

發明專利說明書 200424244

(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： 93110935

※ 申請日期： 93.4.20

※ I P C 分類： C08J 5/18,
B32B 25/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

嵌段共聚合組成物及以其所製造之透明彈性體

BLOCK COPOLYMER COMPOSITION AND TRANSPARENT
ELASTOMERIC ARTICLES PRODUCED THEREFROM

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏環球技術公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

菲利浦 D. 雪佛德 / SHEPHERD, PHILIP D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州 48674 米德蘭華盛頓街 1790 大樓

WASHINGTON STREET, 1790 BUILDING, MIDLAND, MICHIGAN,
UNITED STATES OF AMERICA

國 籍：(中文/英文) 美國 / US

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安德烈 J. 尤茲 / UZEE, ANDRE J.

2. 麥可 J. 米爾 / MYERS, MICHAEL O.

3. 肯尼士 A. 湯尼 / TONEY, KENNETH A.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國路易斯安那州 70820 巴頓魯治卡拉尼大道 2831

2831 CALANNE AVENUE, BATON ROUGE, LOUISIANA 70820, U.S.A.

2. 美國路易斯安那州 70808 巴頓魯治艾柏堂大道 634

634 ALBERT HART DRIVE, BATON ROUGE, LOUISIANA 70808, U.S.A.

3. 美國路易斯安那州 70816 巴頓魯治馬羅利大道 12307

13207 MALLORY AVENUE, BATON ROUGE, LOUISIANA 70816, U.S.A.

國籍：（中文/英文）1.~3. 美國 / US

肆、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： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際
優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003/05/14；60/470,461

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

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】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種單亞乙烯基芳香-共軛二烯(monovinylidene aromatic-conjugated diene)之嵌段共聚合物(block copolymers)之組成物。

【先前技術】

由熱塑性彈性物以製成的彈性體例如是嵌段共聚物是已知的。熱塑性彈性物，例如是具有單亞乙烯基芳香單體嵌段以及共軛二烯單體嵌段的共聚物，經常會與其他熱塑性聚合物混合在一起，上述之熱塑性聚合物例如是聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯或是乙烯醋酸乙烯共聚合物，以改善製作程序。這些熱塑性聚合物可以減低彈性物之黏度並改善製程度，其係藉由降少組成物之彈性性質以達成，上述之技術如美國專利號 4,329,309、美國專利號 4,173,612、美國專利號 4,305,990、美國專利號 4,977,014 以及美國專利號 6,410,129 B2 所揭露，上述係為本發明之參考文獻。

一般而言，彈性嵌段共聚合物會與一熱塑性聚合物混合在一起，並且進料至一擠壓機中以製成薄膜、纖維或是網狀材質。然而，此種製作程序較為昂貴，這是因為會有碎片材質量的產生，而且產品的品質低落或產品無均質性。此外，在另一種已知的技術中，是將彈性嵌段共聚合物與熱塑性聚合物之混合物直接進料至轉化擠壓機中以製成有用的物品。然而，此種製作程序需要的進料系統必須能容納多種構件，且仍存在有轉化物品之品質低落或無均質性之缺點。上述之組成物還有另一

缺點，是所產出的產品為『不透光』或是『模糊朦朧』的產品(也就是低透明度)，這是因為聚合物之折射率的大差異所造成。

因此，一種『透明』的嵌段共聚合物或是混合組成物是需要的，其可以轉化成有用的『透明』彈性體。另外，一種彈性嵌段共聚合物以及熱塑性嵌段共聚合物之混合產物是需要的，其係可以於同一聚合程序中製成，並且能於一液體中混合且能製成一單一顆粒產物，而能省去混合或是進料至一擠壓機之多重構件的步驟。

【發明內容】

本發明提出一種彈性聚合物混合組成物，包括：

- A) 65 至 92 份重量的至少一單亞乙烯基芳香-共軛二烯之嵌段共聚合物，之後皆將其稱為彈性嵌段共聚合物，其中單亞乙烯基芳香物之含量是低於 50 重量百分比，其係基於彈性嵌段共聚合物之總重量來說，而且此彈性嵌段共聚合物之平均分子量(Mw)是介於 50,000 至 400,000 之間；
- B) 8 至 35 份重量的至少一單亞乙烯基芳香-共軛二烯之共聚合物，之後皆將其稱為熱塑性嵌段共聚合物，其中單亞乙烯基芳香物之含量是 50 重量百分比或更高，其係基於熱塑性嵌段共聚合物之總重量來說，而且此熱塑性嵌段共聚合物之平均分子量(Mw)是介於 50,000 至 300,000 之間；以及
- C) 0 至 30 份重量的展延油(extender oil)，其係依照 A、B 以及 C 之總重量而定。

此彈性聚合物混合組成物可以用於生產例如是一單層薄膜、一共擠壓結構中的主要構成，其例如是一多層薄膜、一注入模製構件、一擠壓的輪廓，其例如是管子、一單層或多層纖維以及/或一未編織物。此彈性物具有絕佳的彈性以及應力鬆弛率(stress relaxation)性質。

【實施方式】

若沒有特別說明，各數據範圍，例如 8 至 38 份重量，皆包括該範圍的兩終端點。

本發明是有關於一種具有低應力鬆弛率的『透明』彈性聚合混合物，其包括至少一彈性嵌段共聚合物以及至少一熱塑性嵌段共聚合物。各彈性嵌段共聚合物包括一彈性軟嵌段部分及至少二熱塑性硬嵌段部分。各熱塑性嵌段共聚合物包括至少一彈性軟嵌段部分以及至少一熱塑性硬嵌段部分。

在此，『應力鬆弛率』表示張力或負重的減少百分率，其係為在一特定速率中將一彈性材料延伸一預定長度(或是在某些最初長度量測出來的負荷或力量)之後的最大負荷或承受力，以及在將此樣品維持在這樣的長度或延伸率一段特定時間之後所保留下來而量測出的負荷或力量之間的減少百分率。鬆弛率係表示一彈性材質在一特定延伸時其最初承受負荷的減低百分率。在此，『透明度』或『高透明性』表示大於 75 百分比(%)的總光穿透率。霧度以及總透光率(其係為透明度)係利用 HunterLab Colorquest XE 光譜量測儀所量測，其係採用 $d/0^\circ$ (球體) 幾何以進行透光率之量測。而此霧度的量測並未遵照 ASTM 方法 D 1003 『對於透明塑膠之霧度以及發光透光度的

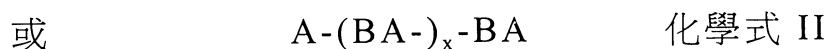
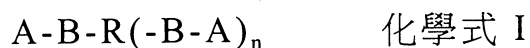
標準測試方法』，這是因為儀器幾何的差異，由公認的標準方法所測得的值是相差不多的。霧度等於漫射穿透度相對於入射光之總穿透度的百分比，其中漫射穿透度是由大於 2.5°角度的散射光所量測出。在此，『彈性』或是『彈性的』表示在施加外力時任何可以延伸或是變形的材料，而且其實質上可以恢復至其原始的尺寸或形狀，且在釋放此延伸力量之後，能夠承受些許的永留變形(permanent set) (一般不超過約 20 百分比)。

『彈性體』指的是任何具有彈性性質的材料。在此，『彈性嵌合共聚合物』指的是一嵌段共聚合物，其含有低於 50 重量百分比(wt%)且較佳的是低於 35 wt%的單亞乙烯基芳香單體在該嵌段共聚合物中，該含量係基於該嵌段共聚合物之總重量而言。在此，『熱塑性嵌段共聚合物』表示一嵌段共聚合物，其係含有 50 重量百分比(wt%)或更高，且較佳的是 65 wt%或更高的單亞乙烯基芳香單體在該嵌段共聚合物中，該含量係基於該嵌段共聚合物之總重量而言。

上述之彈性及熱塑性嵌段共聚合物是由單亞乙烯基芳香單體以及共軛二烯單體所製成。適合用於製備嵌段共聚合物的單亞乙烯基芳香單體包括，但並非用以限定本發明的是，於美國專利 4,666,987、4,572,819、4,585,825 以及 5,721,320 所揭露的單亞乙烯基芳香單體，其係共同為本發明之參考資料。較佳的是，單亞乙烯基芳香單體係選自苯乙烯、 α -甲苯乙烯、乙炔甲苯、乙炔吡啶。而共軛二烯單體包括，但並非用以限定本發明的是，1,3-丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯以及 1,3-戊二烯。較佳的單體是苯乙烯、1,3-丁二烯以及異戊二烯。

