



(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 I540168 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：101129100 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. : C08L53/02 (2006.01) C08L21/02 (2006.01)
 C08K5/372 (2006.01) A41D19/00 (2006.01)
 A61L29/04 (2006.01) A61F6/04 (2006.01)

(30) 優先權：2011/08/12 荷蘭 2007262

(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：德 瓊 屋特 DE JONG, WOUTER (NL)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW	200900470A	CN	1890267A
US	5563204	US	5932649
US	6469104B1	US	2012/0021155A1

審查人員：張展璋

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

包含水與苯乙烯嵌段共聚物之乳膠及其製備物件的方法

A LATEX COMPRISING WATER AND A STYRENIC BLOCK COPOLYMER AND A PROCESS FOR PREPARING ARTICLES THEREFROM

(57) 摘要

本發明係關於具有增強拉伸強度及舒適度之物件，該等物件係藉由包括將表面塗佈包含水與苯乙烯嵌段共聚物之乳膠以獲得薄膜之方法(其中該乳膠含有硫化劑)自該乳膠製備得，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有 2 個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有 150,000 至 250,000 之重量平均分子量，該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自 9,000 至 15,000 之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為 8 至 15 重量%。本發明亦提供一種包含此種苯乙烯嵌段共聚物與硫化劑之乳膠，以及一種特別適用於此種乳膠之苯乙烯嵌段共聚物。

Articles with enhanced tensile strength and comfort are prepared from a latex comprising water and a styrenic block copolymer, wherein the styrenic block copolymer has 2 or more poly(vinyl aromatic) blocks and at least one block of polymerized conjugated diene, wherein the styrenic block copolymer has a weight average molecular weight of 150,000 to 250,000, the poly(vinyl aromatic) blocks have a weight average molecular weight ranging from 9,000 to 15,000, and the content of poly(vinylaromatic) blocks in the styrenic block copolymer ranges from 8 to 15 %wt, based on the total styrenic block copolymer, by a process which comprises coating a surface with the latex to obtain a film, wherein the latex comprises a vulcanising agent. The invention also provides a latex comprising such a styrenic block copolymer and a vulcanising agent, as well as a styrenic block copolymer that is particularly suitable for use in such a latex.

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：101129100

C08L 53/02 (2006.01)

※申請日：101.8.10

C08L 21/02 (2006.01)

※IPC 分類：~~C08F; C09D; C08J;~~

~~C08K; A61B; A61F;~~

~~A61M~~ C08K 5/372 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

A41D 19/60 (2006.01)

A61L 28/04 (2006.01)

包含水與苯乙烯嵌段共聚物之乳膠及其製備物件的方法 A61F 6/04 (2006.01)

A LATEX COMPRISING WATER AND A STYRENIC BLOCK

COPOLYMER AND A PROCESS FOR PREPARING ARTICLES

THEREFROM

二、中文發明摘要：

本發明係關於具有增強拉伸強度及舒適度之物件，該等物件係藉由包括將表面塗佈包含水與苯乙烯嵌段共聚物之乳膠以獲得薄膜之方法(其中該乳膠含有硫化劑)自該乳膠製備得，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有2個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有150,000至250,000之重量平均分子量，該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自9,000至15,000之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為8至15重量%。本發明亦提供一種包含此種苯乙烯嵌段共聚物與硫化劑之乳膠，以及一種特別適用於此種乳膠之苯乙烯嵌段共聚物。

三、英文發明摘要：

Articles with enhanced tensile strength and comfort are prepared from a latex comprising water and a styrenic block copolymer, wherein the styrenic block copolymer has 2 or more poly(vinyl aromatic) blocks and at least one block of polymerized conjugated diene, wherein the styrenic block copolymer has a weight average molecular weight of 150,000 to 250,000, the poly(vinyl aromatic) blocks have a weight average molecular weight ranging from 9,000 to 15,000, and the content of poly(vinylaromatic) blocks in the styrenic block copolymer ranges from 8 to 15 %wt, based on the total styrenic block copolymer, by a process which comprises coating a surface with the latex to obtain a film, wherein the latex comprises a vulcanising agent. The invention also provides a latex comprising such a styrenic block copolymer and a vulcanising agent, as well as a styrenic block copolymer that is particularly suitable for use in such a latex.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

本發明係關於一種包含水與苯乙烯嵌段共聚物之乳膠及一種自其製備物件之方法。特定言之，本發明係關於一種自包含特定苯乙烯嵌段共聚物之乳膠製備物件之方法，及其中以該乳膠塗佈表面獲得薄膜，可由該薄膜獲得具有改良拉伸強度結合增強舒適度之薄型物件。

