聚合引發劑是具有通式 RLi_n 之有機鋰化合物其中R是具有自1至20個碳原子之脂族、環脂族、芳族、或烷基取代之芳族烴原子團；而n是1至4之一個整數。較佳之引發劑包括正-丁基鋰和第二-丁基鋰。關於一般合成通常參閱：美國專利案第4,039,593號和Re 27,145號。

四嵌段是選擇性氫化之 $A_1-B_1-A_2-B_2$ 嵌段共聚物其中A嵌段是單鏈烯基芳(族)烴之聚合物嵌段，較佳是苯乙烯之聚合物嵌段。在氫化前B嵌段是1,3-丁二烯的聚合物嵌段，其中約25%至60%間的單位具有1,2-乙烯基鍵含量，較佳約30至約55%具有1,2-乙烯基鍵含量。聚合物的合成時微結構的控制係在聚合丁二烯期間通過添加控制劑。一種典型控制劑是二乙醚。參閱：美國專利Re 27,145和美國專利案第No. 5,777,031號，該案之全文以引用的方式併入本文中。

將該四嵌段共聚物使用該項技藝中所熟知之數種氫化

程序之任何一者選擇性氫化。舉例而言，氫化可使用各種方法實現例如舉例而言，美國專利案第 3,494,942；3,634,594；3,670,054；3,700,633；和 Re 27,145 等號中所教者，該等案之全文以引用的方式併入本文中。先前技藝中所熟知及使用於本發明中用以氫化含有乙烯系不飽和之聚合物及用以選擇性氫化含有芳族和乙烯系不飽和之聚合物之方法包括使用一種適當觸媒，特別是包括一種鐵族金屬原子，特定言之，鎳或鈷之觸媒或觸媒前驅體及一種適當還原劑例如烷基鋁。亦有用者是以鈦為基底之觸媒系統。就大體而論，氫化(反應)係在範圍自約 20°C 至約 100°C 以內之溫度及範圍自約 100 psig 至約 5,000 psig 以內之氫分壓下於一種適當溶劑中完成。通常使用自約 10 ppm 重量至約 500 ppm 重量範圍內的鐵族金屬之觸媒濃度(基於總溶液)且通常繼續在氫化條件下接觸歷範圍自約 60 至約 240 分鐘之一段時間。完成氫化後，通常將氫化觸媒和觸媒殘渣自聚合物中分離。

本發明四嵌段共聚物的一個重要特點是控制個別嵌段的分子量。此可由根據所熟知技術，控制單體和引發劑比率予以實現。下列是嵌段的較佳和更佳之分子量：

<u>嵌段</u>	<u>較佳範圍</u>	<u>更佳範圍</u>
A ₁	6,000 至 8,000	6,500 至 7,250
B ₁	55,000 至 70,000	55,000 至 65,000
A ₂	7,500 至 9,000	8,000 至 9,000
B ₂	5,000 至 12,000	5,000 至 8,000

線性嵌段共聚物的分子量係由四氫呋喃之凝膠透過層析法 (GPC) 便利量測，其中已將 GPC 系統適當校正。使用具有所熟知分子量之聚合物來校正 GPC，而此等聚合物必須具有與欲予量測之未知線性聚合物相同分子結構和化學組成。

該四嵌段共聚物的另外重要特點是在 200°C 和在 250°C 下所量測之熔體流動。該量測係根據 ASTM D-1238。純聚合物之熔體流動必須如在 5 仟克之負載和 250°C 下所量測之每 10 分鐘 4.0 至 20.0 克之間，較佳在每 10 分鐘 5.0 至 15 克之間。另外，該熔體流動必須如在 5 仟克之負載和 200°C 下所量測之 10 分鐘小於 2.0 克，較佳小於 1.5 克。此等熔體流動速率甚重要因為彼等是流變學性質之量度其可控制此等聚合物之性能與加工性能的平衡。具有在 200°C 下每 10 分鐘大於 2.0 克之熔體流動速率之產物於應用時將具有不良機械性質。具有在 250°C 下每 10 分鐘小於 4.0 克之熔體流動速率之產物將難以熔化製造成為有用之物件。製備具有所需要熔體流動速率之聚合物可容許製備具有良好熔體加工特性且在最後所製造之物件中具有優良性能之化合物。

