

## 五、發明說明( )

### 發明領域

本發明是關於苯乙烯系樹脂之製法，更明確的說，本發明是關於一種在使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末進行揮發和擠壓操作製成丸粒之情況下，其黃變現象可獲得有效抑制之方法，或關於一種丸粒中殘留揮發成分(例如未反應單體)能夠經濟有效的獲得減少之方法。

### 發明背景

具備間規組態之苯乙烯系聚合物是由具備非規組態之苯乙烯系聚合物經改良後製得，其耐熱性和化學抗性都極優異。

本發明群已成功開發出一種具備高間規性之苯乙烯系聚合物，本發明群進一步更揭示出，此種苯乙烯系聚合物可用某種觸媒製得，該觸媒之組成包括鈦化合物、有機鋁化合物與縮合劑之催化產物(一種烷基鋁氧烷)、或配位錯合物(含陽離子和陰離子，其中有多個基團與金屬結合)(參見日本專利特開昭62-187708號公報及特開平04-249503號公報)。

上述苯乙烯系聚合物可利用無溶解聚合法或漿液聚合法製備，但在利用這些方法製備上述苯乙烯系聚合物之情況下，從觸媒活性和生產力的觀點來看，苯乙烯先經高度濃縮之後再予以聚合的做法是比較有利的。然而，此種方法是使用含有鋁、鈦或鐵等金屬之觸媒，因此在製得的聚合物中會殘留大量的金屬成分，其數量和種類

## 五、發明說明( > )

則依選用的觸媒而定。這殘留之金屬成分是造成聚合物分子量及色調劣化之主因。因此，有必要藉由脫灰處理(去除殘留觸媒)降低聚合物中觸媒成分之殘留量。

就脫灰處理方法而言，包括添加脫灰劑之方法，用膨脹劑膨潤聚合物之方法，以及上述各方法中提高處理溫度以改良脫灰效率之方法。

然而，這些方法都有問題存在。例如，脫灰效率不佳、需要洗滌步驟、以及難以穩定的操作、等等。

也就是說，在包含添加脫灰劑的處理方法中，去除脫灰劑的步驟是必要的，其必須使用大量的溶劑，這將使製程變得複雜並增加設備成本。而在包含添加膨潤劑的處理方法中，去活化及脫灰處理雖可在相當溫度和的條件下進行，但聚合物卻有可能溶解或凝集(依聚合物之組成及轉化情況、處理溶液之組成及處理溫度而定)。因此，無法達到穩定的操作。另外，當聚合物膨潤時，一些含有殘留觸媒溶液之廢液會跑進聚合物中，因此金屬含量無法降到相當的程度。

因此，開發一種穩定且簡單地製備一種其黃變現象可獲得有效抑制且具備良好特性之苯乙烯系聚合物之方法是有必要的。

另一方面，在利用無溶劑聚合法或漿液聚合法製備上述苯乙烯系聚合物之情況下，製得的聚合物中含約0.1-50重量%殘留揮發成分(例如未反應單體)。因此，在聚合之後必須進行後處理，亦即利用乾燥機進行乾燥揮

## 五、發明說明( )

發處理，以從中去除殘留的揮發成分(例如單體)。

然而，在使用乾燥機去除殘留揮發成分之情況下，滯留時間將會延長，這是不經濟的。另外，大量的未反應單體等都很容易殘留在產物中，如此將造成模製品的不良，而薄膜之透明度等也都會變差，這樣製成的模製品將不再適合做為食品之包裝材料之使用。

因此，有必要開發一種經濟有效的從利用無溶劑聚合法或漿液聚合法製得的苯乙烯系聚合物中去除殘留揮發成分(例如未反應單體)之方法。

## 發明揭示

本發明是在上述狀況下發展出來的。也就是說，本發明的目的是提供一種穩定且有效的藉助簡單方式製出其中黃變現象可獲得有效抑制且可利用該丸粒製出高品質模製品之苯乙烯系聚合物丸粒之方法。

本發明另一目的是提供一種穩定且有效的製備苯乙烯系聚合物丸粒之方法，其中在苯乙烯系聚合物粉末中殘留的揮發成分(例如未反應單體)在擠壓階段可獲得經濟有效的減量，使得製成的模製品具備高品質，只含有少量的殘留揮發成分，而在模製操作時也不再有害臭氣味發出。

本發明群經努力研究以期能達到上述目的。結果發現，如果是在水、醇類或抗氧化劑存在的情況下使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末進行揮發及擠壓操作製成丸粒，即可以穩定且有效的製得黃變現象獲