【先前技術】

已將天然橡膠乳膠濃縮物用於製造橡膠浸漬物件、黏著劑、橡膠線、發泡橡膠等。天然橡膠乳膠尤其用於製造諸如以下之浸漬物件：家用手套、檢測手套、工業用手套、外科手套、導管、奶嘴(teat)及安撫奶嘴(soother)、呼吸袋、管、氣球及保險套。在該等物件係藉由浸漬製成之情況下，意指將表面或模具浸漬於該乳膠中，藉此在該表面或該模具上獲得橡膠之塗層。

以異戊二烯橡膠為主之合成乳膠非常適宜用來替代天然橡膠，因其不會有天然橡膠中所存在的各種不同過敏原之問題。另一方面，高品質異戊二烯橡膠及其乳膠之製造並不容易。因此仍極需尋找一種相對容易製備、無過敏原之合成乳膠，其可用於製備具有經改良之特性平衡的浸漬物件(及尤其是手套、導管及保險套)。

例如，由US 3360599知曉高拉伸強度薄膜之製備，其係藉由使A-B-A型嵌段共聚物之乳膠退火而製得。於該等嵌段共聚物中，A表示非彈性體聚合物嵌段，例如，來自低

碳數烯烴或單乙烯基芳烴，及B為彈性體聚合物嵌段，例如，來自共軛二烯。根據此參考文獻之嵌段共聚物展現所謂的「自固化」性質。此意指該嵌段共聚物展現在經由諸如含硫化合物之習知硫化劑固化之彈性體中通常所見之特性。該等聚合物中不存在硫化劑極其有利於許多目的，諸如形成模製物件、薄膜、塗層或浸漬物件或製備乳膠、顏料或黏著劑。

由甚至更早之US 3238173，知曉A-B-A型之合成橡膠為自硫化橡膠。經發現含有該等橡膠之乳膠適用於(例如)製備浸漬物品。

上述兩參考文獻清楚顯示在浸漬物件之製備中，A-B-A型嵌段共聚物通常係在無硫化封裝下採用。

此外，重點在於由合成橡膠製成之物件具有足夠高之強度。例如，WO 2007/017368中論述(例如)手套領域中之一個困難點為製造具有高拉伸強度之薄彈性體物件。如WO 2007/017368中所見之解決辦法係使用特定的硫化封裝來確保來自異戊二烯橡膠之浸漬物件可獲得令人滿意的拉伸強度。用於該參考文獻中之合成橡膠並非A-B-A型之自固化型聚合物。

由於ASTM D3577中所指明之對自天然橡膠及合成橡膠乳膠浸漬之未熟化外科手套的要求，此係一項重大改善。機械要求為依據ASTM D412測得之拉伸強度、極限伸長率及500%伸長率時之應力(亦稱為500%模數)。該等要求列示於下表1中。

表 1：對外科手套的要求

類型	拉伸強度 最小值	極限伸長率最 小值	500%伸長率時之應力 最大值
I(天然橡膠)	24 MPa	750%	5.5 MPa
II(合成橡膠)	17 MPa	650%	7.0 MPa

由 US 5563204 知曉自乙烯基芳族單體與共軛二烯之嵌段共聚物之水性分散液製備的高強度膜。其論述含有式 A-B-X_m-(B-A)_n 之一或多種嵌段共聚物之水性分散液，其中各 A 聚合物嵌段基本上由單亞乙烯基芳族單體(諸如苯乙烯)組成，及各 B 嵌段由共軛二烯(諸如異戊二烯)組成。該等嵌段 A 具有 8,000 至 15,000 之重量平均分子量，各嵌段 B 具有 30,000 至 200,000 之重量平均分子量，及該嵌段共聚物中之平均 A 嵌段含量可為 5 至 25 重量%。該等分散液可在乾燥及 80°C 下退火 30 分鐘之後形成自持式相干彈性體固體膜，其展現約 11.0 MPa 或更大的拉伸強度。該等分散液經陳述適用於製造外科手套、保險套、導管、氣球及其他薄彈性體物件。

然而，高強度並非唯一的問題。在製造手套、保險套及導管時同樣重要之另一因素為舒適度。僅僅增加拉伸強度在該強度會引起使用者不適之情況下係不夠的。本發明所根基的問題係增強強度同時起碼維持舒適度。

