

公告本

發明專利說明書

101年5月8日修正替換頁

(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：94133353

※ 申請日：94 年 9 月 26 日

※IPC 分類：C08F 297/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08L 53/02 (2006.01)

非對稱線性漸變單烯基芳烴-共軛二烯嵌段共聚物

ASYMMETRIC LINEAR TAPERED MONOALKENYL

ARENE-CONJUGATED DIENE BLOCK COPOLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

特莫蒂控股公司

TRIMURTI HOLDING CORPORATION

代表人：(中文/英文)

林永強

LAM, WING KEUNG HENDRICK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英屬維爾京群島托托拉島羅德城棕櫚叢議院郵政信箱 438 號

Palm Grove House, P.O. Box 438, Road Town, Tortola, British Virgin Islands

國 籍：(中文/英文)

英屬維爾京群島 / VG

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 東尼 肯尼斯 A./TONEY, KENNETH A.

2. 麥卡 朱迪 M./MECCA, JODI M.

國 籍：(中文/英文)

美國/USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國; 2004,09,27; 60/613,606

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

烯基芳烴及共軛二烯之非對稱性漸變線性嵌段共聚物；如此之共聚物與烯基芳烴聚合物及共聚物的摻合物；如此之共聚物與烯基芳烴聚合物以及共聚物之摻合物，由如此之嵌段共聚物及摻合物製造的製品物件；以及其製備。

六、英文發明摘要：

Asymmetric, tapered linear block copolymers of an alkenyl arene and a conjugated diene, blends of such copolymers with alkenyl arene polymers and copolymers, articles of manufacture prepared from such block copolymers and blends, and preparation thereof.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大致上係有關於漸變單烯基芳烴-共軛二烯嵌段共聚物，詳言之係有關於非對稱性漸變單烯基芳烴-共軛二烯-單烯基芳烴共聚物，更詳言之係有關未耦合非對稱性漸變單烯基芳烴-共軛二烯-單烯基芳烴嵌段共聚物。本發明亦有關於如此之嵌段共聚物與單烯基芳烴聚合物之摻合物，該單烯基芳烴聚合物諸如聚苯乙烯樹脂，以及，可選擇的，單烯基芳烴-共軛二烯嵌段共聚物，特別是苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物。本發明進一步有關使用此等摻合物製造定向聚苯乙烯(OPS)片，特別是製造可熱成型OPS片以及最終之熱成型製品物件。

【先前技術】

熱成型OPS片有一些習知的最終使用應用，其中之一係做為蛋糕或其他烘焙品的半球形蓋。於室溫下(標稱攝氏25°(°C))清澄度及強度的結合使得此等半圓形蓋用來覆蓋新鮮的經烘烤的商品之用途為人偏好。

由於新鮮烘焙商品的櫃藏時間限制，許多使用者，特別是有中央烘焙設備及零售店網路的大規模商業烘焙者或是公司，希望將烘焙商品冷凍於一具有清澄之半圓頂蓋的展示容器中，並且於如此之容器中運送該烘焙商品至其零售商店或是消費者銷路中。雖然熱成型OPS片於室溫下表現良好，其於冷藏室溫度(標稱0°C至-40°C)下明顯的會有一產生脆性毀損的趨向。脆性毀損降低了在如此容器中所展

示之烘焙商品的可銷售性，並且使得許多零售店丟棄該容器及其內容物。

此等使用者希望有一改良的熱成型的OPS片，其具有顯著降低的脆性毀損之趨勢以最小化銷售機會之損失，並且避免隨著丟棄該容器及內容物而增加成本及損失利潤。

實現一降低的脆性毀損之趨勢的一個方法是增加衝擊抗性。

【發明內容】

本發明之第一態樣是一非對稱性、漸變單烯基芳烴-共
10 軛二烯-單烯基芳烴嵌段共聚物，其具有一線性結構A--B--A'，於此A為聚合單烯基芳烴之第一段嵌段，端嵌段A有一落於5,000至20,000之範圍間的分子量，B為一聚合物嵌段，其具有一第一節段，該第一節段包含聚合共軛二烯，較佳係實質地由聚合共軛二烯構成，且更佳係由聚合共軛
15 二烯構成(舉例言之，該聚合共軛二烯為異戊烯、丁二烯，或是異戊烯及丁二烯二者)，以及一第二節段，該第二節段係漸變的且包含共軛二烯及單烯基芳烴二者的聚合結合物，該漸變節段包括於該嵌段共聚物中所含之所有單烯基芳烴大於0至50的重量%的單烯基芳烴，聚合物嵌段B有一
20 落於28,000至212,500之範圍間的分子量，並且A'為一聚合單烯基芳烴之第二聚合物端嵌段，端嵌段A'具有一於落於25,000至157,500之範圍間的分子量，該嵌段共聚物有一落於80,000至25,000之範圍間的總分子量，並且以共聚物重量為基準，具有一落於30至65%wt之範圍間的單烯基芳烴(較

佳為苯乙烯)含量。於此態樣中之嵌段共聚物較佳不含有耦合劑部份與耦合劑殘餘物。

本發明之第二態樣為一聚合物摻合物組成物，該組成物包含有聚苯乙烯樹脂、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物以及該
5 第一態樣中之非對稱、漸變單烯基芳烴-共軛二烯-單烯基芳烴嵌段共聚物，該摻合物組成物有一依ASTM D 1925 (與ASTM D 1003相同)規範測量至少50%之清澄度。該摻合物組成物亦令人滿意地具有一“實施強度”，其係以該摻合物組成物被熱成型成為一具有用以抗脆裂之樞紐及角之容
10 器的能力被衡量，並且該摻合物組成物於碰撞時提供一如同聚對苯二甲酸乙二酯(PET)容器之“低沉的重擊聲”，而不是一尖銳易脆的聚苯乙烯聲響。

本發明之非對稱、漸變嵌段共聚物(ATBC)可被單純地使用，或是與至少一種諸如聚苯乙烯、苯乙烯-共軛二烯(例如丁二烯及/或異戊烯)共聚物之單烯基芳烴聚合物，或是一種聚苯乙烯及苯乙烯-共軛共聚物之結合物摻合使用，以製造樹脂摻合物，相對於從聚苯乙烯及苯乙烯丁二烯嵌段共聚物之50/50 重量/重量摻合物所形成之物件，其可以被成型為一種具有有益的衝擊特質、延展性或兩者的物件。該
15 等物件也比使用與本發明之ATBC同樣的摻合物組成但減除代之以非對稱性嵌段共聚物、對稱嵌段共聚物，或漸變嵌段共聚物之組成物有一更大的清澄度(較低的靄霧度)。

舉例言之，50重量% (wt%)苯乙烯-丁二烯共聚物/50 wt%聚苯乙烯之注射成型摻合物具有重97磅(lb)(44公斤

(kg))之最高承載，及18吋-磅(in-lb) (2.0 牛頓-公尺 (N*m))
受衝擊破裂總能量，然而25wt% 苯乙烯丁二烯共聚物
(SBC)/64.6wt% 聚苯乙烯(PS)/10.4 wt% 非對稱漸變苯乙烯-
丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(A-T-SBS)之注射成型摻合物具
5 有重209 lb(95kg)之最高承載，以及33 in-lb (3.7 N*m)受衝
擊破裂總能量，即使兩種摻合物都含有相同計算百分總二
烯。前述的重量百分是以摻合物重量為基準。這相當於對
於內含A-T-SBS嵌段共聚物的摻合物而言，於最高承載上增
加115%，以及受衝擊破裂總能量增加83%。

10 於進一步之例子裡，以摻合物重量為基準，25 wt% SBC
/ 64.6 wt% PS / 10.4 wt% A-T-SBS的注射成型摻合物，有一
對60密爾(25.4 μm)厚之部件而言34%之靄霧度。這與相同
厚度之部件，當A-T-SBS以相同百分比之非對稱非漸變苯乙
烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (A-SBS)，對稱漸變苯乙烯-
15 丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (T-SBS)，以及對稱非漸變苯乙
烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 分別置換時之62，87
以及88的個別靄霧度數值形成對比。

