發明專利說明書 200424256

（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：93101736

※ 申請日期：93.1.27　　※IPC 分類：　C08L 25/14

壹、發明名稱：（中文/英文）

苯乙烯系樹脂組成物

STYRENE RESIN COMPOSITION

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

大日本油墨化學工業股份有限公司(大日本インキ化学工業株式会社)

DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.

代表人：（中文/英文）

奧村晃三

OKUMURA, KOZO

住居所或營業所地址：（中文/英文）

東京都板橋區坂下 3 丁目 35 番 58

35-58, Sakashita 3-chome, Itabashi-ku, Tokyo, Japan

國　籍：（中文/英文）

日本/Japan

參、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1.小橋一範/KOBASHI, KAZUNORI

2.山崎裕之/YAMAZAKI, HIROYUKI

3.森田毅/MORITA, TSUYOSHI

住居所地址：（中文/英文）

1.日本國千葉縣佐倉市大崎台 3-5-1, 1-304

1-304, 3-5-1, Osakidai, Sakura-shi, Chiba-ken, Japan

2.日本國千葉縣八街市八街ほ 801-1-611

801-1-611, Yachimata-ho, Yachimata-shi, Chiba-ken, Japan

3.日本國千葉縣千葉市花見川區宮野木台 1-25-15-204

1-25-15-204, Miyanogidai, Hanamigawa-ku, Chiba-shi, Chiba-ken, Japan

國　籍：(中文/英文)

1.～3.日本/Japan

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.　日本　　2003.01.28　　特願 2003-018681

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。

2.日本國千葉縣八街市八街ほ 801-1-611

801-1-611, Yachimata-ho, Yachimata-shi, Chiba-ken, Japan

3.日本國千葉縣千葉市花見川區宮野木台 1-25-15-204

1-25-15-204, Miyanogidai, Hanamigawa-ku, Chiba-shi, Chiba-ken, Japan

國　籍：(中文/英文)

1.～3.日本/Japan

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.　日本　　2003.01.28　　特願 2003-018681

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】

本發明係有關於一種使苯乙烯系樹脂與熱塑性彈性體混合所成的新穎苯乙烯系樹脂組成物。

【先前技術】

苯乙烯系樹脂就成形加工性優異而言大多使用於塑膠容器。近年來，在塑膠容器領域中進行以苯乙烯系樹脂取代造成環境負荷等問題之氯化乙烯基系樹脂，特別是使苯乙烯系樹脂片真空成形、壓製成形所得的成型用片板中，大多使用在苯乙烯系樹脂中配合熱塑性彈性體的所謂耐衝擊性苯乙烯系樹脂組成物。然而，耐衝擊性苯乙烯系樹脂組成物爲提高上述熱塑性彈性體之配合比例時，雖可提高耐衝擊性，惟會導致成型用片板之剛性降低，因外部過重使成型品容易變形，故於包裝該內容物時致使該內容物容易受損。另外，耐衝擊性苯乙烯系樹脂組成物中熱塑性彈性體量減少時，雖可提高成型品之剛性，惟會有衝擊強度降低、成型品容易破裂、摺疊、裂開等情形。因此，自古以來企求檢討與上述背道而馳的成型品剛性與耐衝擊性之平衡性，例如配合苯乙烯嵌段量爲 65～85 質量%的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、及苯乙烯嵌段量爲 10～50 質量%的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之透明耐衝擊性樹脂組成物係爲已知(例如參照日本特開平 7-309992 號公報)。

然而，上述透明耐衝擊性樹脂組成物，於該組成物之成

型品中雖爲兼具剛性與耐衝擊性者，惟於形成成型品時面衝擊強度不充分，且特別是使成型用片二次成型所得的氣泡包裝、載體膠帶、食品用容器等各種二次成型品中，在包裝內容物狀態下因落下或搬運時振動而容易產生裂開或破裂情形。

【發明內容】

本發明之解決課題係爲可大幅地改善耐衝擊性苯乙烯系樹脂組成物之成型品的面衝擊強度，且改善面衝擊強度與剛性之平衡性。

本發明人等爲解決上述課題再三深入研究的結果，發現含有苯乙烯系共聚物(A)、與苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)所構成的嵌段共聚物(B)之苯乙烯系樹脂組成物，其中苯乙烯系共聚物(A)爲由苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯共聚物(b)及甲基丙烯酸甲酯(c)之3元共聚物，嵌段共聚物(B)係含有組成物中所定的型態，又在苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比係含有9～25質量%的共軛二烯系單體由來之構造單位時，其成型品具有優異的剛性，且面衝擊強度經大幅地提高，遂而完成本發明。

換言之，本發明係有關一種苯乙烯系樹脂組成物，其特徵爲含有苯乙烯系共聚物(A)、與苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)所構成的嵌段共聚物(B)之苯乙烯系樹脂組成物，其中

苯乙烯系共聚物(A)爲由苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯共聚

物(b)及甲基丙烯酸甲酯(c)之共聚物，

嵌段共聚物(B)爲聚合物嵌段(b1)之層與二烯系單體之聚合物嵌段(b2)之層交互積層形成的多層構造，且

在苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比係含有9～25質量%的共軛二烯系單體由來之構造單位。

本發明另有關一種由上述苯乙烯系樹脂組成物所成的成型用片板。

本發明另有關一種由上述苯乙烯系樹脂組成物所成的氣泡包裝。

爲實施發明之最佳形態

本發明之透明性苯乙烯系樹脂組成物，係爲如上所述由苯乙烯系共聚物(A)、與苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)所構成的嵌段共聚物(B)構成之苯乙烯系樹脂組成物，且該苯乙烯系共聚物(A)爲由苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯共聚物(b)及甲基丙烯酸甲酯(c)所構成。其次，該嵌段共聚物(B)係爲苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)之層與共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)層交互積層形成的多層構造，上述苯乙烯系共聚物(A)係組入該多層構造之層間、形成連續層。此處，上述苯乙烯系共聚物(A)形成連續層，且上述嵌段共聚物(B)形成多層構造形態具體而言可藉由第 1 圖所示透過型電子顯微鏡照片(TEM)確認。於第 1 圖中黑色部分爲對應於嵌段共聚物(B)中共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)的層，以該層所包圍的白色部分係對應於苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)的層

。

由上述苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)所構成的嵌段共聚物(B)，本身具有該嵌段共聚物(B)中上述聚合物嵌段(b1)之層與共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)層交互積層的多層構造。本發明儘可能使該多層構造不會崩裂，且就由數個共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)層的層間存在上述苯乙烯系共聚物(A)作爲連續層，可以改善面衝擊強度。對此而言，使用 SBS 作爲嵌段共聚物，且使用苯乙烯系單體與丙烯酸丁酯之二元共聚物作爲連續層之上述習知技術中，爲使該共聚物與嵌段共聚物容易相溶化時，SBS 所具有的形態受到破壞，上述成型品之面衝擊強度、特別是使成型用片二次成型的成型品之面衝擊強度無法達到充分的水準。