更進一步，有序-無序溫度 (ODT) 必須小於 240°C，較佳在 210°C 與 240°C 之間。這是重要的，因為當 ODT 低於 210°C 時，聚合物可能顯示過度潛變。具有高於 240°C 之 ODT 的聚合物可能使用一般成份不易調配成有效之彈性化合物。該有序-無序溫度之定義為該項溫度高於此 (溫度)，可將零剪切黏度由毛細流變學或動態流變學來量測。

如上文所述，本發明的另外特點係關於本發明之四嵌段共聚物與選自由某些苯乙烯聚合物、某些烯烴聚合物和某些增黏樹脂所組成群的其他聚合物之摻合物或化合物。

苯乙烯聚合物係選自晶體聚苯乙烯和陰離子聚苯乙烯，包括彼等來增加化合物之強度和模數。耐衝擊性聚苯乙烯並非有益因為被分散在HIPS中之橡膠可能減弱化合物之強度。最好：陰離子聚苯乙烯具有約5,000至約100,000的分子量因為較低分子量可能太具揮發性而較高之分子量可能自商業上聚合物容易獲得。關於晶體聚苯乙烯，最好：其具有大於8而約15之熔體流動。較佳之聚苯乙烯包括具有7,000分子量之陰離子聚苯乙烯而晶體聚苯乙烯具有約15的熔體流動。適當聚苯乙烯自許多製造商可市售，例如Nova化學公司。

烯烴聚合物包括結晶和彈性體兩種聚烯烴。本發明中所利用之聚烯烴必須是：當與本發明的四嵌段共聚物摻合時，能形成一種機械上可相容摻合物之聚烯烴。為了增加化合物的模數(勁度)並改良流動性質，將烯烴聚合物加至化合物中。更特定言之，較佳烯烴聚合物包括聚乙烯，聚丙烯和聚丁烯，包括乙烯共聚物、丙烯共聚物和丁烯共聚物。亦有用的是：以金屬芳香類所催化之烯烴聚合物例如自道(Dow)化學公司市售者，其註冊商標是AFFINITY或ENGAGE及來自Exxon/Mobil化學公司其註冊商標是EXACT。可利用兩或數種聚烯烴之摻合物，很佳之聚烯烴包括具有小於0.93克/立方厘米密度之低密度聚乙烯和線性低密

度聚乙烯。另外，最好：LDPE或LLDPE具有高熔體流動，較佳大於約100。很佳之聚烯烴是來自Quantum化學公司之Petrothene NA 601其具有約0.903克/立方厘米之密度及當依照ASTM D-1238所量測時每10分鐘2,000克的熔融指數。蠟類，例如伊士曼化學公司市售之Epolenes亦是適合聚烯烴。此等蠟可能是分枝乙烯蠟或共聚物蠟。

為了增加黏性和減小黏度，可使用各種增黏樹脂在本發明中。可使用任何增黏樹脂其與四嵌段共聚物和聚烯烴可相容並可耐加工溫度。通常，因為其較佳溫度穩定性，氫化之烴類樹脂是較佳增黏樹脂。適當樹脂自許多公司可市售例如來自Arakawa之Arkon樹脂、來自Huntsman化學公司之Rextac，來自Exxon化學公司之Escorez及來自Eastman之Estotac、Regalite和Regalrez等樹脂。較佳之增黏樹脂是氫化之 α -甲基苯乙烯、低分子量烴類樹脂例如來自伊士曼化學公司之REGALREZ®樹脂1126和1139。

本發明的化合物包括具有下列調配物者，其中任何一種調配物中各種組份的總數等於100%：

<u>組份</u>	<u>較佳範圍， %w</u>	<u>更佳範圍， %w</u>
四嵌段	50至80%	65至75%
苯乙烯聚合物	4至15%	5至10%
烯烴聚合物	5至20%	5至15%
增黏樹脂	0至25%	10至25%