本發明之ATBC有具不同重量平均分子量(Mw)之兩個
末端聚合單烯基芳烴嵌段。一個末端或是端嵌段，被稱做
20 嵌段A，具有由5,000至20,000，較佳由7,000至15,000，以
及更佳由7,000至12,000之分子量。若是該嵌段A之Mw太
小，舉例言之，小於5,000，所產生之嵌段共聚物傾向具有
一極低之拉伸強度，其係限制該嵌段共聚物之用途的一個
因子。若是該嵌段A之Mw太大，舉例言之，大於20,000，

其將會增加獲得所希望之非對稱程度的困難。一第二末端或是端嵌段，稱做嵌段A'，具有25,000至157,500，較佳由25,000至90,000，更佳由25,000至60,000之分子量。若是該嵌段A'之Mw太小，於獲得所希望的非對稱性(分子量差異)程度上會再次遭遇困難。若是該嵌段A'的分子量太高，嵌段共聚物Mw傾向極高且嵌段共聚物之熔流速度有不合意地偏低的傾向。

以嵌段共聚物重量為基準，內含於該嵌段共聚物中之全部單烯基芳烴中的至少50 wt%，但少於100 wt%，係位於末端嵌段A及A'中。內含於該末端嵌段A及A'中的單烯基芳烴(較佳係苯乙烯)之量，較佳為85 wt % 至 99 wt %，更佳為94 wt % 至 98 wt %，上述二者均係以總嵌段共聚物單烯基芳烴內含量為基準。

本發明之ATBC也可具有一中央體或者是中體嵌段，稱為嵌段B，其包含二個節段。一第一節段，名義上位於最近端嵌段A且遠離端嵌段A'的位置，包含聚合共軛二烯，較佳實質上由聚合共軛二烯構成，更佳係由聚合共軛二烯構成。一第二節段，名義上位於該第一節段與端嵌段A'之間，包含或含有單烯基芳烴與共軛二烯兩者，較佳實質上由單烯基芳烴與共軛二烯兩者構成，更佳由單烯基芳烴與共軛二烯兩者構成。該第二節段係漸變的，於其中包含單烯基芳烴及共軛二烯兩者，於任一聚合物節段中其有一隨聚合進行從該第一節段到該端嵌段A'減少之共軛二烯含量。中嵌體B有一Mw的範圍係大於28,000至210,000，較佳45,000

至135,000，以及更佳55,000至90,000。

本發明之ATBC具有一總Mw其係由80,000至250,000，較佳由100,000至180,000，以及更佳由110,000至130,000。若是該Mw太低，舉例言之，少於80,000，藉由蒸汽脫除之
5 聚合物收取需要使用例如滑石之抗凝塊輔助物。滑石或其他特定的抗凝塊輔助物的存在，會妨害由本發明之非對稱漸變嵌段共聚物單純使用或是與一種或多種其他聚合物及添加物結合使用製成之物件中的清澄度。若是該Mw太高，舉例言之，高於250,000，嵌段共聚物熔流速度有不合意地
10 偏低的傾向而無法滿足熔融加工或熔融摻合。

本發明之ATBC以嵌段共聚物總重量為基準，有一30wt%至65wt%之單烯基芳烴(較佳係苯乙烯)總含量。該嵌段共聚物其餘的重量包含有共軛二烯。該單烯基芳烴含量以總嵌段共聚物重量為基準，在各個例子中，較佳為30 wt%
15 至55wt%，更佳為35wt%至50wt%。若是單烯基芳烴總含量太低，舉例言之，少於 (<) 30 wt %，於獲得所希望的非對稱性，或端嵌段分子量差異上將會產生困難。若是該單烯基芳烴總含量太高，舉例言之，多於 (>) 65 wt %，該最終的嵌段共聚物將與那些單烯基芳烴-共軛二烯嵌段共聚
20 物，一般的二嵌段共聚物，諸如得自Chevron Phillips Chemical Company 之K-Resin™，於聚合物摻合物中作為一改質劑之表現類似。儘管於製造本發明所請嵌段共聚物時，異戊烷可以代替丁二烯，如此之內含異戊烯嵌段共聚物與苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物之摻合物並不必定地有

一等同於一內含丁二烯嵌段共聚物與苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物之摻合物一般，有一食品及藥物管理局(FDA)級澄清度。

該中嵌段B之第二或漸變節段係非-無規的，於此其由一不具無規物，如極性化合物(舉例言之，醚、硫醚，或是一第三級胺)之步驟所產生，其範例揭示於美國專利(USP)第6,265,485號案第3欄，第34至54行中。

本發明之ATBC亦為線性和非耦合的。“非-耦合”意指該嵌段共聚物係由一如下詳述之連續步驟製備，其並未使用雙官能或是多官能耦合劑，例如二乙烯基苯，四鹵化物，例如四氯化矽，以及其他於USP 6,265,485第3欄第55行至第4欄第67行中所述者。換言之，本發明之嵌段共聚物係實質上不含有，且較佳係完全不含有耦合劑部份或是殘餘物。

於此案中所述之範圍，若是未另外說明，該範圍均包括兩個端點。

如USP 5,360,875於其第1欄第45-48行中所提及者，一“非對稱”嵌段共聚物係一嵌段共聚物於其中末端嵌段具有不同的分子量者。

USP 4,335,221 於其第5欄第59行至第6欄第7行中解釋“漸變”之含意。由於共軛二烯之聚合實質上比單烯基芳烴快，當共軛二烯與單烯基芳烴同時存在於聚合混合物中時，一如於本發明中之非對稱性漸變嵌段共聚物之中嵌段B之製備進行時，起始聚合反應主要會涉及共軛二烯以及偶

發的單烯基芳烴分子。當於該聚合混合物中將近所有的共
軛二烯被聚合完成之後，單烯基芳烴的聚合才以一全然增
加的速度發生。在第6欄第2至7行中，該案專利權人推估該
單烯基芳烴中 > 70 wt %，經常是 > 80 wt % 是在實質上全
5 部共軛二烯已經被聚合之後才聚合。

USP 5,290,862於其第3欄第34至39行中教示漸變共聚
物可藉由單體饋入之漸增調整，以於該單體相對於共軛二
烯及單烯基芳烴之平衡，令較多或是較少之單體饋入而被
製造。

10 本發明之ATBC，舉例言之，A-T-SBS嵌段共聚物，可藉
由陰離子聚合，接著以加蓋或是終結所得到的活性聚合物
來製備。於本發明說明書中該聚合物，“活性聚合物”意
指該聚合物係意指該聚合物因其於一陰離子聚合反應方法
中存在而被製造。於如先前技藝與包括US 5,242,984、US
15 5,750,623；以及於Holden 等人於Thermoplastic Elastomers,
2nd Edition; pages 51-53, 1996中為人知悉的聚合反應完成
後，順序聚合方法的範例產生活性嵌段聚合物。

適用於製造本發明之聚合物的單體必需是對陰離子聚
合反應敏感的。此等單體，於相關技藝中廣為人知，包括
20 但不受限於單烯基芳族化合物，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙
烯、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶，以及共軛二烯，例如1,3-
丁二烯、異戊二烯，以及1,3-戊二烯。較佳的單體為苯乙烯，
以及1,3-丁二烯與異戊二烯之至少一者，利用苯乙烯與1,3-
丁二烯為最佳者。

適合用於陰離子聚合反應的鹼金屬起始劑於相關技藝中廣為人知。此等起始劑包括但不限於烷基鋰、烷基鈉，以及烷基鉀。較佳的起始劑為烷基鋰，例如二級-丁基鋰與n-丁基鋰。USP 3,937,760，具體說來在其第3欄，第33-50
5 行中，僅是眾多描述適合做為包含一碳-鋰或是碳-鈉鍵結之化合物之起始劑參考文獻中之一者。較佳的起始劑含有單一的官能位置，例如一個鋰原子，而沒有複數的官能位置，例如二個，通常稱作二官能基起始劑，或多於兩個的“多官能基”起始劑。