本發明藉由使用甲基丙烯酸甲酯(c)作爲形成連續層之苯乙烯系共聚物(A)之單體成分、及使上述苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比係含有 9～25 質量%的共軛二烯系單體由來之構造單位，可使上述具有適當形態之面衝擊強度與剛性平衡。而且，此處共軛二烯系單體由來的構造單位係指使該共軛二烯系單體加成反應的伸烷基構造部位，例如使用 1，3-丁二烯作爲共軛二烯系單體時，係表示丁-2-烯-1，4-二基、及丁-3-烯-1，2-二烯。

此外，爲形成該適當形態時，以在上述苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比爲基準係含有 1.5～6 質量%的甲基丙烯酸甲酯(c)由來之構造單位較佳。此處，甲基丙烯酸甲

酯(c)由來的構造單位係指使該甲基丙烯酸甲酯(c)加成反應的構造部位，具體例如 1-甲基-1-甲氧基羰基-伸乙基。

另外，丙烯酸丁酯(b)由來的構造單位之存在量會影響上述苯乙烯系樹脂組成物之形態形成，該情形增多時會有使上述多層構造之比例減少的傾向。而且，該構造單位減少時會有上述多層構造之比例增多的傾向、惟剛性降低。因此，就此等而言丙烯酸丁酯(b)由來的構造單位在上述苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比爲基準爲 2.8～8.5 質量%較佳。此處，丙烯酸丁酯(b)由來的構造單位係指在該丙烯酸丁酯(b)加成反應的構造部位，具體例如 1-丁氧基羰基-伸乙基。

此處，苯乙烯系樹脂組成物中共軛二烯系單體由來的構造單位、甲基丙烯酸甲酯(c)由來的構造單位、及丙烯酸丁酯(b)由來的構造單位之含率，可由 ^{13}C-NMR 測定時各構造單位中對應於特徵碳原子之化學波峰的面積比求得。例如可由爲甲基丙烯酸甲酯(b)由來的構造單位時羰基碳原子之化學位偏 175ppm，爲丙烯酸丁酯(b)由來的構造單位時鍵結於氧原子之丁基的碳原子化學位偏 63ppm 之波峰面積比，求取此等構造單位之含有率。

本發明透明性苯乙烯系樹脂組成物中形成連續層之上述苯乙烯系共聚物(A)係爲如上述之苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯(b)及甲基丙烯酸甲酯(c)之共聚物。藉由使用丙烯酸丁酯(b)作爲該苯乙烯系單體(a)之共聚合成分，可賦予組成物具有柔軟性，且藉由使用甲基丙烯酸甲酯(c)，可抑制上

述苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(B)之相溶化，且可保持具有上述嵌段共聚物(B)的形態。

此處，構成苯乙烯系共聚物(A)之苯乙烯系單體例如有苯乙烯、α-甲基苯乙烯、o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丁基苯乙烯、t-丁基苯乙烯、o-溴化苯乙烯、m-溴化苯乙烯、p-溴化苯乙烯、o-氯化苯乙烯、m-氯化苯乙烯、p-氯化苯乙烯等。於此等之中，就反應性佳、容易聚合等理由而言以苯乙烯較佳。

而且，上述苯乙烯系共聚物(A)以苯乙烯系單體(a)78～85質量%、丙烯酸丁酯(b)6～19質量%、及甲基丙烯酸甲酯(c)3～16質量%之共聚物較佳。如下所述，就成型品之面衝擊強度而言上述嵌段共聚物(B)以該共聚物中聚丁二烯嵌段之含量爲20～30質量%較佳，藉由使上述苯乙烯系共聚物(A)之原料單體比例爲上述之 78～85 質量%，可使該成型品具有優異的透明性。另外，形成面衝擊強度及剛性之平衡性更佳者。特別是就成型品之透明性而言，上述比例中以與上述嵌段共聚物(B)之折射率差爲 0.002 以下，可調整適當單體比例較佳。而且，藉由使用上述 3～16 質量%比例之甲基丙烯酸甲酯(c)，可使成型品具有優異的耐熱性，在氣溫高的地方使用時、或夏天時期使用時具有優異的剛性與耐衝擊強度。此外，藉由使用上述比例之甲基丙烯酸甲酯(c)，可使上述苯乙烯系共聚物(A)之分子量控制於較低值，於熔融時具有適當的流動性、具有良好的成型加工性。因此，結果連續層之上述苯乙烯系共聚物(A)具有適當的柔軟性

，可良好地防止成型用片之彎曲白化情形。就該觀點而言以上述苯乙烯系共聚物(A)之質量平均分子量爲 25×10^4～35×10^4 之苯乙烯系共聚物較佳，且熔融流動率以 5～12g/10mn 較佳。如此上述苯乙烯系共聚物(A)由於可抑制分子量爲低值且具有適當的流動性時，使上述苯乙烯系共聚物(A)與上述嵌段共聚物(B)熔融捏合時之溫度條件可設定於低值。結果，可防止熔融捏合時產生凝膠化情形，最終所得的成型品之外觀優異。

該苯乙烯系共聚物(A)可使苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯(b)、及甲基丙烯酸甲酯(c)以所定比例聚合製得。聚合方法例如懸浮聚合法、塊狀懸浮聚合法、溶液聚合法、及塊狀聚合法，就生產性、成本及組成均一性而言以連續塊狀聚合法較佳。

本發明中該連續塊狀聚合法中特別是使用具有數個管狀反應器直列連結的聚合管，且在上述管狀反應器內部配設混合元件所成的聚合裝置的連續塊狀聚合法，就可有效地生產均質的苯乙烯系共聚物(A)而言較佳。

另外，此處所使用的混合元件例如藉由改變流入管內的聚合物之流動分割與流動方向、重複分割與合流，以使聚合液混合者，例如有 SMX 型、SMR 型之通過式管狀混合器、柯尼克斯式之靜態混合器、東雷(譯音)式之管狀混合器等。

而且，於該連續塊狀聚合法中使原料成分投入上述聚合裝置前，預先使用攪拌式反應器，使各原料成分在該攪

拌式反應器內預先聚合，然後，連續在構成上述連續塊狀聚合管之聚合裝置中投入該聚合液，就所得苯乙烯系共聚物(A)之均勻性更爲提高而言較佳。此處所使用的攪拌式反應器例如攪拌式槽型反應器、攪拌式塔型反應器等，該攪拌器內之攪拌翼例如可使用固定型、渦輪型、螺旋型、雙螺旋型等之攪拌翼。

在該攪拌式反應器及連續塊狀聚合裝置連結的連續聚合管內進行上述各原料成分聚合時之溫度條件以聚合轉化率爲 35～55 質量%之聚合初期階段爲 120～135℃、繼後之聚合後段爲 140～160℃較佳。滿足該溫度條件時，容易控制所得苯乙烯系共聚物(A)之分子量，且可更爲提高生產性。