在一較佳實施例中，此嵌段共聚合物係為苯乙烯嵌段共聚合物或是苯乙烯-二烯嵌段共聚合物，例如是苯乙烯-丁二烯 (SB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS)、苯乙烯-異戊二烯(SI)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)、SISIS 以及 SBSBS。另外，單亞乙烯基芳香嵌段可以是不相同的，例如是苯乙烯-二烯- α 甲基苯乙烯嵌段共聚合物，或是二烯嵌段可以是不相同的，例如是苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SISBS) 嵌段共聚合物。此嵌段共聚合物可以是線性的或是分支的，並具有 2 至 7 個嵌段。然而，此嵌段共聚合物較佳的是線性的三嵌段共聚合物，例如是 SBS 以及 SIS。最佳的是，彈性及熱塑性嵌段共聚合物兩者皆為 SIS 嵌段共聚合物。上述之嵌段共聚合物亦可以是梯狀的，其具有一逐步組成的變化，其係由一嵌段往另一嵌段逐漸的有組成變化，而並非突然的變化，其係為習知已知的。

用於本發明之聚合混合組成物之彈性嵌段共聚合物一般具有下列化學式：



其中：

各 A 是獨立的一聚合嵌段，亦即各 A 可以是相同或不不同的，其包括一單亞乙烯基芳香單體，且各 B 是獨立的一聚合嵌段，亦即各 B 可以是相同或不不同的，其包括一共軛二烯，且亦可以選擇性的是一單亞乙烯基芳香單體，R 是多官能偶合劑之殘留物，n 是表示整數 1 至 5，以及 x

表示實數 0 至 4。

在化學式 I 中， n 較佳的是介於 1 至 3，更佳的是 1。在化學式 II 中， x 較佳的是整數 0 至 2，更佳的是 0。

至少 50 wt% 或更高的彈性嵌段共聚合物是共軛二烯，其係基於彈性嵌段共聚合物之總重量而言。共軛二烯可以包括一單一共軛二烯，或是一種以上之共軛二烯的混合物，其例如是異戊二烯及丁二烯之混合物。

彈性嵌段共聚合物中的單亞乙烯基芳香嵌段含量是低於 50 wt%，且一般是從 8 wt%，較佳的是從 10 wt%，更佳的是從 12 wt%，最佳的是從 15 wt% 至低於 50 wt%，較佳的是低於(<) 45 wt%，更佳的是 < 40 wt%，且最佳的是 < 35 wt%，其係基於彈性嵌段共聚合物之總重量而言。

彈性嵌段共聚合物之 M_w 是介於 50,000 至 400,000 道爾頓(Daltons)。在此，所有 M_w 的單位皆為道爾頓，其係等於克/莫爾(g/mol)。

在線性的彈性嵌段共聚合物中，各單亞乙烯基芳香單體嵌段之尖峰 M_w 係為至少 (\geq) 9,000，較佳的是 $\geq 9,500$ ，更佳的是 $\geq 10,000$ 。較佳的是，各單亞乙烯基芳香單體嵌段之尖峰 M_w 是 62,000 或更低(\leq)，更佳的是 $\leq 53,000$ ，最佳的是 $\leq 44,000$ 。各嵌段可能具有其各自的 M_w 。換言之，彈性嵌段共聚合物中的各單亞乙烯基芳香單體嵌段並不需有相同的 M_w 。共聚合物中的單亞乙烯基芳香單體嵌段若沒有相同的 M_w 係表示其為非對稱的。較佳的是，各共軛二烯之尖峰 M_w 是 $\geq 40,000$ ，更佳的是 $\geq 50,000$ ，最佳的是 $\geq 60,000$ 至 \leq

200,000，更佳的是 $\leq 175,000$ ，最佳的是 $\leq 150,000$ 。

在一實施例中，彈性嵌段共聚合物是放射狀，如化學式 I 所示，且各單亞乙烯基芳香單體嵌段之尖峰 M_w 是 $\geq 9,000$ ，較佳的是 $\geq 9,500$ ，最佳的是 $\geq 10,000$ 至 $32,000$ ，更佳的是至 $27,000$ ，最佳的是至 $22,000$ 。較佳的是，各共軛二烯之尖峰 M_w 是 $\geq 31,000$ ，更佳的是 $\geq 38,000$ ，最佳的是 $\geq 41,000$ 至 $86,000$ ，較佳的是至 $84,000$ ，更佳的是至 $81,000$ 。更佳的是，放射狀彈性嵌段共聚合物之尖峰 M_w 是 $\geq 135,000$ ，更佳的是 $\geq 140,000$ ，甚至更佳的 $\geq 145,000$ to $400,000$ ，較佳的是至 $375,000$ ，甚至更佳的是至 $350,000$ 。

在一實施例中，彈性嵌段共聚合物之折射率是介於 1.5240 至 1.5526 ，較佳的是介於 1.5256 至 1.5492 ，更佳的是介於 1.5269 至 1.5458 ，最佳的是介於 1.5289 至 1.5424 。量測折射率之方法是使用低於 0.020 英吋 (0.05 公分)厚度的薄膜來量測，並在攝氏 25 度中依據 ASTM 標準 D-542 採用 Abbe-type 折射量測儀來量測。

用於本發明之聚合混合組成物中的熱塑性嵌段共聚合物係為如同先前所述之化學式 I 以及 II。另外，熱塑性嵌段共聚合物亦可以是化學式 III：



其中 A 以及 B 已經在先前定義，y 表示 0 或 1，z 表示實數 0 至 4。然而，低於 50 wt% 的熱塑性嵌段共聚合物是共軛二烯，其係基於熱塑性嵌段共聚合物之總重量而言。共軛二烯可以包括一單一共軛二烯，或是一種以上之共軛二烯的混合物，其例

如是異戊二烯及丁二烯之混合物。

熱塑性嵌段共聚合物中的單亞乙烯基芳香嵌段是 ≥ 50 wt%，較佳的是 ≥ 60 wt%，更佳的是 ≥ 65 wt% 至 95 wt%，更佳的是至 90 wt%，最佳的是至 85 wt%，其係基於熱塑性嵌段共聚合物之總重量而言。

熱塑性嵌段共聚合物之 M_w 是介於 50,000 道爾頓至 300,000 道爾頓。

在線性的熱塑性嵌段共聚合物中，熱塑性嵌段共聚合物的各單亞乙烯基芳香嵌段之尖峰 M_w 是 $\geq 12,500$ ，較佳的是 $\geq 14,000$ ，更佳的是 $\geq 16,250$ ，最佳的是 $\geq 18,750$ 。各單亞乙烯基芳香嵌段之尖峰 M_w 是 $\leq 250,000$ ，更佳的是 $\leq 225,000$ ，更佳的是 $\leq 200,000$ ，最佳的是 $\leq 175,000$ 。倘若熱塑性嵌段共聚合物包括一個以上的單亞乙烯基芳香單體嵌段，各嵌段可能會具有各自的 M_w 。線性的熱塑性嵌段共聚合物的各共軛二烯嵌段之尖峰 M_w 較佳的是 $\geq 5,000$ ，更佳的是 $\geq 10,000$ ，最佳的是 $\geq 15,000$ 至 $\leq 125,000$ ，更佳的是 $\leq 120,000$ ，最佳的是 $\leq 115,000$ 。

在一實施例中，二嵌段結構可以由化學式 III 衍生出，以用於熱塑性嵌段共聚合物。在此，各共軛二烯嵌段之尖峰 M_w 是 $\geq 2,500$ ，較佳的是 $\geq 7,000$ ，更佳的是 $\geq 12,000$ 至 $\leq 150,000$ ，最佳的是 $\leq 100,000$ ，更佳的是 $\leq 50,000$ 。

在另一實施例中，熱塑性嵌段共聚合物是放射狀，其係如化學式 I 所示。在此實施例中，各單亞乙烯基芳香嵌段之尖峰 M_w 較佳的是 $\geq 7,400$ ，更佳的是 $\geq 8,800$ ，最佳的是 $\geq 11,700$

至 83,800，更佳的是至 80,000，最佳的是至 78,000。放射狀熱塑性嵌段共聚合物之各共軛二烯之尖峰 M_w 較佳的是 700 或更高，較佳的是 $\geq 2,000$ ，最佳的是 $\geq 3,000$ 至 $\leq 45,000$ ，更佳的是 $\leq 40,000$ ，最佳的是 $\leq 155,000$ 。放射狀熱塑性嵌段共聚合物之尖峰 M_w 較佳的是 $\geq 50,000$ ，較佳的是 $\geq 70,000$ ，甚至更佳的是 $\geq 80,000$ 至 300,000，更佳的是至 280,000，甚至更佳的是至 260,000。

在一實施例中，熱塑性嵌段共聚合物之折射率是介於 1.5526 至 1.5925，較佳的是介於 1.5624 至 1.5882，更佳的是介於 1.5667 至 1.5839，最佳的是介於 1.5753 至 1.5796。

其他相關的共聚合物以及其製造方法係揭露於美國專利 4,086,298、4,167,545、4,335,221、4,418,180、4,180,530、4,221,884、4,346,198、4,248,980、4,248,981、4,248,982、4,248,983 以及 4,248,984，以上皆為本案之參考資料。