在根據 ASTM D3577 之對外科手套之該等要求中，使用 500% 伸長率時之應力來指示剛性及柔韌性。然而，在手套之實際使用期間可能極難預測於低伸長率百分比下之該

等與舒適度相關之特性。指示柔韌性及柔軟度之一甚佳參數為在極低伸長率值下之應力量度，諸如楊氏模數 (Young's modulus)，其為0%伸長率時之模數。另一因素為膜厚度，其亦會影響使用時之舒適感。顯然地，該膜厚度可能會受乳膠中之橡膠濃度或施用方法影響，包括物件之浸漬次數及/或每次浸漬之持續時間。顯然地，在應用工業製程之情況下，如可製備較薄薄膜而無需不必要地修正製程將極為有利。現已發現如違背自嵌段共聚物之乳膠製造浸漬物品之50年實務及使乙烯基芳族單體及共軛二烯之特定嵌段共聚物之乳膠經歷硫化，則可獲得具有改良拉伸強度之物件，其另外具有良好或甚至增強之舒適度相關特性。顯示可自此種乳膠獲得較薄薄膜。

【發明內容】

因此，本發明提供一種包含水、苯乙烯嵌段共聚物及硫化劑之乳膠，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有2個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有150,000至250,000之重量平均分子量，該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自9,000至15,000之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為8至15重量%。

本發明進一步提供一種自此種乳膠製備物件之方法，其包括以該乳膠塗佈表面來獲得薄膜。適宜地硫化如此獲得之薄膜。

【實施方式】

相關技藝界熟知均需固化之天然橡膠及聚異戊二烯之硫化。根據本發明之硫化可使用常見於天然及合成聚二烯橡膠之硫化中之成分及條件進行。因此，可使用硫化化合物來在該等B嵌段之橡膠鏈中之不飽和鍵之間建立交聯。如由(例如)WO 2007/017368所知，亦可使用一或多種通常稱為促進劑之其他添加劑。因此，較佳在本發明方法中使用硫化化合物及視需要之一或多種促進劑。該硫化化合物可為任何適宜之供硫化合物且宜選自由硫、甲硫碳醯胺(thiuram)硫化物(諸如四甲基甲硫碳醯胺二硫化物、四乙基甲硫碳醯胺二硫化物、四丁基甲硫碳醯胺二硫化物、四苄基甲硫碳醯胺二硫化物、二伸戊基甲硫碳醯胺六硫化物、二伸戊基甲硫碳醯胺四硫化物)、二硫代二嗎啉、己內醯胺二硫化物、二烷基硫代磷醯二硫化物及其混合物組成之群。基於便利性原因，宜使用硫。適宜之硫化條件包括暴露至約40至約200°C之溫度持續1至60分鐘期間。

非常適宜在硫化製程中併入促進劑以達縮短硫化時間或提高硫化速率之目的。用於該硫化步驟中之該等促進劑為通常用於自異戊二烯橡膠乳膠製備手套及保險套等之習知促進劑。該等固化劑已滿足用於外科手套、食物接觸及用於保險套及其類似物之嚴苛要求。該等促進劑宜選自由次磺醯胺化合物、噻唑化合物、甲硫碳醯胺化合物、二硫代胺基甲酸鹽、黃原酸鹽及胍組成之群。該等化合物之實例包括N-環己基-2-苯并噻唑亞磺醯胺、正丁醛與苯胺之縮

合產物、2-巰基苯并噻唑鋅鹽、二異丙基黃原酸多硫化物、二乙基二硫代胺基甲酸鋅及二-異壬基二硫代胺基甲酸鋅。另一適宜之促進劑為二苯胍，如 WO 2007/017368 中所揭示。

亦可添加其他添加劑至反應混合物。該等添加劑包括抗氧化劑，諸如受阻酚系化合物，例如，對甲酚與二環戊二烯之丁基化反應產物(可以 Wingstay L 取得)、丁基化苯酚及辛基化苯酚、填料、活化劑(諸如鹼土金屬氧化物或氧化鋅)、分散液穩定劑(諸如鹼金屬或鹼土金屬酪蛋白酸鹽)、月桂基硫酸鈉及山梨醇酐脂肪酸酯及表面活性劑或表面活性劑之組合。