聚合完成後，聚合溶液可在預熱器內預熱，再送至脫揮發槽中，在減壓下除去未反應單體及溶劑後，藉由粒料化以製得目的之苯乙烯系共聚物(A)。

而且，於上述連續塊狀聚合法中，爲降低上述管狀反應器內聚合溶液之黏性時可使用溶劑。此時，其使用量對各原料成分之合計 100 質量份而言爲 5～20 質量份。溶劑之種類通常使用塊狀聚合法使用的乙苯、甲苯、二甲苯等。另外，爲調整苯乙烯系共聚物(A)之分子量時，以添加連鏈移動劑較佳。該連鏈移動劑之添加量通常對原料單體之合計 100 重量份而言爲 0.005～0.5 質量份。

另外，於製造苯乙烯系共聚物(A)中可使用適當的聚合起始劑。該聚合起始劑可使用一般的過氧化物系聚合起始

劑中任何一種。於本發明中一般的過氧化物系聚合起始劑中就可使苯乙烯系共聚物(A)三次元聚合、可良好防止片板擠壓成形時之縮幅現象而言，以 2，2-雙(4，4-二-t-丁基過氧化環己基)丙烷較佳。

其次，由苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)構成的嵌段共聚物(B)例如

1)由苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)與共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)所成的二嵌段共聚物、

2)苯乙烯系單體之聚合物單體(b1)與共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)、以及苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)所構成的三嵌段共聚物、

3)上述三嵌段共聚物之加氫物、

4)數種苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)與苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)所成大於三嵌段之數種聚合物嵌段構成的多嵌段共聚物、以及

5)苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)與共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b1)、以及具有無規共聚合部分之嵌段共聚物等。

此等之中就該橡膠質聚合物(B)之形態的耐面衝擊性優異而言以上述 2)之三嵌段共聚物較佳。而且，有關該三嵌段共聚物，苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)可以部分共軛二烯系單體共聚合，且共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)可以部份苯乙烯系單體共聚合。

此處，構成上述聚合物嵌段(b1)之苯乙烯系單體例如

有苯乙烯、α-甲基苯乙烯、o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丁基苯乙烯、t-丁基苯乙烯、o-溴化苯乙烯、m-溴化苯乙烯、p-溴化苯乙烯、o-氯化苯乙烯、m-氯化苯乙烯、p-氯化苯乙烯等。本發明中特別就苯乙烯容易形成上述交互積層狀態而言較佳。

其次，構成上述聚合物嵌段(b2)之共軛二烯系單體例如丁二烯、氯戊烯、異戊烯、1，3-戊二烯等之二烯系單體。此等之中就藉由該聚合物嵌段(b2)具有的橡膠彈性優異、最終所得的本發明苯乙烯系樹脂組成物具有優異的面衝擊強度而言，以聚丁二烯嵌段較佳。

因此，上述嵌段共聚物(B)以所謂的苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、三嵌段型爲苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)較佳，換言之，就面衝擊強度而言以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)較佳。

另外，嵌段共聚物(B)中共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)之量變多時，由於嵌段共聚物(B)之橡膠性質增強，成形加工時塑性變形變得不易，故嵌段共聚物(B)中共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)的含率以20～30質量%較佳。

如上詳述的嵌段共聚物(B)可藉由苯乙烯系單體與共軛二烯系單體以乳化聚合或溶液聚合等習知方法製造。特別是製造上述三嵌段共聚物時，在烴系有機溶劑中有機鋰化合物等之陰離子系聚合起始劑存在下使苯乙烯系單體及二烯系單體溶液聚合以製造三嵌段共聚物的方法，就容易調整嵌段共聚物(B)之高分子量化而言較佳。

本發明之苯乙烯系樹脂組成物可藉由使上述苯乙烯系共聚物(A)、與上述嵌段共聚物(B)熔融混合製得。本發明藉由使該兩者熔融混合，不會破壞上述嵌段共聚物(B)原有的形態，且可在苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)的層與共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)層交互積層之層間存在上述苯乙烯系共聚物(A)作爲連續層。

此時，上述苯乙烯系共聚物(a)、與上述嵌段共聚物(B)之混合比例在上述苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比爲基準爲 9～25 質量%。本發明苯乙烯系樹脂組成物中共軛二烯系單體由來之構造單位的存在比小於 9 質量%時，成型品無法具有充分的面衝擊強度。另外，大於 25 質量%時，組成物本身之剛性不充分，成型用片於二次成形時容易產生收縮情形。於該範圍中特別是 14～25 質量%之範圍內面衝擊強度之改善效果顯著，故較佳。此外，上述甲基丙烯酸甲酯(c)由來的構造單位以原料質量比爲基準在上述苯乙烯系樹脂組成物中爲 1.5～6 質量%，而且上述丙烯酸丁酯(b)由來之構造單位以原料質量比爲基準在上述苯乙烯系樹脂組成物中爲 2.8～9.5 質量%，以混合上述苯乙烯系共聚物(A)與上述嵌段共聚物(B)較佳。

而且，此處共軛二烯單體由來之構造單位係指該共軛二烯系單體加成反應的伸烷基構造部位，例如共軛二烯系單體使用 1,3-丁二烯時係表示丁-2-烯-1,4-二基、及丁-3-烯-1,2-二基。此外，該構造單位之苯乙烯系樹脂組成物中之含率可由測定 C^{13}-NMR 中對應於各構造單位之特徵碳原子

的化學波峰面積比求取。例如爲丁-3-烯-1,2-二基時構成1,2-乙烯基之末端碳原子之化學位偏爲114ppm，爲丁-2-烯-1,4-二基末端碳原子之化學位偏爲125～132ppm之波峰面積比，求取此等構造單位之含有率。

另外，使上述苯乙烯系共聚物(A)、與上述嵌段共聚物(B)熔融混合的具體方法，例如使兩者以混合器乾式混合後，使該混合物投入擠壓機且熔融捏合的方法、或上述苯乙烯系共聚物(A)與上述嵌段共聚物(B)投入擠壓機予以熔融捏合的方法。

例如使苯乙烯系共聚物(A)、及嵌段共聚物(B)之粒料或微粒以班伯里混合器等之混合器預先乾式混合，且使所得混合物投入擠壓機，或使上述粒料或微粒直接投入擠壓機，且以擠壓機在190～240℃下熔融捏合的方法。熔融捏合的混合物可直接片板化，亦可以粒料化後再以擠壓機熔融片板化。另外，熔融捏合的方法例如藉由單軸及二軸擠壓機、捏合機、開放式輥熔融捏合的方法。另外，擠壓時樹脂溫度係爲抑制凝膠生成、且使成型品外觀良好時，以上述苯乙烯系共聚物(A)及上述嵌段共聚物(B)之熔融溫度、且210℃以下較佳。

