公告本

申請日期：	90.11.2	案號：	[illegible]
類別：	C08F 12/00		

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書 567191

一、發明名稱	中文	熱可塑性苯乙烯系共聚物之製造方法及其所構成之熱可塑性樹脂
	英文	
二、發明人	姓名（中文）	1.蘇文義
	姓名（英文）	1.
	國籍	1.中華民國
	住、居所	1.台南市林森路一段153巷27弄5號14樓
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1.奇美實業股份有限公司
	姓名（名稱）（英文）	1.Chi Mei Corporation
	國籍	1.中華民國
	住、居所（事務所）	1.台南縣仁德鄉三甲村59-1號
	代表人姓名（中文）	1.許文龍
	代表人姓名（英文）	1.

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
無			

有關微生物已寄存於

寄存日期	寄存號碼
無	

五、發明說明 (1)

【發明領域】

本發明係提供一種熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 之製造方法及其樹脂或樹脂組成物，其係於熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 聚合製造步驟時，添加多官能性馬來醯亞胺單體進行共聚合，以得到具有高流動性及分歧度佳，且成型加工性佳等優點之熱可塑性樹脂或其樹脂組成物。

【發明背景】

一般熱可塑性苯乙烯系樹脂，因其加工成型性、物理性及機械性方面皆有良好的評價，尤其是成型品的良好外觀及光澤性上更是其一大特色，所以被廣泛使用在電子、電器用品及汽車零件上。一般而言，熱可塑性苯乙烯樹脂可以射出成型、押出成型、吹延成型等成型方法來加工。另於特定加工成型時，如一些需以熱成型、真空成型法要求的產品，則需將上述樹脂先押成板狀(sheet) 後再成型。為達成此要求，該樹脂須具備有高熔融強度，亦即高樹脂分子量，方可於熱成型或真空成型時，保有良好厚度均勻性及尺寸安定性。但一般提高樹脂之分子量後，將會造成流動性下降、加工性變差及產能降低等缺點。為改善此缺點，在日本公開特許公報如特開昭59-149912 、特開平2-182711、特開平8-269137中揭示，以添加分歧劑之方式加以改良，一般所添加之分歧劑屬多官能性反應單體，例如二乙烯基(divinyl) 化合物或多價丙烯酸酯(acrylate) 化合物；但在製程上若使用此類單體，雖可避免流動性降低及加工性變差等缺點，卻容易造成交聯而導致樹脂附著

五、發明說明（2）

於管路表面形成碳化物，進而造成製程操作不順利，並且造成所製得之樹脂色相不佳。因此，如何提高分歧度以提高樹脂之熔融粘度及樹脂分子量，並避免流動性降低、加工性變差及碳化物之生成，乃為熟悉此項技術領域者，長久以來極待突破的課題。

【發明目的】

即，本發明主要目的在於提供一種熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 之製造方法，其係於熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 聚合製造步驟時，添加多官能性馬來醯亞胺單體進行共聚合而得，依此製造方法所製得之熱可塑性樹脂具有高流動性及高分歧度，且成型加工性佳等優點。

本發明另一目的在於提供一種熱可塑性苯乙烯樹脂組成物(C) ，其係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 作為連續相，橡膠粒子(B) 作為分散相，而製得熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) ，該組成物之熱安定性、耐衝擊強度、流動性等機械物性佳，且無薄肉現象及塗裝表面光澤不均一等缺點。

【發明詳細說明】

本發明係提供一種具有高流動性、高分歧度、色相佳且成型加工性佳之熱可塑性樹脂，該熱可塑性樹脂係由30~100重量份之苯乙烯系單體衍生物、0~45重量份之腈化乙烯系單體衍生物、0~40重量份之可共聚合之乙烯系單體衍生物，以上合計 100重量份、及0.0005~1.0重量份之多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物所組成之熱可塑性苯乙烯系

五、發明說明（3）

共聚物(A) 所構成。

該苯乙烯系單體之具體例子如：苯乙烯、α-甲基苯乙烯、對-第三丁基苯乙烯、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、乙基苯乙烯、α-甲基-對-甲基苯乙烯及溴苯乙烯等，其中，以苯乙烯或α-甲基苯乙烯較佳。上述各化合物可單獨或混合使用。組成本發明之苯乙烯系單體衍生物為30~100重量份，較佳為32~95 重量份，更佳為35~90 重量份。

使用於本發明之腈化乙烯系單體可為：丙烯腈、α-甲基丙烯腈等，其中以丙烯腈較佳。組成本發明之腈化乙烯系單體衍生物為0~45重量份，較佳為2~40重量份，更佳為3~40重量份。

使用於本發明之可共聚合之乙烯系單體可為：丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸酯系單體及單官能性馬來醯亞胺系單體及多官能性乙烯基單體等。其中，丙烯酸酯系單體之具體例如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯及丙烯酸丁酯等，其中，以丙烯酸丁酯為佳。而甲基丙烯酸酯系單體之具體例子如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，其中以甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯為佳。

而單官能性馬來醯亞胺系單體係指單體中只含有單一

五、發明說明 (4)