10 本發明之漸變、線性非對稱性嵌段共聚物的製備藉由一於一惰性烴稀釋劑中，於-10°C至150°C之範圍間任何適合之溫度下，較佳為0°C至110°C，於足夠維持該反應混合物實質上於液態或是液相的壓力下，較佳為5至50磅/平方吋[表壓](psig) (34.5 至344.7 千帕斯卡(kPa))進行聚合方法。

15 在各個單體的聚合反應充滿時溫度和壓力會達到最高值，而後當實質上沒有自由單體留下以供反應時會減少。適用於聚合反應的溶劑及稀釋劑亦係於相關技藝中為人所熟知的。範例包括芳香族烴、飽和脂肪族烴、飽和環脂肪族烴、線性醚類、環型醚類，以及其等之混合物。合乎要
20 求的溶劑和稀釋劑包括線性和環型的石蠟，例如丁烷、戊烷、己烷、辛烷、環己烷、環戊烷，以及其等之混合物。較佳的溶劑或稀釋劑為環己烷、n-己烯，以及異戊烷，與其等之混合物。稀釋劑之選擇，溫度及壓力有一單一的目標是維持所產生的聚合物於溶液中直到聚合反應完成，活

性陰離子被終結或是加蓋，並且該最終聚合物已備妥供收取。

聚合反應藉由於惰性溶劑或是稀釋劑中，令該單體或該等單體與一鹼金屬烴起始劑接觸開始。大致上線性嵌段共聚物聚合反應接下來涉及順序地添加不同的單體至聚合反應反應混合物中。於第一步驟中，提供一單烯基芳烴單體第一部份、一陰離子聚合反應起始劑、一般地，一有機單鹼，例如 n-丁基鋰，以及惰性溶劑或稀釋劑之混合物，並且令該聚合反應混合物接受一如上述之溫度與壓力條件，直到所有的單烯基芳烴單體被併入一具有一呈鹼金屬離子形式，如於n-丁基鋰的例子中為鋰，之第一中間部份聚合物的活化或是活性端中。於第二步驟中，在足以聚合該共軛二烯至該第一中間部份聚合物的活性的條件下，添加諸如1,3-丁二烯之共軛二烯至反應混合中，以形成具有具有活化、活性端之第二中間部份聚合物。於第三步驟中，在達到一點，於此該共軛二烯之聚合反應實質上已完成，且維持該混合物於足以聚合實質上所有單體之聚合物至該第二中間部份聚合物的活性端上的條件下，添加一單烯基芳烴單體的第二部份至該反應混合物中，該單烯基芳烴單體較佳係與單烯基芳烴的第一部份相同者，以產生一活化活性線性非對稱漸變嵌段共聚物。該第二與第三步驟僅涉及單體的添加，與單體及起始劑混合物之添加形成對比，並且，依所希望之漸變程度，其可藉由於同時間添加二烯與所有剩下的的單烯基芳烴單體而被結合。該線性漸變嵌段共聚

物之收取係藉由添加一習用的催化劑不活化材料而開始，該催化劑不活化材料如水、醇、有機酸，或是無機酸。收取可經由習用的步驟，包括例如加入更多醇類沉澱，過濾，傾析，以及蒸汽脫除持續進行。若是希望的話，該線性非對稱漸變嵌段共聚物可藉由習知的方法進行純化，其包括於一適當的溶劑中重新溶解該等共聚物，並如之前所述於一第二收取步驟中收取該共聚物。

以上所說明之三步驟系列產生一聚合單烯基芳烴之第一段嵌段，一具有一聚合共軛二烯之第一節段，與一其中聚合有單烯基芳烴與共軛二烯之第二或漸變節段的中嵌段，以及一聚合單烯基芳烴第二段嵌段。該等端嵌段具有不同的分子量。熟悉此藝者瞭解藉由選擇要添加至鄰近該共軛二烯聚合反應之起端，或是共軛二烯聚合反應末端，或是於該二者之間的任何點，之單烯基芳烴的第二部份，可以控制該第二節段部份之分子量。熟悉此藝者也瞭解共軛二烯以較單烯基芳烴更快的速度聚合，並且，於無規劑不存在的情況下，該漸變節段將具有共軛二烯序列散佈於不同長度的單烯基芳烴序列中，直到實質上所有的共軛二烯聚合。在共軛二烯聚合實質上完成之後，單烯基芳烴之聚合反應持續進行以形成第二段嵌段，該第二段嵌段包含有經聚合的單烯基芳烴，較佳僅由經聚合的單烯基芳烴構成。

本發明之ATBC較佳係單一峰或是單峰的。換言之，本發明之嵌段共聚物實質上是純的，至少由分子量看來係如

是。這與US 4,704,434中藉由多次加入起始劑與單體產製之高、中，及低重量平均分子量嵌段共聚物的多峰混合物形成對比。

雖然該聚合物產物仍然在溶液中，安定劑可被加入。在
5 造粒前於完成期間可以加入額外的安定劑。這項處理將會於處理及操作時，以及接下來消費者長期使用期間提供氧化安定性。

通常被使用的安定化步驟使用一些化合物的組合，其包括，但不受限於，一受阻酚以及一有機亞磷酸鹽，特定
10 範例為十八烷基3-(3',5'-二-t-丁基-4'-羥苯)丙酸鹽以及三-壬基苯亞磷酸鹽。

於安定化之後，由該聚合物溶液閃蒸烴稀釋劑以增加固體含量。該聚合物膠結物，亦即，位於該聚合反應溶劑中的聚合物，以總聚合物膠結體重量為基準，通常含有10
15 wt %至40 wt %，更常含有 20 wt %至35 wt %之聚合物固體。

較佳地，但並非必需地，該聚合物膠結物為被閃蒸以藉由蒸發移除一部份溶劑來降低該溶劑含量至0 wt%的濃度，或者是儘量接近0 wt%可能至50wt%，更常是從0 wt%
20 至10 wt%。以收取的聚合物及殘餘的溶劑的重量為基準，這對應於從100wt%或將近100wt% 至50wt%，更常是從100 wt% 至 90 wt% 的固體含量。

該聚合物膠結物之閃蒸接下來可以於商業製造之真空裝置藉由去溶劑擠壓，或是藉由其他真空方法以達到以聚

合物膠結物重量為準 $< 0.3 \text{ wt}\%$ 之一致溶劑含量。可擇一地，且較佳地，該溶劑可於蒸汽脫除操作中由聚合物膠結物中移除，於此該聚合物膠結物被添加至一熱水槽中，於該槽中引入蒸汽以將該溶劑閃蒸出。該溶劑接下來於另一個單元操作中由蒸汽中移除。

如合成技藝所知，本發明之嵌段共聚物可與，並且正常地係與抗-氧化劑、抗結塊劑、脫模劑，以及其他添加物混合。

本發明之漸變、非對稱嵌段共聚物係由下述節段組成：包含有經聚合單烯基芳烴，較佳係實質上由經聚合單烯基芳烴構成，以及更佳係由經聚合單烯基芳烴構成的第一端嵌段；一具有不同於第一端嵌段之分子量的第二段嵌段，其包含有經聚合單烯基芳烴，較佳係實質上由經聚合單烯基芳烴構成，以及更佳係由經聚合單烯基芳烴構成；以及一中央嵌段或中段嵌段，其含有二個節段，一第一節段其包含有經聚合共軛二烯，較佳係實質上由經聚合共軛二烯構成，以及更佳係由經聚合共軛二烯構成，以及第二或漸變節段包含有呈聚合形態之單烯基芳烴及共軛二烯二者，較佳係實質上由呈聚合形態之單烯基芳烴及共軛二烯二者構成，以及更佳係由呈聚合形態之單烯基芳烴及共軛二烯二者構成。較佳的單體包括以苯乙烯作為單烯基芳烴，以及以丁二烯作為共軛二烯。