彈性及熱塑性嵌段共聚合物可以利用陰離子聚合反應來製備。為了以下之說明，『活聚合物』係表示於一陰離子聚合程序中生成的一聚合物。後續聚合程序的實例係為已知的技術，其係能於完成聚合反應之後生成活嵌段聚合物，已知的技術包括美國專利 US 5,242,984 以及 US 5,750,623，其為本案之參考文獻；以及文獻資料 Holden et. al., Thermoplastic Elastomers, 2nd Edition; pages 51-53, 1996。

適合用於陰離子聚合反應的鹼金屬碳氫起始劑係為已知的技術，其例如包括，但並非用以限定本發明，烷基鋰、烷基鈉

以及烷基鉀。較佳的起始劑是鋰烷類，其例如是 *sec*-丁基鋰以及 *n*-丁基鋰。

適合用於陰離子聚合反應的溶劑或是稀釋劑同樣為已知的技術。例如是包括芳香碳氫化合物、飽和脂肪碳氫化合物、飽和環脂肪碳氫化合物、線性醚類以及環醚類，以及其混合物。較佳的溶劑或稀釋劑是環己烷、*n*-己烷以及異戊烷，以及其混合物。

本發明之聚合混合物通常包括從 65 wt%，較佳的是從 70 wt%，更佳的是從 72 wt%，最佳的是從 75 至 92 wt%，較佳的是至 90 wt%，更佳的是至 85 wt%，最佳的是至 80 wt% 的彈性嵌段共聚合物 A，其係基於 A、B 以及 C 之總重量而言，各 A、B 以及 C 在此將加以定義。

在本發明之聚合混合組成物中的熱塑性嵌段共聚合物 B 的含量係依據所製造的物品以及製造該物品之方法而定。熟習該技術者應瞭解，可依據本發明之組成物所需的性質以允許該組成物由選擇的方法來製造。例如，薄膜可能需加以鑄造，則其可以使用 8 份重量(*pbw*)的熱塑性嵌段共聚合物，較佳的是使用至少 15 *pbw* 的熱塑性嵌段共聚合物來製備薄膜，其係藉由擠壓噴出方法，或是纖維及未編織結構的製造方法。在射出成形以及輪廓擠壓的應用中，此組成物較佳的是含有至少 15 *pbw* 甚至高達 35 *pbw* 的熱塑性嵌段共聚合物，其係基於 A、B 以及 C 總重量而言。

本發明之聚合混合物通常包括從 8 wt%，較佳的是從 10 wt%，更佳的是從 12 wt%，最佳的是從 14 wt% 至 35 wt%，

較佳的是至 32 wt%，更佳的是至 30 wt%，最佳的是至 25 wt%的熱塑性嵌段共聚合物 B，其係基於 A、B 以及 C 之總重量而言。

倘若想要使用彈性嵌段共聚物的混合物，例如是 SIS 嵌段共聚合物以及 SBS 嵌段共聚合物，則 SIS 嵌段共聚物的含量較佳的是 ≥ 50 wt%，更佳的是 ≥ 60 wt%，最佳的是 ≥ 70 wt%，其係基於彈性共聚合物之總重量而言。包含有高含量異戊二烯嵌段共聚合物之彈性嵌段共聚物的混合物在擠壓程序中會顯示出些微的傾向而形成膠狀物，其係相對於含丁二烯嵌段的彈性共聚合物而言。

較佳的是，本發明之聚合混合組成物之融化流速(melt flow rate)或 MFR (克/10 分鐘 (g/10 min)，攝氏 200 度，5 公斤，2.0955 公釐孔徑；ASTM D-1238，形成條件 G) 是大於或等於 1，較佳的是大於或等於 2，更佳的是大於或等於 3 且低於 100，更佳的是低於 80，最佳的是低於 60。

本發明之聚合混合物中的彈性線性嵌段共聚合物中，較佳的是含有少量或不含有二嵌段共聚合物。二嵌段共聚合物指的是僅含有一單亞乙烯基芳香單體嵌段以及一共軛二烯嵌段之聚合物。二嵌段在線性彈性嵌段共聚合物中若存在有特定含量的話，會使得以此嵌段共聚合物製成的彈性物品的性質變差，其係相較於以本發明之組成物所製得的彈性物品之性質而言，例如是其應力保持能力會降低。較佳的是，任何二嵌段共聚合物在線性彈性嵌段共聚合物中的含量是 ≤ 5 wt%，較佳的是 ≤ 2 wt%，其係基於彈性嵌段共聚合物之總重量而言。

避免二嵌段共聚合物存在之方法可以利用後續的聚合程序。後續所提之聚合程序係為已知的技術，且用於製備本發明之嵌段共聚合物之方法較佳的是如美國專利 5,242,984 及 5,134,968 所揭露，其係共同為本發明之參考文獻。

倘若於本發明之聚合混合組成物中使用經由一偶合程序 (coupling process) 所製成之彈性放射狀嵌段共聚合物，則可以容忍較多量的二嵌段共聚合物。較佳的是，存在於放射性嵌段共聚合物之二嵌段共聚物的量是 ≤ 15 wt%，較佳的是 ≤ 10 wt%，最佳的是 ≤ 6 wt%，其係基於放射狀嵌段共聚合物之總重量而言。

除了彈性嵌段共聚合物 A 以及熱塑性嵌段共聚合物 B 之外，本發明之聚合混合物還可以包括其他一般用於聚合組成物中的添加物，例如是延展劑、潤滑劑、染劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑及類似物。在一較佳實施例中，本發明之混合物不包含任何大量的添加聚合物，除了彈性以及熱塑性共聚合物以外。在此所謂的大量指的是實質上會改變混合物的物理性質的量，一般來說是大於 5 wt%，其係基於 A、B 以及 C 之總重量而言。

特別是，本發明之聚合混合組成物中係包含一延展油 C，其包括碳氫油、由具有烯烴未飽和且與共軛二烯嵌段相容的單體衍生來而的聚合物或寡聚合物，或其混合物。延展劑包括脂肪碳氫化合物油或是環烷油，或是其混合物，其中最佳的是脂肪碳氫化合物油，其例如是白礦物油。延展劑或油，若有使用的話，一般的使用量是從 1 wt%，較佳的是從 2 wt%，更佳的

是從 3 wt%，最佳的是從 4 wt% 至 30 wt%，更佳的是至 25 wt%，最佳的是至 20 wt%，其係基於 A、B 以及 C 之總重量而言。

本發明之聚合混合組成物更包括潤滑劑，其例如是美國專利 4,476,180 所揭露，其係為本發明之參考文獻。上述之潤滑劑的實例包括由具有 12 至 22 碳原子之脂肪酸的酸胺衍生而來的潤滑劑。上述之潤滑劑於聚合混合組成物中的含量是介於 0.05 pbw 至 5 pbw。上述潤滑劑的使用量盡可能的少量，如此可使得不透光性或霧度不會增加，或是不會降低透明度。

熱穩定劑以及抗氧化劑包括 IRGANOX[®] 1010 四個(亞甲基 (3,5-二-三-丁基-4-羥氫桂皮酸酯))甲烷、IRGANOX[®] 1076 十八烷基 3,5-二-三-丁基-4-羥氫桂皮酸酯以及 IRGANOX[®] 565 4-((4,6-雙(辛硫)-s-三偶氮雙酸胺-2-基)氮)-2,6-二-三-丁基酚。第二抗氧化劑可以與第一抗氧化劑一起使用，其例如是芳香亞磷酸鹽化合物，例如是三-壬基-酚亞磷酸鹽。熱穩定劑以及抗氧化劑在組成物中的含量是從 0.05 pbw 至 1.5 pbw，其係基於聚合混合組成物的總重量而言。上述之抗氧化劑不會使得混合物的不透光性或霧度增加，或是使透明度降低。

較佳的光穩定劑的實例包括二苯基酮的衍生物。上述光穩定劑於聚合混合組成物中的量是從 0.1 pbw 至 3 pbw。上述之光穩定劑不會使得混合物的不透光性或霧度增加，或是使透明度降低。

在某些應用中，可能會使用染劑以使該透明混合物著色或是造成一程度的不透光性。添加至聚合混合組成物中的染劑可

以是濃縮的形式，其使用量是從 0.5 pbw 至 5 pbw，其係基於聚合混合組成物之總重量而言。用來作為濃縮載體的聚合物需具有小折射率，其係相對於聚合混合物的折射率而言。

以上所述之任何選擇的添加物的結合都可以用於本發明之聚合混合組成物中。

用於本發明之聚合混合物之共聚合物可以使用傳統陰離子聚合反應來製成，其係利用脂肪族溶劑以及製作設備來製作。共聚合物可以一起混合在一容器中，並可選擇性的與一延展油混合在一起；之後進行擠壓以及揮發步驟以生成一單一顆粒產物，之後再將其轉化以形成，例如是，薄膜、纖維、未編織產品以及注入模製物品。

