I499601

(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 I499601 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：099134004 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl.： *C08F255/02 (2006.01)* *C08F279/02 (2006.01)*
C08L51/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/07 歐洲專利局 09172468.2

(71)申請人：斯泰隆歐洲有限責任公司 (瑞士) STYRON EUROPE GMBH (CH)
瑞士

(72)發明人：鮑奎特 吉伯特C E BOUQUET, GILBERT C. E. (BE)；史利克曼 弗德里可斯 SLIJKERMAN, FREDERICUS (NL)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 1083463C CN 1727375A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 27 頁

(54)名稱

具有低橡膠交聯的耐衝性經修飾之單亞乙烯芳香族聚合物

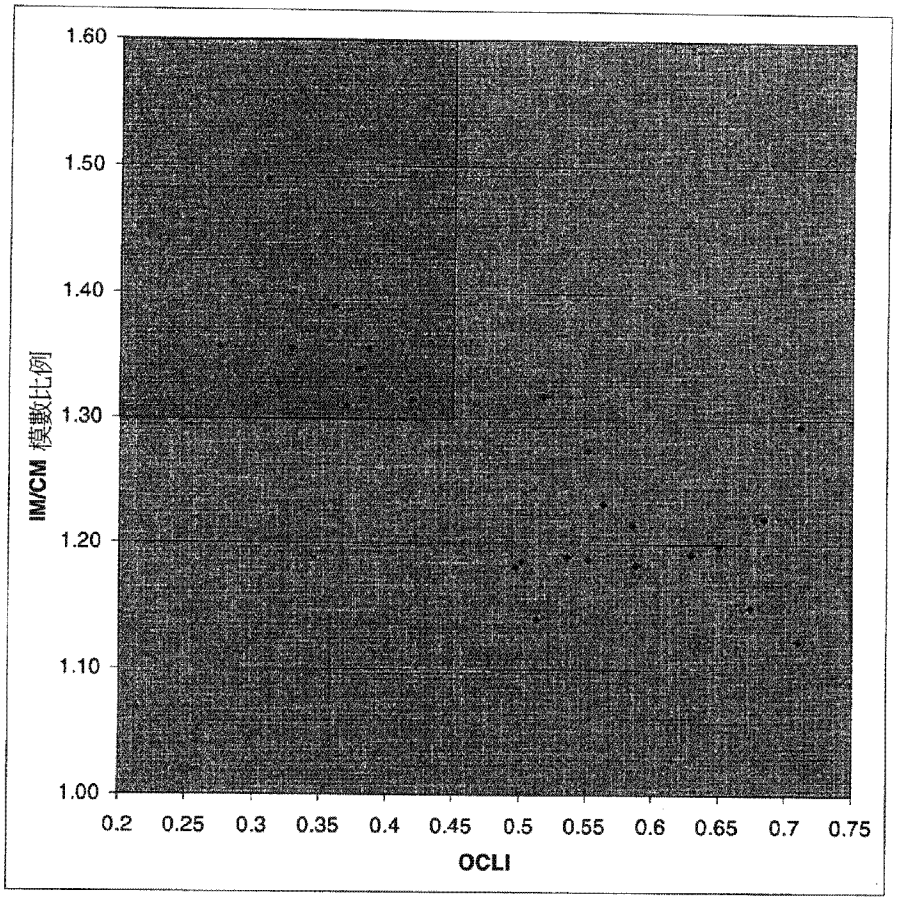
IMPACT-MODIFIED MONOVINYLIDENE AROMATIC POLYMER HAVING LOW RUBBER CROSSLINKING

(57)摘要

一種增加橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物之韌性/剛性平衡，例如 HIPS，其未增加聚合物之橡膠含量及/或改變平均橡膠粒子大小，其藉由一包含交聯橡膠步驟的方法，故該橡膠-改質聚合物具有一光學交聯指數(OCLI)<0.5 及一射出模製/壓縮模製(IM/CM)模數比例≧ 1.3。

The ductility/stiffness balance of a rubber-modified monovinylidene aromatic polymer, e.g., HIPS, is increased without increasing the rubber content of the polymer and/or changing the size of the average rubber particle by a process comprising the step of crosslinking the rubber such that the rubber-modified polymer has an optical crosslink index (OCLI) of < 0.5 and an injection molded/compression molded (IM/CM) modulus ratio≥1.3.

第 1 圖


1.60
1.50
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
IM/CM 模數比例
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.55
0.6
0.65
0.7
0.75
OCLI

I499601

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：99134004

※ 申請日：99.10.6.

※IPC 分類：C08F 255/02 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

具有低橡膠交聯的耐衝性經修飾之單亞乙烯芳香族聚合物
IMPACT-MODIFIED MONOVINYLIDENE AROMATIC POLYMER HAVING LOW RUBBER CROSSLINKING

二、中文發明摘要：

一種增加橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物之韌性/剛性平衡，例如HIPS，其未增加聚合物之橡膠含量及/或改變平均橡膠粒子大小，其藉由一包含交聯橡膠步驟的方法，故該橡膠-改質聚合物具有一光學交聯指數(OCLI)<0.5及一射出模製/壓縮模製(IM/CM)模數比例≧1.3。

三、英文發明摘要：

The ductility/stiffness balance of a rubber-modified monovinylidene aromatic polymer, e.g., HIPS, is increased without increasing the rubber content of the polymer and/or changing the size of the average rubber particle by a process comprising the step of crosslinking the rubber such that the rubber-modified polymer has an optical crosslink index (OCLI) of < 0.5 and an injection molded/compression molded (IM/CM) modulus ratio ≥1.3.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明有關含有單亞乙烯芳香族聚合物的組成物。

【先前技術】

發明背景

耐衝性-改質聚合物，例如與橡膠摻合或共聚合的聚合物，其具有在韌性(耐衝性)與剛性(模數)間具有一平衡。改良韌性的已知方法為增加改質聚合物的橡膠含量。然而，在嵌段聚合物中愈高的橡膠含量，則聚合物剛性較低。在需要特定量之剛性的應用中，橡膠含量的增加需要一在壁厚度的增加(以在負載下維持特定量的撓曲)。此相對意指生產物件更多的材料，且此相對意指生產物件的更多成本。

一橡膠改質聚合物之韌性/剛性平衡最佳化的另一可選用方法為減少橡膠粒子的平均大小。然而，此在特定應用中為不期待的，例如對於欲用於高抗環境應力龜裂(ESCR)應用之橡膠-改質聚合物，其需要大的橡膠粒子。

橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物之製造的優勢為一橡膠-改質聚合物具有改良的韌性/剛性平衡(參閱第3圖)而在聚合物未增加橡膠的量及/或減少橡膠粒子的平均大小。

【發明內容】

發明概要

在一實施例中，本發明為一使橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物之韌性/剛性平衡最佳化的方法，此方法包含橡膠

的交聯步驟，以使得橡膠-改質聚合物具有一少於(<)0.5之光學交聯指數(OCLI)。在一實施例中，本發明方法未增加在橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物中的橡膠量。在一實施例中，本發明方法未改變在橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物中的橡膠粒子大小。

在一實施例中，本發明為一橡膠-改質單亞乙烯聚合物，其中橡膠的交聯為可使改質的聚合物具有OCLI<0.5且一射出模製對壓縮模製(IM/CM)模數比例等於或大於(≧)1.3。

在一實施例中，本發明為一由橡膠-改質單亞乙烯聚合物製成的物件，其中該橡膠-改質單亞乙烯聚合物的橡膠交聯為可使改質的聚合物具有OCLI<0.5且一模數比例≧1.3。此物件可藉由任何合宜的方法製成，例如擠壓成型、射出成型、壓延、迴轉-成型、凝塑成型、吹模、熱成型及壓縮成型。

圖式簡單說明

第1圖為提出之實施例的拉伸模數比例與其光學交聯指數(OCLI)作圖。

第2圖為提出之實施例的缺口懸臂樑式衝擊值與其OCLI作圖。

第3圖為提出之實施例的缺口懸臂樑式衝擊值與其IM拉伸模數作圖。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

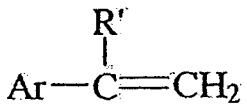
除非有相反的聲明、在上下文中隱示或在該技術領域中慣用，所有的份及百分比為基於重量表示且所有的測試方法在本發明申請日時為通用的。依美國專利法實務，任何引述的專利、專利申請案或文獻皆以其全文併入本案做為參考(或其對等的美國US版本亦併入參考)，特別是在此技術領域中有關合成技術之揭曉、定義(至不與任何由本發明特別提出定義不一致的範圍)及一般知識。

在此揭露書中的數值範圍為大約值，因此除非特別指明，其可包括在該範圍外的值。數值範圍包括所有及包含最低及最高值的所有值，若在任何最低值及最高值間有至少二單位之分隔，其以一單位增量。如一範例，若一組成、物理或其他性質為自100至1,000，例如分子量、黏度、熔融指數等，其目的為明確列舉所有的個別值如100、101、102等及次範圍如100至144、155至170、197至200等。對含有小於1之值或含大於1之分數(例如1.1、1.5等)的範圍，一單位適當的為視為0.0001、0.001、0.01或0.1。對於含有小於10之個位數(例如1至5)的範圍，一單位典型地被視為0.1。此些僅為特別欲達到之範例，且所有在列舉的最低值與最高值間之數值的可能組合視為明白提及於本說明書中。除了其他方面，在本說明書中提供的數值範圍為橡膠-改質聚合物組成量及OCLI與IM/CM值。

單亞乙芳香聚合物

單亞乙烯芳香族單聚合物與共聚物(各別且統稱為"聚合物"或"共聚物")係藉由聚合如USP 4,666,987、4,572,819

及4,585,825中所述的單亞乙烯芳香族單體製備。適於製造用於本發明實施之聚合物與共聚物的單亞乙烯芳香族單體較佳為具有下式：



其中R'為氫或甲基，Ar為一具有1至3芳香族環的芳香族環結構，其具有或不具有烷基、鹵代基或鹵代烷基取代基，其中任一烷基含有1至6碳原子且鹵代烷基為指一鹵素取代之烷基。較佳地，Ar為苯基或烷基苯基(其中苯環的烷基含有1至10碳原子，較佳為1至8且更較佳1至4碳原子)，以苯基為最佳。可使用之典型單亞乙烯芳香族單體包括：苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯甲苯的所有異構物，特別是對-乙烯甲苯、乙烯苯乙烯的所有異構物、苯丙烯、乙烯雙苯基、乙烯萘、乙烯蒽及其相似者，且以具苯乙烯的混合物為較佳。

此單亞乙烯芳香族單體可與一或一以上之一範圍的其他可共聚單體共聚合。較佳的共單體包括腈單體如丙烯腈、甲基丙烯腈及反丁烯二腈；(甲基)丙烯酸酯單體如甲基丙烯酸甲酯或n-丁基丙烯酸酯；順丁烯二酸酐及/或N-芳基順丁烯二醯亞胺如N-苯基順丁烯二醯亞胺，及共軛及非共軛二烯。代表性的共聚物包括苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物。此共聚物基本上佔共聚物的重量含有至少約1wt%自共單體衍生的單元，較佳至少約2wt%及更較佳至少約5wt%。典型地，自共單體衍生的單元之最大量佔共聚物重量的約

40wt%，較佳約35wt%且更較佳約30wt%。

用於實施本發明的單亞乙烯芳香族聚合物之重量平均分子量(Mw)可有很大的不同。特別因機械強度的原因，此Mw典型地至少約100kg/mol，較佳至少約120kg/mol，更較佳至少約130kg/mol且最較佳至少約140kg/mol。特別因加工性的原因，此Mw典型地少於或等於約400kg/mol，較佳少於或等於約350kg/mol，更較佳少於或等於約300kg/mol且最較佳少於或等於約250kg/mol。

相似於Mw，用於實施本發明的單亞乙烯芳香族聚合物之數平均分子量(Mn)可有很大的不同。特別因機械強度的原因，此Mn典型地為至少約30kg/mol，較佳至少約40kg/mol，更較佳至少約50kg/mol且最較佳至少約60kg/mol。且特別因加工性的原因，此Mn典型地為少於或等於約130kg/mol，較佳少於或等於約120kg/mol，更較佳少於或等於約110kg/mol且最較佳少於或等於約100kg/mol。

有關Mw及Mn值，已知為聚分散度或分子量分佈之Mw/Mn比例可有很大的不同。典型地，此比例為至少約2，且較佳大於或等於約2.3。此比例典型地少於或等於約4，且較佳少於或等於約3。此Mw及Mn典型地藉由使用聚乙烯標準校正的凝膠滲透層析術測定。

橡膠

此橡膠可為任何具有玻璃轉化溫度(Tg)不高於約0℃的橡膠聚合物，較佳為不高於約-20℃，如依ASTM D-756-52T測定者。Tg可藉由微差掃描熱量法(DSC)測定。