## 五、發明說明(4)

得有效抑制之苯乙烯系聚合物丸粒，而且我們還發現，如果苯乙烯系聚合物粉末是在水存在的情況下進行揮發及擠壓操作，則可以穩定有效的製得其中殘留揮發成分(例如未反應單體)獲得有效減量之苯乙烯系聚合物丸粒。根據此一發現，本發明乃得以完成。

也就是說，本發明係關於：

(1)一種苯乙烯系樹脂之製法，其包括在水存在的情況下使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末進行擠壓操作之步驟(本發明第一個特徵)。

(2)一種苯乙烯系樹脂之製法，其包括在醇類存在的情況下使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末進行擠壓操作之步驟(本發明第二個特徵)。

(3)一種苯乙烯系樹脂之製法，其包括在抗氧化劑存在的情況下使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末進行擠壓操作之步驟(本發明第三個特徵)。

本發明之最佳模式

本發明(第一、第二及第三特徵)是關於黃變現象可獲得抑制之苯乙烯系聚合物丸粒之製法，而本發明第一個特徵是關於其中殘留揮發成分(例如未反應單體)可獲得減量之苯乙烯系聚合物丸粒之製法。

適用於本發明之苯乙烯系聚合物是那些具備間規組態者。所謂苯乙烯系聚合物具備之間規組態代表其立體化學構造具備間規結構，亦即在其立體結構中，側鏈上之苯基和經取代之苯基是呈交替方式位在碳-碳主鏈之反

## 五、發明說明 ( r )

側。此立體異構性可利用同位素碳核磁共振方法 ( $^{13}\text{C}$ -NMR 方法) 定量測得。此種可依  $^{13}\text{C}$ -NMR 方法測得之立體異構性係根據多個連續構成單位所存在的數目而定。例如，如果連續單位數為兩個，則立體異構性稱為二元組；如連續單位數為三個，則立體異構性稱為三元組；如連續單位數為五個，則立體異構性稱為五元組。本發明所謂“具備間規組態之苯乙烯系聚合物”代表苯乙烯系聚合物中間規性含量(以消旋二元組在 75% 以上，而以 85% 以上為較佳，或含量以消旋五元組在 30% 以上，而以 50% 以上為較佳。“苯乙烯系聚合物”之例子包括利用芳族乙烯基化合物做為單體聚合得到之聚合物，例如苯乙烯；烷基苯乙烯，例如對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、和對-第三丁基苯乙烯；鹵化苯乙烯，例如對氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對溴苯乙烯、鄰溴苯乙烯、間溴苯乙烯、對氟苯乙烯、鄰氟苯乙烯、間氟苯乙烯和鄰甲基-對-氟苯乙烯；烯基苯乙烯，例如二乙烯基苯、對-異丙烯基苯乙烯、4-乙烯基聯苯、3-乙烯基聯苯和2-乙烯基聯苯；烷氧苯乙烯，例如甲氧苯乙烯和乙氧苯乙烯；和胺苯乙烯，例如二甲基胺苯乙烯和二苯基胺苯乙烯；利用這些芳族乙烯基化合物兩種以上做為共聚單體共聚合製得之共聚物；這些聚合物和共聚物之混合物；以及於其中添加顏料等添加劑之物質。

## 五、發明說明 ( b )

此類苯乙烯之分子量並沒有特別的限制，但一般其重量平均分子量以 10,000-3,000,000 為較佳，而以 50,000-1,500,000 為更佳。此外，其分子量分佈範圍也同樣沒有限制，也就是說，具備各種不同分子量分佈之苯乙烯系聚合物都適用。此種具備間規組態之苯乙烯系聚合物之熔點是在 160-310℃ 之範圍內，因此與傳統具備非規組態之苯乙烯系聚合物相比，此種苯乙烯系聚合物之耐熱性是極佳的。

有關此種具備間規組態之苯乙烯系聚合物之製法並沒有特別的限制，例如，可在一種已知觸媒存在的情況下利用一種以上的苯乙烯單體之聚合反應或兩種以上的苯乙烯單體之共聚合反應製得（單體與上述之苯乙烯系聚合物相對應），此種觸媒包括：(a) 過渡金屬化合物，(b) 包含陽離子和陰離子，且其中有多個基團與金屬連結之配位錯合物，或鋁氧烷，如有必要，可再加上 (c) 含金屬化合物之烷基。