該硫化合物的量可變化。通常地，每100重量份之水與苯乙烯嵌段共聚物之組合中硫化合物之重量含量佔0.2至4重量份(「phr」)。每100份之水與苯乙烯嵌段共聚物組合中該促進劑之重量含量可適宜地在0.1至1.0份間變化。驚人地，本發明之方法可有效地利用相對少量的硫化合物進行。因此，硫化反應中硫的用量宜在0.2至1 phr範圍內。明顯地，少量的硫及促進劑係有利的，因為用量越少，發生顯著過敏反應之可能性越小。

該硫化反應通常可藉由使包含硫化合物之乳膠接受加熱而進行。此將可使該硫與苯乙烯嵌段共聚物之該等聚合物鏈中的不飽和鍵反應，藉此建立交聯。亦可方便地使包含乳膠及硫化合物及視需要之其他添加劑之組合物位在經加熱之表面上來達成硫化反應。

苯乙烯嵌段共聚物已為吾人所熟知且可購自例如Kraton Polymers LLC及其他公司。於本發明中，可使用單一苯乙烯嵌段共聚物，或使用苯乙烯嵌段共聚物之組合。於本發明之方法中，該苯乙烯嵌段共聚物較佳具有通式A-B-A，其中嵌段A各自獨立地為聚(乙烯基芳族)嵌段，及其中嵌段B為聚合共軛二烯之嵌段，其中各嵌段可獨立地為均聚物嵌段或共聚物嵌段，及其中嵌段B可經部分氫化。適宜地，該嵌段B未經氫化；其宜含有其初始不飽和度之至少90%。

較佳地，聚(乙烯基芳族)嵌段各自獨立地為主要由聚合乙烯基芳族單體組成之嵌段。該聚(乙烯基芳族)嵌段可含有可共聚合單體，然含量較佳為該聚(乙烯基芳族)嵌段之重量之5重量%以下。該聚(乙烯基芳族)嵌段可例如含有5重量%以下之共軛二烯(諸如丁二烯或異戊二烯)。該乙烯基芳族單體較佳為苯乙烯。因此，各聚(乙烯基芳族)嵌段較佳獨立地為聚苯乙烯嵌段，且含有基於聚(乙烯基芳族)嵌段之重量計5重量%以下之可共聚合單體。

較佳地，各聚二烯嵌段B為主要由聚合共軛二烯組成之嵌段。其可含有偶聯劑之殘基。該聚二烯嵌段可經部分氫化，例如高達初始不飽和度之80%。該嵌段可包括經共聚合之共軛二烯之混合物。此外，該嵌段可包括除經共聚合之共軛二烯外之可共聚合單體，然較佳地，其含量基於該嵌段之重量計佔5重量%以下。該聚二烯嵌段B可例如包括至高5重量%之諸如苯乙烯之乙烯基芳族單體。較佳地，

用於製備嵌段共軛二烯之該共軛二烯為丁二烯或異戊二烯或丁二烯與異戊二烯之混合物，更佳為異戊二烯。因此，聚合共軛二烯之各嵌段較佳為聚異戊二烯嵌段，其含有基於聚合共軛二烯之嵌段的重量計佔5重量%以下之可共聚合單體。

該苯乙烯嵌段共聚物可依相關技藝熟知之任何方法製備。一種可行之製備方法包括製備聚(乙烯基芳族)嵌段A繼而對其添加聚合共軛二烯B之嵌段。所得之雙嵌段A-B可隨後藉由使用雙官能偶聯劑偶聯至三嵌段，或藉由使用多官能偶聯劑(諸如聚(二乙烯苯)或矽化合物(諸如SiCl₄)之核心)偶聯至星形嵌段共聚物。另一製備方法包括首先聚合嵌段A，隨後聚合嵌段B至所獲得之該嵌段A，然後再次聚合嵌段A等等之序列聚合。

於本發明之方法中，較佳之苯乙烯嵌段共聚物具有通式A-B-A，其中各A表示聚苯乙烯嵌段及B表示聚異戊二烯嵌段。更佳地，該苯乙烯嵌段共聚物為序列SIS嵌段共聚物，其中S表示聚苯乙烯嵌段及I為聚異戊二烯嵌段。序列嵌段共聚物係藉由依序製備包括嵌段A、B接著A之嵌段共聚物而獲得，因此不同於藉由依序製備包括嵌段A、 $\frac{1}{2}$ B之二嵌段共聚物接著偶聯該二嵌段共聚物而獲得之偶聯嵌段共聚物。

該苯乙烯嵌段共聚物具有基於苯乙烯嵌段共聚物之重量計為8至15重量%，較佳9至14重量%之聚(乙烯基芳族)含量。此外，該苯乙烯嵌段共聚物具有150,000至250,000，