適用於本發明的橡膠為具有溶液黏度為在約5至約300cPs範圍者(在20℃以5重量百分比於苯乙烯中)及Mooney黏度為約5至約100(ML1+4，100℃)。合宜的橡膠包括但未限制為二烯橡膠、二烯嵌段橡膠、丁基橡膠、乙烯-丙烯(EP)橡膠、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)橡膠、乙烯共聚物橡膠、丙烯酸酯橡膠、含鹵素橡膠、矽酮橡膠及此些橡膠的二或二以上者的混合物。橡膠-形成單體與其他可共聚單體的異種聚合物亦合適。合宜的二烯橡膠包括但未限制為共軛1,3-二烯，例如丁二烯、異戊二烯、戊二烯、氯丁二烯或此些二烯之二或二者以上的混合物。合宜的橡膠亦包括共軛1,3-二烯之均聚物、及共軛1,3-二烯與一或一以上之可共聚單烯化未飽和單體之異種聚合物，例如異丁烯與異戊二烯的共聚物。

較佳的橡膠為二烯橡膠如聚丁二烯、聚異戊二烯、聚戊二烯、聚氯丁二烯及二烯橡膠之相似者或混合物，亦即任何一或一以上之共軛1,3-二烯的橡膠聚合物，且以1,3-丁二烯為較佳。此橡膠包括1,3-丁二烯與一或一以上之可共聚單體之均聚物與共聚物，如前述之單亞乙烯芳香族單體，以苯乙烯為佳。較佳之1,3-丁二烯共聚物為具嵌段或錐形嵌段橡膠，其中在1,3-丁二烯共聚物重量中1,3-丁二烯橡膠為至少約30wt%，更較佳至少約50wt%，又更較佳為至少約70wt%，且又更較佳為至少約90wt%，與較佳為高至約70wt%的單亞乙烯芳香族單體，更較佳為高至約50wt%，又更較佳高至約30wt%，且再更較佳為高至約10wt%。

在本發明之橡膠-改質聚合物的橡膠典型地在橡膠改質聚合物重量中以等於或少於約40wt%的量存在，較佳等於或少於約25wt%，更較佳等於或少於約20wt%，又更較佳等於或少於約15wt%，且再較佳等於或少於約10wt%。典型地，HIPS產物含有比ABS產物少的橡膠。

橡膠交聯

橡膠在終產物中交聯的方法對本發明並不重要，只要橡膠在低於最大量下交聯，亦即至OCLI<0.5。在一實施例中，最少交聯的達到可藉由控制在處理單元的加工區段中的溫度，例如單元的去揮發作用或"去揮發"區段，在該處自產物中去除溶劑及未反應單體。在一實施例中，最少交聯的達到可藉由控制在處理單元的加工區段中的產物駐留時間。在一實施例中，最少交聯的達到可藉由控制橡膠的結構(例如微結構、分子量及未飽和度)，故使其對交聯反應為較低的敏感度。在一實施例中，最少交聯的達到可藉由以一或一以上的油類來稀釋聚合物，該油類係較偏好聚合物的橡膠相。在一實施例中，使用此些方法之二或二以上的彼此結合。

當然，對於最少交聯的實際溫度及/或駐留時間至少依製程的硬體裝置(設備)及原物料而定。典型地，去揮發操作的溫度與駐留時間之一或二者自其操作的溫度與駐留時間降低以製造產物，其中最小交聯不是一個目的。例如，在製造傳統HIPS之商業製程中，亦即HIPS沒有最少交聯，且其中橡膠為一聚二烯橡膠，典型地僅使用一去揮發

作用單元且其典型地在一245-260℃溫度範圍中操件。此HIPS產物在此單元中的駐留時間典型地在10-40分鐘範圍間。製造相同但具有OCLI<0.5的HIPS並使用相同的設備，降低在去揮發單元中產物之去揮發溫度與駐留時間之一或二者，例如降低去揮發操作溫度至235-245℃及/或產物在去揮發操作的駐留時間至2-10分鐘。

如另一實施例，在製造傳統ABS的商業製程中，亦即無最少交聯之ABS，典型地二揮發單元以串聯操作。典型地，此第一單元在一比第二去揮發單元之溫度為低的溫度下操作，例如第一單元為在180-200℃範圍間，第二單元為在245-260℃範圍間。典型地，在第一去揮發單元中ABS產物的駐留時間為10-40分鐘，且ABS產物在第二去揮發單元中的駐留時間為相同。為製造相同ABS產物但具有OCLI為<0.5並使用相同的設備，降低在一或二去揮發單元中此ABS產物的操作溫度及/或駐留時間。典型地，在最嚴苛的條件下操作之去揮發單元，例如最高溫度及/或最長駐留時間，為二單元中的第二者且大部份交聯在此單元中產生。此第二單元在一降溫及/或駐留時間操作，例如至235-245℃及/或2-10分鐘。

在藉由控制橡膠的結構以使交聯最小化至OCLI<0.5之實施例中，在橡膠中交聯位置的數目及型式為管控的，例如最小化。標準的聚丁二烯橡膠含有許多雙鍵，其等皆為交聯反應的潛在位置。聚丁二烯含有三種型式的鍵結鍵：順、反及1,2-乙烯。最具反應的構形為1,2-乙烯。若需要，

藉由選擇具少量1,2-乙烯含量之聚丁二烯，亦即控制分子的微結構，降低此分子的能力或傾向。就這點而言，本發明的製程利於高順聚丁二烯(相較於低順聚丁二烯)的使用，因為高順橡膠具有非常低量的1,2-乙烯基。

另一可能性為減少在聚合物鏈的雙鍵數，其藉由例如部份氫化作用或藉由在共聚作用後導入共單體以得一飽和單元。典型的範例為使用乙烯(E)及丙烯(P)製造EP橡膠及乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)橡膠。

若控制橡膠結構不為一選項，則橡膠在惰性油中的稀釋可降低交聯動能(當與橡膠未以惰性油稀釋的相似製程比較)。最有效的油為可選擇性溶解在橡膠相中，相反於在基體中，例如聚-α-烯烴油。

因本發明的目的為產物之橡膠成份的最少交聯，未使用交聯起始劑，例如過氧化物及交聯助劑。在製程一開始導入以起始單亞乙烯芳香族單體的聚合作用反應之起始劑，例如過氧化物，其典型因聚合作用產物達到最終相之時間而消耗，例如在去揮發單元。