雖然可擠壓之彈性體組合物的主要組份在前文中已敘述，但是此組合物不限於此而可包括不會不利影響該組合

物之其他組份而達到所述之目標。可使用作為附加組份之例示物質可能包括(並無限制)顏料、抗氧化劑、穩定劑、界面活性劑、蠟、流動促進劑、溶劑、顆粒及為了增強組合物的加工性能和處理所添加之物質。

可使用該項技藝中所熟知之用於摻合聚合組份之任何技術來聯合本發明組合物之各種組份。適當摻合技術包括輥磨、螺旋擠壓及其類似物。

可使用本發明的組合物在各種應用中例如模製和擠壓之成品。較佳之應用是過度模製在各種聚合物基板上及擠壓成為具有改良加工及/或黏結性質之彈性薄膜和纖維。模製之產物單獨提供軟、高摩擦表面或過度模製在聚合物基板上來改良廣大範圍的產物之表面手感。

下列實例意思僅是舉例說明，而無意以任何方式限制本發明的範圍，且不應將其解釋為限制本發明。

實施方式

舉例說明之具體實施例#1

在舉例說明之具體實施例#1中，製備各種四嵌段共聚物-某些係根據本發明而某些係超過本發明之範圍。在所有情況中，四嵌段共聚物係根據下列程序方案予以製備：

1. 第一步驟中，將苯乙烯在環己烷稀釋劑和第二-丁基鋰引發劑之存在下於反應器中聚合而形成A₁嵌段；
2. 第二步驟中，將1,3-丁二烯連同作為微結構改質劑之二乙醚加至反應器中而形成B₁嵌段；
3. 第三步驟中，添加苯乙烯而形成A₂嵌段；

4. 第四步驟中，添加 1,3-丁二烯而形成 B_2 嵌段；

5. 然後添加甲醇來終止聚合；

6. 然後將所得之 $A_1-B_1-A_2-B_2$ 聚合物在標準條件下使用辛酸鋁/三乙基鋁觸媒氫化來選擇性氫化丁二烯單位。嵌段共聚物的烯烴部份之剩餘不飽和是在每克 0.3 毫當量下，相當於烯烴不飽和的 95% 以上之轉化率。

氫化前丁二烯嵌段的 1,2-乙烯基含量是約 38% (關於全部聚合物)。

將舉例說明具體實施例 #1 中所製備之各種聚合物列入表 #1 中。以 * 所標示之聚合物是根據本發明者而無 * 所標示之聚合物是超過本發明之範圍。

舉例說明之具體實施例 #2

舉例說明之具體實施例 #2 中，將來自舉例說明具體實施例 #1 之聚合物 1000 與各種數量和型式的聚苯乙烯配合。所試驗之各種聚苯乙烯包括：

PS 6700，具有 6700 分子量之陰離子聚苯乙烯

Nova 555，具有 15 的熔體流動之晶體聚乙烯

PS 15000，具有 15,000 分子量之陰離子聚苯乙烯

Nova EA 3000，具有 1.5 的熔體流動之晶體聚乙烯

所有情況中，化合物含有 0.2% 的抗氧化劑。

工業中，眾所周知：高分子量聚苯乙烯對於改良嵌段共聚物的性質並不有效因為其不能與嵌段共聚物的聚苯乙烯領域相互作用。然而，關於本發明的聚合物，發明人發現：添加 5% 至 10% 聚苯乙烯提供抗拉強度之極大改進及

500%模數。表2和圖1詳列各種化合物之配方和性質。將此等化合物在225°C下之小Brabender混合頭中熔融混合歷5分鐘。移出所得之混合物並壓縮成型成為供試驗之薄膜。表2和圖1顯示添加5%至10%聚苯乙烯產生抗拉強度之顯著改進，但是更重要的是，在300%和500%應變時模數數值之顯著改進。此提供化合物具有更呈線型之應力應變曲線和自150-500%伸長時較少之橡膠平線區。一段嵌段共聚物自150-500%伸長具有勁度之相對緩慢增加。此種勁度之緩慢增加容許將一般嵌段共聚物伸展至高伸長(率)不須使用顯著較大的力。在射出成型零件中，較硬之彈性體可提供較佳抗撕裂和嚙合性。