較佳170,000至220,000之重量平均分子量(由GPC測得)。該苯乙烯嵌段共聚物之各聚(乙烯基芳族)嵌段具有8,000至15,000，較佳9,000至14,000之重量平均分子量。

該苯乙烯嵌段共聚物可依相關技藝熟知之方法使用有機鋰化合物作為引發劑，藉由單體苯乙烯、異戊二烯及苯乙烯分別於溶劑中之序列聚合來製備。A-B-A嵌段共聚物例如述於US 3265765中。序列聚合例如述於Thermoplastic Elastomers, A comprehensive review(由N.R. Legge, G. Holden及H.E. Schroeder編輯)(ISBN 3-446-14827-2 Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York 1987)之第3章中。

適宜地，用於根據本發明方法中之該苯乙烯嵌段共聚物係藉由以下各物之序列聚合來製備：

(i) 乙烯基芳族單體，或基於混合物(a)之重量計含有至少95重量%乙烯基芳族單體及至多5重量%可共聚合單體之混合物(a)；

(ii) 共軛二烯，或基於混合物(b)計含有至少95重量%共軛二烯及至多5重量%可共聚合單體之混合物(b)；及

(iii) 乙烯基芳族單體，或基於混合物(c)計含有至少95重量%乙烯基芳族單體及至多5重量%可共聚合單體之混合物(c)。

關於製備合成乳膠，可使用陰離子、陽離子或非離子表面活性劑或其組合。表面活性劑係以足以乳化苯乙烯嵌段共聚物(或若使用嵌段共聚物之組合的話則為共聚物)之含

量存在。為製備合成乳膠，使用適宜表面活性劑或表面活性劑之組合使通常呈含於有機溶劑中之溶液形式之苯乙烯嵌段共聚物(亦稱為膠泥)分散於水中，然後移除該有機溶劑。一適宜程序揭示於例如US 3238173中。

為製備薄壁橡膠物件，較佳使用具有20至80重量%，更佳30至70重量%之固體含量之合成乳膠。最佳地，該合成乳膠具有35至65重量%之固體含量。

為自乳膠製備薄壁橡膠物件(諸如膜)，以該乳膠塗佈適宜表面，其後再藉由蒸發移除水。可以相同方式提供第二或另一層以獲得較厚膜。將藉由前述程序所獲得之該膜乾燥且視需要藉由任何適宜技術硫化。通常採用加熱，且用於乾燥及硫化之較佳溫度在25至130°C範圍變化。

為製備浸漬物件，採用類似的方法，其中將模具浸漬於乳膠中。於薄壁物件製法之一較佳實施例中，將模具浸漬於乳膠中。然後自該乳膠移出該經浸塗之模具且乾燥。該模具可在同一乳膠中浸塗一次以上。於另一方法中，使模具在第一乳膠中浸塗，接著(空氣)乾燥然後在第二乳膠中浸塗等等。以此方式可製得氣球及保險套。於一不同實施例中，可將模具浸漬於凝結劑之分散液中，可乾燥該模具表面上之該凝結劑，然後將該模具浸漬於橡膠乳膠中。後一方法尤其用於製造手套。

除以上所述之硫化劑及其他選用添加劑外，該乳膠還可包含多種其他添加劑，諸如油、共溶劑、蠟、著色劑、增黏劑、填料、釋離劑、抗黏連劑及其他習知添加劑。

如上指出，本發明亦提供一種包含水、苯乙烯嵌段共聚物及硫化劑之乳膠，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有2個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有150,000至250,000之重量平均分子量，該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自9,000至15,000之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為8至15重量%。

如上指出，該硫化劑較佳包含硫化合物及視需要之促進劑。該等硫化合物可適宜地選自以上提及之化合物。該等促進劑及乳膠中該等組份之含量亦同。

本發明之另一態樣係關於一種含有2個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段之苯乙烯嵌段共聚物，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有150,000至250,000之重量平均分子量，該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自9,000至15,000之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為8至15重量%，較佳為9至14重量%。

明確言之，本發明亦提供一種藉由自上述乳膠製備物件之方法獲得之物件。該等物件宜為手套、導管或保險套。因此，本發明亦提供諸如手套、導管或保險套之任何物件之用途。

本發明之其他特徵及優點述於以下實例中。

實例

測試方法：

分子量係藉由GPC(凝膠滲透層析法)使用基於單分散聚苯乙烯標準品之校準曲線諸如依據ASTM 3536來進行測定。使用GPC經如此校準所測得之聚合物之分子量為苯乙烯當量分子量。當知曉聚合物之苯乙烯含量及二烯鏈段之乙烯基含量時，可將該苯乙烯當量分子量轉換為真分子量。所使用之偵測器較佳為紫外線及折射率偵測器之組合。