交聯度

本發明之橡膠-改質聚合物僅至一有限範圍。交聯度的量測為光學交聯指數(OCLI)。為本發明之目的，此指數使用得自Brinkmann Instruments公司之附有450nm波長濾波器之Brinkmann機型PC800探針色度計測定。使用此一儀器的步驟如下：在第一小瓶中，溶解0.4g橡膠-改質聚合物試樣於40mL二甲基甲醯胺(DMF)中。自第一小瓶中，5mL生

成的DMF溶液加至含有40mL DMF的第二小瓶中。自第一小瓶中，5mL生成的DMF溶液加至含有20mL二氯甲烷(DCM)的第三小瓶中。探針在純DMF中歸零。量測在第二小瓶中DMF溶液的吸收度與在第三小瓶中DCM溶液的吸收度。此光吸收比例藉由下列等式計算：

OCLI=(在DCM之試樣吸收度)/(在DMF之試樣吸收度)。

本發明之交聯橡膠-改質之聚合物具有少於(<)0.5的OCLI，較佳<0.45且更較佳<0.4。

拉伸模數比例

本發明之交聯、橡膠-改質聚合物在加入任何填充劑前具有IM/CM模數比例為等於或大於(>)1.3，較佳>1.32，更較佳>1.35。

IM為為射出模製之樣品的拉伸模數，其依ASTM D-638測定(測試試樣型式1)使用測試速度1mm/min(HIPS)且以百萬巴斯卡(MegaPascal，MPa)描述。測試試樣使用一Toyo 2射出成型設備及一ASTM T-棒模製備。此設備溫度(後、中央後部、中央、中央前部及噴嘴)為221℃(430°F)，且螺桿大小為32毫米(mm)以每分鐘轉數60(rpm)以達一0.7MPa反壓。注射大小為25cc，減壓為0.5cc，且回復時間為10.6秒。模溫度(可動及靜止二者)為46℃(115°F)。模在射出壓力為103MPa以一15cc/s速度充填。移轉及緩衝量分別為8cc及4cc。充填時間為1.2秒。此充填在75.8MPa維持12秒。冷卻時間為25秒，且循環時間為44秒。測試試樣在測試前以23

℃及相對濕度50%調節24小時。測試在23℃使用Zwick Z010機械測試機完成，Zwick Z010機械測試機可得自Zwick Roell Group。

CM為壓縮模製之樣品的拉伸模數，其依ASTM D638測定。測試樣品在390℃以10分鐘預熱、2分鐘熟化及10分鐘冷卻製成。

填充劑及添加劑

本發明之組成物可更包含一或一以上的填充劑及/或添加劑。此些物質使用傳統的設備及技術以已知的量加入。代表性填充劑包括滑石、碳酸鈣、有機黏土、玻璃纖維、大理石灰、水泥灰、長石、氧化矽或玻璃、發煙氧化矽、矽酸鹽、氧化鋁、多種磷酸化合物、溴化銨、三氧化銻、氧化鋅、硼酸鋅、硫酸鋇、矽酮、矽酸鋁、矽酸鈣、氧化鈦、玻璃微球、白堊、雲母、黏土、矽灰片、八鉬酸鋁、膨脹化合物、可膨脹石灰及此些物質之二或二以上的混合物。填充劑可帶有或含有不同的表面塗層或處理，如矽烷、脂肪酸及其相似者。另其他的填充劑包括阻燃劑如鹵化有機化合物。

此橡膠-改質聚合物亦可含有添加劑，例如抗氧化劑(例如位阻酚，如可得自Ciba Specialty Chemicals ANOXTM 1076)、脫模劑、加工助劑(如油、有機酸如硬脂酸、有機酸的金屬鹽)、著色劑或顏料至一用量不會干擾本發明之組成物之負載量及/或物理或機械性質。

製造物件

本發明的橡膠-改質聚合物可以如已知之橡膠改質聚合物的相同方式應用於冰箱及其他襯墊與食物及其他包裝應用。除了此些製造物，本發明的橡膠-改質聚合物可用於製造此類物品如但未限制為襯墊、衣物、鞋類、水管及管、消費性電子用品及其相似者。此些橡膠-改質聚合物可以如已知之具有及不具有多種填充劑及添加劑之橡膠改質單亞乙烯芳香族聚合物的相同方式使用於相同應用，例如擠壓、成型、熱成型等。

下列實施例說明本發明的多個實施例發明。除非特別指明，所有的份及百分比為以重量為單位。

實施例

材料、設備及規約

提出26個實施例，其中9個為本發明及17個為比較例。所有的組成物為高衝性聚苯乙烯(HIPS)，其含有聚苯乙烯(90.5至88.7wt%)、橡膠(6.5至7.3wt%)及聚-α-烯烴油(得自ExxonMobil之SPECTRASYN 10、40或100)。除了組份的量有小小的不同外，終產物彼此主要在橡膠組份的交聯度上不同。用於所有實施例的橡膠為聚丁二烯(橡膠#1之Mw為429kg/mol及Mn為220kg/mol，及橡膠#2之Mw為435kg/mol及Mn為201kg/mol)。橡膠#1用於所有的實施例及比較實施例中，除了實施例10與比較實施例18及19。

苯乙烯、乙基苯、橡膠、油、起始劑及鏈轉換劑餵入串聯操作之三個試驗生產反應器的第一個中。餵入速率為14.7kg/h且生產速率為11kg/h。第一反應器在溫度為110-135

℃及壓力為0.69-1.38MPa操作。反應物在第一反應器的駐留時間為90分鐘。第一反應器的內容物移轉至第二反應器，其在溫度為130-145℃及壓力為0.69-1.38MPa操作。反應物在第二反應器的駐留時間為90分鐘。第二反應器的內容物移轉至第三反應器，其在溫度為140-170℃及壓力為0.69-1.38MPa操作。反應物在第三反應器的駐留時間為90分鐘。

第三反應器的內容物移轉至去揮發單元(串聯操作之二個試驗生產單元)，其中除去溶劑及未反應單體。此單元分別在6.2及0.03至0.1MPa操作，且駐留時間(產物通過此二單元的時間)為約60分鐘。回收終產物，確定大小並貯存。

產物特性

每一實施例的產物分析重量平均分子量(Mw)、數平均分子量(Mn)、熔融流動速率(MFR)、平均橡膠粒子大小、OCLI、域克軟點(Vicat softening point)、缺口懸臂樑式衝性、平均射出模製拉伸模數(IM)，與平均壓縮模製拉伸模數(CM)。亦提出拉伸模數比例(IM/CM)，其為一計算值。