本發明於上述苯乙烯系共聚物(A)、及上述嵌段共聚物(B)由各原料成分聚合時、或兩者熔融捏合時，可混合適當的抗氧化劑、脫模劑、紫外線吸收劑、著色劑、熱安定劑、可塑劑、染料等之各種添加劑。此等添加劑於捏合時、或於各種聚合物之聚合中添加。該添加劑具體例如礦物油

、酯系可塑劑、聚酯系可塑劑等之可塑劑、抗氧化劑、連鏈移動劑、高級脂肪酸、高級脂肪酸酯、高級脂肪酸之金屬鹽、矽油等，此等可以1種或2種以上組合使用。

而且，本發明中以更爲改善面衝擊強度爲目的時，可在苯乙烯系樹脂組成物中添加2～15質量%使苯乙烯系單體之構造單爲調整於50質量%以下、苯乙烯系單體之聚合物嵌段與共軛二烯系單體之聚合物嵌段所構成嵌段共聚物。

由本發明苯乙烯系樹脂組成物製造成型用片板的方法，例如藉由上述方法使苯乙烯系共聚物(A)與嵌段共聚物(B)熔融捏合後，以T-塑模擠壓的方法或壓延成形法、膨脹擠壓成形法以使片板製膜的方法。製造適合於厚度爲0.02～3mm、較佳者爲0.03～1mm二次成形之片板。

如此所得成型用片板係爲透明性、面衝擊強度、剛性、耐彎曲白化性、成形加工性優異者。例如透明性係爲使用以JIS K7105爲基準的0.4mm厚片之濁價爲5以下者。耐衝擊強度係爲0.4mm厚片之杜邦衝擊強度爲0.8J以上、爲習知不具的性能。而且，可改善成型品之耐熱性、在高溫高濕條件(例如溫度65℃、溼度80%、靜置8小時)下不會變形者。

本發明可使上述成型用片板另藉由壓空成形、加熱加壓成形等形成企求的形狀。該成型用片板具有耐彎曲白化性、面衝擊強度與剛性之平衡性優異、且成形加工性良好，故例如可使用於氣泡包裝、食品包裝用盤、蓋材、杯子、各種收納用盤、載體膠帶、縮幅薄膜等之用途，即就耐

彎曲白化性優異而言、或就耐熱性而言作爲氣泡包裝極爲有用。

另外，本發明之苯乙烯系樹脂組成物不僅可使用於上述片板用途外，亦可使用於縮幅薄膜。製造縮幅薄膜之方法例如使本發明苯乙烯系樹脂組成物熔融捏合後，擠壓、至少一方向延伸的方法。

此外，上述縮幅薄膜之製法中延伸方法沒有特別的限制，以 1 軸或 2 軸同時或逐次延伸的方法較佳。

此處，延伸方法例如平坦狀一軸延伸時係以加熱輥間之速度差、朝擠壓方向或以拉幅器等與擠壓方向成直角方向主體延伸，爲 2 軸延伸時係以加熱輥間之速度差朝擠壓方向縱延伸後、以拉幅器等朝橫方向延伸，或在拉幅器內縱橫同時延伸的方法。

爲環狀一軸延伸時例如抑制圓筒狀擠壓的片板之氣泡截面直徑方向膨脹且以擠壓方法延伸以調節氣流的方法，爲環狀 2 軸延伸時例如以擠壓方法延伸且在擠壓成圓筒狀之片板氣泡內部吹入空氣，並朝氣泡之截面直徑方向同時或逐次延伸的方法。

而且，本發明之透明苯乙烯系樹脂組成物除上述片板及縮幅薄膜之各用途外，另就具有剛性、面衝擊性、以及成形性、及優異透明性而言，可使用於射出成形、異型擠壓成形、真空成形、壓空成形等各種成形用途，可使用作爲家電製品之箱子或部品、文具、雜貨等。

【實施方式】

【實施例】

於下述中藉由實施例具體地說明本發明，惟本發明不受此等所限制。於下述中「份」或「%」沒有特別限制時，以質量基準。

「苯乙烯系共聚物(A)之製造」

苯乙烯系共聚物(A)之製造係使用第 3 圖所示工程圖中表示的聚合管所成的連續聚合裝置。該聚合裝置係由柱塞式幫浦(1)、攪拌式反應器(2)、齒輪幫浦(3)、(7)、(11)、在內部配設混合元件所成的管狀反應器(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、及(10)所構成。第 3 圖中箭頭係表示聚合液之液流方向，藉由柱塞式幫浦(1)之原料成分先送至攪拌式反應器(2)，在攪拌下初期接枝聚合後，藉由齒輪幫浦(3)導入流程管(I)內，在該循環式聚合流程(I)內使聚合液循環且進行聚合。另外，管狀反應器(8)、(9)、(10)、及齒輪幫浦(11)係形成非循環式聚合流程(II)，上述循環流程(I)內部分聚合液流入該聚合流程(II)中，在聚合流程(II)內進行聚合至企求的聚合度。

此處，該循環式聚合流程(I)之聚合係在該循環式聚合流程(I)出口之苯乙烯系單體(a)與丙烯酸丁酯(b)、甲基丙烯酸甲酯(c)之合計聚合轉化率通常爲 35～55 質量%、較佳者爲 40～50 質量%下聚合。循環式聚合流程(I)內循環的聚合液流量、與流入非循環式聚合管流程 II)之聚合液流量的比例、回流比 R 係在不會回流至聚合流程(II)下使循環式聚合流程(I)內混合溶液之流量爲 F1(L/時間)，且自循環聚合流

程(I)流出至非循環之聚合流程(II)的混合溶液流量 F2(L/時間)時，通常 R=F1/F2 調整爲 3～15 之範圍。

聚合完成後，聚合溶液藉由齒輪幫浦(11)送至預熱器、載送至脫揮發槽，在減壓下除去未反應單體及溶劑後，藉由粒料化至得目的之苯乙烯系共聚物(A)。

(苯乙烯系共聚物(A-1)之製造)

調製由 82 份苯乙烯(SM)、12 份丙烯酸丁酯(BuA)、6 份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、8 份乙苯所成的混合溶液中，對 100 份作爲聚合起始劑之單體混合物而言加入 0.025 份 2,2-雙(4,4-二-過氧化環己基)丙烷、對 100 份作爲連鏈移動劑之單體混合物而言加入 0.01 份正十二烷硫醇，使用上述聚合裝置在下述條件下連續塊狀聚合。

攪拌式反應器(2)之反應溫度：115℃

循環式聚合流程(I)之反應溫度：132℃

聚合流程(II)之反應溫度：150℃

然後，使聚合所得混合溶液在熱交換器內加熱至 215℃，在減壓下除去揮發成分後，粒料化製得苯乙烯系共聚物(A-1)。所得苯乙烯系共聚物之物性如表 1 所示。

(苯乙烯系共聚物(A-2)之製造)