物理性質之測試係使用ASTM D412 (92)，模具C進行。所有測試均係於Instron 4465拉伸機器上進行。由於該等實驗中所獲得之極軟及撓性材料之楊氏模數(在0%伸長率下)看來極難量測，因此量測合成乳膠在低伸長率(在5與15%之間)下之模數且將該結果稱為「10%楊氏模數」。實例1中之該等值表示膜在7天期間內所測得之平均值。

實例1

自異戊二烯橡膠、聚苯乙烯-聚異戊二烯橡膠及聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物形成一系列乳膠。藉由首先將不鏽鋼板浸漬於凝結劑溶液中，及在乾燥之後浸漬於聚合物乳膠中來製備得測試試件。目標係當其沉積在板上時形成乳膠之均勻層。然後使具有附著乳膠之該等成型體於室溫下空氣乾燥，以自薄彈性體層蒸發水從而得到乾燥膜。然後使該等膜於烘箱中在110至130°C下硫化15分鐘。

於該等實驗中使用兩種不同的硫化封裝，其組成描述於

下表 2 中。

表 2. 硫化封裝；每 100 份水與橡膠之份數含量

化合物	封裝 A	封裝 B
硫	0.63	1.25
酪蛋白酸鈉	0.75	0.75
二乙基二硫代胺基甲酸鋅	0.5	0.5
二苯胍	0.5	1.0
Wingstay L	2.0	2.0

(a) 利用 Cariflex® IR 401 聚異戊二烯乳膠製備比較測試樣本。該 IR 401 為具高順式含量具 2,500,000 之重量平均分子量之異戊二烯橡膠。其即為 WO 2007/07368 中之該較佳聚異戊二烯橡膠。利用包括硫化封裝 B 之該合成乳膠，可達成 21.3 MPa 之拉伸強度、35.4 N/mm 之撕裂強度及 0.18 MPa 之「10% 楊氏模數」。

(b) 重複實例 1(a) 之該實驗，唯一之不同處在於在乳膠中包括硫化封裝 A。獲得 17.6 MPa 之拉伸強度及 0.17 MPa 之「10% 楊氏模數」。

(c) 重複實例 1(a) 之該實驗，不同之處在於使用具有 500,000 之重量平均分子量之聚異戊二烯橡膠，拉伸強度顯著減小至 15.4 MPa，且獲得 0.14 MPa 之「10% 楊氏模數」。

(d) 當使用包含聚異戊二烯嵌段及單一苯乙烯嵌段(聚苯乙烯含量為 2.5%) 之嵌段共聚物時，觀察到微小改良。當使用高順式重複(c)時，兩嵌段橡膠具有分子量為 470,000

之聚異戊二烯嵌段及分子量為12,000之聚苯乙烯嵌段，所得拉伸強度為17.4 MPa，及「10%楊氏模數」為0.17 MPa。

(e)利用Kraton® D1160製備比較測試樣本。D1160為具有分子量117,000之SIS型嵌段共聚物且該等聚苯乙烯嵌段各具為11,000之分子量。聚苯乙烯含量為19重量%。使用硫化封裝B。利用該合成乳膠，可達成22.6 MPa之拉伸強度，然「10%楊氏模數」為0.37 MPa，其為IR 401之兩倍大。此不利地影響自該乳膠製成之浸漬物件之舒適度。

(f)重複實例1(e)之實驗，不同之處在於在乳膠中包括硫化封裝A。獲得26.0 MPa之拉伸強度及0.38 MPa之「10%楊氏模數」。

(g)重複實例1(e)之該實驗，但未添加硫化封裝。獲得22.2 MPa之拉伸強度及0.33 MPa之「10%楊氏模數」。

(h)重複實例1(e)之該實驗，其中SIS型嵌段共聚物具有重量平均分子量為182,000之苯乙烯嵌段共聚物及分子量各為12,000之聚苯乙烯嵌段。聚苯乙烯含量為14重量%。使用硫化封裝A。利用此合成乳膠，可達成27.2 MPa之拉伸強度及僅0.25 MPa之「10%楊氏模數」。