個馬來醯亞胺官能基，其具體例子如：馬來醯亞胺、N-甲基馬來醯亞胺、N-異丙基馬來醯亞胺、N-丁基馬來醯亞胺、N-己基馬來醯亞胺、N-辛基馬來醯亞胺、N-十二烷基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、N-2,3-或2,4-二甲基苯基馬來醯亞胺、N-2,3-或2,4-二乙基苯基馬來醯亞胺、N-2,3-或2,4-二丁基苯基馬來醯亞胺、N-2,6二甲基苯基馬來醯亞胺、N-2,3-或2,4-二氯苯基馬來醯亞胺、N-2,3-或2,4-二溴苯基馬來醯亞胺等，其中以N-苯基馬來醯亞胺較佳。

前述多官能性乙烯基單體係不包含多官能性馬來醯亞胺系單體，其添加量以0~4 重量份為佳，更佳為0~2 重量份，具體例為：

1) 二乙烯基苯(divinyl benzene)、1,2,4-三乙烯基苯(1,2,4-tri vinyl benzene)、1,3,5-三乙烯基苯(1,3,5-tri vinyl benzene)等二乙烯類。

2) 乙二醇二甲基丙烯酸酯(ethylene glycol dimethacrylate)、雙二甘醇二甲基丙烯酸(diethylene glycol dimethacrylate)、三甘醇二甲基丙烯酸酯(triethylene glycol dimethacrylate)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(polyethylene glycol dimethacrylate)、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯(1,3-propylene glycol dimethacrylate)、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(1,4-butylene glycol dimethacrylate)、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(1,6-

五、發明說明 (5)

hexylene glycol dimethacrylate)、新戊基二醇二甲基丙烯酸酯(neopentyl glycol dimethacrylate，簡稱PGDMA)、一縮二丙二醇二甲基丙烯酸酯(dipropylene glycol dimethacrylate)、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯(polypropylene glycol dimethacrylate)、2,2-雙-(4-甲基丙烯酸氧基二乙氧基苯基)丙烷[2,2-bis-(4-methacryloxy diethoxy phenyl) propane]等二甲基丙烯酸酯類。

3) 三甲基丙烯酸三羥甲基丙酯(trimethylol propane trimethacrylate)、三甲基丙烯酸酯三羥乙基乙酯(triethylol ethane trimethacrylate)等之三甲基丙烯酸酯類。

4) 乙二醇二丙烯酸酯(ethylene glycol diacrylate)、二甘醇二丙烯酸酯(diethylene glycol diacrylete)、三甘醇二丙烯酸酯(tri ethylene glycol diacrylate)、聚乙二醇二丙烯酸酯(polyethylene glycol diacrylate)、1,3-一縮二丙二醇二丙烯酸酯(1,3-di-propylene glycol diacrylate)、1,4-一縮二丁二醇二丙烯酸酯(1,4-di-butylene glycol diacrylate)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(1,6-hexylene glycol diacrylate)、新戊基二醇二丙烯酸酯(neopentyl glycol diacrylate，簡稱PGDA)、一縮二丙二醇二丙烯酸酯(dipropylene glycol diacrylate)、聚丙二醇二丙烯酸酯(polypropylene glycol

diacrylate)、2,2-雙(4-丙烯酸氧基丙氧苯基)丙烷[2,2-bis(4-acryloxy propoxy phenyl)propane]、2,2-雙(4-丙烯酸氧基二乙氧基苯基)丙烷[2,2-bis(4-acryloxy di ethoxy phenyl)propane]等之二丙烯酸酯類。

5) 三丙烯酸三羥甲基丙酯(trimethylol propane triacrylate)、三丙烯酸三羥乙基乙酯(triethylol ethane triacrylate)等之三丙烯酸酯類。

6) 四丙烯酸四羥甲基甲酯(tetramethylol methane tetraacrylate)等之四丙烯酸酯類。

7) 不屬於以上之多官能性乙烯系單體如：四甲撐雙(乙基富馬酸酯)[tetramethylene bis(ethyl fumarate)]、六甲撐雙(丙烯醯胺)[hexamethylene bis(acrylamide)]、氰酸三烯丙酯(triallylcyanate)、異氰酸三烯丙酯(triallylisocyanate)等。

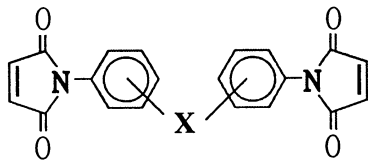
此外，如丙烯酸系單體(例如：丙烯酸、甲基丙烯酸)、無水馬來酸、無水甲基順丁烯二酸、反丁烯二酸等不飽和羧酸化合物以及其酯化物、乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、氯化乙烯、氯化乙烯叉、四氟化乙烯、一氯三氟化乙烯、六氟化丙烯、丁二烯、丙烯基胺、異丁烯基胺、醋酸乙烯、乙基乙烯基醚、甲基乙烯基酮等，亦可為可共聚合之乙烯系單體。

組成本發明之可共聚合之乙烯系單體衍生物為0~40重量份，較佳為2~40重量份，更佳為3~38重量份，其中可共

五、發明說明 (7)

聚合之乙烯系單體衍生物之單體之具體例如前述，較佳為至少選自一種丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯系單體或單官能性馬來醯亞胺系單體。

使用於本發明之多官能性馬來醯亞胺系單體，係指最少含有2個馬來醯亞胺官能基之化合物，例如2個或3個或4個馬來醯亞胺官能基之化合物。其中，又以雙馬來醯亞胺系單體為佳，其結構式可以一般式(1) 表示



一般式(1)