分子量係藉由凝膠滲透層析術(GPC)量測，於此該GPC系統已經被適當的調校，例如，藉由使用具有已知分子量

之相同聚合物做為標準。

為本發明說明書之目的，分子意指藉由以聚苯乙烯校準之尺寸排除色層分析法所量得之最高值。商業上可取得之苯乙烯校準標準被使用，且該共聚物分子量根據Runyon et al, J. Applied Polymer Science, Vol 13 Page 359 (1969) 以及 Tung, L H J, Applied Polymer Science, Vol 24 Page 953 (1979) 所述校正。

一具有1047A 折射率檢測器之Hewlett-Packard Model 1090 層析儀可供用於尺寸排除色層分析法。一較佳的構造令該層析儀裝配四個充填以5微米粒子之300 公釐 (mm) x 7.5 mm Polymer Laboratories SEC 管柱。該等管柱最好包括二個具有 10^5 埃孔徑粒子的管柱，一個具有 10^4 埃孔徑粒子的管柱，以及一個具有混合孔徑粒子的管柱。1 ml/min 之流的HPLC等級四氫呋喃 (THF)可被用做一載體溶劑。管柱及檢測器的溫度較佳係設定於40°C，以及一45分鐘之運行時間，以提供令人滿意的結果。

使用一JEOL Eclipse 400 FT NMR 分光計以依據Sardelis et al, Polymer, Volume 25, Page 1011 (1984)測定該聚合物樣品之漸變性。基本上，0.100 克(g)聚合物樣品被溶解於1.5毫升(ml) NMR溶劑中，該溶劑由40 ml 1,1,2,2 四氯乙烷 d₂、100 ml 四氯乙烯，以及0.1 ml NMR-等級四甲矽所構成。於溶解該聚合物樣品之後，以此聚合物溶液於注入該NMR管至半滿。從該聚合物溶液的NMR光譜，得到在7部份每百萬份(ppm) (區域7) 及6.5 ppm (區域 6.5)之於

光譜下區域。百分漸變率藉由下述公式計算 $100*[2*(\text{區域}7) - 3*(\text{區域}6.5)]/[2*(\text{區域}7) + 2*(\text{區域}6.5)]$ 。

本發明之ATBC較佳係為一以式A--B--A'表示之線性三嵌段共聚物，於此A為一單烯基芳烴之第一聚合物端嵌段，
5 A'為單烯基芳烴的第二聚合物端嵌段，以及B為一聚合物嵌段其具有兩個節段，一第一節段其包含有共軛二烯，較佳地其實質上係由共軛二烯構成，更佳地其係由共軛二烯構成，以及一第二或漸變節段，其包含有單烯基芳烴及共軛二烯二者之組合物，較佳地其實質上係由單烯基芳烴及
10 共軛二烯二者之組合物構成，更佳地其係由單烯基芳烴及共軛二烯二者之組合物構成。該單烯基芳烴較佳為苯乙烯而該共軛二烯較佳為丁二烯。

理論上，一對稱嵌段共聚物有兩個苯乙烯嵌段，其具有相同的或者是幾乎相同的分子量。換言之，分子量
15 120,000，且以嵌段共聚物重量為基準苯乙烯含量40%之對稱苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，將會有兩個聚苯乙烯端嵌段，其各自有約24,000之分子量，以及分子量約72,000的聚丁二烯中段。相較於此，一相同分子量及苯乙烯含量之非對稱性A-B-A'嵌段共聚物將有，例如，一具有約10,000
20 之分子量的A嵌段或是聚苯乙烯嵌段，相同的分子量72,000的聚丁二烯中嵌段，以及分子量約38,000之A'嵌段。

如於此所使用者，“百分漸變率”意指未被聚合至一純聚苯乙烯嵌段中的總苯乙烯單體的百分比。換言之，該並未成為純聚苯乙烯嵌段部份之一部分的苯乙烯單體可於

該中段B的漸變節段中被發現。於該漸變節段中，苯乙烯單體與丁二烯被共聚合並且，因此，由純聚苯乙烯嵌段A及A'以及該包含經聚合丁二烯，實質上由經聚合丁二烯構成，或是由經聚合丁二烯構成之中嵌段B之第一節段被“隔離”。

本發明之ATBC可被單獨使用或與其他聚合物混合使用，特別是其他聚苯乙烯嵌段共聚物，例如二嵌段或是三嵌段嵌段共聚物，以及諸如聚苯乙烯、耐衝擊性聚苯乙烯、丙烯腈苯乙烯共聚物(ABS)，以及苯乙烯-丙烯腈共聚物等苯乙烯共聚物。當僅要求較低的透明度或是透明度並非必要時，本發明之共聚物可與聚烯烴及/或烯烴共聚物摻合。

以摻合物重量為基準，本發明聚合物與苯乙烯聚合物，70至85 wt %之苯乙烯-丁二烯(SB)共聚物之摻合物，係於改良本發明之漸變嵌段共聚物特別有用者。由此等摻合物所製成的物件與可比擬的以任何對稱嵌段共聚物、非對稱非-漸變嵌段共聚物或是漸變對稱嵌段共聚物製得之摻合物比較，具有有益的一衝擊強度、實施韌度，及清澄度。

現今較佳之供用於本發明之摻合物中的苯乙烯聚合物通常為(a)苯乙烯之同元聚合物，或是(b)以苯乙烯為主要組份與一小量(例如，以共聚物重量為準，最高20wt%)除了苯乙烯以外之任何其他可聚合單乙烯基芳香族化合物(例如 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯，或是或對-第三-丁基甲苯)之共聚物。一小量的，例如，以共聚物重量為基準高達20 wt%

的其他單體，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯，以及丙烯腈，可與該苯乙烯一同被共聚合。

本發明之嵌段共聚物可以與於整體聚合反應中製得之苯乙烯樹脂摻合。此等樹脂通常藉由於100°C至200°C之溫度範圍加熱苯乙烯與任何共單體來製備，若有需要會應用壓力以結合該等單體。該聚合反應也可以在低溫下藉由添加自由基產生過氧化催化劑進行，該催化劑係如過氧化苯甲醯、過氧化乙醯，以及過氧化二-t-丁基。

可替代地，若有需要，該聚合反應亦可於具有產物沉澱之溶液中進行。溶劑可以藉由如蒸汽脫除與溶劑蒸發之標準技藝來移除。

耐高衝擊性聚苯乙烯(HIPS)也可以成功地被應用於本發明之共聚物中。適當的耐高衝擊性聚苯乙烯可以藉由於彈性體之存在下聚合苯乙烯而來製備，該彈性體一般上為聚丁二烯橡膠。於此等樹脂中，該苯乙烯形成一連續相該橡膠粒子散佈於各處。

看起來透明的三-組份聚合物摻合物可以由下述製造，(a) 聚苯乙烯，(b) SB 嵌段共聚物，例如可由BASF商業取得的STYROLUX™ 684D 或 STYROLUX™ 693D；可由Kraton Polymers 商業取得的KRATON™ D-1401P；可由AtoFina 商業取得的FINACLEAR™ 520；或是諸如KR03、KR05或XK-40之K-Resin™ 聚合物，其皆可由ChevronPhillips Chemical Company商業取得，以及(c)如本發明之ATBC。組份(b)一般有一75 wt%的標稱苯乙烯含