除在由 82 份苯乙烯(SM)、12 份丙烯酸丁酯(BuA)、6 份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、9 份乙苯所成的混合溶液中，對 100 份作爲聚合起始劑之單體混合物而言加入 0.025 份 2,2-雙(4,4-二-過氧化環己基)丙烷、對 100 份作爲連鏈移動劑之單體混合物而言加入 0.02 份正十二烷硫醇外，與苯乙烯

系共聚物(A-1)相同地製得苯乙烯系共聚物(A-2)。所得苯乙烯系共聚物之物性如表 1 所示。

(苯乙烯系共聚物(A-3)之製造)

除在由 82 份苯乙烯(SM)、8 份丙烯酸丁酯(BuA)、10 份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、9 份乙苯所成的混合溶液中，對 100 份作爲聚合起始劑之單體混合物而言加入 0.025 份 2,2-雙(4,4-二-過氧化環己基)丙烷、對 100 份作爲連鏈移動劑之單體混合物而言加入 0.03 份正十二烷硫醇外，與苯乙烯系共聚物(A-1)相同地製得苯乙烯系共聚物(A-3)。所得苯乙烯系共聚物之物性如表 1 所示。

(苯乙烯系共聚物(A-4)之製造)

除在由 82 份苯乙烯(SM)、5 份丙烯酸丁酯(BuA)、13 份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、6 份乙苯所成的混合溶液中，對 100 份作爲聚合起始劑之單體混合物而言加入 0.025 份 t-丁基過氧化異丙基單碳酸酯、對 100 份作爲連鏈移動劑之單體混合物而言加入 0.03 份正十二烷硫醇，使第 3 工程圖所示之聚合管，在下述條件連續塊狀聚合。

攪拌式反應器(2)之反應溫度：119℃

循環式聚合流程(I)之反應溫度：124℃

聚合流程(II)之反應溫度：150℃

然後，使聚合所得混合溶液在熱交換器內加熱至 215℃，在減壓下除去揮發成分後，粒料化製得苯乙烯系共聚物(A-4)。所得苯乙烯系共聚物之物性如表 1 所示。

(苯乙烯系共聚物(A-5)之製造)

除在由 82 份苯乙烯(SM)、5 份丙烯酸丁酯(BuA)、13 份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、9 份乙苯所成的混合溶液中，對 100 份作爲聚合起始劑之單體混合物而言加入 0.025 份 2,2-雙(4,4-二-過氧化環已基)丙烷、對 100 份作爲連鏈移動劑之單體混合物而言加入 0.03 份正十二烷硫醇外，與苯乙烯系共聚物(A-1)相同地製得苯乙烯系共聚物(A-5)。所得苯乙烯系共聚物之物性如表 1 所示。

(苯乙烯系共聚物(A-6)之製造)

除在由 82 份苯乙烯(SM)、18 份丙烯酸丁酯(BuA)、9 份乙苯所成的混合溶液中，對 100 份作爲聚合起始劑之單體混合物而言加入 0.026 份 2,2-雙(4,4-二-過氧化環已基)丙烷，使第 3 工程圖所示之聚合流程，在下述條件連續塊狀聚合。

攪拌式反應器(2)之反應溫度：115℃

循環式聚合流程(I)之反應溫度：132℃

聚合流程(II)之反應溫度：150℃

然後，使聚合所得混合溶液在熱交換器內加熱至 215℃，在減壓下除去揮發成分後，粒料化製得苯乙烯系共聚物(A-6)。所得苯乙烯系共聚物之物性如表 1 所示。

[苯乙烯系樹脂組成物之製造及物性評估]

(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(B))

下述各實施例及比較例使用的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(B)如下所述。

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(B1)：

西布龍飛里布斯(譯音)公司製 SBS(商品名「K樹脂 KR05」)

苯乙烯由來之構造單位含率： 75質量%

丁二烯由來之構造單位含率 ： 25質量%

MFR ： 7g/10min

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(B2)：

西布龍飛里布斯(譯音)公司製 SBS(商品名「K樹脂 DK11」)

苯乙烯由來之構造單位含率： 75質量%

丁二烯由來之構造單位含率 ： 25質量%

MFR： 8g/10min

於下述中上述苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(B1)及(B2)各簡稱爲「嵌段共聚物(B1)」及「嵌段共聚物(B2)」。

(藉由 C^{13}-NMR 測定)

各實施例及比較例所得苯乙烯系樹脂組成物中共軛二烯系單體由來的構造單位、甲基丙烯酸甲酯(c)由來的構造單位、及丙烯酸丁酯(b)由來的構造單位之含率如下述測定。

使 120mg 各實施例或比較例所得的試料在 0.5mlCDC13 中溶解，加入約 5mg 緩和試藥、填充於 NMR 測定試料管。藉由日本電子製 NMR 「GSX-400」、澆口連結法測定定量 ^{13}C-NMR。

由下述所示碳原子之化學波峰之面積比求得各構造單位之含率。

測定對象之碳原子與對應於此之化學位偏

爲苯乙烯由來之構造單位時，芳香族碳原子：142～

146ppm

爲甲基丙烯酸甲酯由來的構造單位時，羰基原子：175ppm

爲丙烯酸丁酯由來的構造單位時，鍵結於氧原子之丁基的碳原子：63ppm

爲丁二烯由來的構造單位(丁-3-烯-1，2-二基)時，構成1，2-乙烯基之末端碳原子：114ppm

爲丁二烯由來的構造單位(丁-2-烯-1，4-二基)時，末端碳原子：125～132ppm

[物性評估方法]

下述各實施例及比較例之成型用片的評估方法如下所述。

(霧度之測定)

以JIS K7105爲基準，使用濁度、濁度計(日本電色工業製)，測定表示0.4mm厚度片板試驗片之透明性的霧度值。

(杜邦衝擊強度之測定)

使用杜邦衝擊試驗機(東洋精機製作所製)，在重錘300g、擊芯前端半徑6.3mm、受台半徑6.3mm之條件下，求取厚度0.4mm片板試驗片之50%破壞能量。

(拉伸彈性率之測定)

以JIS K7161爲基準，測定試驗速度1mm/min之拉伸彈性率。

(熔融流動速度之測定)

以 JIS K7210 爲基準，以溫度 200℃、荷重 5kgf 測定熔融流動速度。

(彎曲白化試驗)

使 0.4mm 厚片 180°彎曲，然後實測片板回復至原來狀態時白化部分之粗度作爲游標。

(片板外觀之評估)

在擠壓片板上產生魚眼、斑點、鯊魚皮等外觀不良的情形爲○、產生時爲×。

(耐熱性評估)

使 0.4mm厚板藉由真空成形機成形成 170× 130× 35(mm)之箱型，使該成型品在溫度 65℃、溼度 80%之恆溫槽內放置 8 小時，確認成型品有無變形。確定成型品沒有變形時爲○、有變形時爲×。