[式中，X為亞烷基(alkylene)，亞芳基(arylene)，羰基(carbonyl group)，-SO2- ，-SO- ，-O- ，-O-R-O-(R可為亞烷基，亞芳基)]

具體例為：

N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺〔N,N'-4,4'-(3,3'-dimethyl diphenyl methane) bismaleimide〕、

N,N'-4,4'-(3,3'-二乙基二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺〔N,N'-4,4'-(3,3'-diethyl diphenyl methane) bismaleimide〕、

N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺(N,N'-4,4'-diphenyl methane bismaleimide)、

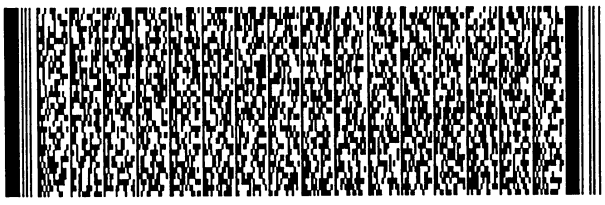
五、發明說明 (8)

N,N'-4,4'-2,2-二苯基丙烷雙馬來醯亞胺
(N,N'-4,4'-2,2-diphenyl propane bismaleimide)、
N,N'-4,4'-二苯基醚雙馬來醯亞胺
(N,N'-4,4'-diphenyl ether bismaleimide)、
N,N'-3,3'-二苯基砜雙馬來醯亞胺
(N,N'-3,3'-diphenyl sulfone bismaleimide)、
N,N'-4,4'-二苯基砜雙馬來醯亞胺
(N,N'-4,4'-diphenyl sulfone bismaleimide)、
N,N'-4,4'-二苯基亞砜雙馬來醯亞胺
(N,N'-4,4'-diphenyl sulfoxide bismaleimide)、
N,N'-4,4'-二苯甲酮雙馬來醯亞胺
(N,N'-4,4'-benzophenone bismaleimide)，
其中以N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺較佳。

本發明之多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物為0.0005~1.0重量份，較佳為0.001~0.8重量份，更佳為0.003~0.6重量份。

本發明中，當熱可塑性苯乙烯共聚物(A) 所構成之熱可塑性樹脂之多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物低於0.0005重量份時，則熱可塑性樹脂，尤其在當作熱可塑性成型材料用途時之最大伸長粘度不佳。當多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物高於1.0 重量份時，則熱可塑性樹脂，尤其在當作熱可塑性成型材料用途時之流動性不佳且色相變差。

本發明之熱可塑性苯乙烯共聚物(A) 所構成熱可塑性



五、發明說明 (9)

樹脂中，殘存多官能性馬來醯亞胺系單體為100ppm以下，較佳為60ppm 以下，更佳為30ppm 以下。其殘存單體之測定方式係將該熱可塑性樹脂溶於四氫呋喃中，將該樹脂溶液以惠普科技(Hewlett Packard)公司，編號6890A附有火焰檢出器之氣相層析儀(Gas Chromatography)作分析測定。測定數值單位為ppm ，其乃基於100wt%之熱可塑性樹脂。

當殘存多官能性馬來醯亞胺系單體低於100ppm時，則該熱可塑性樹脂之色相較佳。

本發明之熱可塑性苯乙烯共聚物(A) 所構成熱可塑性樹脂中，MZ(Z平均分子量)/MW(重量平均分子量)介於2~8，較佳為2.5~7 ，更佳為3~6 。其測定方式，係利用具示差屈折率偵測及光散射偵測兩項功能之凝膠透析層析儀(GPC，Waters Company製)作為檢出器測定。當熱可塑性樹脂之MZ/MW介於2~8時，則熱可塑性樹脂之流動性、最大伸長粘度及色相較佳。

前述熱可塑性樹脂之分歧比(gM)介於0.45~0.95[當莫耳質量(molar mass)＝1×10^6公克/莫耳(g/mol)時] ，分歧比係聚合物之分歧度狀態指標，一般，對分子量相同之聚合物而言，其值愈小，則分歧程度愈大。其測定方法係利用Waters公司之凝膠透析層析儀(GPC)串聯Wyatt Technology Corporation製，機型Minidawn之多角度雷射光散射系統(multi-angle laser light scattering MALLS)來測定。該測定方式是利用管柱層析出之樣品在各

五、發明說明（10）

個不同角度測得之光散射量再計量出各切片層之分子量。而分歧比之定義為：

$$gM=\frac{\left(r^2\right)_b}{\left(r^2\right)_l}$$

$(r^2)_b$：分歧分子之旋轉半徑

$(r^2)_l$：直鏈分子之旋轉半徑

前述之熱可塑性樹脂以GPC串聯多角度雷射光散亂(MALLS)測得，當molar mass＝1×10^6（g/mol）時，gM介於0.45~0.95，較佳為0.5~0.9，更佳為0.6~0.8。當分歧比gM介於0.45~0.95時，則熱可塑性樹脂之流動性、最大伸長粘度及色相較佳。

本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之製造方法，可藉由一般使用之連續式塊狀或溶液聚合反應、乳化聚合反應、懸濁聚合反應來完成；其中以連續式塊狀或溶液聚合反應較佳。當本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)藉由連續式塊狀或溶液聚合反應之反應器來完成時，該反應器可包括：柱狀流式反應器、完全混合式(CSTR)反應器、或者含靜止型混合器之反應器等，其中以完全混合式反應器為佳，而反應器數量可為一個，也可併用兩個或兩個以上；在製造本發明熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)時，其製造方式乃將反應用之原料溶液(I)連續地送入反應器內進行反應，並可將聚合起始劑加入反應中。