在本發明中，具備間規組態之苯乙烯系聚合物是利用擠製機先進行揮發，然後擠壓形成丸粒。此種揮發-擠壓操作在本發明第一個特徵中必須有水的存在，在本發明第二個特徵中必須有醇類的存在，在本發明第三個特徵中則必須有抗氧化劑的存在。

在本發明第一個特徵中，揮發-擠壓操作是在有水存在的情況下進行。如此製得的是黃變現象可獲得有效抑制之苯乙烯系聚合物丸粒，其黃變現象 (YI) 值可降到 30

## 五、發明說明(7)

以下，而以15以下為較佳。在此情況下，相對於具備間規組態之苯乙烯系聚合物之重量基底，水之用量一般是在0.01-5重量%之間，而以0.1-3重量%為較佳，又以0.5-1.5重量%為更佳。水可直接加入擠製機中，也可以加入苯乙烯系聚合物中。另外，水也可以加入熔融且已經塑化的苯乙烯系聚合物粉末中。此外，如果使用具有多個氣孔的擠製機進行擠壓時，則水可以在揮發步驟完成之後通過最後一個氣孔之上游側加入。如果是使用多台擠製機進行擠壓之情況，同樣的，水在揮發步驟完成之後透過位在最下游側的那台擠製機之最後一個氣孔之上游側上任一之氣孔加入。另外，加入的水可為液態或水蒸氣狀態。

在苯乙烯系聚合物中揮發成分(例如未反應單體)的量一般大約在0.1-50重量%之間，水的添加將有助於此揮發成分量的減少，一般而言，添加水可使得揮發分量降至1000ppm以下。

另一方面，在本發明第二個特徵中，揮發-擠壓出操作是在醇類存在的情況下進行，其製得的同樣是幾乎沒有黃變現象發生之苯乙烯系聚合物丸粒。一般而言，其YI值可控制在30以下，而以15以下為較佳。在此狀況下，相對於具備間規組態之苯乙烯系聚合物之重量基底，醇類之用量一般是在0.01重量%以上，而以0.1-5重量%為較佳，又以0.7-3重量%為更佳。醇類可直接加入擠製機中，也可以加入苯乙烯系聚合物中。另外，醇類也

## 五、發明說明( 8 )

可以加入熔融且已經塑化的苯乙烯系聚合物粉末中。此外，如果使用的擠製機具有多個氣孔時，則醇類可以在揮發步驟完成之後透過最後一個氣孔之上游側上任一之氣孔後加入。如果是使用多台串聯之擠製機之情況，同樣的，醇類也是在揮發步驟完成之後透過位在最下游側的那台擠製機之最後一個氣孔之上游側上任一之氣孔加入。

適用於本發明之醇類的例子包括：含1-4個碳原子之脂族醇，例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇，其中以甲醇和乙醇為較佳。這些醇類無論單獨或混合使用均可。

在本發明第三個特徵中，揮發-擠壓操作是在抗氧化劑存在的情況下進行，其製得的同樣是幾乎沒有黃變現象發生之苯乙烯系聚合物丸粒。一般而言，其YI值可控制在30以下，而以15以下為較佳。在此狀況下，相對於具備間規組態之苯乙烯系聚合物之重量基底，抗氧化劑之用量一般是在0.001-5重量%以上，而以0.01-2重量%為較佳，又以0.1-0.4重量%為更佳。抗氧化劑可直接加入擠製機中，也可以加入苯乙烯系聚合物中。另外，抗氧化劑也可以加入熔融且已經塑化的苯乙烯系聚合物粉末中。此外，如果使用的具有多個氣孔擠製機進行擠壓時，則抗氧化劑可以在揮發步驟完成之後透過最後一個氣孔之上游側之任一氣孔加入。如果是使用多台串聯之擠製機進行擠壓之情況，同樣的，抗氧化劑也是在揮發步驟完成之後透過位在最下游側的那台擠製出機之最後

## 五、發明說明(9)

一個氣孔之上游側之任一氣孔加入。此種粉狀抗氧化劑可以未經處理即加入，也可以先溶解在芳族烴溶劑中之後才加入。

適用於本發明之抗氧化劑可從酚系抗氧化劑或磷酸系抗氧化劑群中選出。多種抗氧化劑的組合也是可以接受的。

酚系抗氧化劑的種類並沒有特別的限制，典型的例子包括：2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基酚、正-十八基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯、異戊四基-肆-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯甲基)-4-甲苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二-第三戊苯基)乙基]4,6-二-第三戊苯基丙烯酸酯、三乙二醇-雙-[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、3,9-雙-[1,1-二-甲基-2-( $\beta$ -3-第三丁基-4-羥基-5-甲苯基)-丙醯氧基]乙基-2,4,8,10-四氧螺[5,5]十一烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥苯甲基)苯、參(3,5-二-第三丁基-4-羥苯甲基)異三聚氰酸酯、參(4-第三丁基-2,6-二-甲基-3-羥苯甲基)異三聚氰酸酯、和2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基-苯胺基)-1,3,5-三吡，其中以異戊四基-肆-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]和2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基-苯