(縮幅之測定)

測定擠壓片之寬度(W)，塑模寬度爲 W_0、藉由下式求取縮幅。

縮幅 (mm)=W_0-W

實施例 1

在苯乙烯系共聚物(A-1)中加入(A-1)/(B1)=50/50 質量比例之下述苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(B-1)，擠壓成形作成厚度 0.4mm 之片板。

使用所得片板測定各種物性。測定值如表 3 所示。而且，片板成形條件如下所述。

片板成形機：優尼歐(譯音)塑膠股份有限公司製 UEV

型 30mm 擠壓機

量筒溫度：210℃、T 塑模設定溫度：210℃

T 塑模、裂開寬度：200mm

拉伸速度：1m/min

螺旋回轉數：65rpm

實施例 2

在苯乙烯系共聚物(A-1)中加入(A-1)/(B2)=40/60 配合比例之嵌段共聚物(B2)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 3

在苯乙烯系共聚物(A-1)中以(A-1)/(B2)=40/60 之配合比例加入嵌段共聚物(B2)，以下述擠壓條件作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

<擠壓條件>

片板成形機：日立造船產業股份有限公司製 120mm 擠壓機

量筒溫度：210℃、T 塑模設定溫度：210℃

T 塑模裂開寬度：1030mm

拉伸速度：22m/min

螺旋回轉數：60rpm

而且，切出部分片板，以四氧化鐵染色後，以超微米自 CD 方向之截面製作超薄切片，以透過型電子顯微鏡(TEM)照相。結果如第 1 圖所示。

實施例 4

在苯乙烯系共聚物(A-1)中以(A-1)/(B2)=30/70 之配合比例加入嵌段共聚物(B2)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 5

在苯乙烯系共聚物(A-2)中以(A-3)/(B1)=50/50 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 6

在苯乙烯系共聚物(A-3)中以(A-4)/(B1)=50/50 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 7

在苯乙烯系共聚物(A-1)中以(A-1)/(B1)/(TR2003)=40/50/10 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)、與苯乙烯系單體構成單位之含率：43 質量%、丁二烯單體構造單位之含率：57 質量%之苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物彈性體(JSR 公司製「TR2003」)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 8

在苯乙烯系共聚物(A-4)中以(A-4)/(B1)=50/50 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)，在與實施例 1 相同的條件下作

成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 9

在苯乙烯系共聚物(A-5)中以(A-5)/(B1)=50/50 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

實施例 10

在苯乙烯系共聚物(A-1)中以(A-5)/(B1)=40/60 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 2 所示。

比較例 1

在苯乙烯系共聚物(A-6)中以(A-6)/(B1)=40/60 之配合比例加入嵌段共聚物(B1)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 3 所示。

比較例 2

在苯乙烯系共聚物(A-6)中以(A-6)/(B1)=40/60 之配合比例加入嵌段共聚物(B2)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 3 所示。

而且，切出部分片板，以四氧化鐵染色後，以超微米自 CD 方向之截面製作超薄切片，以透過型電子顯微鏡(TEM)

照相。結果如第 2 圖所示。

比較例 3

在苯乙烯系共聚物(A-6)中以(A-6)/(B1)=30/60 之配合比例加入嵌段共聚物(B2)，在與實施例 1 相同的條件下作成厚度 0.4mm 之片板，測定各種物性。測定值如表 3 所示。

表 1

苯乙烯系共聚物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
(a)苯乙烯(份)	82	82	82	87	76	82
(b)BuA(份)	12	8	12	8	15	18
(c)MMA(份)	6	10	6	5	9	—
MFR(g/10min)	8.3	10.2	8.3	8.8	8.2	4.8
Mwx 10^4	26.8	22.3	25.2	25.0	27.0	38.2
片板濁價(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 2

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共聚物(A-1)	50	40	40	30			40			40
共聚物(A-2)					50					
共聚物(A-3)						50				
共聚物(A-4)								50		
共聚物(A-5)									50	
嵌段共聚物(B1)	50				50	50	50	50	50	60
嵌段共聚物(B2)		60	60	70						
TR2003							10			
丁二烯含率(%)	12.5	15	15	17.5	12.5	12.5	18.2	12.5	12.5	15
MMA 含率%	3.2	2.6	2.6	2.0	4.2	3.2	2.6	2.7	4.7	2.4
BuA 含率%	6	4.8	4.8	3.6	4	6	4.8	7.5	7.5	4.8
霧度(%)	2.4	2.34	2.26	3.51	3.2	3.2	3.5	12.0	15.0	3.09
杜邦衝擊強度(J)	1.3	0.69	0.81	0.98	1.0	0.9	1.52	1.2	1.1	0.92
拉伸彈性率(Mpa)	1590	1740	1570	1460	1620	1550	1480	1650	1560	1470
彎曲白化	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.0	1.3	1.2	1.2
片板外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
縮幅(mm)	45	37	—	31	45	51	45	45	45	37

(而且，表中「TR2003」係表示 JSR 公司製熱塑性彈性體「TR2003」(苯乙烯系單體構成單位之含率：43 質量%、丁二烯單體構造單位之含率：57 質量%之苯乙烯-丁二烯共聚物))

表 3

比較例	1	2	3
共聚物(A-6)	40	40	30
嵌段共聚物(B1)	60		
嵌段共聚物(B2)		60	70
丁二烯含率%	15	15	17.5
BuA 含率%	7.2	7.2	5.4
霧度(%)	4.68	4.55	5.61
杜邦衝擊強度(J)	0.85	0.14	0.29
拉伸彈性率(Mpa)	1530	1810	1530
彎曲白化	1.1	1.3	1.3
片板外觀	×	×	×
耐熱性	×	×	×
縮幅(mm)	37	37	31

產業上之利用價值

藉由本發明可大幅地改善苯乙烯系樹脂組成物之成型品之面衝擊強度，且可改善面衝擊強度與剛性之平衡性。

另外，可防止因成型用片板於彎曲加工時或衝擊時之白化引起的外觀不佳情形，且可賦予該成型用片板二次成型品具有優異的透明性或耐熱性。因此，本發明之苯乙烯系樹脂組成物可有用於氣泡包裝、食品包裝用盤、蓋材、杯子、各種收納用盤、載體膠帶、收縮薄膜等用途。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係爲實施例 3 所得苯乙烯系樹脂組成物之透過型電子顯微鏡(TEM)照片。