本發明熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)在製造中可添加

五、發明說明 (11)

之聚合起始劑，其使用量0~1 重量份，較佳為0.001~0.5 重量份，可使用之聚合起始劑可為：單官能性起始劑或者多官能性起始劑，其中，具體之單官能性起始劑乃例如：過氧化二苯甲醯(benzoyl peroxide)、過氧化雙苯異丙基(dicumyl peroxide)、過氧化第三丁基(t-butyl peroxide)、第三丁基氫過氧化物(t-butyl hydroperoxide)、氫過氧化異丙苯(cumene hydroperoxide)、第三丁基過氧化苯甲酸酯((t-butyl-peroxy benzoate)、二-2-乙基己基過氧化二碳酸酯(di-2-ethylhexyl peroxy dicarbonate)、第三丁基過氧化異丙基碳酸酯(tert-butyl peroxy isopropyl carbonate，簡稱BPIC)、過氧化環己酮(cycolhexanone peroxide)、2,2'-偶氮-雙-異丁腈(2,2'-azo-bis-isobutyronitrile)、1,1'-偶氮雙-1-環己烷羰腈(1,1'-azo-bis-1-cyclohexane carbonitrile)、2,2'-偶氮-雙-2-甲基丁腈(2,2'-azo-bis-2-methyl butyronitrile)等。其中以過氧化二苯甲醯、過氧化雙苯異丙基較佳。

本發明可使用之多官能性起始劑之具體例子有：1,1-雙-第三丁基過氧化環己烷(1,1-bis-t-butyl peroxy cyclohexane，簡稱TX-22)、1,1-雙-第三丁基過氧化-3,3,5-三甲基環己烷(1,1-bis-t-butylperoxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane，簡稱TX-29A)、2,5-二甲基-2,5-雙-(2-乙基過氧化己醯)己烷[2,5-dimethyl-2,5-bis-(2-ethylhexanoxy peroxy)hexane]、4-(第三丁基過氧化

五、發明說明 (12)

羰基)-3-己基-6-[7-(第三丁基過氧化羰基)庚基]環己烷{4-(t-butyl peroxy carbonyl)-3-hexyl-6-[7-(t-butyl peroxy carbonyl)heptyl] cyclohexane}、二-第三丁基二過氧化壬二酸酯(di-t-butyl-diperoxyazelate)、2,5-二甲基-2,5-雙(苯甲醯過氧化)-己烷[2,5-dimethyl-2,5-bis-(benzoyl peroxy)hexane]、二-第三丁基過氧化-六氫-對苯二酸酯(di-t-butyl peroxy-hexahydro-terephthalate，簡稱BPHTH)、2,2-雙(4,4-二-第三丁基過氧化)環己基丙烷[2,2-bis-(4,4-di-t-butyl peroxy) cyclohexyl propane]等；其中以1,1-雙-第三丁基過氧化-3,3,5-三甲基環己烷、二-第三丁基過氧化-六氫-對苯二酸酯較佳。

上述反應器之反應溫度係控制在20~300℃，較佳為60~250℃，更佳為80~200℃，反應器之壓力係控制在1~10 kg/cm^2 之間，至於原料溶液滯留在反應器內之時間一般在0.5~15小時，較佳為1~10小時；而為了控制聚合物之分子量，本發明熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 之製造中，可使用鏈轉移劑，其使用量為0~2 重量份，較佳為0.001~1 重量份；本發明所使用之鏈轉移劑可為單官能性鏈轉移劑或多官能性鏈轉移劑，而具體之單官能性鏈轉移劑有：

1) 硫醇(mercaptan)類：甲基硫醇、正-丁基硫醇、環己基硫醇、正-十二烷基硫醇、硬脂醯基硫醇(stearyl mercaptan)、第三級十二烷基硫醇(t-dodecyl mercaptan，簡稱TDM)、正-丙基硫醇、正-辛基硫醇

五、發明說明 (13)

、第三-辛基硫醇、第三-壬基硫醇等。

2) 烷胺(alkyl amines)類：單乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、單異丙基胺、二異丙基胺、單丁基胺、二-正丁基胺、三-正丁基胺等。

3) 其他例如：五苯基乙烷(pentaphenylethane)、α-甲基苯乙烯二聚物(α-methyl styrene dimer)、萜品油烯(terpinolene)，其中以硫醇類中之正-十二烷基硫醇、第三級十二烷基硫醇較佳。

多官能性鏈轉移劑乃例如：異戊四醇四(3-巰基丙酸酯)[pentaerythritol tetrakis(3-mercapto propionate)]、異戊四醇四(2-巰基乙酸酯)[pentaerythritol tetrakis(2-mercapto ethanate)]、異戊四醇四(4-巰基丁酸酯)[pentaerythritol tetrakis(4-mercapto butanate)]、異戊四醇四(5-巰基戊酸酯)[pentaerythritol tetrakis(5-mercapto pentanate)]、異戊四醇四(6-巰基己酸酯)[pentaerythritol tetrakis(6-mercapto hexanate)]、三-(2-巰基乙酸)三羥甲基丙酯[trimethylolpropane tris(2-mercapto ethanate)]、三-(3-巰基丙酸)三羥甲基丙酯[trimethylolpropane tris(3-mercapto propionate)，簡稱TMPT]、三-(6-巰基己酸)三羥甲基丙酯[trimethylol-propane tris(6-mercapto hexanate)]等；上述所列舉者，以三-(3-巰基丙酸)三羥甲基丙酯較佳。