舉例說明之具體實施例#3

舉例說明之具體實施例#3中，將來自舉例說明之具體實施例#1之聚合物1000與增黏樹脂和低密度聚乙烯配合。該增黏樹脂是Regalrez 1126，其係具有125°C軟化點之完全氫化之 α -甲基苯乙烯烴類樹脂。該低密度聚乙烯是具有0.903密度之NA-601。樣品D-1至D-5以與舉例說明之具體實施例#2者之相似方式予以配合。增加強度和模數的利益可自表3和圖#2中見到。含有聚苯乙烯、增黏樹脂和聚乙烯之樣品D-3具有實質上改良之抗拉強度和超過任何其他調配物之在500%伸長時之模數而不會犧牲其他性質例如永久定形和遲滯。

將樣品D-3之調配物以較大容積在Berstorff雙螺桿擠壓機上配合，然後在Davis標準鑄膜線上鑄造。該調配物在表3和圖2中標明為F-1。與不含聚苯乙烯之調配物比較，

該薄膜變形體具有在高伸長時實質上改良之抗拉強度和模數。與擠壓薄膜的橫向方向(“td”)比較，該改進在擠壓薄膜的機器方向(“md”)特別注目。關於伸長是在機器方向之應用，例如纖維和某些薄膜，這是極為有利。表3中所示之性質與傳統化合物比較是相當各向同性，其中MD方向與TD方向間性質之差時常超過2的因數。關於使用長流動途徑模製薄零件這是有利。因為性質在所有方向極為相似，一種物質例如F-1化合物可能顯示極少翹曲之趨勢或不均勻之收縮。

舉例說明之具體實施例#4

舉例說明之具體實施例#4中，將來自舉例說明之具體實施例#3之調配物F-1與具有不同數量的聚合物和其他成份之其他相似調配物比較。如表#4中所示，膠黏劑含量和聚苯乙烯含量之變更獲得可具有一段範圍的模數和表面黏性之物質而不會失去其高強度。表4顯示此調配物可能極為膠黏，但視需要可予以調整。

另外，將具有KRATONTM聚合物G-1657和G-1730之調配物以與F-1調配物之相似方式製備，該等特別調配物顯示於表5中。G-1657是具有約13重量%的苯乙烯含量且亦含有約30%未耦合之二嵌段共聚物之選擇性氫化之ABA嵌段共聚物。G-1730是具有約22重量%的苯乙烯含量之選擇性氫化之A-B-A-B四嵌段共聚物。如由比較表4和5中與圖3中結果所顯示，本發明的極限抗拉強度較現存之商業化合物實質上改進。在所有伸長等級時之模數均獲得改進而導致更強力之彈性。

表#1 四嵌段共聚物-嵌段大小，熔體流動及有序-無序溫度

聚合物	實際嵌段大小(1000倍)				熔體流動		有序-無序溫度 (°C)
	A ₁	EB ₁	A ₂	EB ₂	@250°C	@200°C	
1000*	6.7	65.2	8.4	6.7	5.0	0.5	210
1001*	6.8	59.2	8.1	6.6	8.4		210
1002*	6.9	61.0	8.4	6.6	8.4		220
1003	23.4	83.4	25.0	8.8			300+
1004	27.0	90.4	27.4	12.1			300+
1005	21.4	83.5	28.7	11.0			300+
1006	7.4	67.7	9.6	6.9	2.0		250
1007	7.3	65.8	9.2	7.7	2.9		240
1008	7.4	64.8	9.1	6.7	2.9		240
1009	6.7	59.2	8.6	7.3	5.0		240
1010	6.8	58.4	8.6	6.5	7.0	0.7	240
B-6	6.6	66.1	9.5	6.6	4.7		250
B-7	6.9	60.7	9.5	6.0	5.3		240
B-8*	6.9	60.3	8.9	5.8	9.5	0.7	230
B-9*	6.8	59.4			14.3	1.7	210
B-10*	6.8	59.9	7.8	6.3	12.8	1.3	210
B-11*	6.8	59.7	8.8	5.8	7.7		230
B-12*	6.8	60.6	8.2	6.1	9.4	1.1	230