量與25 wt%的標稱丁二烯含量，兩個百分比都是以組份(b)的重量為基準，並被選擇為總100wt%。組份(b)可為放射狀二嵌段共聚物，線性嵌段共聚物，耦合二嵌段共聚物或是漸變二嵌段共聚物，其取決於使用了什麼方法來製備該嵌段共聚物。本明發之非對稱性漸變嵌段共聚物(c)在高填載量下，其較習知的對稱苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS) 嵌段共聚物產出看來透明的摻合物。舉例言之，可由Dexco Polymers 商業取得之VECTOR™ 6507 SBS 嵌段共聚物，以總三-組份摻合物重量為基準，在填載量高達5wt%下產生看起來透明的三組份摻合物。對比觀之，具有相同或是幾乎相同的分子量之如本發明之非對稱漸變嵌段共聚物，以總三-組份摻合物重量為基準，在填載量高達10wt%下產生看起來透明的三組份摻合物。

本發明之摻合物可以藉由任何適當的方法製備，其包括摻合、滾轉以及擠壓。此等方法之實例包括但不限於呈粉末或丸粒形式之乾式混合，呈溶液或淤漿形式之濕式混合，以及熔融擠壓混合。

該聚合物及任何其他成份或添加物可以於所希望的比例，藉由任何適當的習用以混合橡膠或是塑膠的混合裝置一起機械地摻合，該混合裝置，可如，舉例言之，為一差異輥磨機、 Banbury 混合機，或是一擠壓機。

於此等形式的摻合方法中，該聚合物及任何其他所使用的組份與添加物可以呈任何形式，例如，舉例言之，該聚合物與任何其它使用的組份以及添加物可呈任何形狀，

例如，舉例言之，絨毛、粉末、顆粒、丸粒、溶液、淤漿，及/或乳狀液。根據任何相關技藝中已知的方法，任何的添加物可與該聚合物結合。併入方法的範例包括但不限於呈粉末形式的乾燥混合，與呈溶液淤漿形式的濕式混合。

5 熔融擠壓混合可以使用任何適當的方法或是設備，例如，單一螺桿或是雙螺桿擠壓機或是其它種熔融擠壓機，在高於聚合物之熔融點之溫度或是玻璃化轉變溫度之情況下進行。

目前較佳的方法包括以粉末或顆粒形式摻合並以片形式壓出該摻合物以供與熱成型設備或是做為一注射吹塑模機之直接饋料。

為了便於均勻混合該聚合物並發展出希望得到的物理性質的組合，丸粒大致上藉由減量恆量給料機或是螺桿給料機於一足以避免軟化該等丸粒的低溫下混合。該經量計
15 之丸粒被投入擠壓機中，該擠壓機熔融並摻合該等組份並提供一均質的熔融物。

可替代地，也可以使用於相關技藝中已知的摻合方法。

於摻合物中有用的聚合物的份量隨所需之性質與經濟性而改變。舉例言之，當一發明共聚物與一苯乙烯之聚合物摻合時，可實施的範圍包括使用例如以苯乙烯的聚合物重量為基準，從10 wt % 到70 wt %，更常見的是以苯乙烯的聚合物重量為基準從20 wt % 到65 wt %，而最佳的是以
20 苯乙烯的聚合物重量為基準從30 wt %到60 wt %，其餘則是一種或多種由本發明多峰樹脂共聚物製品。做為一更特定

之範例，當本發明共聚物與大致上目的之聚苯乙烯結合時，廣泛的範圍包括使用例如從10 wt %至70 wt %聚苯乙烯，更通常從20 wt %到65wt %聚苯乙烯，以及最佳從30 wt%到60wt%聚苯乙烯，其餘則是一種或多種由本發明多峰樹脂共聚物製品。大致上言之，於摻合物中使用太多的本發明之共聚物會產生優良的性質但是會失去經濟性的優點。於摻合物中使用太少的本發明共聚物則會失去衝擊抗性。此等摻合物可以提供一經濟途徑以獲聚苯乙烯與本發明聚合物兩者之所優良特質，但是在此等摻合物所獲得的物件中仍維低靄霧度。

本發明之組成物或是其摻合物與其他於此所述聚合物可以被擠塑、熱成型、注射模製、吹塑模製，或是被製成薄膜或是片。

由本發明製得的組成物為清澄、強韌，且具有優良的衝擊強度，並具有其他於供飲杯、蓋、瓶子、其他食物容器、藥用排水單元、收縮包裝物，以及覆蓋包裝物等應用可接受範圍之物理性質。由本發明之共聚物之摻合物所製備的物件可對類似的應用提供有利的性質。

【實施方式】

以下的實例示例本發明，但並未以任何方式限制本發明。阿拉伯數字代表本發明之實例(Ex)，而字母系統中的字母則用來稱呼比較實施例 (Comp Ex)。若是沒有另外說明，所有的部分和百分比是以重量為準。此外，若是沒有另外說明，於此等表中所示之所有量是以內含於各個組成

物中的組成物的重量為準。

實例(Ex) 1 以及比較實例(Comp Ex) A-E

實例 1 (A-T-SBS)之製備

於一攪拌槽反應器中，加入844 磅(lbs) (382.8 公斤
5 (kg)) 之環己烷溶劑並預熱該反應器內含物至65°C。添加
522 克 (g)之起始劑溶液，其含有以第二-丁基鋰形式溶於
環己烷中的0.951莫耳的鋰。添加21.1 lbs (9.57 kg)的苯乙烯
單體饋入流，其通過一鋁床預熱至65°C，以去除安定劑、
水，以及其他內含於該饋入流中的雜質。以100 lbs (45.4 kg)
10 的環己烷沖洗該鋁床及線路。令該苯乙烯反應歷時15分
鐘。添加150.7 lbs (68.4 kg)的丁二烯單體，其通過一鋁床
預熱至65°C，以去除任何雜質，再一次地，以100 lbs (45.4
kg)的環己烷沖洗該鋁床及線路。在完全加入該丁二烯之後
一分鐘，添加79.4 lbs (36.0 kg)的苯乙烯單體饋入流，其通
15 過一鋁床預熱至65°C，以去除安定劑、水，以及其他雜質，
又再一次地，以100 lbs (45.4 kg)的環己烷沖洗該鋁床及線
路。令反應器中的內含物反應進行完全，產出251 lbs (113.9
kg) 之每莫耳120,000克(120,000 g/mol) A-T-SBS 嵌段共聚
物。藉由添加63g異丙醇至反應器中以終結該嵌段共聚物的
20 活性端。以54.8g的H₃PO₄溶液中和該聚合物。添加114 g 之
4-[[4,6-雙(辛基硫)-5-三嗪-2-基]胺]-2,6-二-第三-丁基酚
(可由 Ciba Specialty Chemicals Corporation 以商品名
IRGANOX™ 565 商業取得)以及1118g三(壬基苯)亞磷酸鹽
(TNPP) (可由 GE Specialty Chemicals 以商品名

WESTON™ W399商業取得) 至該聚合物溶液中做為抗氧化劑。將該聚合物溶液注入一水及蒸汽浴中以將環己烷閃蒸出。由該水浴中過濾出最終的聚合物小屑，並於65°C烤箱中將之乾燥歷時12 小時。

5 比較實例A (A-SBS)之製備

使用與製備A-T-SBS嵌段共聚物相同的設備，以及一用以製備A-T-SBS 嵌段共聚物的方法之修改，製備一非對稱性 SBS (A-SBS) 嵌段共聚物。就起始劑而言，使用527g起始劑溶液，其含有以n-丁基鋰形式溶於環己烷中的0.959莫耳的鋰。在結束丁二烯單體加入一分鐘之後，不加入苯乙烯單體第二部份，而令該丁二烯之反應於加入苯乙烯單體之前進行15分鐘。該增加的時間，15分鐘，而不是1分鐘，令丁二烯聚合反應實質上持續進行至完成。增加H₃PO₄溶液之量到55.3 g。該經修改之方法產出251 lbs (113.9 kg) 之120,000 g/mol 的A-SBS (非漸變)嵌段共聚物。以與如上所述A-T-SBS之收取相同的方法收取A-SBS嵌段共聚物。