## 五、發明說明(10)

胺基)-1,3,5-三吡為較佳。

磷酸系抗氧化劑的種類並沒有特別的制限,典型的例子包括:肆(2,4-二-第三丁苯基)-4,4'-伸聯苯基亞磷酸酯、參(2,4-二-第三丁苯基)亞磷酸酯、2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三丁苯基)-辛基亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三丁基-4-甲苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、二(壬苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、苯基-雙酚A-異戊四醇二亞磷酸酯、二硬脂基異戊四醇二亞磷酸酯、二辛基異戊四醇二亞磷酸酯、二月桂基異戊四醇二亞磷酸酯、二苯基異戊四醇二亞磷酸酯、二環己基異戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三-第三丁苯基)異戊四醇二亞磷酸酯,2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三丁苯基)氟亞磷酸酯、亞磷酸參(十一)酯、亞磷酸參(十二)酯、亞磷酸苯基異辛酯、亞磷酸苯基十一酯、亞磷酸苯基十二酯、亞磷酸二苯基異辛酯、亞磷酸二苯基異癸酯、亞磷酸二苯基十二酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸參(單壬苯基)酯和亞磷酸參(二壬苯基)酯,其中以雙(2,6-二-第三丁基-4-甲苯基)異戊四醇二亞磷酸酯為較佳。

在本發明第一、第二和第三個特徵中,適合做為揮發-擠壓操作之擠製機為具有一個或多個氣孔之通氣型擠製機,此類擠製機也可以用一台以上的單軸擠製機、互啮合(intermeshing)型單向旋轉雙軸擠製機、互啮合型擠製機、非互啮合型反向旋轉雙軸擠製機等串連在一

## 五、發明說明(II)

起使用。必要時，在擠製機下游側可再安裝一台齒輪泵。每一個氣孔的內壓都在0到一大氣壓範圍內，而以0-200Torr為較佳，又以0-50Torr為更佳。如果氣孔之內壓太高，則揮發作用將難以完全。擠壓之溫度最好是在聚合物之熔點到400℃之間，擠壓速率需符合方程式

$$Q / (D \times H \times V) = 1.5 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$$

(其中Q為擠壓速率(kg/hr); D為螺徑(m); H為螺溝深度(m); V為螺之週邊速度(m/sec))。如果使用多台串聯之擠製機，則以上擠製速率是代表最下游那一台擠製機出口之擠製速率。擠製機之螺之週邊速度是依螺徑及聚合物處理量等因素而定，但為有效促進氣孔表面之更新，此速度通常是以0.1-3.5m/sec為較佳。此速度如超過3.5m/sec，將產生異常的熱，動力成本也免不了必須增加。

在本發明中，擠製時樹脂之溫度通常是以在可塗佈苯乙烯系聚合物之熔點到400℃之間為較佳。樹脂溫度如超過400℃，苯乙烯系聚合物粉末將很容易分解。因此，樹脂溫度最好是在聚合物之熔點到370℃之間。在此情況下，擠製機之汽缸溫度是以設定在室溫到400℃之間為較佳，而要在玻璃轉移溫度到370℃之間為更佳，又要在玻璃轉移溫度到320℃之間為最佳。

在本發明中(包括第一、第二和第三個特徵)，為使黃變現象獲得有效抑制，並且為提高揮發效率(本發明第一特徵)，可於擠製機中注入惰性氣體(例如氮氣、氬氣、氧氣或二氧化碳)或惰性液體。