彈性以及熱塑性嵌段共聚合物可以在不同的反應器中分開製作，或是在同一反應器中一起製備。在一實施例中，本發明之製作熱塑性共聚合物以及彈性共聚合物之混合物的方法包括：

將一單亞乙烯基芳香單體以及一二烯單體進行聚合反應以生成一彈性嵌段共聚合物聚合混合物，該彈性嵌段共聚合物聚合混合物包括一含有低於 50 wt%之單亞乙烯基芳香單體的嵌段共聚合物，其係基於該嵌段共聚合物之總重量來說；

將一單亞乙烯基芳香單體以及一二烯單體進行聚合反應以生成一熱塑性嵌段共聚合物聚合混合物，該熱塑性嵌段共聚合物聚合混合物包括一含有至少 50 wt%之單亞乙烯基

芳香單體的嵌段共聚合物，其係基於該嵌段共聚合物之總重量來說；

使該彈性共聚合物聚合混合物與該熱塑性共聚合物聚合混合物接觸，以形成一混合的聚合混合物；

使該混合的聚合混合物進行揮發反應，以形成一混合的聚合產物；以及

將該混合的聚合產物製成顆粒。

在一實施例中，彈性以及熱塑性嵌段共聚合物可以同時於一陰離子聚合反應中製成，在擠壓成顆粒之前可以選擇性的加入延展油。添加的成分，例如潤滑劑、穩定劑、染劑及類似物，在製成顆粒之前可以在混合程序中加入，或是透過分開的進料系統在擠壓程序中加入，其係為工業上典型的作法。抗嵌段劑亦可以加入擠壓的顆粒中。上述程序所製成的一最終產物，於擠壓成一轉化物品之前不需加以混合或磨碎，所謂轉化物品例如是薄膜、纖維、未編織產品以及注入模製物品。

倘若彈性及熱塑性共聚合物是分別經由陰離子聚合反應生成，則本發明最終的組成物及選擇性的添加物，例如是延展油，可以藉由在一適當的混合裝置中使組成成分接觸以製成，此混合裝置例如是擠壓機、雙螺旋擠壓機或是高效能混合機，其係為一般用於熱塑性物或熱塑性彈性體的裝置。然而，較佳的是，在擠壓甚至是在整個程序之前即將組成物混合。

另外，若彈性及熱塑性共聚合物是分開製造，則可以在形成一物品的程序中將其混合，例如是在一吹制或鑄造程序中、一注入模程序中，或是在一纖維紡紗程序中混合，其例如是利

用多重進料系統以及適當的混合螺旋及擠壓機的設計。

以本發明之聚合混合組成物製成的物品具有下列性質及優點：

- 大於 10.0 MPa 的張力；
- 在 200 百分比延伸率時具有大於 0.7 Mpa 的尖峰力；
- 15 百分比(%)或更低的定型率；
- 20%或更低的應力鬆弛率；
- 低於 50%的霧度；以及
- 高於 75%的透明度。

在此，所使用的『張力』或『張應力』係以下列數學式定義：

$$\text{張應力 MPa} = F / A$$

其中 F = 於特定延伸率時所觀察到的力量

A = 未延伸的樣品之剖面面積

在此，所使用的『延伸率』係以下列數學式定義：

$$\text{延伸率(\%)} = 100(L - L_0)/L_0$$

其中 L = 延伸的樣品上的基準點之間的距離，其係單位為公分

L₀ = 基準點之間的原始距離，單位為公分

在此，所使用的『定型』或是『定型率』表示一彈性材質之變形百分率，其量測之方式是藉由當一材質由一特性延伸率釋放且該材質未完全彈回之後，該材質於一鬆弛條件中持續一特定時間（在此所說明的測試方法是 60 秒）之方式來量測。定型率係表示成[(於循環 1 的一初始循環樣品標準長度之後的零

負載延伸率)/(循環 1 的初始樣品標準長度)] $\times 100$ 。零負載延伸率指的是在張力測試儀器顯示出一負載之前，第二循環開始時顎夾之間的距離。

在此所使用的『高霧度』表示大於 50 %的霧度，而『透明度』或是『高透明度』表示大於 75 %的總光穿透率。霧度以及總光穿透率(透明度)係利用 HunterLab Colorquest XE 光譜量測儀來量測，其係使用 $d/0^\circ$ (球體)幾何來進行透光度量測。而此霧度的量測並未遵照 ASTM 方法 D 1003 『對於透明塑膠之霧度以及發光透光度的標準測試方法』，這是因為儀器幾何的差異，由公認的標準方法所測得的值是相差不多的。霧度等於漫射穿透度相對於入射光之總穿透度的百分比，其中漫射穿透度是由大於 2.5° 角度的散射光所量測出。霧度及總光穿透率(即透明度)係由 0.125 英吋(0.318 公分)厚的薄片測得。

在一實施例中，用於製備透明彈性體之聚合混合組成物包括：

(A) 從 65 至 92 pbw 的一個或更多個的彈性嵌段共聚合物，其係對應於其中一化學式： $A-B-R(-B-A)_n$ 或 $A-(BA-)_x-BA$ ，其中各 A 表示包括一單亞乙烯基芳香單體的一聚合物嵌段，而各 B 表示包括一共軛二烯之聚合物嵌段，其亦可以選擇性的包括一單亞乙烯基芳香單體，R 是多官能偶合劑之殘留物，n 是表示整數 1 至 5，以及 x 表示實數 0 至 4；至少 50 wt%的嵌段共聚合物是 B 嵌段，其包括異戊二烯或丁二烯或其混合物；嵌段共聚合物中的單亞乙烯基芳香單體的 wt% 是低於 50 wt%，且較佳的是從 8 至 35 wt%，其係基於彈性嵌段

共聚合物的總重量而言；此總嵌段共聚合物組成物含有不超過 5 wt%的化學式為 B-A 的二嵌段物；嵌段共聚合物之 MFR 為從 0.1 至 50 克/10 分鐘；以及彈性嵌段共聚合物包括苯乙烯以及丁二烯；苯乙烯以及異戊二烯；苯乙烯、異戊二烯以及丁二烯；或是其組合；以及

(B) 從 8 至 35 pbw 的一個或更多個的熱塑性嵌段共聚合物，其係對應其中一化學式： $A-B-R(-B-A)_n$ 或 $A-(BA-)_x-BA$ 或 $B_y-(AB-)_z-AB$ ，其中各 A 表示包括一單亞乙烯基芳香單體的一聚合物嵌段，而各 B 表示包括一共軛二烯之聚合物嵌段，其亦可以選擇性的包括一單亞乙烯基芳香單體，R 是多官能偶合劑之殘留物，n 是表示整數 1 至 5，x 表示實數 0 至 4，y 是 0 或 1，以及 z 是實數 0 至 4；低於 50 wt%的嵌段共聚合物是 B 嵌段，其包括異戊二烯或丁二烯或其混合物，嵌段共聚合物中的單亞乙烯基芳香單體的重量百分比是 50 wt%或更高，且較佳的是從 65 至 95 wt%；此嵌段共聚合物之 MFR 為從 0.1 至 50 克/10 分鐘；以及此熱塑性嵌段共聚合物包括苯乙烯以及丁二烯；苯乙烯以及異戊二烯；或是苯乙烯、異戊二烯以及丁二烯；以及

(C) 從 0 至 35 pbw 的延展油，其係基於 A、B 以及 C 之總重量而言。

擠壓吹制的薄膜的製備可以藉由本發明之聚合物嵌段組成物並利用標準設備、標準技術以及一般的條件來製備。壓模間隔由 5 至 120 密爾(mils)(127 微米 (μm) to 3048 μm) 是可以接受的，較佳的間隔是 10 至 80 密爾(254 μm 至 2032 μm)，

最佳的間隔是 20 to 50 密爾(508 μm 至 1270 μm)。另外，融化溫度是介於 170°C 至 232°C，較佳的是介於 175°C 至 215°C 之間。吹關比(blow-up ratio)較佳的是 1:1 至 10:1。快速冷卻該擠壓吹制薄膜之方法較佳的是利用雙口冷卻環來進行。由於本發明之組成物所製成的薄膜具有低模數性質，因此較佳的是使用滾筒-崩散框架(roller-collapsing frame)，以避免氣泡顫動干擾。

利用擠壓吹制本發明之聚合混合組成物而製得的薄膜，其厚度典型的是介於 0.5 以及 10 密爾之間 (12.7 μm 至 254 μm)，較佳的是介於 1 以及 6 密爾之間(25.4 μm 至 152.4 μm)，更佳的是介於 1.5 以及 4 密爾之間(25.4 μm 至 101.6 μm)。