比較實例B (T-SBS)之製備

使用與製備A-T-SBS嵌段共聚物相同的設備，以及一用以製備A-T-SBS 嵌段共聚物的方法之修改，製備一漸變SBS (T-SBS) 嵌段共聚物。降低環己烷溶液之量至822 lbs (372.9 kg)而，至於起始劑，使用373 g起始劑溶液，其含有以n-丁基鋰形式溶於環己烷中的0.680莫耳的鋰。增加該苯乙烯單體之第一添加至35.6 lbs (16.15 kg)，降低該丁二烯單體添加至111.4 lbs (50.5 kg)，並降低該苯乙烯單體之第二

添加至 35.6 lbs (16.15 kg)。此外，降低該異丙醇的量至 45g， H_3PO_4 溶液至 31.3 gm IRGANOX™ 565 至 104 g 以及 TNPP 至 813 g。該經修改的方法產出 183lbs (82.8 kg) 之 120,00 g/mol 的 T-SBS (漸變) 嵌段共聚物。以與如上所述

5 A-T-SBS之收取相同的方法收取T-SBS嵌段共聚物。

比較實例C (SBS)之製備

使用與製備A-T-SBS嵌段共聚物相同的設備，以及一用以製備T-SBS嵌段共聚物(比較實例B)的方法之修改，製備一SBS嵌段共聚物。在結束丁二烯單體加入一分鐘之後，不

10 加入苯乙烯單體第二部份，而令該丁二烯之反應於加入苯乙烯單體之前進行15分鐘。該經修改的方法產出 183 lbs (82.8 kg) 之 120,00 g/mol 的對稱，非漸變SBS嵌段共聚物。以與如上所述T-SBS之收取相同的方法收取SBS嵌段共聚物。

15 本發明之A-T-SBS嵌段共聚物代表之物理性質以Ex1表示綜述於第I表中。第I表亦包括數個比較實例的物理性質數據： A-SBS 嵌段共聚物 (Comp Ex A)，T-SBS 嵌段共聚物 (Comp Ex B)，SBS 嵌段共聚物 (Comp Ex C)，可由The Dow Chemical Company以商品名 STYRON™ 685D 商業

20 取得之聚苯乙烯樹脂(PS) (Comp Ex D)，以及可由 ChevronPhillips Chemical Company以商品名 K-Resin™ KR05 商業取得之SB 雙嵌段共聚物(Comp Ex E)。該經改良的熔融流速(MFR)係於200℃之溫度下以10 公斤(kg)重量以及0.1564 吋 (3.97 公釐 (mm)) 毛細管直徑來量測。

第I表 - 聚合物說明與物理性質

Ex/Comp Ex	聚合物形式	總 MW (kg/mol)	總苯乙烯含量 (wt %)	於第 1 嵌段中之苯乙烯百分比	苯乙烯漸變百分率	改良的 MFR (g/10 min)
1	A-T-SBS	113.8	40.8	21.8	6.4	6.9
A	A-SBS	121.8	40	20.5	2.8	1.4
B	T-SBS	122.9	40	50	5.0	3.3
C	SBS	124.8	40	50	1.5	1.9
D	PS	N/A	100	N/A	N/A	112
E	SB	N/A	75	N/A	N/A	455

N/A表示未實施

Ex 2 與 Comp Ex F-I

- 5 製備一系列的單樹脂聚合物摻合物，以摻合物總重量為準，各自有一推計12.5wt%的橡膠含量，使用選自第I表中之相同樹脂。稱量各個進入混合容器中的樹脂組份，並且，於所有的組份放入容器之後，關閉該容器並將之置於滾轉裝置中，歷時一段足以獲得一實質上一致的樹脂摻合物的
- 10 期間。三十(30)分鐘大致上會產出一看起來一致的摻合物。第II表顯示各個摻合物的聚合物組成。

第II表 - 聚合物摻合物組成數據

	Comp Ex F	Comp Ex G	Ex 2	Comp Ex H	Comp Ex I
SB (wt %)	50	25	25	25	25
PS(wt %)	50	64.6	64.6	64.6	64.6
SBS (wt %)	0	10.4	10.4	10.4	10.4
SBS 形式	無	A-SBS	A-T-SBS	T-SBS	SBS

注射成型

- 15 使用 Mannesmann 100-ton Demag Injection Molding Machine，與一NCIII 控制系統，以及一個7-穴配套模，將該摻合物轉變成注射成型部件(階段小片，衝擊測試碟，

以及張力條)。該配套模包括 0.060/0.100/0.125-inch (1.52/2.54/3.18 mm)厚的階段小片，一個端封柵狗骨形張力條 6.5 吋 (16.5 cm) 長且 0.125吋(3.18 mm)厚，一端封柵燃燒條 5吋(12.7 cm) 長且 0.125吋(3.18 mm) 厚，一側邊柵狗骨形張力條 6.5吋(16.5 cm) 長且 0.125吋(3.18 mm) 厚，一側邊柵燃燒條 5吋(12.7 cm) 長且 0.125吋(3.18 mm) 厚，一側邊柵厚燃燒條 5吋(12.7 cm)長且0.25吋(6.35 mm)厚，以及一 4-吋 (10.16 cm) 碟 0.125吋(3.18 mm) 厚。不填注所有模穴，而是封住供用於厚燃燒條的注入部份。

10 該成模機含有 38 mm 單-擊擠壓螺桿。倒入該乾燥摻合物至該機器之料斗中。設定擠壓桶溫度於區 1、區 2 以及區 3 各自為 375°F (190°C)，385°F(196°C)，以及 395°F(202°C)，與一噴嘴溫度 405°F (207°C)。控制該模溫度於 110°F (43°C)。使用一 1.10-秒射出時間，一每平方吋 6278 磅 (psi) 15 (43.3 百萬帕斯卡 (MPa))之維持壓力，一 6278 psi (43.3 MPa)之背壓力，以及總循環時間 45.8 秒以形成該等部件。按照該注射成型方法操作丟棄得自第一 15 循環的部件，以並且從之後的 16 模循環評估樣品。

使用該等碟來進行衝擊測試，該端封柵狗骨形張力條供 20 用於張力測試，該端封柵燃燒條供用於收縮測試，而該階段小片用於靄霧度及透明度測試。

令該等最終之物件接受一視覺的檢驗以決定其是否有不均一或斜張的證據。此外，令該等最終之物件依 ASTM D 1925 (與 ASTM D 1003 相同) 規範使用 60 密耳(1.52 mm)，

100密耳(2.54 mm) 以及 125 密耳 (3.18 mm) 厚之階段小片，接受%靄霧度之評估。此外，令0.125-吋 (3.18 mm) 厚端封柵燃燒條於73°F (23°C)下，依ASTM D 790 規範接受屈曲測試以決定平均模數 (Mod_{avg}) (每平方吋105磅 (psi)/百萬帕斯卡(MPa)，平均強度(Str_{avg}) (psi/帕斯卡 (Pa) 以及平均第二模數($Mod-2_{avg}$) (105 psi/MPa)，於此 $Mod-2$ 是由0至1%延展的正割模數。亦於 73°F (23°C)，並依ASTM D 3763規範，以磅 (lbs)或公斤(kg) 及平均總能量 ($Toteng_{avg}$) 以吋-磅 (in-lb) 或牛頓-公尺 (N-m) 決定平均最高值負載 (PL_{avg})。最後，使用ASTM D 638 規範以決定於73°F (23°C)，平均模數(Mod_{avg}) (105 psi/MPa)，平均產出強度(YS_{avg}) (psi/Pa)，平均產出延展(YE_{avg})(百分比)，平均破裂強度(BS_{avg}) (psi/Pa)，於延展時平均破裂數(BE_{avg}) (百分比)以及平均韌度強度 (TS_{avg}) (psi/Pa) 於一 0.125-吋 (3.18 mm) 厚之端封柵狗骨形張力條。於各個例子中，該平均數是五個樣品的算數平均數。於第III表中綜述上述數據。