在聚合物聚合終了後，通常係將所得之共聚物(A) 溶

五、發明說明 (14)

液以預熱器加熱，然後再以脫揮發步驟移除未反應單體及其他揮發份，一般脫揮發步驟可使用減壓脫氣槽之裝置，或押出脫氣裝置脫除揮發份，之後以冷凝器將之收集成回收液，並將回收液中之水分除去後，重新作為原料溶液使用；而經脫揮發之聚合熔融物，將其押出製粒，即可得到本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)。

本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)製造時，所使用之原料溶液(I)包含有：30~100重量份苯乙烯系單體、0~45重量份腈化乙烯系單體、0~40重量份可共聚合的乙烯系單體，以上合計100重量份、0.0005~1.0重量份多官能性馬來醯亞胺系單體、0~60重量份之溶媒。其中，苯乙烯系單體較佳為32~95重量份，更佳為35~90重量份。腈化乙烯系單體較佳為2~40重量份，更佳為3~40重量份。可共聚合乙烯系單體較佳為2~40重量份，更佳為3~38重量份。多官能性馬來醯亞胺系單體較佳為0.001~0.8重量份，更佳為0.003~0.6重量份。

本發明所使用之原料溶液(I)中，苯乙烯系單體、腈化乙烯系單體、可共聚合的乙烯系單體及多官能性馬來醯亞胺系單體之列舉與前述相同，在此不贅述。其中，可共聚合之乙烯系單體，較佳係選自至少一種丙烯酸酯系單體，甲基丙烯酸酯系單體及單官能性馬來醯亞胺系單體0~40重量份，較佳為2~40重量份，更佳為3~38重量份。

在原料溶液(I)所使用之溶媒可為苯、甲苯、乙苯、對二甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯，及戊烷、辛烷、環己烷

五、發明說明 (15)

，及甲乙酮、丙酮、甲丁酮等。

本發明中，進一步可將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)作為連續相，橡膠粒子(B)作為分散相，而製得熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)，其中熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)之製造方法，係可將橡膠成份添加於熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之聚合反應製程中，參與反應而形成含有橡膠粒子(B)之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)，或者將橡膠成份，如一般橡膠或橡膠接枝共聚物，尤以橡膠接枝共聚物為佳，直接與本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)混合押出而製得熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)。橡膠粒子(B)之重量平均粒徑，一般在0.05~10 μm，較佳為0.1~5 μm，更佳為0.1~1 μm。聚合方式可藉由一般使用之塊狀或溶液聚合反應、乳化聚合反應或懸濁聚合反應加以完成。以下列舉兩種方法加以說明：

方法一：以連續式塊狀聚合或溶液聚合反應製得。

本發明之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)之製造方法，可藉由一般使用之連續式塊狀或溶液聚合反應來完成；該反應器可包括：柱狀流式反應器、完全混合式(CSTR)反應器、或者含靜止型混合器之反應器等，其中以完全混合式反應器為佳，而反應器數量可為一個，也可併用兩個或兩個以上；在製造本發明之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)時，其製造方式乃將反應之原料溶液(Ⅱ)連續地送入反應器內進行反應，反應溫度係控制在30~300℃，較佳為60~250℃，更佳為80~200℃，而反應器之壓力係控制在

五、發明說明（16）

1~10 kg/ cm^2 之間，至於原料溶液滯留在反應器內之時間宜在0.5~15小時，較佳為1~10小時；而為控制聚合物之分子量，本發明之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之製造中，可視需要使用聚合起始劑或鏈轉移劑，其中聚合起始劑與鏈轉移劑之具體例說明與前述熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 之製造中所使用者相同，在此不贅述。

在聚合物聚合終了後，通常係將所得之樹脂組成物溶液以預熱器加熱，然後再以脫揮發步驟移除未反應單體及其他揮發份，一般脫揮發步驟可使用減壓脫氣槽之裝置，或押出機脫氣裝置脫除揮發份，之後以冷凝器將之收集成回收液，並將回收液中之水分除去後，重新作為原料溶液使用；而經脫揮發之聚合熔融物，將其押出製粒即可得到本發明之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 。

本發明熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之塊狀或溶液聚合法所使用之原料溶液(Ⅱ)包含有：30~100重量份苯乙烯系單體、0~45重量份腈化乙烯系單體、0~40重量份可共聚合的乙烯系單體，以上合計100重量份、及0.0005~1.0 重量份多官能性馬來醯亞胺系單體、0~60重量份溶媒及0.5~25重量份之橡膠；其中，苯乙烯系單體、腈化乙烯系單體、其他可共聚合之乙烯系單體、多官能性馬來醯亞胺系單體、溶媒及視需要而添加之聚合起始劑，鏈轉移劑之使用量及具體說明相同於原料溶液(Ⅰ)，在此不贅述。

本發明熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之塊狀或溶液聚合反應中，隨著接枝聚合反應之進行，單體接枝在橡

五、發明說明 (17)

膠上，橡膠成份經過相反轉反應，由原來之連續相轉變成粒子分散相，而在最後的熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 中形成重量平均粒徑0.05~10 μm，較佳為0.1~5 μm，更佳為0.1~1 μm之橡膠粒子相。