分子量(Mw及Mn二者)藉由使用窄分子量聚苯乙烯標準、四氫呋喃為溶劑及標準整合軟體之凝膠滲透層析(GPC)計算。可使用UV檢測器(254nm)、二極陣列檢測器(可變的波長但典型為254nm)及折射指數(RI)檢測器之任一者。分子量以每莫耳之公斤(kg/mol)為單位。

使用ASTM D1238程序測定融熔流動率(MFR)。HIPS的溫度及載入以200℃/5kg進行10分鐘。使用Zwick

4106-200塑性計完成量測。試樣在測試前於80℃乾燥2小時。

平均(Average)或平均(mean)橡膠粒子大小使用電子感測技術及Coulter Multisizer II或Ile測定或相似的儀器量測。設置為可變的，且一可接受的設置為使用ACCUCOMP™軟體第2.01版。聚合物試樣(30-70mg)之三顆粒使用超音波15-20分鐘以溶解於5Ml之DMF。10ml電解溶液(於DMF之1%NH4SCN)與0.2Ml之試樣溶液混合。使用合宜的庫爾特管(Coulter tube)(20或30微米孔洞)及一校正材料。儀器之偶合水平儀指示器應讀至5-10百分比。若讀數高於10百分比，則試樣以額外的電解溶液稀釋。若試樣低於5百分比，則加入更多之於DMF之聚合物溶液。體積平均粒子大小以微米(μm)記述。

域克軟點依ASTM D1525(10N，120℃/h)測定並以℃記述。缺口懸臂樑式衝擊性依ASTM D256測定且以每公尺之焦耳(J/m)記述。OCLI、IM及CM如前述量測。

結果列述於表及第1-3圖中。由本發明實施例及比較實施例的檢視可見，僅有具橡膠之低交聯的本發明實施例(如以OCLI少於0.5表示)具有拉伸模數比例大於1.30。此意指儘管所有試樣為具有相同的橡膠含量，不僅本發明的試樣具有相對比較實施例試樣為較大的韌性，且亦具有相對比較實施例試樣為若不是更好但也為相當的拉伸性質。此數據以圖式說明於第1圖。

結果討論

本發明實施例及比較實施例描述以不同操作參數的改變在橡膠交聯上的影響，尤其是去揮發單元的操作溫度及油的型式與量。在實施例1中，油(餵料的3.4wt%)為一重量比為50：50之SPECTRASYN 40(S40)及SPECTRASYN 10(S10)之摻合物且去揮發操作溫度為相對的低，例如在第一單元為170℃及在第二單元為239℃。回收的HIPS具有0.36之OCLI及1.39之IM/CM。比較實施例1為重複實施例1，除了去揮發單元的操作溫度分別為200℃與255℃，且HIPS之OCLI及IM/CM分別為0.55及1.19，因此顯示在終溫度的增加導致更多的交聯。

比較實施例2相同於比較實施例，除了油摻合物的量為降至2.8wt%。HIPS產物的OCLI及IC/CM分別為0.67及1.15，顯示在油的降低並沒有抵銷高去揮發單元溫度的影響。比較實施例3為重複C2，除了去揮發溫度分別降低至170℃及249℃以產生具有OCLI為0.50及IM/CM為1.18的HIPS產物。此改變清楚影響交聯度，但在模數比例上為較少的影響。

實施例2為重複C3，除了去揮發溫度再次降低，此次為分別至170℃及239℃以產生具有OCLI為0.31及IM/CM為1.49的HIPS產物。此改變明顯產出一具有非常期待之最小交聯與模數比例的產物(相似於實施例1，但具較少油)。實施例3為重複實施例2，除了油量再次降低(此次至2.2wt%)，此HIPS產物再次具有一非常期待之0.39的OCLI及1.36的IM/CM。此處亦可見，最終溫度在終產物之OCLI

與IM/CM上的影響超過產物中的油量所引起的影響。

C4及C5為重複實施例3，除了去揮發單元溫度C4中上升至170℃及249℃及在C5中上升至200℃及255℃。HIPS產物的OCLI及IM/CM在C4產物中惡化至0.55及1.27，且在C5產物為0.68及1.22，此再次顯示最終溫度對橡膠交聯的重要性。C6為重複C5，除了油摻合為30：70重量比之S40：S10且油量增加至2.8wt%。高去揮發單元溫度再次主導交聯度，產生具有IM/CM為1.16的HIPS產物。C7重複C6者，除了去揮發單元溫度降低至170℃與249℃，其改良OCLI至0.54且IM/CM至1.19。

實施例4為重複C7，除了去揮發溫度再次降低，此次為170℃及239℃，其產生具有OCLI為0.33及IM/CM為1.35的HIPS產物。實施例5為重複實施例4，除了油為僅有S10。此HIPS產物具有OCLI為0.27及IM/CM為1.36。C8及C9為重複實施例5，除了去揮發單元溫度在C8中上升至170℃與249℃及在C9中上升至200℃及255℃。此二HIPS產物的OCLI及IM/CM在C8產物中惡化至0.59及1.18，且在C9產物中為0.71及1.29。此些結果與在實施例3及C4與C5得到的結果一致。

C10為重複C9，除了油為一10：90重量比之S40/S10摻合物，且HIPS產物具有OCLI為0.56及IM/CM為1.20，此顯示若終溫度為高，則油的組成物若有亦為少量的影響橡膠交聯。C11強化此點，其顯示如C10的重複，除了終溫度降低(第一去揮發單元中為170℃及在第二去揮發單元中為

249℃)且產生一具較佳OCLI及IM/CM的HIPS產物，亦即分別為0.59及1.22。

實施例6及7為重複C11，除了二者之去揮發單元溫度為170℃及239℃且個別產生OCLI分別為0.37及0.42的最小交聯橡膠，且IM/CM分別為1.31及1.32。在實施例7中的油為10：90重量比之S100與S10的摻合物。C12與C13為重複實施例7，除了去揮發單元的溫度在C12中上升至170℃及249℃且在C13中為200℃及255℃。二者HIPS產物之OCLI及IM/CM在C12產物惡化至0.56及1.23，及在C13產物惡化至0.63及1.19。

C14為重複C13，除了油為50：50重量比之S40/S10摻合物，且使用4.9wt%橡膠而不是5.4wt%。此HIPS產物具有OCLI為0.65且IM/CM為1.20。C15為重複C14，除了降低終溫度(第一去揮發單元中為170℃及在第二去揮發單元中為249℃)。此在OCLI及IM/CM產生一改良分別至0.52及1.32。