鑄造薄膜的製作程序可以使用與擠壓吹制薄膜相似的擠壓條件以及壓模間距。融化溫度是介於 170°C 至 232°C，較佳的是介於 175°C 至 215°C 之間。對單層薄膜來說，較佳的脫模比(draw down ratio)是 1:1 至 2:1。鑄造薄膜亦可以一併於彈性核心上共擠壓一或二皮層來製成，且其可以在高脫模比之條件中製作。在此，『皮層』指的是包含有一熱塑性聚合物或是聚合混合物之膜層。此皮層可以包括，例如聚烯烴類，例如是聚乙烯以及/或聚丙烯；乙烯共聚合物，例如是乙烯乙烯醋酸酯共聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚合物(如 K-RESIN™)、苯乙烯-異戊二烯共聚合物或是其混合物，其彈性實質上低於彈性層之彈性。因此，若皮層之永留變形率係為至少高於彈性層的 20%，則皮層可以視為『實質低彈性』。永留

變形率指的是在一足夠時間所量測到的材料變形，其係於該材質由一特定延伸率釋放之後允許該材料完全恢復之後量測。皮層可以是透明材質以使結合膜層仍具有透明度。某些融化混合物可能會在薄膜介面產生，因而會使所製成之薄膜的透明度降低。熟習共擠壓技術的人都知道此一現象。較佳的皮層係由市售薄膜等級的苯乙烯-丁二烯共聚合物而製得，其係由 Chevron Phillips know as K-RESIN™ 所提供。單亞乙烯基芳香單體以及二烯單體之嵌段共聚合物亦可以用來作為皮層，其中此嵌段共聚合物包括 35 至 95 wt% 的單亞乙烯基芳香單體，其係基於嵌段共聚合物之總重量而言。單亞乙烯基芳香單體以及二烯單體係已於本說明書之先前段落描述過。(值得注意的是：本發明所述之熱塑性嵌段共聚合物可以另外以多層薄膜形式作為皮層)。

本發明是有關於一種組成物，其係用於製備『透明』彈性體，其例如薄膜、纖維、未編織品以及注入模製品及擠壓輪廓物。本發明之物品適用於廣泛的應用，其中『透明』彈性材質是非常有用的，而於彈性的應用中，透明度是可以不需要的。特別是，此種彈性物可以用來製作低價的拋棄式穿戴衣物之彈性構件，例如是尿布、醫療手術服以及拋棄式衣裝。

在另一實施例中，本發明所包括的彈性體包括以本發明之組成物製成單層彈性薄膜、共擠壓彈性薄膜(其係包含一或二熱塑性皮層，其例如是一具三層之薄膜，其例如是苯乙烯-丁二烯共聚合皮層-彈性組成物-苯乙烯-丁二烯共聚合皮層)、共擠壓纖維以及由該纖維所製成的旋接(spun bond) 的未編織物。本

發明之組成物所製備的彈性物具有甚佳的彈性。對於薄膜或是以組成物製成的皮層來說，在使用其作為彈性體之前必須先對薄膜進行拉幅(tentered)或是活化(activated)。而皮層的加入可以使得彈性體更適於傳統薄膜的製作，例如是利用印刷操作，以用於孔徑薄膜(apertured film)的製作。

測試方法

A. 損壞時的張力及延伸率 (Tensile Strength And Elongation At Failure)

測試樣品係取自擠壓模製樣品，其係利用 ASTM D1822 型 L 印模，具有 1.28 公分 (cm) 調整片。薄膜係以薄膜的機械方向(MD)被切割成 2.54 公分的長條，其於橫向方向(TD)為 15.24 公分長(橫向方向係與 MD 呈 90° 角)。擠壓模製樣品的張應力-拉伸性質係依據薄膜樣品的 ASTM 方法 D412-87 以及 ASTM 方法 D882-91 來決定。三個樣品的平均結果將會報告出來。

B. 硬度測試

Shore A 硬度計的硬度量測是依據 ASTM D 2240 其係使用模式 716A 硬度量測系統，其可由 Shore Instruments 購得。在測試之前，係將 3.175 公釐(mm)厚度的樣品膜板堆疊成 6.35 公釐的厚度。

C. 融化的流速 (Melt Flow Rate)

此測試是依據 ASTM D-1238，其係於攝氏 200 度 (°C)/ 5 公斤之條件下，使用具有 2.0955 公釐孔徑的標準印模 (一般又稱為條件“G”)。

D. 二循環遲滯現象測試(Two Cycle Hysteresis Test)

測試的樣品是取自擠壓模製樣品或薄膜，擠壓模製樣品係使用 ASTM D1822 型 1.27 公分 L 印模擠壓製成。薄膜係以薄膜的機械方向(MD)被切割成 2.54 公分的長條，其於橫向方向(TD)為 10.16 公分長。二循環遲滯現象係於室溫中(約 23° C)延伸 200%的伸張量進行量測。樣品的遲滯性質係基於 ASTM 方法 D4649-87。

E. 光學性質(Optical Properties)

霧度及透明度係取決於 Hunter Lab Tristimulus 比測計 (Colorimeter)模式(Model) D25P-9，其具有標號 425 之玻璃測試標準，其係依據 ASTM 方法 D1003-92 在 3.175 公釐 (mm)厚的平板上測試。

F. 聚合物的分子量(Molecular Weight of Polymer)

當量測分子量時，是應用透膠層析技術並以聚苯乙烯為標準品。對於所有嵌段物或聚合物的分子量，除了聚苯乙烯為主的嵌段或聚合物之外，皆依據 Runyon et al., J. of Applied Polymer Science 13, 2359 (1969) and Tung, J. of Applied Polymer Science 24, 953 (1979)所揭露之方法校正。

以下之實例係用於說明本發明。但以下之實例並非用以限定本發明之範圍。而各成分含量係為份重量或是重量百分比，除非有特別指出來。

彈性嵌段共聚合物的製備

BCP-1 (嵌段共聚合物製備方法-1 (Block Copolymer Preparation-1))是一種製備苯乙烯線性彈性苯乙烯-異戊二烯-苯

乙烯(SIS)嵌段共聚合物之方法)。

在氮氣大氣下於 18.5 公升的攪拌反應器中加入 13.68 公斤(kg)的碳氫化合物溶劑，其含有約 90%的環己烷以及 10%正己烷，其係為重量百分比。為了溶劑的純度，在空的反應器中加入 11.5 公克(g)的環己烷溶液，其係於低分子量的聚苯乙烯鋰中為 0.1195 莫爾。之後，在溫度 75.6°C 中，加入 93.0 g 的溶液，其係為於環己烷溶劑內含 0.220 莫爾的二-丁基鋰溶液，之後再加入 322.9 g 的苯乙烯。持續進行聚合反應 69 分鐘之後，在溫度 65°C 中加入 1581 g 的異戊二烯以進行聚合，而溫度會達到尖峰溫度 94.2°C。在結束的 14 分鐘時，將溫度降至 76.9°C，之後再將 322.9 g 的苯乙烯單體加入，以進行聚合反應 17 分鐘。為了抑制反應，可以加入 3.5 毫升 (ml)的異丙醇。將反應物從反應器移出之後，將留下來的溶液中和，其係使用磷酸來中和，且中和的莫爾比例是對於每單位體積的溶液來說，每莫爾的鋰試劑加入 0.4 莫爾的酸。在揮發性化合物於 100°C 的真空烘箱進行至少 3 小時的液化回復之前，會先加入酚抗氧化劑，其加入量是每百萬份(ppm)的聚合物中加入 1250 份的酚抗氧化劑，以及亞磷酸鹽抗氧化劑，其加入量是 3000 ppm。

以尺寸篩選(size exclusion)層析法所分析出的結果顯示出一單一主要波峰訊號，其平均分子量(Mn)是 83,000，其係以聚苯乙烯為計算基準，且在聚苯乙烯計算基準上之一最大波峰為 108,000。此聚合物被定義為彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚合物，其含有 29 wt%的苯乙烯。

熱塑性嵌段共聚物的製備

BCP-2 (嵌段共聚物製備方法-2 是一種製備苯乙烯線性熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物之方法)。

在氮氣大氣下於 18.9 公升的攪拌反應器中加入 13.95 公斤(kg)的碳氫化合物溶劑，其含有約 90%的環己烷以及 10%正己烷，其係為重量百分比。為了溶劑的純度，在空的反應器中加入 12.9 公克(g)的環己烷溶液，其係於低分子量的聚苯乙烯鋰中為 0.1195 莫爾。之後，在溫度 82.1°C 中，加入 73.0 g 的溶液，其係為於環己烷溶劑內含 0.220 莫爾的二-丁基鋰溶液，之後再加入 851.6 g 的苯乙烯。持續進行聚合反應 25 分鐘之後，在溫度 72.1°C 中加入 567.7 g 的異戊二烯以進行聚合，而溫度會達到尖峰溫度 78.3°C。在結束的 11 分鐘時，將溫度降至 71.2°C，之後再將 851.6 g 的苯乙烯單體加入，以進行聚合反應 20 分鐘。為了抑制反應，可以加入 3.5 毫升 (ml) 的異丙醇。將反應物從反應器移出之後，將留下來的溶液中和，其係使用磷酸來中和，且中和的莫爾比例是對於每單位體積的溶液來說，每莫爾的鋰試劑加入 0.4 莫爾的酸。在揮發性化合物於 100°C 的真空烘箱進行至少 3 小時的液化回復之前，會先加入酚抗氧化劑，其加入量是 1000 ppm，以及亞磷酸鹽抗氧化劑，其加入量是 1000 ppm。