第 2 圖係爲比較例 2 所得苯乙烯系樹脂組成物之透過型電子顯微鏡(TEM)照片。

第 3 圖係爲組入在內部配設混合元件所成的管狀反應器之連續塊狀聚合線例的工程圖。

元件符號說明

1	柱塞式幫浦
2	攪拌式反應器
3，7，11	齒輪幫浦
4，5，6，8，9，10	管狀反應器

伍、中文發明摘要：

本發明係爲可大幅地改善耐衝擊性苯乙烯系樹脂組成物之成型品的面衝擊強度、且可改善面衝擊強度與剛性之平衡性。本發明之苯乙烯系樹脂組成物，其係含有苯乙烯系共聚物(A)、與苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)所構成的嵌段共聚物(B)之苯乙烯系樹脂組成物，其中苯乙烯系共聚物(A)爲由苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯共聚物(b)及甲基丙烯酸甲酯(c)之共聚物，嵌段共聚物(B)係爲聚合物嵌段(b1)之層與二烯系單體之聚合物嵌段(b2)層交互積層形成的多層構造，且在苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比係含有 9～25 質量%的共軛二烯系單體由來之構造單位。

陸、英文發明摘要：

Surface impact strength in a molded article of an impact-resistant styrene resin composition, and balance between the surface impact strength and the rigidity is improved. Disclosed is a styrene resin composition comprising a styrene copolymer (A), and a block copolymer (B) comprising a polymer block (b1) of a styrene monomer and a polymer block (b2) of a conjugated diene monomer, wherein the styrene copolymer (A) is a copolymer of a styrene monomer (a), a butyl acrylate (b) and a methyl methacrylate (c), the block copolymer (B) forms a multi-layered structure in which a layer of the polymer block (b1) and a layer of the polymer block (b2) of the diene monomer are alternately laminated, and the styrene resin composition has 9 to 25%, on a weight basis, of structural units derived from the conjugated diene monomer.

拾、申請專利範圍：

1. 一種苯乙烯系樹脂組成物，其特徵爲含有苯乙烯系共聚物(A)、與苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之共聚物嵌段(b2)所構成的嵌段共聚物(B)之苯乙烯系樹脂組成物，其中該苯乙烯系共聚物(A)係爲苯乙烯系單體(a)、丙烯酸丁酯共聚物(b)及甲基丙烯酸甲酯(c)之共聚物，

   該嵌段共聚物(B)係爲該聚合物嵌段(b1)之層與二烯系單體之聚合物嵌段(b2)層交互積層形成的多層構造，且

   在苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比計係含有 9～25 質量%比例的共軛二烯系單體由來之構造單位。

2. 如申請專利範圍第 1 項之苯乙烯系樹脂組成物，其中在苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比爲基準含有 1.5～6 質量%的甲基丙烯酸甲酯(c)由來之構造單位。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之苯乙烯系樹脂組成物，其中在苯乙烯系樹脂組成物中以原料質量比爲基準含有 2.8～9.5 質量%的丙烯酸丁酯(b)由來之構造單位。

4. 如申請專利範圍第 1 項之苯乙烯系樹脂組成物，其中苯乙烯系共聚物(A)爲 78～85 質量%苯乙烯系單體(a)、6～19 質量%的丙烯酸丁酯(b)、及 3～16 質量%甲基丙烯酸甲酯(c)之共聚物，且嵌段共聚物(B)含有 20～30 質量%比例的嵌段共聚物(B)中共軛二烯系單體的聚合物嵌段(b2)。

5. 如申請專利範圍第 4 項之苯乙烯系樹脂組成物，其中苯

乙烯系共聚物(A)之質量平均分子量爲 25×10^4～35×10^4之苯乙烯系共聚物。

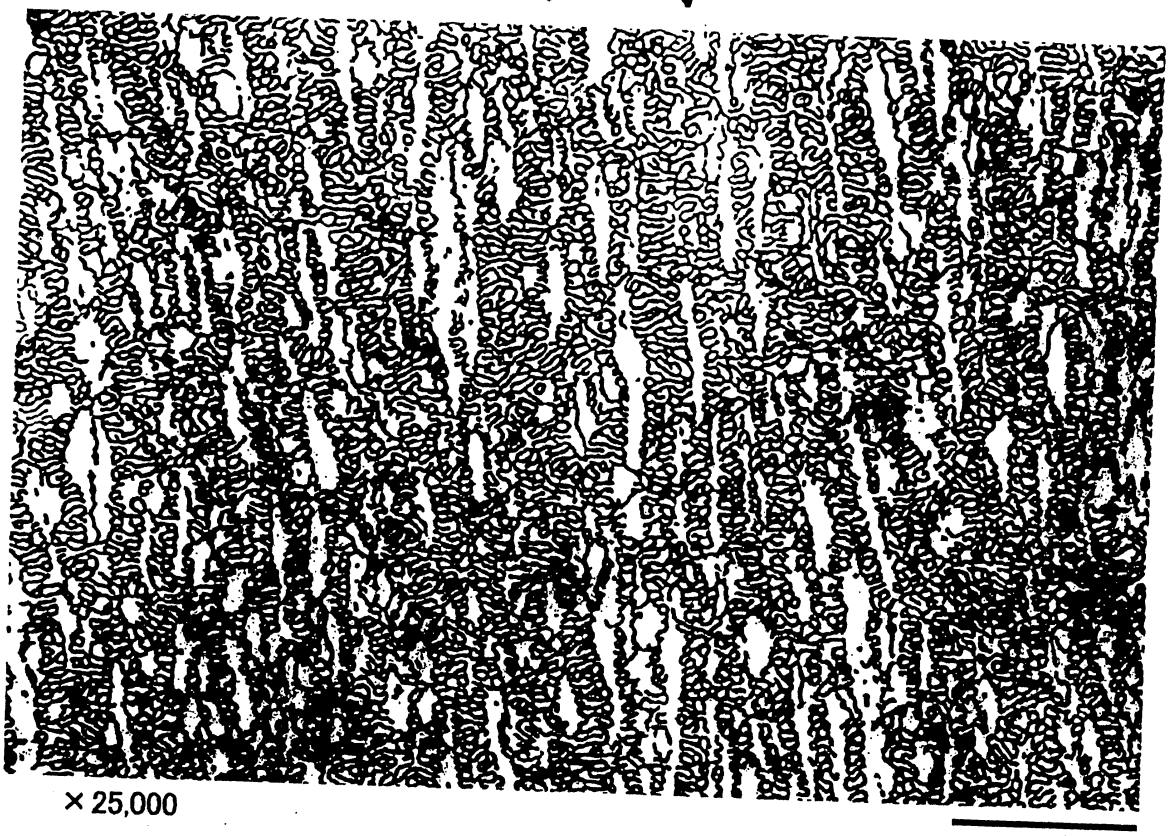
6. 如申請專利範圍第 1 項之苯乙烯系樹脂組成物，其中苯乙烯系單體之聚合物嵌段(b1)及共軛二烯系單體之聚合物嵌段(b2)構成的嵌段共聚物(B)爲質量平均分子量=130,000～170,000，且分子量分布(Mw/Mn)=1.3～1.7。