## 五、發明說明 ( 12 )

此外，本發明之第一、第二和第三個特徵可與揮發-擠壓之實施例做適度的結合。

本發明以下將做更詳盡之解說，這些實施例對本發明之範圍並沒有限制。

### 實施例 1

使用具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末，以潤濕狀態為基準，其黏度平均分子量為 330,000，平均粒徑為 160  $\mu$ m，並且含 1.8 重量% 的苯乙烯（即殘留單體），將水加入苯乙烯系聚合物粉末中，加入量相對於聚合物粉末重量基底，為 1.0 重量%，此含水粉末隨即進行揮發和擠壓操作，條件是汽缸溫度 290°C，成形溫度 300-320°C，第一氣孔之內壓 200 Torr，第二氣孔之內壓 20 Torr，螺之週邊速度 0.5 m/sec（同向旋轉），擠壓速率 55 kg/hr，亦即  $Q/(D \times H \times V) = 2.6 \times 10^{-5}$ ，使用 Japan Steel Works, Ltd. 公司製之雙螺擠製機 [TEX44-XCT (L/D = 38.5, = 47 mm, H = 9.0 mm, 氣孔數 = 2)]。

製得之聚合物收集成丸粒型態，並根據 JI-S-K-7150 方法測得聚合物之 YI 值為 14。聚合物中殘留單體量則以氣相層析術測定。結果顯示聚合物中苯乙烯單體之含量為 800 ppm。

### 實施例 2

除了本來添加水到苯乙烯系聚合物粉末之步驟改質將水饋入擠製機第一個氣孔下游側上面的氣孔之外，依實施例 1 相同程序進行揮發-擠壓操作。製得之聚合物收

## 五、發明說明 ( 13 )

集成丸粒型態，測得聚合物之 YI 值為 14。聚合物中殘留單體量為 750 ppm。

### 比較例 1

除了不添加水之外，依實施例 1 相同程序進行揮發 - 擠壓操作。製得之聚合物收集成丸粒型態，測得聚合物之 YI 值為 40。聚合物中殘留單體量為 1000 ppm。

### 實施例 3

使用具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末，以潤濕狀態為基準，其黏度平均分子量為 300,000，平均粒徑為 300  $\mu$  m，並且含 30 重量 % 的苯乙烯（即殘留單體），將甲醇加入苯乙烯系聚合物粉末中，加入量相對於聚合物粉末重量基底，為 2.0 重量 %，此含醇粉末隨即進行揮發和押出操作，條件是汽缸溫度 290 $^{\circ}$ C，成形溫度 300-320 $^{\circ}$ C，第一氣孔之內壓 200 Torr，第二氣孔之內壓 20 Torr，螺之週邊速度 0.5 m/sec（同向旋轉），擠壓速率 28 kg/hr，亦即  $Q/(D \times H \times V) = 1.32 \times 10^5$ ，使用 Japan Steel Works, Ltd. 公司製之雙螺擠製機 [ TEX44-XCT (L/D = 38.5, D = 47 mm, H = 9.0 mm, 氣孔數 = 2) ]。

製得之聚合物收集成丸粒型態，此聚合物之 YI 值為 13。

### 實施例 4

除了本來添加甲醇到苯乙烯系聚合物粉末之步驟改成饋入押出機第一個氣孔下游側上面的氣孔之外，依實施例 3 相同程序進行揮發 - 擠壓操作。製得丸粒之 YI 值為 12。

### 實施例 5

## 五、發明說明 (14)

除了以乙醇取代甲醇之外，依實施例3相同程序進行揮發-擠壓操作。製得丸粒之YI值為14。

### 比較例2

除了不添加甲醇之外，依實施例3相同程序進行揮發-擠壓操作。製得丸粒之YI值為43。

### 實施例6

使用具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末，以潤濕狀態為基準，其黏度平均分子量為250,000，平均粒徑為200  $\mu\text{m}$ ，並且含29重量%的苯乙烯(即殘留單體)，將Ciba-Geigy公司製之Irganox 1010加入苯乙烯系聚合物粉末中，加入量相對於聚合物粉末重量基底，為2.0重量%，所得混合物隨即進行揮發和擠壓操作，條件是汽缸溫度290 $^{\circ}\text{C}$ ，成形溫度300-320 $^{\circ}\text{C}$ ，第一氣孔之內壓200 Torr，第二氣孔之內壓20Torr，螺之週邊速度0.5m/sec(同向旋轉)，擠壓速率28kg/hr，亦即 $Q/(D \times H \times V) = 1.32 \times 10^5$ ，使用Japan Steel Works, Ltd.公司製之雙軸押出機 [TEX44-XCT(L/D=38.5, D=47mm, H=9.0mm, 氣孔數=2)]。

製得之聚合物收集成丸粒型態，此聚合物之YI值為18。

其中Irganox 1010亦即異戊四基-腈 [3-3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]。