原料溶液(Ⅱ)中之橡膠之具體例有：二烯系橡膠、聚烯烴橡膠(例：乙烯-丙烯橡膠)、聚丙烯酸酯系橡膠、聚矽氧烷系橡膠等。前述二烯系橡膠乃為：二烯系單體成份經聚合後玻璃轉移溫度在0℃ 以下之聚合體，二烯系橡膠之具體例：丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、EPDM橡膠、苯乙烯-二烯系橡膠、丙烯腈-二烯系橡膠等；其中，丁二烯橡膠有高順式(Hi-Cis)含量及低順式(Low-Cis)含量之分；高順式橡膠中，其順式(Cis)/乙烯基(Vinyl)之典型重量組成為(94~99%)/(0~5%)，其餘組成則為反式(Trans) 結構；其Mooney黏度在20~120間，分子量範圍以100,000~800,000為佳；低順式橡膠中，順式/乙烯基的典型重量組成範圍在(20~40%)/(6~20%)，其餘為反式結構，其Mooney黏度在20~120間，分子量範圍以100,000~800,000為佳；苯乙烯-二烯系橡膠之具體例如苯乙烯-丁二烯橡膠、苯乙烯-異戊二烯橡膠等，其可為嵌段共重合體、無規共聚物或組成物漸增/漸減(taper)之共聚物。其中苯乙烯/丁二烯橡膠中苯乙烯之重量比例範圍以50重量%以下較佳，分子量範圍較佳為50,000~600,000較佳；上述之橡膠以丁二烯橡膠及苯乙烯/丁二烯橡膠為佳。

方法二：由熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 與橡膠接枝共聚

五、發明說明（18）

物(D) 混練，押出製得。

本發明之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 亦可藉由熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 與橡膠接枝共聚物(D) ，以一般使用之漢歇爾混合機乾混後，再以諸如押出混合機、捏合機或班伯立混練機等之混合機熔融混合後，再押出造粒。其中，橡膠接枝共聚物(D) 可藉由一般使用之塊狀或溶液聚合反應、乳化聚合反應或懸濁聚合反應來加以完成。其中橡膠接枝共聚物(D) 塊狀或溶液聚合反應之製造方法，係以原料溶液(Ⅲ)進行接枝聚合反應，原料溶液(Ⅲ)為：30~100重量份之苯乙烯系單體、0~45重量份之腈化乙烯系單體、0~40重量份之可共聚合的乙烯系單體，以上合計100 重量份、0~60重量份之溶媒及0.5~25重量份橡膠；前述原料溶液(Ⅲ)不包含多官能性馬來醯亞胺系單體，而橡膠成份之具體例說明同原料溶液(Ⅱ)之說明。

本發明之橡膠接枝共聚物(D) 之塊狀或溶液聚合反應中，隨著接枝聚合反應之進行，單體接枝在橡膠上，橡膠成份經過相反轉反應，由原來之連續相轉變成粒子分散相，而在最後的熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 中形成重量平均粒徑0.05~10 μm，較佳為0.1~5 μm，更佳為0.1~1 μm 之橡膠粒子相。

另橡膠接枝共聚物(D) 亦可藉由乳化聚合加以完成，其製造方法係將橡膠乳液40~90 重量份(固形份)與苯乙烯系單體100~30重量%、腈化乙烯系單體0~45重量%、其他可共聚合單體0~40重量%等單體或單體混合物60~10重量份，

五、發明說明 (19)

以及視需要而添加之乳化劑、起始劑與鏈轉移劑進行接枝聚合反應，而得到橡膠接枝共聚物乳液；再將前述接枝共聚物乳液經由凝結、脫水、乾燥等步驟，以得到本發明所需之橡膠接枝共聚物(D)。

橡膠乳液之橡膠成份具體例說明同原料溶液(Ⅱ)中的橡膠成份說明，其中又以二烯系橡膠為佳。二烯系橡膠乳液可以二烯系單體(例如丁二烯)或二烯系單體100~50重量%與其他可共聚合單體0~50重量%，例如：苯乙烯、丙烯腈及(甲基)丙烯酸酯系等可共聚合單體以乳化聚合法聚合成重量平均粒徑0.05~0.6μm之橡膠乳液；亦可將前述單體以乳化聚合法製得重量平均粒徑0.05~0.20μm之小粒徑橡膠乳液後，再以冷凍肥大法、機械肥大法或添加劑肥大法，將前述小粒徑橡膠乳液肥大成重量平均粒徑0.22~0.6μm，以備進一步進行接枝共聚合反應；其中，添加劑肥大法中所使用之添加劑可為：醋酸酐、氯化氫、硫酸等酸性物質，或為氯化鈉、氯化鉀、氯化鈣等鹽基性物質，以及(甲基)丙烯酸系-(甲基)丙烯酸酯系共聚物(如：甲基丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物、甲基丙烯酸-丙烯酸乙酯共聚物)等含羧酸基之高分子凝集劑。

本發明中熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)之橡膠含有量為1~40重量%，較佳為4~35重量%，更佳為6~30重量%，當橡膠含有量介於1~40重量%，則熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)之耐衝擊強度、流動性等機械物性較佳。

本發明之橡膠改質之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物

五、發明說明 (20)