(i)重複實例1(h)之該實驗，但未添加硫化封裝。獲得22.3 MPa之拉伸強度及0.24 MPa之「10%楊氏模數」。

(j)重複實例1(h)之該實驗，其中SIS型嵌段共聚物具有重量平均分子量為193,000之苯乙烯嵌段共聚物及分子量各為11,000之聚苯乙烯嵌段。聚苯乙烯含量為12重量%。

使用硫化封裝 A。利用此合成乳膠，可達成 33.9 MPa 之拉伸強度及僅 0.25 MPa 之「10%楊氏模數」。

(k) 重複實例 1(j) 之該實驗，但未添加硫化封裝。獲得 21.0 MPa 之拉伸強度及 0.25 MPa 之「10%楊氏模數」。

(l) 重複實例 1(h) 之該實驗，其中 SIS 型嵌段共聚物具有重量平均分子量為 206,000 之苯乙烯嵌段共聚物及分子量各為 11,000 之聚苯乙烯嵌段。聚苯乙烯含量為 11 重量%。使用硫化封裝 A。利用此合成乳膠，可達成 29.4 MPa 之拉伸強度及僅 0.22 MPa 之「10%楊氏模數」。

(m) 重複實例 1(i) 之該實驗，但未添加硫化封裝。獲得 22.0 MPa 之拉伸強度及 0.21 MPa 之「10%楊氏模數」。

(n) 重複實例 1(h) 之該實驗，其中 SIS 型嵌段共聚物具有重量平均分子量為 210,000 之苯乙烯嵌段共聚物及分子量各為 10,000 之聚苯乙烯嵌段。聚苯乙烯含量為 10 重量%。使用硫化封裝 A。利用此合成乳膠，可達成 23.9 MPa 之拉伸強度及僅 0.24 MPa 之「10%楊氏模數」。

(o) 重複實例 1(i) 之該實驗，但未添加硫化封裝。獲得 21.0 MPa 之拉伸強度及 0.22 MPa 之「10%楊氏模數」。

結果概述於下表 3 中。

表3：實驗結果(I=聚異戊二烯；S=聚苯乙烯；Mw S=苯乙烯嵌段之分子量，PSC=聚苯乙烯含量；T.S.=拉伸強度，10% Ym=「10%楊氏模數」)

實驗	聚合物	Mw	Mw S	PSC， 重量%	硫化 封裝	T.S.， MPa	10% Ym， MPa
(a)	I	2,500,000	-	-	B	21.3	0.18
(b)	I	2,500,000	-	-	A	17.6	0.17
(c)	I	500,000	-	-	B	15.4	0.14
(d)	SI	482,000	12,000	2.5	B	17.4	0.17
(e)	SIS	117,000	11,000	19	A	22.6	0.37
(f)	SIS	117,000	11,000	19	B	26.0	0.38
(g)	SIS	117,000	11,000	19	-	22.2	0.33
(h)	SIS	182,000	12,000	14	A	27.2	0.25
(i)	SIS	182,000	12,000	14	-	22.3	0.24
(j)	SIS	193,000	11,000	12	B	33.9	0.25
(k)	SIS	193,000	11,000	12	-	21.0	0.25
(l)	SIS	206,000	11,000	11	A	29.4	0.22
(m)	SIS	206,000	11,000	11	-	22.0	0.21
(n)	SIS	210,000	10,000	10	A	23.9	0.24
(o)	SIS	210,000	10,000	10	-	21.0	0.22

實驗(h)、(j)、(l)及(n)為根據本發明之實驗。結果清楚顯示當使用苯乙烯嵌段共聚物，且分子量、苯乙烯含量及苯乙烯分子量係於本發明範圍內且當將硫化劑添加至乳膠時，獲得具高拉伸強度之物件，同時其在小伸長率下之應力低且不受硫化影響。此外，相較於沒有進行硫化所製得之物件，拉伸強度明顯較高。該等乳膠因此提供驚人地經改良之拉伸強度及增強之舒適度特性。

實驗(e)、(f)及(g)顯示在聚苯乙烯含量超出所主張範圍時，強度改良程度中等，然10%楊氏模數明顯增加且顯著超過根據本發明之該等實驗。

實例2

為顯示硫化對膜厚度之影響，使用相同浸漬條件來測試實驗1(h)及1(i)、及1(n)及1(o)之該等乳膠。不鏽鋼板所浸漬之該乳膠含有40重量%苯乙烯嵌段共聚物。於30秒期間內浸漬該等板一次。如同實例1進行硫化。在硫化之後即刻量測膜厚度。在乳膠不含硫化劑時，在退火之後量測膜厚度。