實施例8為重複C15，除了去揮發溫度再次降低，此次至170℃及239℃以產生一具有OCLI為0.32及IM/CM為1.33的HIPS產物。實施例9為重複實施例8，除了以橡膠#2取代橡膠#1。HIPS產物具有OCLI為0.38及IM/CM為1.34。C16及C17為重複實施例9，除了去揮發單元溫度在C16上升至170℃及249℃且在C17中為200℃及255℃。此二者的HIPS產物之OCLI及IM/CM在C16產物為0.50及1.19，及在C17產物中為0.51及1.14。此些結果與在例如實施例3及C4與C5，實施例5及C8與C9，及實施例7及C12與C13提出的一致。

缺口懸臂樑式衝擊

再者，本發明試樣相對於比較實施例之試樣呈現一較大缺口懸臂樑式衝擊。此數據以圖式說明於第2及3圖中。在第2圖中，在此圖之左上象線之線的上或約左上部份的9個數據點為本發明實施例。在第3圖中，在此圖之右上象線之線的上或約右上部份的9個數據點為本發明實施例，其清楚說明較高韌性與較高剛性組合的預期效用。

表

本發明及比較試樣之HIPS的性質與計算值

	實施例編號							
性質	1	C1	C2	C3	2	3	C4	C5
MFR (g/10min)	2.58	2.47	2.03	2.32	2.35	2.11	2.17	2.15
Mw (k/mol)	223.6	217.3	250.4	219.7	221.9	224.1	220.5	221.2
Mn (k/mol)	87.6	86.9	97.4	92.0	86.7	87.0	91.8	88.7
平均橡膠粒子大小 (μm)	3.8	4.0	4.4	4.3	4.1	4.3	4.5	4.4
Vicat (℃)	101.9	101.8	102.6	102.2	102.9	102.6	102.8	102.3
Izod (J/m)	193	146	133	148	176	164	135	126
IM (MPa)	1925	1548	1546	1695	1972	1944	1678	1633
CM (MPa)	1386	1303	1345	1434	1324	1434	1317	1338
IM/CM	1.39	1.19	1.15	1.18	1.49	1.36	1.27	1.22
OCLI	0.36	0.55	0.67	0.50	0.31	0.39	0.55	0.68

表(續)

本發明及比較試樣之HIPS的性質與計算值

性質	C6	C7	4	5	C8	C9
MFR(g/10 min)	2.19	2.45	2.49	3.11	2.7	2.61
Mw(kg/mol)	219.3	218.3	222.6	219.4	218.2	218.6
Mn(kg/mol)	93.1	90.8	87.0	85.7	94.6	92.1
平均橡膠粒子大小(μm)	4.5	4.4	4.4	4.6	4.4	4.7
Vicat(℃)	101.1	101.3	101.8	100	99.3	99.8
Izod(J/m)	128	145	177	164	130	120
IM(MPa)	1548	1633	1878	1778	1583	1536
CM(MPa)	1338	1372	1386	1310	1338	1186
IMICM	1.16	1.19	1.35	1.36	1.18	1.29
OCLI	NA	0.54	0.33	0.27	0.59	0.71

NA 未得到

表(續)

本發明及比較試樣之HIPS的性質與計算值

性質	C10	C11	6	7	C12
MFR(g/10min)	2.50	2.61	2.78	2.75	2.88
Mw(kg/mol)	218.4	218.6	217.7	218.7	NA
Mn (kg/mol)	92.1	93.2	70.5	83.1	NA
平均橡膠粒子大小(μm)	3.5	4.7	4.6	4.6	4.6
Vicat(℃)	99.7	100.2	100.3	100.3	99.9
Izod(J/m)	123	137	162	164	134
IM(MPa)	1494	1635	1834	1823	1708
CM(MPa)	1331	1345	1400	1386	138 6
IM/CM	1.12	1.22	1.31	1.32	1.23
OCLI	0.71	0.59	0.37	0.42	0.56

表(續)

本發明及比較試樣之HIPS的性質與計算值

	實施例編號						
性質	C13	C14	C15	8	9	C16	C17
MFR(g/10min)	2.53	2.36	2.39	2.46	2.32	2.25	2.23
Mw(Kg/mol)	NA	215.8	221.4	218.5	218.0	214.5	215.0
Mn(kg/mol)	NA	89.5	112.8	88.5	86.3	94.3	90.2
平均橡膠粒子大小(μm)	4.7	5.9	5.8	5.7	4.3	NA	4.6
Vicat (℃)	100.1	101.3	101.8	101.9	101.9	101.8	101.8
Izod (J/m)	121	NA	NA	NA	168	144	131
IM (MPa)	1595	1661	1836	1996	1856	1603	1556
CM (MPa)	1338	1386	1393	1503	1386	1352	1366
IM/CM	1.19	1.20	1.32	1.33	1.34	1.19	1.14
OCLI	0.63	0.65	0.52	0.32	0.38	0.50	0.51

雖然本發明已經藉由前述的特定實施例詳細描述，此詳細描述僅為說明的目的。許多的變化及潤飾可由熟於是項技術人士在未偏離如後附申請專利範圍描述之本發明技術思想及範疇下完成。

【圖式簡單說明】

第1圖為提出之實施例的拉伸模數比例與其光學交聯指數(OCLI)作圖。

第2圖為提出之實施例的缺口懸臂樑式衝擊值與其OCLI作圖。

第3圖為提出之實施例的缺口懸臂樑式衝擊值與其IM拉伸模數作圖。

【主要元件符號說明】

(無)

第 99134004 號專利申請案
申請專利範圍替換本 104 年 4 月 9 日

七、申請專利範圍：

1. 一種橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物，其中該橡膠為交聯以致該橡膠-改質之芳香族聚合物具有一<0.5之光學交聯指數(OCLI)及一≧1.3之射出模製/壓縮模製(IM/CM)模數比例，其中該聚合物係HIPS且該橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物係由整體聚合或溶液聚合所獲得。
2. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物為ABS。
3. 如申請專利範圍第2項之聚合物，其中該OCLI<0.45。
4. 如申請專利範圍第2項之聚合物，其中該OCLI<0.4。
5. 如申請專利範圍第3項之聚合物，其中該IM/CM模數比例≧1.32。
6. 如申請專利範圍第4項之聚合物，其中該IM/CM模數比例為≧1.35。
7. 一種物件，其包含申請專利範圍第1至6項之任一項之聚合物。
8. 一種調節橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物之韌性/剛性平衡的方法，該方法包含橡膠的交聯步驟，以使得橡膠-改質聚合物具有一<0.5之OCLI及≧1.3之IM/CM模數比例，其中該聚合物係HIPS且該橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物係由整體聚合或溶液聚合所獲得。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物的橡膠在製造橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物方法中的終步驟期間交聯。