(C) 中殘存之多官能性馬來醯亞胺系單體為100ppm以下，較佳為60ppm 以下，更佳為30ppm 以下，當殘存多官能性馬來醯亞胺系單體低於100ppm，則此熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之熱安定性較佳、污點數較少。

本發明之熱可塑性苯乙烯樹脂組成物(C) 中，熱可塑性苯乙烯共聚物(A) 之組成中，多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物之含量為0.0005~1.0重量份，較佳為0.001~0.8重量份，更佳為0.003~0.6 重量份；當多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物之含量低於0.0005重量份時，則熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) ，尤其在當作熱可塑性成型材料用途時，其於真空成型時，會有薄肉化現象，且塗裝之表面光澤性不均一；當多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物之含量高於1.0 重量份時，則熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) ，尤其在當作熱可塑性成型材料用途時，其熱安定性不佳、污點多及塗裝表面光澤性不均一。

本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 中，必要時可添加各種添加劑如抗氧化劑、滑劑、紫外線吸收劑、紫外線安定劑、帶電防止劑、著色劑等，添加時間可於熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之重合階段或混練押出階段。其使用量相對於100重量份之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 的6重量份以下。其他添加劑如難燃劑、衝擊改質劑等亦可視需要添加，其添加量一般相對於100 重量份之熱可塑性苯

五、發明說明 (21)

乙烯系共聚物(A) 或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 的30重量份以下。

本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 中，必要時可混合其他樹脂，例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂、丙烯腈-苯乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-α甲基苯乙烯樹脂、丙烯腈-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯樹脂、丙烯腈-苯乙烯-N苯基馬來醯亞胺樹脂、苯乙烯-無水馬來酸樹脂、苯乙烯-N苯基馬來醯亞胺樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯樹脂、苯乙烯-甲基丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-N苯基馬來醯亞胺-苯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚苯醚樹脂、丙烯腈-丙烯酸酯橡膠-苯乙烯樹脂、丙烯腈-(乙烯-丙烯二烯系橡膠)-苯乙烯樹脂、丙烯腈-矽膠-苯乙烯樹脂及其他之樹脂，該樹脂可單獨或合併使用。其使用量一般為相對於100 重量份之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 的80重量份以下。

[實施例1]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1)之製備

將苯乙烯單體68重量份、丙烯腈單體32重量份、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體0.02重量份、乙苯20重量份、聚合起始劑過氧化苯甲醯0.02重量份及鏈轉移劑第三級十二烷基硫醇0.2 重量份之原料予以混合，連續供給至兩個串聯式完全混合連續式反應器，其反應器之容積分別為40公升及70公升， 2個反應器之內溫分別保持100

五、發明說明 (22)

℃及120℃ ，反應器之壓力皆保持4 kg/ cm^2 ，反應器內之總滯留時間2小時 ，兩個反應器之單體轉換率分別保持30重量% 及50重量% 。

在聚合終了後，通常係將所得之共聚物溶液以預熱器加熱，然後再以減壓脫氣槽脫揮移除未反應單體及其他揮發份；而經脫揮發之聚合熔融物，將其押出製粒即可得到本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) ；該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 之製造配方及其物性分析列於表一。

[實施例2]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-2)之製備

同實施例1 之操作方式，不同之處係將N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體之用量調整為0.01重量份；該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-2) 之製造配方及其物性分析列於表一。

[實施例3]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-3)之製備

同實施例1 之操作方式，不同之處係將各單體混合之用量作一調整，分別為苯乙烯單體58重量份、丙烯腈單體22重量份、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體0.01重量份，另外加入N-苯基馬來醯亞胺單體(N-phenyl maleimide，簡稱N-PMI) 20重量份；該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-3) 之製造配方及其物性分析列於表一。

[實施例4]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-4)之製備

同實施例1 之操作方式，不同之處係混合原料中，再加入新戊基二醇二丙烯酸酯單體(neopentyl glycol diacrylate，簡稱PGDA) 0.01重量份，且聚合起始劑之使

五、發明說明 (23)

用種類改為1,1-雙-第三丁基過氧化-3,3,5-三甲基環己烷(1,1-bis-t-butylperoxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane，簡稱TX-29A)0.015重量份，反應器之內溫分別保持120℃及140℃；該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-4)之製造配方及其物性分析列於表一。

[實施例5]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-5)之製備

將苯乙烯單體100重量份、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體0.02重量份、乙苯8重量份、聚合起始劑過氧化二苯甲醯0.02重量份及鏈轉移劑第三級十二烷基硫醇0.02重量份之原料予以混合，連續供給至三個串聯式完全混合連續式反應器，其反應器之容積皆為100公升，反應器之內溫分別保持110℃、130℃及160℃，反應器之壓力皆保持3 kg/ cm^2，反應器內之總滯留時間為7小時，三個反應器之單體轉換率分別保持30重量%、60重量%及85重量%。

在聚合終了後，通常係將所得之共聚物溶液以預熱器加熱，然後再以減壓脫氣槽脫揮移除未反應單體及其他揮發份；而經脫揮發之聚合熔融物，將其押出製粒即可得到本發明之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-5)；該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-5)之製造配方及其物性分析列於表一。

[比較例1]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-6)之製備

同實施例1之操作方式，不同之處係未使用N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體。該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-6)之製造配方及其物性分析列於表一。

五、發明說明 (24)

[比較例2]熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-7)之製備

同實施例1 之操作方式，不同之處係將N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體之用量調整為1.1重量份 ；該熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-7) 之製造配方及其物性分析列於表一。