以尺寸篩選(size exclusion)層析法所分析出的結果顯示出一單一主要波峰訊號，其平均分子量(Mn) 是 111,200，其係以聚苯乙烯為計算基準，且在聚苯乙烯計算基準上之一最大波峰為 122,200。此聚合物被定義為熱塑性苯乙烯-異戊二烯-

苯乙烯(SIS)嵌段共聚合物，其含有 75 wt%的苯乙烯。

同時製備彈性以及熱塑性嵌段共聚合物

BCP-3 (嵌段共聚合物製備方法-3 是一種同時製備彈性以及熱塑性嵌段共聚合混合物之方法)。

在氮氣大氣下於 18.9 公升的攪拌反應器中加入 13.71 公斤(kg)的碳氫化合物溶劑，其含有約 90%的環己烷以及 10% 正己烷，其係為重量百分比。為了溶劑的純度，在空的反應器中加入 10.5 公克(g)的環己烷溶液，其係於低分子量的聚苯乙烯鋰中為 0.117 莫爾。之後，在溫度 76°C 中，加入 11.0 g 的溶液，其係為於環己烷溶劑內含 0.220 莫爾的二-丁基鋰溶液，再加入 272.7 g 的苯乙烯。持續進行聚合反應 41 分鐘之後，之後加入 44.1 g 的溶液，其係為於環己烷溶劑內含 0.220 莫爾的二-丁基鋰溶液，之後再加入 186.2 g 的苯乙烯。聚合反應會持續進行 105 分鐘。之後在溫度 83.3°C 中加入 1551.8 g 的異戊二烯。在結束的 16 分鐘時，將溫度降至 71.4°C，之後再將 189.3 g 的苯乙烯單體加入，以進行聚合反應 77 分鐘。為了抑制反應，可以加入 3.5 毫升 (ml)的異丙醇。將反應物從反應器移出之後，將留下來的溶液中和，其係使用磷酸來中和，且中和的莫爾比例是對於每單位體積的溶液來說，每莫爾的鋰試劑加入 0.4 莫爾的酸。在揮發性化合物於 100°C 的真空烘箱進行至少 3 小時的液化回復之前，會先加入酚抗氧化劑，其加入量是 1000 ppm，以及亞磷酸鹽抗氧化劑，其加入量是 1000 ppm。

以尺寸篩選(size exclusion)層析法所分析出的結果顯示

出有兩個主要波峰訊號，其中之一的平均分子量(Mn)是 135,555，其係以聚苯乙烯為計算基準，而另一波峰訊號的平均分子量(Mn)是 189,080，其係以聚苯乙烯為計算基準。此聚合物被定義為彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)以及熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚合物之混合物，其平均含有 31.0 wt%的苯乙烯。平均分子量(Mn)為 135,555 的波峰訊號之苯乙烯含量是 19.4 wt%，平均分子量(Mn)為 189,080 的波峰訊號之苯乙烯含量是 53.1 wt%。

聚合物	苯乙烯 (Wt. %)	種類	分子量(Mw)	製備方法	幾何形狀
PS-1	100	同元聚合物	323,800	N/A	線性
PS-2	75	SBS	103,000	BCP-2	線性
PS-3	75	SBSBS	95,000	BCP-2	線性
PS-4	75	SB	140,000-170,000	NA	放射狀
PS-5	75.5	SIS	112,000	BCP-2	線性
PS-6	81.4	SIS	108,000	BCP-2	線性
PS-7	86.5	SIS	109,000	BCP-2	線性
PS-8	75.5	SIS	130,000	BCP-2	線性
PS-9	71.5	SIS	131,000	BCP-2	線性
SIS-1	29	SIS	96,000	BCP-1	線性
SIS-2	30	SIS	104,000	BCP-1	線性
SIS-3	30.2	SIS	95,000	BCP-1	線性
SBS-1	31	SBS	102,000	BCP-1	線性
SIS-4	31	SIS/SIS	101,824/158,873	BCP-3	線性/線性

實例

實例 1-5

比較例 1 是採用一高分子量的熱塑性同元聚合物聚苯乙烯 (PS-1) 產物，且其係與一線性彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS-1) 嵌段共聚合物混合在一起。

比較例 2 是使用一高分子量的熱塑性同元聚合物聚苯乙烯 (PS-1) 產物，其係與一線性彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS-1) 嵌段共聚合物以及礦物油混合在一起。

比較例 3 是包含有 29 wt% 苯乙烯的一彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS-1) 嵌段共聚合物與一礦物油的混合物。

實例 4 是包含有 75 wt% 苯乙烯的一線性熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS-2) 嵌段共聚合物，且其係與包含有 29 wt% 苯乙烯的一彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS-1) 嵌段共聚合物以及一礦物油混合在一起。

實例 5 是包含有 75 wt% 苯乙烯的一線性熱塑性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBSBS) 五嵌段共聚合物 (PS3)，其係與包含有 29 wt% 苯乙烯的一彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS-1) 嵌段共聚合物以及一礦物油混合在一起。

製作程序

比較例 1

20 g 的 PS-1 以及 80 g 的 SIS-1 係加入 0.9472 公升的寬口瓶中，並且加入 0.5 升的環己烷。接著，將聚合物溶液放置在一攪拌器上 24 小時，以使聚合物能進入於溶液中。之後將取得的溶液放置在揮發烘箱中，以移除溶劑。之後收集聚合

物混合物，並取出 45 g 而將其放置在一預熱法勞 (Farrel) 上，其係為 3" x 7" (7.6 cm x 17.8 cm) 滾壓碾磨機 (3FF500 型)，並於 155°C 滾壓溫度中碾磨 90 秒。之後，移出薄片，以用於後續測試步驟中。薄片的製備(約 0.94 mm 厚度)是採用一預熱的模製按壓機 (PHI 型 SB234C-X-MS-X24)，其係於 200°C 平台溫度中進行。7.0 至 7.5 g 的上述滾壓碾磨樣品係均勻的分佈成 75 mm 寬、115 mm 高以及 0.94 mm 厚的膜層，其係位於 TFE-塗玻璃片以及金屬背板之間。此樣品的模製步驟如下：在極低的壓力中預加熱 3.0 分鐘；中等施力(medium force) 0.5 分鐘 (10,000 公斤撞擊力(ram force))；材料熟化 3.0 分鐘 (20,000 公斤撞擊力)；冷卻 4.5 分鐘 (20,000 公斤撞擊力，水冷卻之環境溫度)。樣品係於 23°C 存放至少 24 小時，之後使用 ASTM-D 1822 印模 L 印模-切割樣品，以用於張力以及遲滯測試。初始標準長度是 25.4 mm，且每個化合物皆測試三個樣品。伸張測試的樣品是沿著滾壓碾磨方向拉，而遲滯測試的樣品是沿著滾壓碾磨方向的橫向方向拉。性質係列示於表 1。

比較例 2- 使用 15 g 的 PS-1、80 g 的 SIS-1 以及 5 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

比較例 3-使用 88.2g 的 SIS-1 以及 11.8 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

實例 4-使用 15 g 的 PS-2、75 g 的 SIS-1 以及 10 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

實例 5-使用 15 g 的 PS-3、75 g 的 SIS-1 以及 10 g 的礦物油

重複比較例 1 的程序。

表 1

實例	1*	2*	3*	4	5
成分	PS-1+ SIS-1	PS-1+ SIS-1+ MO	SIS-1+ MO	PS-2+ SIS-1+ MO	PS-3+ SIS-1+ MO
最大張力，MPa	25.2	19.5	16.0	19.8	16.75
最大延伸率，%	910	990	1360	1170	1310
硬度，Shore A	62	55	47	59	68
融化流速，g/10 min	13.8	24	43	25	35
尖峰力 @200%，MPa	2.8	2.2	1.5	1.5	2.6
應力鬆弛率，循環 1，%	4.1	3.6	5.8	4.1	11.6
定型率，循環 1，%	6.6	6.4	3.4	2.7	2.3
霧度，%	84.2	88.6	43.1	37.0	40.6
透明度，%	51.2	52.0	91.5	89.6	78.2