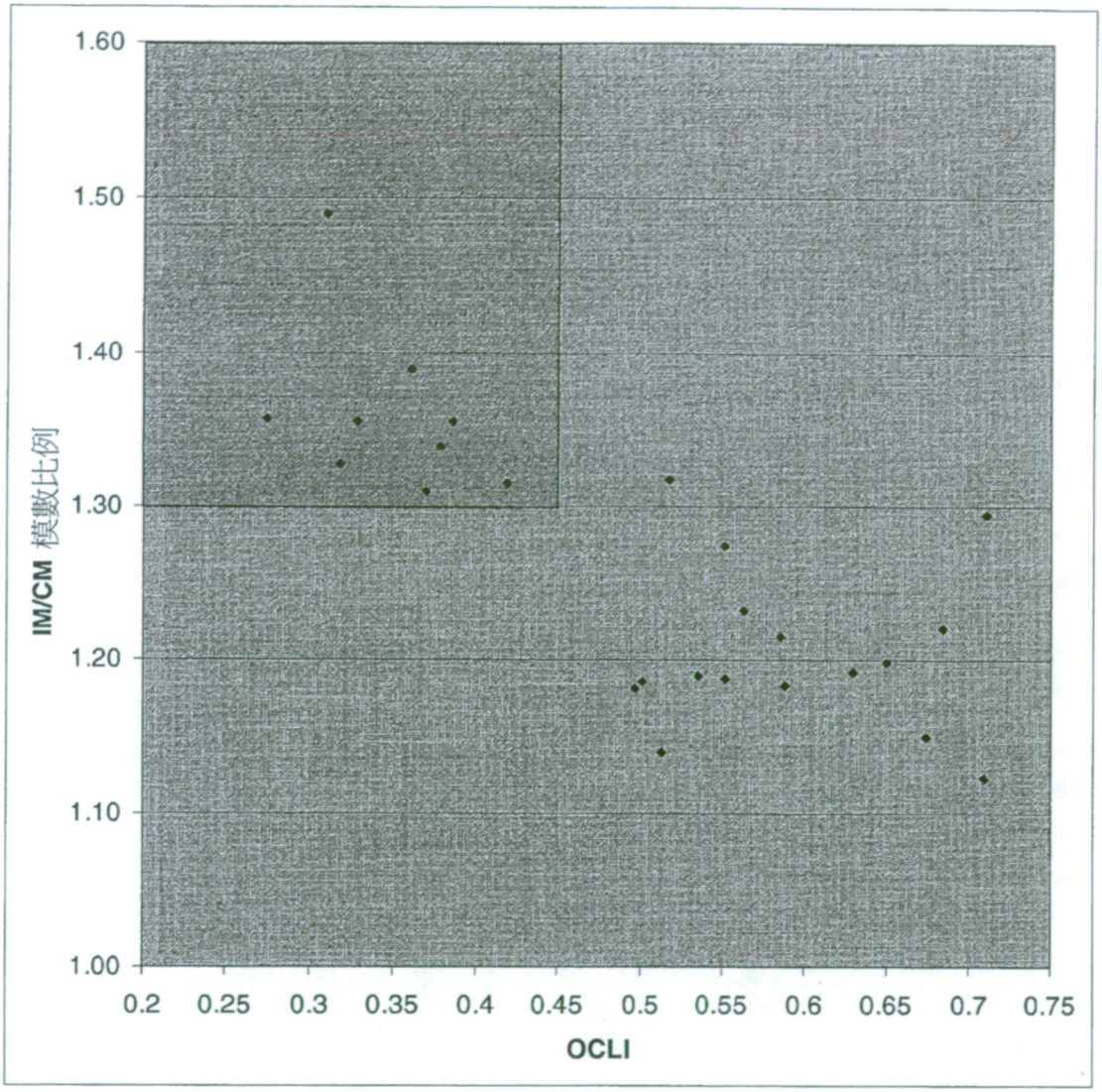
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該橡膠之交聯係藉由在終步驟中控制橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物之終步驟溫度或駐留時間的至少之一者。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該橡膠之交聯係藉由控制橡膠的結構或藉由以一或一以上的油類來稀釋聚合物，該油類係較偏好聚合物的橡膠相。