7. 一種成型用片板，其特徵爲由如申請專利範圍第 1 項之苯乙烯系樹脂組成物所成。

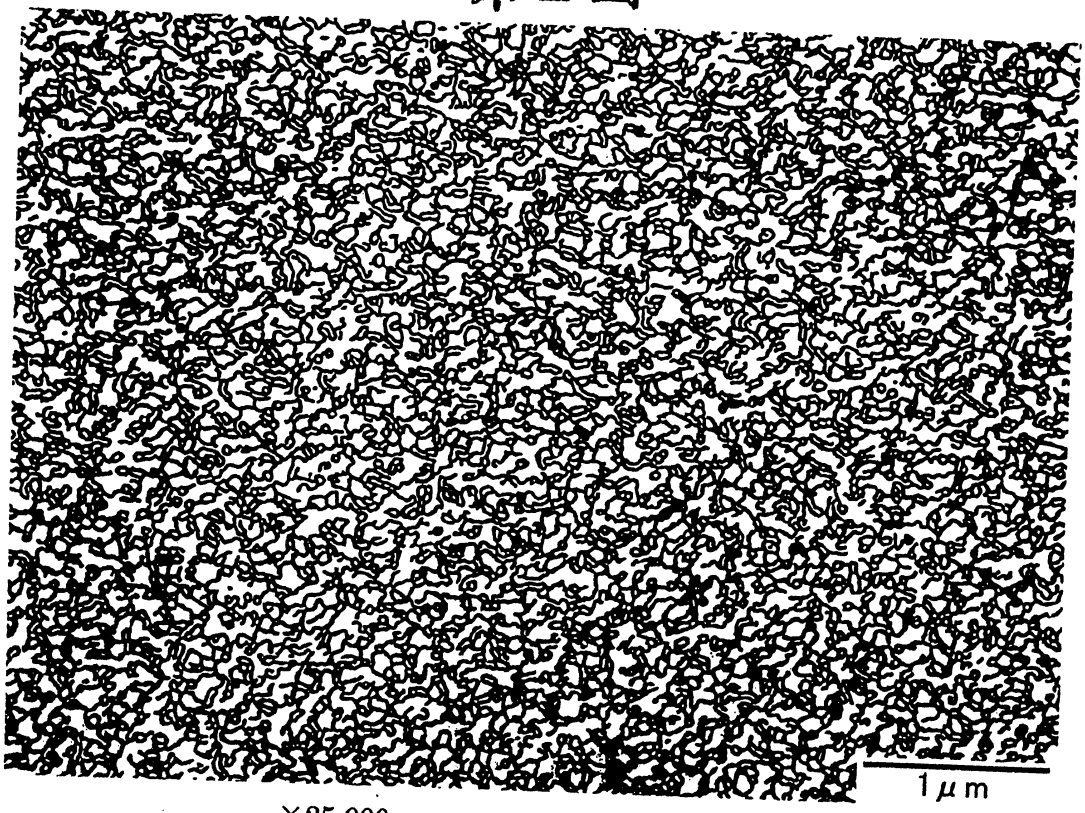
8. 一種氣泡包裝，其特徵爲由如申請專利範圍第 1 項之苯乙烯系樹脂組成物所成。

拾壹、圖式：

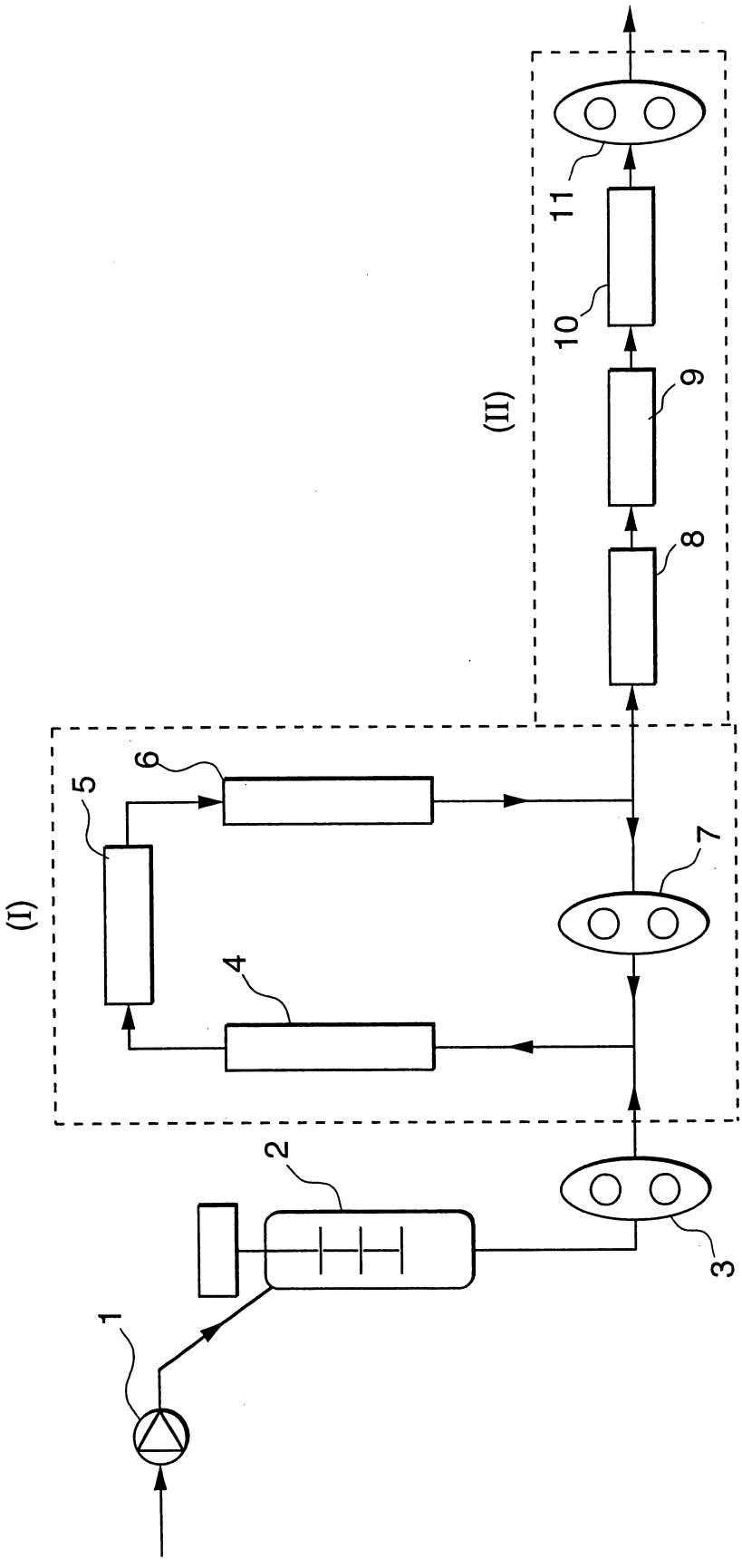
第1圖



第2圖



第3図



柒、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：