表 #2

樣品號數	D11	D12	D13	D17	D14	D15	D16	D18
調配物								
1000, %	99	95	90	95	99	95	90	95
PS 6700, %	1	5	10	0	0	0	0	0
Nova 555, %	0	0	0	0	1	5	10	0
PS 1500, %	0	0	0	5	0	0	0	0
EA 3000, %	0	0	0	0	0	0	0	5
性質								
應力-應變								
最大應力, psi	4792	5561	5433	5773	4896	5734	6035	5719
斷裂時應變, %	921	915	843	882	989	905	860	877
應力在50%, psi	172	151	183	165	159	165	179	170
應力在100%, psi	218	193	241	212	203	209	229	216
應力在200%, psi	290	264	342	286	271	286	324	301
應力在300%, psi	392	362	482	398	364	402	472	426
應力在500%, psi	799	806	1176	921	713	919	1249	1059
有序-無序溫度 (°C)	210- 260	>280	>280	200- 280	200- 260	200- 280	>280	200- 280

表 #3

樣品號數	D1	D2	D3	D4	D5	F-1	F-1
1000, %	68	80	75	63	74	75	75
PE 601, %	12	7	7	20	13	7	7
Regalrez 1126, %	20	13	13	17	13	13	13
Nova 555, %	0	0	5	0	0	5	5
性質							
應力-應變						機器方向	橫向
斷裂時最大應力, psi	4461	4482	5648	4771	4758	5628	5834
斷裂時應變, %	1019	1008	969	1064	1019	787	914
應力在50%, psi	166	176	179	199	173	182	176
應力在100%, psi	208	221	224	242	215	233	216
應力在200%, psi	272	288	305	313	281	336	284
應力在300%, psi	360	382	423	409	371	485	380
應力在500%, psi	688	732	951	745	704	1262	817
有序-無序溫度 (°C)	225	230	240	225	240	240	

表 #4

樣品號數	F-1-1		F-1-2		F-1-3
聚合物	1000		1000		1000
調配物					
聚合物, %	75		68		60
PE 601, %	7		7		7
Reg. 1126, %	13		20		23
PS 555, %	5		5		10
黏性	極輕		略具黏性		黏性
性質					
應力-應變	機器方向	橫向	機器方向	橫向	
斷裂時最大應力, psi	5628	5834	5700	5400	4360
斷裂時應變, %	787	914	830	985	945
應力在50%, psi	182	176	170	140	135
應力在100%, psi	233	216	220	170	180
應力在200%, psi	336	284	310	230	260
應力在300%, psi	485	380	430	300	390
應力在500%, psi	1262	817	980	560	1050

表 # 5

樣品號數	F-2		F-3		F-4	
聚合物型	G-1657		G-1730		G-1730	
調配物						
聚合物, %	63		68		80	
PE 601, %	20		12		7	
Reg. 1126, %	17		20		13	
PS 555, %	0		0		0	
黏性	極輕		極輕		極輕	
性質						
應力-應變	機器方向	橫向	機器方向	橫向	機器方向	橫向
斷裂時最大應力, psi	2037	2050	3213	1924	2100	1990
斷裂時應變, %	1000	1066	888	787	930	900
應力在50%, psi	146		122	106		
應力在100%, psi	190	222	158	139	150	154
應力在200%, psi	236		211	189		276
應力在300%, psi	294		281	255	270	554
應力在500%, psi	478		535	498	563	

表 # 5 (續)

樣品號數	F-5		F-6			
聚合物型	G-1730		G-1730			
調配物						
聚合物, %	70		85			
PE 601, %	30		15			
Reg. 1126, %	0		0			
PS 555, %	0		0			
黏性	極輕		極輕			
性質						
應力-應變	機器方向	橫向	機器方向	橫向		
斷裂時最大應力, psi	1970	1840	2485	2310		
斷裂時應變, %	795	788	830	800		
應力在50%, psi						
應力在100%, psi	330	284	263	260		
應力在200%, psi						
應力在300%, psi	520	520	485	480		
應力在500%, psi	950	1020	1040	1020		

圖式簡單說明

圖 1 顯示具有不同數量和型式之聚苯乙烯之本發明四嵌段共聚物之一的各種化合物應力 VS 應變曲線。圖 2 顯示包括四嵌段共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯和增黏樹脂之本發明