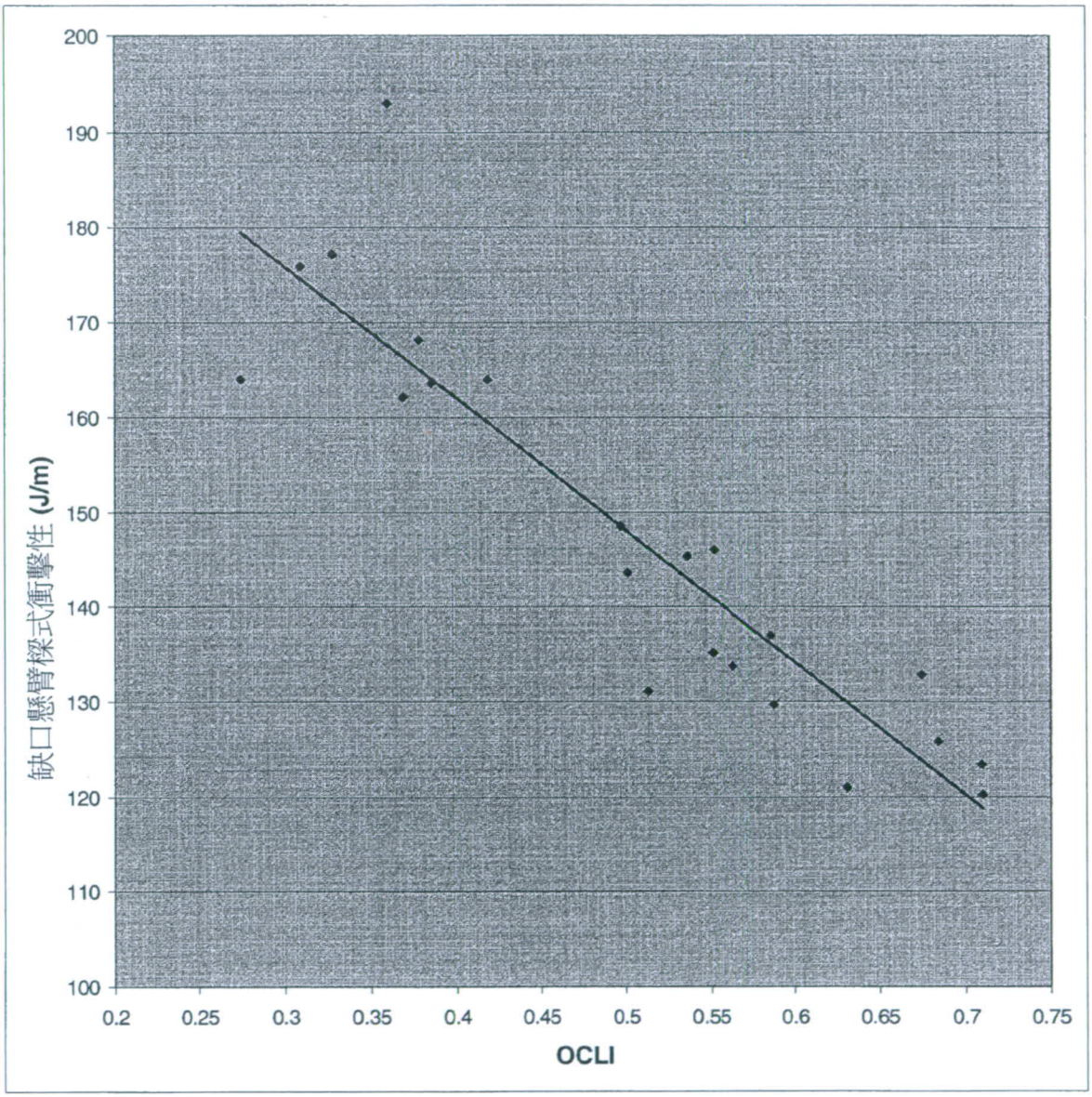
12. 如申請專利範圍第9-11項之任一項之方法，其中該終步驟包含將該橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物通過一於235℃至245℃溫度間操作之去揮發作用單元。

13. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該橡膠-改質單亞乙烯芳香族聚合物包含一聚-α-烯烴油。

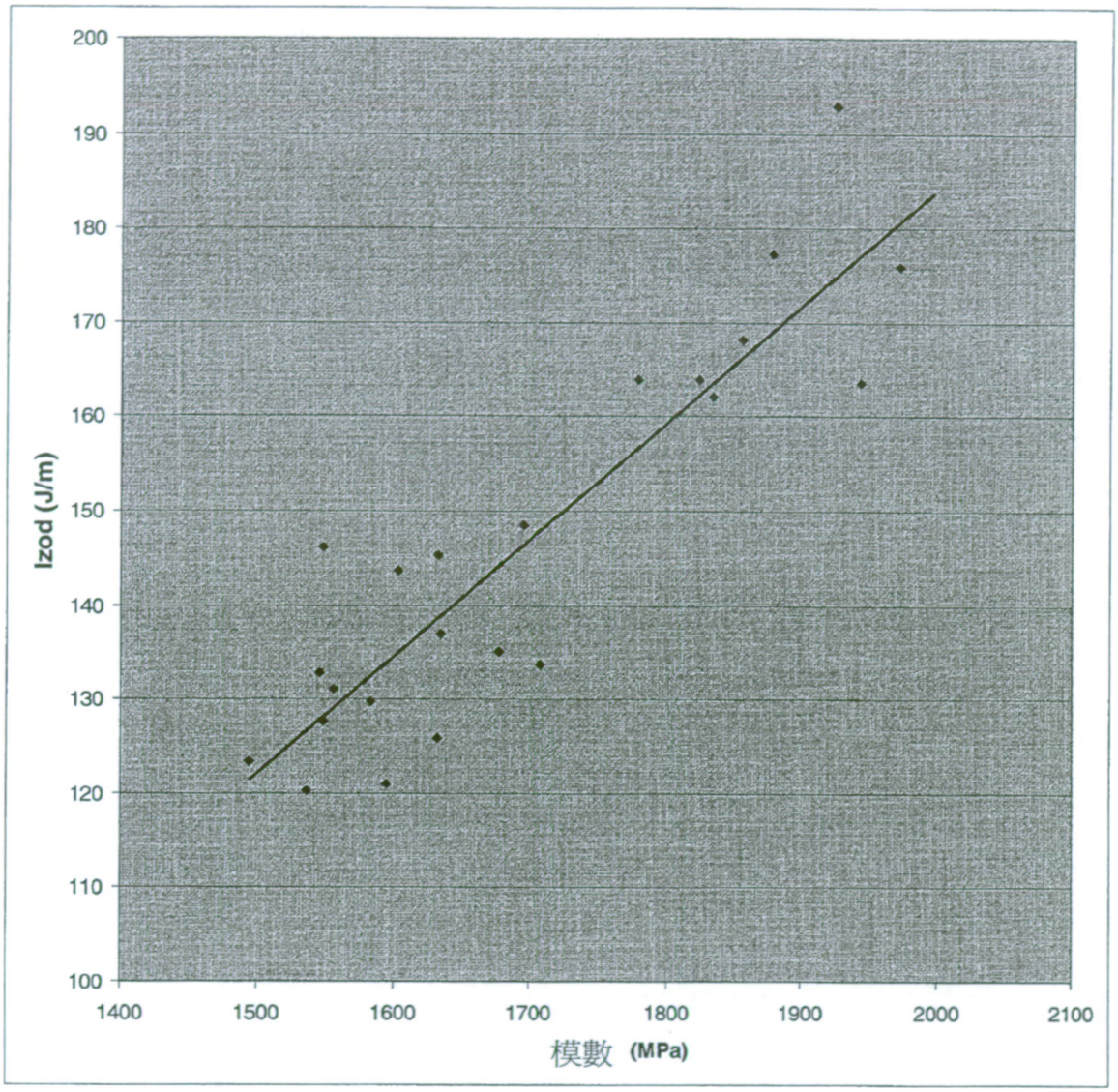
第1圖


1.60
1.50
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
IM/CM 模數比例
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.55
0.6
0.65
0.7
0.75
OCLI

第 2 圖


缺口懸臂樑式衝擊性 (J/m)
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.55
0.6
0.65
0.7
0.75
OCLI

第 3 圖


200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
Izod (J/m)
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
模數 (MPa)