第III表 - 注射成型摻合物數據

	Comp Ex F	Comp Ex G	Ex 2	Comp Ex H	Comp Ex I
清澄度測試:					
無-不一致性	否	是	否	是	是
斜張	否	否	否	是	是
%靄霧度 60 密耳 (1.5 mm)	3.52	62.29	34.30	87.14	88.28
%靄霧度 100 密耳 (2.5 mm)	5.72	77.84	48.90	94.54	95.09

%霧度 125 密耳 (3.2 mm)	7.33	82.75	55.37	96.33	96.53
屈曲測試:					
平均屈曲模數 (10 ⁵ psi/MPa)	4.002/ 2759.3	3.591/ 2475.9	3.717/ 2562.8	3.690/ 2544.2	3.672/ 2531.8
平均屈曲強度 (psi/MPa)	10543/ 72.7	9968/ 68.7	10665/ 73.5	10301/ 71.0	10215/ 70.4
平均第二模數 (10 ⁵ psi/MPa)	3.978/ 2742.7	3.580/ 2468.3	3.704/ 2553.8	3.680/ 2537.3	3.664/ 2526.2
衝擊抗性:					
平均最高負載 (lb/kg)	96.6/ 43.9	200.4/ 91.1	209.2/ 95.1	186.3/ 84.7	200.6/ 91.2
平均總能量 (in-lb/牛頓 公 尺(N.m))	18.1/ 2.04	42.6/ 4.81	32.9/ 3.72	33.6/ 3.80	34.0/ 3.84
張力測試:					
平均拉伸模數 (10 ⁵ psi/MPa)	3.06/ 2109.8	3.38/ 2330.4	3.58/ 2468.3	3.43/ 2364.9	3.45/ 2378.7
平均產出強度 (psi/Mpa)	5970/ 41.2	6207/ 42.8	6240/ 43.0	6189/ 42.7	6217/ 42.9
平均產出延展(百 分比)	2.4	2.6	2.6	2.8	2.6
平均破裂強度 (psi/Pa)	5374/ 37.0	5523/ 38.1	5482/ 37.8	6003/ 41.4	5831/ 40.2
延展時平均破裂數 (百分比)	5	7	7	5	6
平均韌度強度 (psi/Mpa)	5970.1/ 40.7	6207.2/ 42.8	6240.1 / 43.0	6189.4/ 42.7	6217.5/ 42.9

使用一1.5-吋 (38 mm) 直徑之Killion片壓出成型生產線將該等摻合轉變成鑄型片。該擠壓機包括一阻障螺桿，其具有一Maddox混合器於其頂端。一齒輪幫浦被附接到該

5 擠壓機的鼻部。該擠壓機模有一14-吋 (35.6 cm) 寬的具有內部阻塞條的彎曲蓋模。定位該模以水平地擠壓進入一垂直的軋輥堆中，該軋輥堆包含三個鍍鉻的溫度控制輥。

添加如上述方法製備之乾燥摻合物至擠壓機料斗中。分別由進給部至鼻部控制該擠壓機的三個擠壓機區域於設

- 定的溫度320°F(160°C)，350°F(177°C)以及380°F(193°C)。
- 控制該夾與接頭於設定的溫度380°F(193°C)，以及該齒輪泵於設定的溫度與模區域於設定的溫度400°F(204°C)。該擠壓機螺桿以每分鐘106轉(106 rpm)轉動提供一404°F(207°C)
- 5 之熔融溫度與2500至3000 psi (17.2 至20.7 MPa)之入口壓力。該齒輪泵於1100 rpm以500至600 psi (3.4至4.1MPa)之吸引壓力以及900至950 psi (6.2至6.6 MPa)之排出壓力運轉。
- 設定該模間隙為0.060吋(1.52 mm)。調整該軋輥間隙以維持一熱-塑化聚合物之小庫，0.058吋(1.47 mm)之片厚與13.5
- 10 吋(34.3 cm)之片寬。令最終片接受如注射模塑物件一節中所述相同測試並綜述其數據於第IV表中。

第IV 表- 鑄型片數據

	Comp Ex F	Comp Ex G	Ex 2	Comp Ex H	Comp Ex I
清澄度測試:					
%霧度	6.64	59.25	42.70	87.57	93.42
拉伸試驗:					
平均屈曲模數 (10 ⁵ psi/MPa)	1.843/ 1270.7	3.636/ 2506.9	3.758/ 2591. 0	3.469/ 2391.8	3.130/ 2158.0
平均屈曲強度 (psi/Pa)	3855/ 26.6	7511/ 51.8	7795/ 53.7	7067/ 48.7	6577/ 45.3
平均第二模數 (10 ⁵ psi/MPa)	1.903/ 1312.1	3.644/ 2512.4	3.765/ 2595. 9	3.466/ 2389.7	3.132/ 2159.4
衝擊抗性					
平均最高負載 (lb/kg)	49.6/ 22.5	60.9/ 27.7	67.6/ 30.7	86.9/ 39.5	70.9/ 32.2
平均總能量 (in-lb/牛頓 公 尺 (N.m))	4.2/ 0.474	6.1/ 0.689	5.9/ 0.667	4.2/ 0.474	5.5/ 0.621
拉伸測試:					

平均拉伸模數 (10 ⁵ psi/MPa)	2.42/ 1668.5	3.19/ 2199.4	3.12/ 2151. 2	3.22/ 2220.1	2.66/ 1834.0
平均產出強度 (psi/Pa)	3967/ 27.4	5074/ 35.0	5366/ 37.0	4974/ 34.3	4206/ 29.0
平均產出延展 (百分比)	2.3	1.8	2.0	1.9	2.0
平均破裂強度 (psi/MPa)	3312/ 22.8	4158/ 28.7	4441/ 30.6	4401/ 30.3	3671/ 25.3
於延展時平均 破裂數(百分 比)	18	29	17	43	39
平均韌度強度 (psi/MPa)	3966.8/ 27.4	5073.9/ 35.0	5370. 3/ 37.0	4977.6/ 34.3	4207.0/ 29.0

雙軸定向片拉伸

使用 T. M. Long Filmstretcher 機器將該摻合物轉變為雙軸拉伸片，該片於機器方向(MD)具有3.4之拉伸比對於橫過機器方向(TD)有3.0之拉伸比。該可獨立地於長度和寬度拉伸片之機器，在一預設的溫度下於兩個方向上，以預設速度拉伸鑄型片預切方塊(4.25吋乘4.25吋 (10.8 cm乘10.8 cm))至一預設的比例。將該方塊夾入一具有13個氣動夾位於該方塊之各個邊上的框架中，並放置該框架與膜至一維持於140℃之預設溫度機器烤箱中之預熱盤上，該盤的溫度維持於125℃之預設溫度。於在MD及TD兩個方向以一0.15吋/秒 (3.81 mm/秒)的速度，同時地將該片拉伸到上述拉伸比之前，關上該烤箱的門並令預熱開始超90秒的時間。MD係被定義為沿著該鑄型膜片之長度方向，而TD係被定義為垂直該MD，跨過該鑄型膜片之寬度方向。

令該雙軸拉伸片接受一物理性質試驗以經由ASTM D

1925 (與ASTM D 1003相似) 規範測定其百分霧霧度，下述的張力性質與MD及TD均有測試：1 百分正割模數(1 % sec mod)於(105 psi/MPa)，2 % sec mod (105 psi/MPa)，平均模數厚度 (MTavg) 以吋/公釐 (in/mm)為單位，平均張力厚度 (TTavg)以 in/mm為單位，YSavg，YEavg，BSavg，Beavg 以及經計算的總厚度，以in/mm為單位，皆係依ASTM D 882 規範進行。物理性質數據的測試數據綜述於第V表中。