*比較例

- PS-1 是依據一般目的製成，熱塑性同元聚合物聚苯乙烯 (The Dow Chemical Company STYRON™ 685)，其具有尖峰 Mw 為 323,800 且 MFR 為 1.7 克/10 分鐘 (200 °C)。
- PS-2 含有 75 wt% 苯乙烯，熱塑性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS) 嵌段共聚合物，其具有尖峰 Mw 為 103,000 且 MFR 為 8.1 克/10 分鐘 (200 °C)。
- PS-3 含有 75 wt.% 苯乙烯，熱塑性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBSBS) 嵌段共聚合物，其具有尖峰 Mw 為 95,000 且 MFR 為 7.2 克/10 分鐘 (200 °C)。
- SIS-1 含有 29 wt% 苯乙烯，彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)三嵌段共聚合物，已知的如 VECTOR™ 4211，可由 Dexco Polymers LP 購得，其具有尖峰 Mw 為 96,000 且 MFR 為 12.0 克/10 分鐘(200 °C)。
- 所使用的礦物油 (MO) 是一白色礦物油，其黏度是 200 厘泊(CPS)，已知的如 Witco 200，可自 Witco Chemical Co 購得。

比較例 1 以及比較例 2 係含有苯乙烯同元聚合物，此種組成物係顯現出良好的張力、尖峰力、應力鬆弛率以及定型率。

13577-PI-505

然而，其係顯示出相當高的霧度以及相對低的透明度。因此會製造出幾乎不透明的彈性產物。

比較例 3 係含有苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯共聚合物以及礦物油，其係明顯的顯示出較佳的光學特性。因此能製作出具有低霧度的高透明彈性產品。然而，由實驗可知此種介質其具有礦物油以及(18 至 33 wt%)苯乙烯的彈性共聚合物因而無法輕易的擠壓成彈性體。要能夠成功的擠壓則需要使用含有超過 33 wt% 苯乙烯，較佳的是超過 40 wt% 苯乙烯的彈性嵌段共聚合物，並且加入有至少 5 wt%，較佳的是 10 wt%，更佳的是 15 wt% 的熱塑性聚合物或熱塑性嵌段共聚合物。因此，雖然比較例 3 具有良好的性質，特別是具有低霧度以及高透明度，但是其商用價值不高。

實例 4 含有 PS-2、SIS-1 以及礦物油。此種產物相較於比較例 2 顯示出低物理以及彈性性質，然而其可以製出透明的產品。

實例 5 含有 PS-3、SIS-1 以及礦物油。此種產物相較於實例 4 顯示出低物理、彈性以及透明性質。

實例 6- 市售的熱塑性苯乙烯-丁二烯(SB)產品 (PS-4)係與一彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS)嵌段共聚合物混合在一起。此混合物含有低量的潤滑劑以幫助其鑄造擠壓成一薄膜。其不含有礦物油。2830 g 的 PS-4、8500 g 的 SIS-1 以及 28.4 g 的潤滑劑 (KEMAMIDE™ E Ultra from Crompton Plastics Additives)是於 500 升的帶狀混合機(ribbon blender)中混合 30 分鐘，之後再將其混合並於配備有 Gala 製粒機 (1 大氣壓排

氣孔、24 印模洞其具有 6.35 公釐的直徑) 的 Werner Pfliederer ZSK-70 雙螺旋擠壓機上製成顆粒。擠壓機的操作條件係為 200 至 300 rpm，溫度為 145 至 215°C。之後使用裝配於 Davis 標準單螺旋擠壓機其具有 48 公釐直徑印模的鑄造擠壓機將顆粒製成薄膜，其溫度為攝氏 160-225 度。薄膜的厚度是 0.013 英吋(in)或 0.33 公釐，並且在其橫向或交叉方向測試。其性質係列示於表 2。

表 2

	實例 6
成分	PS- 4 + SIS-1
最大張力, MPa	31.9
最大延伸率, %	950
尖峰力@ 200%, MPa	2.2
應力鬆弛率, 循環 1, %	5.9
定型率, 循環 1, %	6.0
霧度, %	20.5
透明度, %	91.2

-PS-4 是以陰離子方式製成的放射狀苯乙烯-丁二烯共聚合物，如已知的市售 K-Resin™ DK-13。其 MFR 是 10.0 克/10 分鐘 (200 °C)。其係依據 Chevron Phillips Chemical Co 的專利製備而成。

-SIS-1 在先前已經說明。

實例 6 係為一熱塑性苯乙烯-丁二烯嵌段共聚合物以及一彈性嵌段共聚物的混合物，其不含有礦物油，且可以製成市售可見的透明彈性薄膜產品。

實例 7- 使用 20 g 的 PS-5、75 g 的 SIS-2 以及 5 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

實例 8- 使用 15 g 的 PS-6、85 g 的 SIS-2 重複比較例 1 的程序。

實例 9- 使用 15 g 的 PS-7、70 g 的 SIS-2 以及 15 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

實例 10- 使用 20 g 的 PS-8、70 g 的 SIS-2 以及 10 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

實例 11- 使用 15 g 的 PS-9、75 g 的 SIS-3 以及 10 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。

表 3

實例	7	8	9	10	11
成分	PS-5+SIS-2 +MO	PS-6+ SIS-2	PS-7+SIS-2 +MO	PS-8+SIS-2 +MO	PS-9+SIS-3+ MO
最大張力, MPa	23.3	25.4	12.1	17.8	19.0
最大延伸率, %	1220	1190	1275	1275	1140
硬度, Shore A	79	83	60	62	55
融化流速 (g/10 min)	9.0	5.4	58	11.8	37
尖峰力 @ 200% , MPa)	3.8	4.0	2.2	1.9	3.7
應力鬆弛率, 循環 1, %	11.3	10.9	7.5	6.0	15.8
定型率, 循環 1, %	13.2	12.6	9.2	9.3	5.6
霧度, %	24.0	21.0	18.9	18.9	17.3
透明度, %	90.8	90.6	86.8	90.8	89.7

-PS-5 是含有 75.5 wt% 苯乙烯的熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS)嵌段共聚合物。

其尖峰 Mw 是 112,000 且 MFR 是 6.5 克/ 10 分鐘 (200 °C)。

-PS-6 是含有 81.4 wt% 苯乙烯的熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS)嵌段共聚合物。其尖峰 Mw 是 108,000 且 MFR 是 15.7 克/ 10 分鐘(200 °C)。

-PS-7 是含有 86.5 wt% 苯乙烯的熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS)嵌段共聚合物。其尖峰 Mw 是 109,000 且 MFR 是 20.0 克/ 10 分鐘(200 °C)。

-PS-8 是含有 75.5 wt% 苯乙烯的熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS)嵌段共聚合物。其尖峰 Mw 是 130,000 且 MFR 是 36 克/ 10 分鐘(200 °C)。

-PS-9 是含有 71.5 wt% 苯乙烯的熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS)嵌段共聚合物。其尖峰 Mw 是 13577-PI-505

131,000 且 MFR 是 33 克/10 分鐘(200 °C)。

-SIS-2 是含有 30 wt% 苯乙烯的彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS) 三嵌段共聚合物。其尖峰 Mw 是 104,000 且 MFR 是 6.2 克/10 分鐘(200 °C)。

-SIS-3 是含有 30.2 wt% 苯乙烯的彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯 (SIS) 三嵌段共聚合物。其尖峰 Mw 是 95,000 且 MFR 是 14.0 克/10 分鐘(200 °C)。

實例 12- 一線性的彈性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS-3)嵌段係與一熱塑性苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚合物(PS-9)於一槽中與一礦物油(MO)混合在一起，其混合比例是 SIS-3/PS-9/MO 為 75:15:10。將此溶液倒入液化擠壓機，而大約 275 公斤的顆粒便可以製成。之後使用裝配於 Davis 標準單螺旋擠壓機(具有 48 公釐直徑印模、160-225° C)的鑄造擠壓機將顆粒製成薄膜。薄膜的厚度是 0.0036 英吋 (0.091 公釐)。其性質係列示於表 4。

表 4

成分	實例 12
	PS-9 + SIS-3 + MO
最大張力，*MPa)	11.30
最大延伸率，%	990
尖峰力@ 200%，MPa	0.72
應力鬆弛率，循環 1，%	5.0
定型率，循環 1，%	2.9
霧度，%)	14.5
透明度，%	91.8

實例 12 係為一熱塑性苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚合物以及一彈性嵌段共聚合物與一礦物油之混合物，其係可以於半商業規格上製成市面上可見的透明彈性體。

特別的是，彈性嵌段共聚合物與熱塑性嵌段共聚合物的結合可以製成具有低霧度以及高透明度的一透明彈性體。

實例 13- 使用 20 g 的 PS-8、42 g 的 SIS-2、28 g 的 SBS-1 以及 10 g 的礦物油重複比較例 1 的程序。其性質係列示於表 5。