各種化合物之應力-應變曲線。圖3顯示將本發明的化合物與基於一種選擇性氫化之苯乙烯-異戊二烯四嵌段共聚物比較之應力-應變曲線。

肆、中文發明摘要

本發明提出具有 $A_1-B_1-A_2-B_2$ 一般組態之新穎四嵌段共聚物，其中 A_1 和 A_2 嵌段是單鏈烯基芳(族)烴的嵌段而 B_1 和 B_2 嵌段是具有 25% 至 60% 間的 1,2-乙烯基含量之氫化丁二烯嵌段。此等嵌段具有定義明確之分子量範圍，導致具有獨特一組的性質優點之聚合物。亦經揭示和提出者是含有線性氫化之嵌段共聚物、苯乙烯聚合物、乙烯聚合物及增黏樹脂之彈性體組合物。此等彈性體組合物在射出成型之零件中及在擠出零件例如擠出薄膜和纖維中具有特別實用性。

伍、英文發明摘要

公告本

拾、申請專利範圍

1. 一種由具有 A_1 - B_1 - A_2 - B_2 嵌段排列之四交替嵌段所組成之線性氫化嵌段共聚物，其中：

a) 每一聚合物嵌段 B_1 和 B_2 包括聚合、氫化之丁二烯單體單元，其中將包含在未經氫化之聚合物嵌段中之至少 90% 烯系不飽和雙鍵氫化，及其中該未經氫化之聚合物嵌段具有大於 25% 而小於 60% 的 1,2-乙烯基鍵含量；

b) 每一聚合物嵌段 A_1 和 A_2 包括聚合之苯乙烯單體單元；

c) 關於 A_1 嵌段，嵌段的數量平均分子量在 6,550 至 7,250 之間；關於 B_1 嵌段，在 55,000 至 65,000 之間；關於 A_2 嵌段，在 8,000 至 9,000 之間；而關於 B_2 嵌段，在 5,000 至 8,000 之間；及

d) 其中該線性氫化之嵌段共聚物具有小於 240°C 之有序-無序溫度，小於每 10 分鐘 2.0 克之熔體流動速率係依照 ASTM D-1238 在 5 公斤之負載下於 200°C 時所量測及每 10 分鐘 4.0 至 20.0 克間之熔體流動速率係依照 ASTM D-1238 在 5 公斤之負載下於 250°C 時所量測。

2. 如申請專利範圍第 1 項之線性氫化嵌段共聚物，其中在 5 公斤負載下於 250°C 時之熔體流動速率是在每 10 分鐘 5 至 15 克之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項之線性氫化嵌段共聚物，其中該

有序-無序溫度係在 210°C 至 240°C 之間。

4. 如申請專利範圍第2項之線性氫化嵌段共聚物，其中未經氫化之丁二烯嵌段的1,2-乙烯基鍵含量係在30%與55%之間。

5. 一種彈性體組合物，包括：

a. 50至80重量百分數的如申請專利範圍第1-4項中任一項之線性氫化嵌段共聚物；

b. 4至15重量百分數的選自晶體聚苯乙烯和陰離子聚合之聚苯乙烯之苯乙烯聚合物；

c. 5至20重量百分數的選自乙烯聚合物和其共聚物、丙烯聚合物和其共聚物及丁烯聚合物和其共聚物之一種烯烴聚合物；及

d. 0至25重量百分數的增黏樹脂。

6. 一種薄膜或纖維或射出成型之物件，其係自申請專利範圍第5項之彈性體組合物所製成。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

A novel tetrablock copolymer having the general configuration of $A_1-B_1-A_2-B_2$ is claimed, where the A_1 and A_2 blocks are blocks of mono alkenyl arene and the B_1 and B_2 blocks are blocks of hydrogenated butadiene, having a 1,2-vinyl content of between 25% and 60%. The blocks have well defined molecular weight ranges, resulting in a polymer having a unique set of property advantages. Also disclosed and claimed are elastomeric compositions containing the linear hydrogenated block copolymer, a styrene polymer, an ethylene polymer and a tackifying resin. These elastomeric compositions have particular utility in injection molded parts and in extruded parts such as extruded films and fibers.