### 實施例7

依實施例6相同程序進行揮發-擠壓操作。但是，其中苯乙烯系聚合物粉末在擠製機中經塑化及熔化之後添

## 五、發明說明(15)

加 Irganox 1010 到 苯 乙 烯 系 聚 合 物 粉 末 之 步 驟 改 成 加 入 相 對 於 聚 合 物 粉 末 重 量 基 底 2.0 重 量 % 之 10 重 量 % 之 Irganox 1010 之 乙 苯 溶 液 。 製 得 丸 粒 之 YI 值 為 17。

## 實施例 8

除了用 Adeca-Argas Co., Ltd. 公司製之 PEP36 取代 Ciba-Geigy 公司製之 Irganox 1010 之外，依實施例 6 相同程序進行揮發-擠壓操作。製得丸粒之 YI 值為 20。

其中 PEP36 即 雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基) 異戊四醇二亞磷酸酯。

## 比較例 3

除了不添加 Ciba-Geigy 公司製之 Irganox 1010 之外，依實施例 6 相同程序進行揮發-擠壓操作。製得丸粒之 YI 值為 41。

## 實施例 9

將黏度平均分子量為 340000、含 17 重量% (以潤濕狀態為基準) 苯乙烯作為殘留單體之具間規構造的苯乙烯系聚合物粉末，利用 2 台串聯之日本製鋼所公司製雙軸擠製機 [TEX 65 (D = 69mm, H = 12.5mm)]、條件是在汽缸溫度 290-320 °C，在下流側擠製機中設置三個氣孔，成形溫度為 310 °C，第一氣孔之內壓為 700 torr，第二氣孔之內壓為 10 torr，第三氣孔之內壓為 10 torr，螺之圓周速度為 1.1 m/s (第一擠製機)、0.55 m/s (第二擠製機)、擠製量為 166 kg/h，進行揮發和製粒

### 五、發明說明(16)

， $Q/(D \times H \times V)$  為  $1.75 \times 10^5$  (第一擠製機)、 $3.50 \times 10^5$  (第二擠製機)。又，水添加位置在第一氣孔和第三氣孔間之添加量為 2 重量% (對粉末之供給量)；在第二氣孔和第三氣孔間之添加量為 1 重量% (對粉末之供給量)。

以粒狀收集之聚合物之 YI 值為 12，該聚合物中之殘留單體量係利用氣相層析術測定。結果顯示聚合物中含有 700 ppm 之苯乙烯單體。

#### 工業應用之可能性

根據本發明，具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末是使用擠製機進行揮發和擠壓操作而穩定且有效的製成丸粒，製成之丸粒不僅黃變現象可獲得有效抑制。而且其中殘留揮發成分(例如未反應單體)之含量也極少。

因此，依本發明方法製得之苯乙烯系聚合物適合做為各種工業產品之材料，因此，其在工業上的重要性是相當顯著的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

310330

申請日期	83. 5. 24
案 號	83106177
類 別	C08F 1/08

公告本

85. 2. 4  
年 月 日  
正  
補

310330

310330

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl<sup>6</sup>

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	苯乙烯系樹脂之製法 (86年 2月 1日修正)
	英 文	Process for Preparing Styrenic Resin
二、發明 創作人	姓 名	1. 小野 寺 勤 2. 深田 和 義 3. 佐 伯 孝
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
	住、居所	1. 千葉縣市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化學株式會社內 2. 同上 3. 同上
三、申請人	姓 名 (名稱)	出光石油化學股份有限公司 (出光石油化學株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	東京都港區芝五丁目6番1號
	代 表 人 姓 名	河野映二郎

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

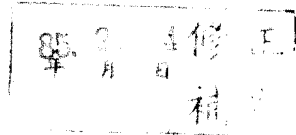
訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6



本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1995年5月26日特願平7-127727  
 1995年5月26日特願平7-127728  
 1995年5月26日特願平7-127729