第V表 - 雙軸定向版之物理性質數據

	Comp Ex F	Comp Ex G	Ex 2	Comp Ex H	Comp Ex I
清澄度測試:					
百分霧霧度	4.54	6.49	5.59	6.09	6.96
MD 拉伸試驗:					
平均模數厚度 (in/mm)	0.0027/ 0.069	0.0030/ 0.076	0.0037/ 0.094	0.0031/ 0.079	0.0033/ 0.084
平均 1 % Sec Mod (10^5 psi/MPa)	2.539/ 1750.6	2.572/ 1773.3	2.508/ 1729.2	2.603/ 1794.7	2.477/ 1707.8
平均 2 % Sec Mod (10^5 psi/MPa)	2.501/ 1724.4	2.479/ 1709.2	2.406/ 1685.9	2.538/ 1749.9	2.489/ 1716.1
平均拉伸厚度 (in/mm)	0.0023/ 0.058	0.0026/ 0.066	0.0038/ 0.097	0.0036/ 0.091	0.0028/ 0.071
平均產出強度 (psi/MPa)	6420.0/ 44.3	6309.8/ 43.5	6279.0/ 43.3	6431.2/ 44.3	6531.8/ 45.0
Yield Elong (%)	2.9	3.0	3.1	3.0	2.9
平均破損強度 (psi/MPa)	7442.7/ 51.3	7002.0/ 48.3	6306.2/ 43.5	6632.1/ 45.7	6806.1/ 46.9
於縱長方向之平均破裂 (%)	105.6	85.1	95.3	79.8	80.3
TD 拉伸試驗:					
平均模數厚度 (in/mm)	0.0038/ 0.097	0.0036/ 0.091	0.0046/ 0.117	0.0029/ 0.074	0.0024/ 0.061

平均 1 % Sec Mod (10 ⁵ psi/MPa)	2.359/ 1626.5	2.321/ 1600.3	2.200/ 1516.8	2.493/ 1719.9	2.421/ 1669.2
平均 2 % Sec Mod (10 ⁵ psi/MPa)	2.160/ 1489.3	2.255/ 1554.8	2.110/ 1454.8	2.450/ 1689.2	2.428/ 1674.0
平均 拉伸厚度 (in/mm)	0.0023/ 0.058	0.0024/ 0.061	0.0046/ 0.117	0.0031/ 0.079	0.0026/ 0.066
平均產出 (psi/MPa)	5996.2/ 41.3	5786.4/ 39.9	5467.5/ 37.7	5621.9/ 38.8	6095.4/ 42.0
Yield Elong (%)	2.8	2.7	2.8	2.7	2.8
平均破裂強 度 (psi/MPa)	6103.9/ 42.1	6606.0/ 45.5	4567.8/ 31.5	6341.9/ 43.7	6438.9/ 44.4
於延展時平 均破裂數 (%)	113.6	103.7	70.9	110.2	99.0
計算平均總 厚度 (in/mm)	0.00278/ 0.071	0.00290/ 0.073	0.0041 8/ 0.106	0.00318/ 0.081	0.00278/ 0.071

熱成型杯

- 使用裝配有內含16盎斯(0.473公升)杯之公模與母模之壓板的Irwin熱成型機將該摻合物之鑄型片轉變為熱成型杯。該機器包含一具有設定於640°F (338°C)之上輻射加熱器與設定於600°F (316°C)之下輻射加熱器的預熱烤箱。使用4秒循環時間(由加熱片在開始預熱片之注入壓板間之前之開啟起算，至由加熱片在開始下一個預熱片之注入壓板間之前之開啟)。該熱成型機器於一鑄型片中製造杯形狀。
- 以一分開的、非線上操作的，但沒有轉動該杯緣的方法由該片分離出該杯形。根據ASTM D 1925 (與ASTM D 1003相同) 規範評估側壁與底部的百分靄霧度，並使用Instron張力測試機於一壓縮模式，抵壓於該杯側受到支持之杯側壁，以令該杯承受一側壁壓縮強度測試。該物理性質試驗

數據綜述於第VI表中。

第VI表 - 熱成型杯的物理性質數據

	Comp Ex F	Comp Ex G	Ex 2	Comp Ex H	Comp Ex I
清澄度測試:					
側壁%靄霧度	5.78	11.44	10.18	19.83	30.86
底部%靄霧度	3.58	20.99	9.06	48.12	47.50
壓縮測試:					
Avg Peak Load (lb/kg)	61.5/28.0	75.0/34.1	70.3/32.0	72.9/33.1	69.1/31.4
平均總能量 (in-lb/牛頓 公尺 (N.m))	6.0/0.68	6.5/0.73	8.4/0.95	6.3/0.71	8.3/0.94

- 5 於第III - VI 表中所含數據顯示了本發明之非對稱性漸變 SBS嵌段共聚物普遍地改進了聚苯乙烯 (PS) 及苯乙烯/丁二烯(SB)二嵌段共聚物之50/50重量/重量摻合物之衝擊抗性，但是比較非對稱性 SBS 嵌段共聚物、漸變 SBS 嵌段共聚物或是對稱性SBS嵌段共聚物，於靄霧度具有一較低的增加。
- 10

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種非對稱漸變單烯基芳烴－共軛二烯－單烯基芳烴嵌段共聚物，其具有一線性結構 A-B-A'，於此 A 為聚合單烯基芳烴之第一端嵌段，端嵌段 A 有一落於 5,000 至 20,000 之範圍間的分子量，B 為一聚合物嵌段，其具有一包含有聚合共軛二烯之第一節段，以及漸變的且包含有共軛二烯與單烯基芳烴二者且共軛二烯含量從該第一節段到該端嵌段 A' 逐漸減少之聚合結合物的第二節段，該漸變節段含有內含於該嵌段共聚物所有單烯基芳烴中大於 0 至 50%wt 的單烯基芳烴，聚合物嵌段 B 有一落於 28,000 至 212,500 之範圍間的分子量，以及 A' 係一聚合單烯基芳烴之第二聚合物端嵌段，端嵌段 A' 具有一落於 25,000 至 157,500 之範圍間的分子量，該嵌段共聚物有一落於 80,000 至 250,000 之範圍間的總分子量，並且以共聚物重量為基準，單烯基芳烴含量落於 30 至 65 重量%之範圍。
2. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該單烯基芳烴為苯乙烯。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中該共軛二烯為丁二烯、異戊二烯或是丁二烯與異戊二烯之結合物。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物有一落於 100,000 至 180,000 之範圍間的分子量。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中該端嵌段 A' 有一落於 25,000 至 90,000 之範圍間的分子量。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中該端嵌段 A 有一落於 7,000 至 15,000 之範圍間的分子量。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，其中嵌段 B 有一大於 28,000 至 210,000 之範圍分子量。
8. 如申請專利範圍第 7 項之嵌段共聚物，其中嵌段 B 有一落於 45,000 至 135,000 之範圍間的分子量。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物，以聚合物重量為基準，其中該嵌段共聚物有一落於 30 至 65 重量%之範圍間的單烯基芳烴含量，並且該單烯基芳烴含量加丁二烯含量等於 100 重量百分。
10. 一種共聚物摻合組成物，該組成物包含有一聚苯乙烯樹脂、一苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，以及如申請專利範圍第 1 項之非對稱性、漸變單烯基芳烴-共軛二烯-單烯基芳烴嵌段共聚物，該摻合組成物具有一清澄度，以 ASTM D1925 規範量測為至少 50%。
11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中包含從 0 到少於 100 重量%的聚苯乙烯樹脂，0 到少於 100 重量%的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，以及 0 到大於 40 重量%的漸變嵌段共聚物，所有的百分比係以摻合物為基準，且被選擇為總共 100%。
12. 一種可熱成型定向單烯基芳烴聚合物片，其包含如申請專利範圍第 10 或 11 項之聚合物摻合物。
13. 一種熱成型定向單烯基芳烴聚合物片，其包含如申請專利範圍第 10 或 11 項之聚合物摻合物。