表 5

實例 13	
成分	PS-8 + SIS-2 + SBS-1 +MO
最大張力，*MPa	23.2
最大延伸率，%	1090
尖峰力@ 200%，MPa	72
應力鬆弛率，循環 1，%	5.0
定型率，循環 1，%	2.4
霧度，%	8.4
透明度，%	6.6
成分	29.5
最大張力，MPa	91.0

-SBS-1 是含有 31 wt% 苯乙烯的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段共聚合物，如已知的 VECTOR™ 2518，其係可由 Dexco Polymers LP 取得。其尖峰 Mw 是 102,000 且 MFR 是 6.0 克/10 分鐘 (修飾過的 MFR 條件為 200°C/10 公斤，0.1564 英吋毛細管)。

實例 13 是熱塑性苯乙烯異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚合物以及兩種不同的彈性嵌段共聚合物與礦物油之混合物，其中兩種不同的彈性嵌段共聚合物係為苯乙烯異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚合物以及一苯乙烯丁二烯-苯乙烯嵌段共聚合物，其係可以至成一彈

性薄膜產品。

特別是，兩種彈性嵌段共聚合物與一熱塑性嵌段共聚物的結合可以製成具有低霧度以及高透明度的一透明彈性體。

實例 14 之聚合物的製備程序

含高量的苯乙烯的嵌段共聚合物成分以及含低量的苯乙烯的嵌段共聚合物成分係一同於一單一反應器中製成。之後，將 45g 的聚合物放置在預熱的法勞(Farrel)上，其係為 3 英吋 x 7 英吋 (7.6 cm x 17.8 cm) 滾壓碾磨機 (3FF500 型)，並於 155°C 滾壓溫度中碾磨 90 秒。之後，移出薄片，以用於後續測試步驟中。薄片的製備(約 0.94 mm 厚度)是採用一預熱的模製按壓機 (PHI 型 SB234C-X-MS-X24)，其係於 200°C 平台溫度中進行。7.0 至 7.5 g 的上述滾壓碾磨樣品係均勻的分佈成 75 mm 寬、115 mm 高以及 0.94 mm 厚的膜層，其係位於 TFE-塗玻璃片以及金屬背板之間。此樣品的模製步驟如下：在極低的壓力中預加熱 3.0 分鐘；中等施力 0.5 分鐘 (10,000 公斤撞擊力)；材料熟化 3.0 分鐘 (20,000 公斤撞擊力)；冷卻 4.5 分鐘 (20,000 公斤撞擊力，水冷卻之環境溫度)。樣品係於 23°C 存放至少 24 小時，之後使用 ASTM-D 1822 印模 L 印模-切割樣品，以用於張力以及遲滯測試。初始標準長度是 25.4 mm，且每個化合物皆測試三個樣品。伸張測試的樣品是沿著滾壓碾磨方向拉，而遲滯測試的樣品是沿著滾壓碾磨方向的橫向方向拉。

實例 14- 此產品係依據 BCP-3 製成，且其係為一種雙峰分佈的產品，其含有高分子量、高量苯乙烯的一 SIS 嵌段共聚合物，以及含有中間分子量、低量苯乙烯的一 SIS 嵌段共聚合物(SIS-4)。其性質係列示於表 6。

實例 15- 使用 90 g 的 SIS-4 以及 10 g 的礦物油重複實例 1 的程序。其性質係列示於表 6。

表 6

	實例 14	實例 15
成分	SIS-4	SIS-4 + MO
最大張力，*MPa	29.6	13.9
最大延伸率，%	995	1030
硬度，Shore A	46.1	38.5
融化流速，g/10 min	13.2	38
尖峰力@ 200%，MPa	1.31	0.98
應力鬆弛率，循環 1，%	1.5	2.1
定型率，循環 1，%	5.4	6.7
霧度，%	15.8	11.7
透明度，%	89.2	88.9

SIS-4 含有兩種苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚合物，且其係同時於一反應容器中製成。其中的一尖峰 Mw 是 101,824，而另一尖峰 Mw 是 158,873。而苯乙烯的含量是 31.0 wt. %，且 MFR 是 13.2 克/10 分鐘。

實例 14 係為一種經由雙重起始作用而製成的產品，且能製成市面上可見的透明彈性體，其具有低霧度及高透明度。

實例 15 是一種添加有礦物油而製成的柔軟物品，其具有更多的可處理性，所製成的透明彈性聚合物能與實例 14 對抗。

伍、中文發明摘要：

本發明是有關於一種獨特的彈性及熱塑性單亞乙烯基芳香-共軛二烯嵌段共聚合物之混合物，其係可以形成透明的彈性產品。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a unique blend of elastomeric and thermoplastic monovinylidene aromatic-conjugated diene block copolymers, which form transparent elastomeric products.

拾、申請專利範圍：

1. 一種彈性聚合物混合組成物，包括：

A) 65 至 92 份重量的至少一彈性單亞乙烯基芳香-共軛二烯嵌段共聚合物，其中單亞乙烯基芳香物之含量是低於 50 重量百分比，其係基於該彈性共聚合物之總重量來說，且其平均分子量 (Mw) 是介於 50,000 至 400,000 之間；

B) 8 至 35 份重量的至少一熱塑性單亞乙烯基芳香-共軛二烯嵌段共聚合物，其中單亞乙烯基芳香物之含量是 50 重量百分比或更高，其係基於該熱塑性共聚合物之總重量來說，且其平均分子量 (Mw) 是介於 50,000 至 300,000 之間；以及

C) 0 至 30 份重量的一展延油，

其係依照 A、B 以及 C 之總重量而定。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中該彈性嵌段共聚合物(A)是選自 A-B-A 三嵌段共聚合物、A-B-A-B 四嵌段共聚合物、A-B-A-B-A 五嵌段共聚合物以及其混合物，其中各 A 是獨立的由一單亞乙烯基芳香單體所製成之一聚合物嵌段，而各 B 是獨立的由一共軛二烯所製成之一聚合物嵌段且可以選擇性的為一單亞乙烯基芳香單體。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中該熱塑性嵌段共聚合物(B)是選自 A-B 嵌段共聚合物、A-B-A 三嵌段共聚合物、A-B-A-B 四嵌段共聚合物、A-B-A-B-A 五嵌段共聚合物以及其混合物，其中各 A 是獨立的由一單亞乙烯基芳香單體所製成之一聚合物嵌段，而各 B 是獨立的由一共軛二烯所製成之一聚合物嵌段且可以選擇性的為一單亞乙烯

基芳香單體。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中各單亞乙烷基芳香單體係選自苯乙烯、 α -甲苯乙烯、乙烯甲苯、乙烯吡啶或其混合物，且各共軛二烯係選自 1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯或其混合物。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中該彈性嵌段共聚合物之各單亞乙烷基芳香單體嵌段之尖峰平均分子量為 9,000 或更高，且該彈性嵌段共聚合物之各共軛二烯嵌段之尖峰平均分子量為 50,000 或更高。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中嵌段共聚合物(A)以及/或嵌段共聚合物(B)是一放射狀嵌段共聚合物。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中該彈性嵌段共聚合物之折射率係介於 1.5240 至 1.5526 之間，以及/或該熱塑性嵌段共聚合物之折射率係介於 1.5526 至 1.5925 之間。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其中該熱塑性嵌段共聚合物之各單亞乙烷基芳香單體嵌段之尖峰平均分子量係為 12,500 或更高，且該熱塑性嵌段共聚合物之各共軛二烯嵌段之尖峰平均分子量係為 2,500 或更高。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之彈性聚合物混合組成物，其具有下列性質：

大於 10.0 MPa 之張力；

在 200 百分比延伸率時具有大於 0.7 Mpa 的尖峰力；

- 15 百分比或更低的定型率；
- 20 百分比或更低的應力鬆弛率；
- 低於 50 百分比的霧度；以及
- 高於 75 百分比的透明度。

10. 一種生產如申請專利範圍第 1 項所述之組成物的程序，包括：

將一單亞乙烯基芳香單體以及一二烯單體進行聚合反應以生成一彈性嵌段共聚物聚合混合物，其包括一含有低於 50 重量百分比之單亞乙烯基芳香單體的嵌段共聚物，其係基於該嵌段共聚物之總重量來說；

將一單亞乙烯基芳香單體以及一二烯單體進行聚合反應以生成一熱塑性嵌段共聚物聚合混合物，其包括一含有至少 50 重量百分比之單亞乙烯基芳香單體的嵌段共聚物，其係基於該嵌段共聚物之總重量來說；

使該彈性共聚物聚合混合物與該熱塑性共聚物聚合混合物接觸，以形成一混合的聚合混合物；

使該混合的聚合混合物進行揮發反應，以形成一混合的聚合產物；以及

將該混合的聚合產物製成顆粒。

11. 一種以申請專利範圍第 1 項所述之聚合混合物所製成的物品。

柒、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無