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

## 苯乙烯系樹脂之製法)

本發明揭示苯乙烯系樹脂之製法，其包括在水、具1-4個碳原子之脂族醇類或選自酚系抗氧化劑和磷系抗氧化劑之抗氧化劑存在的情況下，使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物(SPS)粉末，於該聚合物之熔點至370℃之樹脂溫度下、在各氣孔之內壓為0至大氣壓下進行揮發-擠壓操作而製得丸粒之步驟，其中擠壓操作係在0.01-5重量%（相對於苯乙烯系聚合物粉末重量基底）水之存在下進行之；或係在0.01重量%或以上（相對於苯乙烯系聚合物粉末重量基底）醇之存在下進行之；或係在0.001至5重量%（相對於苯乙烯系聚合物粉末重量基底）抗氧化劑存在下進行之；且該苯乙烯系聚合物包括利用芳族乙烯基化合物做為單體聚合得到之聚合物，例如苯乙烯；烷基苯乙烯，例如對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、和對-第三丁基苯乙烯；鹵化苯乙烯，例如對氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對溴苯乙烯、鄰溴苯乙烯、間溴苯乙烯、對氟苯乙烯、鄰氟苯乙烯、間氟苯乙烯和鄰甲基-對-氟苯乙烯；烯基苯乙烯，例如二乙烯基苯、對-異丙烯基苯乙烯、4-乙烯基聯苯、3-乙烯基聯苯和2-乙烯基聯苯；烷氧苯乙烯，例如甲氧苯乙烯和乙氧苯乙烯；和胺苯乙烯，例如二甲基胺苯乙烯和二苯基胺苯乙烯；利用這些芳族乙烯基化合物兩種以上做為共聚單體共聚製得之共聚物；這些聚合物和共聚物之混合物；以及於其中添加顏料等添加劑之物質。根據本發明，揮發-擠壓操作在水、醇類或抗氧化劑存在的情況下能夠穩定且有效的製得黃變現象可獲得有效抑制之苯乙烯系聚合物丸粒，而且本發明揮發-擠壓操作在水存在的情況下則能夠穩定且有效的製得其中只含少量殘留揮發成分（例如未反應單體）之苯乙烯系聚合物丸粒。

## 四、英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR PREPARING STYRENIC RESIN )

A process for preparing a styrenic resin is herein disclosed which comprises the step of volatilizing extruding a styrenic polymer (SPS) powder having a syndiotactic configuration in the presence of water, an alcohol having 1 to 4 carbon atoms or an antioxidant selected from phenolic antioxidants and phosphoric antioxidants by the use of an extruder at a resin temperature in the range of from the melting point of said polymer to 370°C under the internal pressure of the each vent of 0 to atmospheric pressure, to obtain pellets, wherein the extrusion is carried out in the presence of water in an amount of 0.01 to 5% by weight based on the weight of the styrenic polymer powder; or the extrusion is carried out in the presence of the alcohol in an amount of 0.01% by weight or more based on the weight of the styrenic polymer powder; or the extrusion is carried out in the presence of the antioxidant in an amount of 0.001 to 5% by weight based on the weight of the styrenic polymer powder; and the styrenic polymer include polymers obtained by polymerizing aromatic vinyl compounds as monomers, for example, styrene; alkylstyrenes such as p-methylstyrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, 2,5-dimethylstyrene, 3,4-dimethylstyrene, 3,5-dimethylstyrene and p-t-butylstyrene; halogenated styrenes such as p-chlorostyrene, o-chlorostyrene, m-chlorostyrene, p-bromostyrene, o-bromostyrene, m-bromostyrene, p-fluorostyrene, o-fluorostyrene, m-fluorostyrene and o-methyl-p-fluorostyrene; alkenylstyrenes such as divinylbenzene, p-isopropenylstyrene, 4-vinylbiphenyl, 3-vinylbiphenyl and 2-vinylbiphenyl; alkoxy styrenes such as methoxystyrene and ethoxystyrene; and aminostyrenes such as dimethylaminostyrene and diphenylaminostyrene, copolymers obtained by copolymerizing two or more kinds of these aromatic vinyl compounds as comonomers, mixtures of these polymers and copolymers, and these substances to which various kinds of additives such as pigments are added.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

紛

## 六、申請專利範圍

第 85106177 號「苯乙烯系樹脂之製法」專利案

(86年 2月 1日 修正)

### 六 申請專利範圍：

1. 一種苯乙烯系聚合物之製法，其包括在水存在的情況下，使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末於該聚合物之熔點至 370 °C 之樹脂溫度下、在各氣孔之內壓為 0 至大氣壓下進行擠壓操作之步驟，其中擠壓操作係在 0.01-5 重量% (相對於苯乙烯系聚合物粉末重量基底) 水之存在下進行之；且該苯乙烯系聚合物包括利用芳族乙烯基化合物做為單體聚合得到之聚合物，例如苯乙烯；烷基苯乙烯，例如對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、和對-第三丁基苯乙烯；鹵化苯乙烯，例如對氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對溴苯乙烯、鄰溴苯乙烯、間溴苯乙烯、對氟苯乙烯、鄰氟苯乙烯、間氟苯乙烯和鄰甲基-對-氟苯乙烯；烯基苯乙烯，例如二乙烯基苯、對-異丙烯基苯乙烯、4-乙烯基聯苯、3-乙烯基聯苯和 2-乙烯基聯苯；烷氧苯乙烯，例如甲氧苯乙烯和乙氧苯乙烯；和胺苯乙烯，例如二甲基胺苯乙烯和二苯基胺苯乙烯；利用這些芳族乙烯基化合物兩種以上做為共聚單體共聚合製得之共聚物；這些聚合物和共聚物之混合物；以及於其中添加顏料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