結果顯示於下表4中。

表4.膜厚度

實驗乳膠	膜厚度，mm
1(h)	0.183
1(i)	0.248
1(n)	0.196
1(o)	0.261

該等結果清楚顯示硫化亦可在類似條件下得到較薄膜。

實例3

為顯示在根據本發明之該等乳膠硫化後較高強度之效果，由實例(a)及(l)之乳膠浸漬薄膜。為獲得薄膜，使用玻璃成形體。該等玻璃成形體未經凝結劑塗佈，而係直接浸漬於該等乳膠中2或3次。使各層在烘箱中於120°C下固化5分鐘，且在施加最後一層之後，使該膜於120°C下固化10

分鐘。量測膜厚度及拉伸強度。

結果顯示於下表5中。

表5.膜厚度及拉伸強度

試驗乳膠	浸漬次數	膜厚度(mm)	拉伸強度(MPa)
1(a)	2	0.053	18.5
	3	0.087	20.0
1(l)	2	0.031	21.0
	3	0.046	26.7

該等結果清楚顯示由根據本發明之乳膠浸漬之膜較薄且相較於由合成聚異戊二烯乳膠浸漬之膜具有更高強度。

七、申請專利範圍：

105年3月29日修正頁(本)
劃線

1. 一種包含水與苯乙烯嵌段共聚物及硫化劑之乳膠，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有2個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有170,000至220,000之重量平均分子量，該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自9,000至14,000之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為9至14重量%，其中該硫化劑包含硫化合物及視需要之一或多種促進劑，及其中每100重量份之水與苯乙烯嵌段共聚物之組合中，該硫化合物的量佔0.2至4重量份。
2. 如請求項1之乳膠，其中使用一或多種促進劑，且其係選自由次磺醯胺化合物、噻唑化合物、甲硫碳醯胺(thiuram)化合物、二硫代胺基甲酸鹽、黃原酸鹽及胍組成之群。
3. 如請求項1之乳膠，其中該硫化合物係選自由硫、甲硫碳醯胺硫化物、二硫代二嗎啉、己內醯胺二硫化物、二烷基硫代磷醯二硫化物、二異丙基黃原酸多硫化物及其混合物組成之群。
4. 如請求項1之乳膠，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有通式A-B-A，其中嵌段A各自獨立地為聚(乙烯基芳族)嵌段，及其中嵌段B為聚合共軛二烯之嵌段，其中各嵌段獨立地為均聚物嵌段或共聚物嵌段，及視情況，嵌段B經部分氫化。

5. 如請求項1之乳膠，其中各聚(乙烯基芳族)嵌段獨立為聚苯乙烯，其含有基於聚(乙烯基芳族)嵌段之重量計5重量%以下之可共聚合單體。
6. 如請求項1之乳膠，其中各聚合共軛二烯之各嵌段為聚異戊二烯嵌段，其含有基於聚合共軛二烯嵌段之重量計5重量%以下之可共聚合單體。
7. 如請求項1之乳膠，其中該苯乙烯嵌段共聚物係經由依序聚合以下各物而製得：
 - (i) 乙烯基芳族單體，或基於混合物(a)之重量計含有至少95重量%乙烯基芳族單體及至多5重量%可共聚合單體之混合物(a)；
 - (ii) 共軛二烯，或基於混合物(b)之重量計含有至少95重量%共軛二烯及至多5重量%可共聚合單體之混合物(b)；及
 - (iii) 乙烯基芳族單體，或基於混合物(c)之重量計含有至少95重量%乙烯基芳族單體及至多5重量%可共聚合單體之混合物(c)。
8. 如請求項1之乳膠，其中該乳膠具有20至80重量%之固體含量。
9. 一種自如請求項1之乳膠製備物件之方法，該方法包括用該乳膠塗佈表面以獲得薄膜。
10. 一種含有2個或更多個聚(乙烯基芳族)嵌段及至少一個聚合共軛二烯之嵌段之苯乙烯嵌段共聚物，其中該苯乙烯嵌段共聚物具有170,000至220,000之重量平均分子量，

該等聚(乙烯基芳族)嵌段具有範圍自9,000至14,000之重量平均分子量，及該苯乙烯嵌段共聚物中聚(乙烯基芳族)嵌段之含量基於總體苯乙烯嵌段共聚物計為9至14重量%。

11. 一種自如請求項1之乳膠製備之物件。
12. 如請求項11之物件，其係呈手套、導管或保險套形式。