等添加劑之物質。

2. 如申請專利範圍第1項苯乙烯系樹脂之製法，其中先水饋入擠製機之後，再進行擠壓操作。
3. 如申請專利範圍第1項苯乙烯系樹脂之製法，其中先將水加入苯乙烯系聚合物粉末中之後，再饋入擠製機，然後才進行擠壓操作。
4. 一種苯乙烯系樹脂之製法，其包括在具1-4個碳原子之脂族醇類存在的情況下，使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末於該聚合物之熔點至370℃之樹脂溫度下、在各氣孔之內壓為0至大氣壓下進行擠壓操作之步驟，其中擠壓操作係在0.01重量%或以上（相對於苯乙烯系聚合物粉末重量基底）醇之存在下進行之；且該苯乙烯系聚合物包括利用芳族乙烯基化合物做為單體聚合得到之聚合物，例如苯乙烯；烷基苯乙烯，例如對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、和對-第三丁基苯乙烯；鹵化苯乙烯，例如對氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對溴苯乙烯、鄰溴苯乙烯、間溴苯乙烯、對氟苯乙烯、鄰氟苯乙烯、間氟苯乙烯和鄰甲基-對-氟苯乙烯；烯基苯乙烯，例如二乙烯基苯、對-異丙烯基苯乙烯、4-乙烯基聯苯、3-乙烯基聯苯和2-乙烯基聯苯；烷氧苯乙烯，例如甲氧苯乙烯和乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 六、申請專利範圍

- 氯苯乙烯；和胺苯乙烯，例如二甲基胺苯乙烯和二苯基胺苯乙烯；利用這些芳族乙烯基化合物兩種以上做為共聚單體共聚合製得之共聚物；這些聚合物和共聚物之混合物；以及於其中添加顏料等添加劑之物質。
5. 如申請專利範圍第4項苯乙烯系樹脂之製法，其中先將醇類饋入擠製機之後，再進行擠壓操作。
6. 如申請專利範圍第4項苯乙烯系樹脂之製法，其中先將醇類加入苯乙烯系聚合物粉末中之後，再饋入擠製機，然後才進行擠壓操作。
7. 一種苯乙烯系樹脂之製法，其包括在選自酚系抗氧化劑和磷酸系抗氧化劑之抗氧化劑存在的情況下，使用擠製機對具備間規組態之苯乙烯系聚合物粉末於該聚合物之熔點至 $370^{\circ}\text{C}$ 之樹脂溫度下、在各氣孔之內壓為0至大氣壓下進行擠壓操作之步驟；其中擠壓操作係在0.001至5重量%（相對於苯乙烯系聚合物粉末重量基底）抗氧化劑存在下進行之；且該苯乙烯系聚合物包括利用芳族乙烯基化合物做為單體聚合得到之聚合物，例如苯乙烯；烷基苯乙烯，例如對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、和對-第三丁基苯乙烯；鹵化苯乙烯，例如對氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、間氯苯乙烯、對溴苯乙烯、鄰溴苯乙烯、間溴苯乙烯、對氟苯乙烯、鄰氟苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

乙烯、間氫苯乙烯和鄰甲基-對-氫苯乙烯；烯基苯乙烯，例如二乙烯基苯、對-異丙烯基苯乙烯、4-烯基聯苯、3-烯基聯苯和2-烯基聯苯；烷氫苯乙烯，例如甲氫苯乙烯和乙氫苯乙烯；和胺苯乙烯，例如二甲基胺苯乙烯和二苯基胺苯乙烯；利用這些芳族乙烯基化合物兩種以上做為共聚單體共聚合製得之共聚物；這些聚合物和共聚物之混合物；以及於其中添加顏料等添加劑之物質。

8. 如申請專利範圍第7項苯乙烯系樹脂之製法，其中先將抗氧化劑饋入擠製機之後，再進行擠壓操作。
9. 如申請專利範圍第7項苯乙烯系樹脂之製法，其中先將抗氧化劑加入苯乙烯系聚合物粉末中之後，再饋入擠製機，然後才進行擠壓操作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