[實施例6]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-1)之製備

將苯乙烯單體74重量份、丙烯腈單體26重量份、丁二烯橡膠12重量份、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體0.02重量份、乙苯20重量份、聚合起始劑過氧化二苯甲醯0.05重量份及鏈轉移劑第三級十二烷基硫醇0.3重量份之原料予以混合，連續供給至四個串聯式完全混合連續式反應器，其反應器之容積皆為45公升，反應器之內溫分別保持95℃、100℃、110℃及120℃ ，反應器之壓力分別保持4.5 kg/ cm^2 、4 kg/ cm^2 、4 kg/ cm^2 及4 kg/ cm^2 ，反應器內之總滯留時間為4小時 ，四個反應器之單體轉換率分別保持22重量% 、31重量% 、45重量% 及52重量% 。

在共聚物聚合終了後，通常係將所得之共聚物溶液以預熱器加熱，然後再以減壓脫氣槽脫揮移除未反應單體及其他揮發份；而經脫揮發之聚合熔融物，將其押出製粒即可得到由苯乙烯系單體衍生物、腈化乙烯系單體衍生物所組成之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 作為連續相，橡膠粒子(B) 作為分散相所構成之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-1) ，其橡膠粒子(B) 之重量平均粒徑0.81 μm ；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-1) 之製造配方及其物性分

五、發明說明 (25)

析列於表二。

[實施例7]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-2)之製備

同實施例6 之操作方式，不同之處係將原料混合液之種類及用量作一調整，分別為苯乙烯單體66重量份、丙烯腈單體23重量份、N-苯基馬來醯亞胺單體11重量份、乙苯20重量份、丁二烯橡膠11重量份、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體0.02重量份、新戊基二醇二丙烯酸酯單體0.005重量份、聚合起始劑過氧化二苯甲醯0.05重量份及鏈轉移劑第三級十二烷基硫醇0.3重量份 之原料予以混合；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-2) 之橡膠粒子(B) 重量平均粒徑0.8 μm；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-2) 之製造配方及其物性分析列於表二。

[比較例3]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-3)之製備

同實施例6 之操作方式，不同之處係未使用N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-3) 之橡膠粒子(B) 重量平均粒徑0.8 μm；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-3) 之製造配方及其物性分析列於表二。

[比較例4] 熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-4)之製備

同實施例6 之操作方式，不同之處係將N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺單體之用量調整為1.1重量份；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-4)之製造配方及其物性分析列於表二。

[參考例1]橡膠接枝共聚物(D-1)之製備

五、發明說明（26）

苯乙烯單體72重量份、丙烯腈單體28重量份、乙苯20重量份、丁二烯橡膠6.5重量份、聚合起始劑過氧化二苯甲醯0.05重量份及鏈轉移劑第三級十二烷基硫醇0.3重量份之原料予以混合，連續供給至四個串聯式完全混合式反應器，其反應器之容積皆為45公升，反應器之內溫分別保持90℃、100℃、110℃及120℃，反應器之壓力皆保持4 kg/cm^2，四個反應器之單體轉換率分別保持23重量%、35重量%、42重量%及51重量%。

在共聚物聚合終了後，通常係將所得之共聚物溶液以預熱器加熱，然後再以減壓脫氣槽脫揮移除未反應單體及其他揮發份，而經脫揮發之聚合熔融物，將其押出製粒即可得到本發明之橡膠接枝共聚物(D-1)（橡膠含量10重量%、橡膠粒子(B)之重量平均粒徑0.79 μm）。

[參考例2]橡膠接枝共聚物(D-2)之製備

成份	重量份
1,3-丁二烯	150.00
過硫酸鉀溶液(1%)	15.00
油酸鉀	2.00

五、發明說明 (27)

蒸餾水	190.00
乙二醇二甲基丙烯酸酯	0.13

依以上配方在65℃反應溫度下反應14小時，得到轉化率為94%、固體含量約為36%、重量平均粒徑約為0.1μm之合成橡膠膠乳。

另外，以下表成份製造含羧酸基之高分子凝集劑：

成份	重量份
丙烯酸丁酯	90.00
甲基丙烯酸	10.00
過硫酸鉀溶液(1%)	0.50
十二烷基硫酸鈉溶液(10%)	0.50
n-十二烷基硫醇	1.0

五、發明說明 (28)

蒸餾水	200.00

依以上配方在75℃反應溫度下反應5小時，得到轉化率約95%、pH值6.0之含羧酸基之高分子凝集劑。

之後，利用3重量份(乾重)的含羧酸基之高分子凝集劑來肥大100重量份之合成橡膠膠乳，所得到之橡膠乳液之pH值為8.5，而其橡膠重量平均粒徑約為0.31 μm。

最後，再以前述肥大化橡膠乳液依下述配方進行接枝聚合反應，以製造橡膠接枝共聚物(D-2)。

成份	重量份
肥大化橡膠乳液（乾重）	100.0
苯乙烯	75.0
丙烯腈	25.0
第三級十二烷基硫醇	2.0
氫過氧化異丙苯	3.0

五、發明說明 (29)

硫酸亞鐵溶液(0.2%)	3.0
甲醛化次硫酸鈉溶液(10%)	0.9
乙二胺四醋酸溶液(0.25%)	3.0

依上表配方所製得之橡膠接枝共聚物溶液以氯化鈣凝結，再經脫水、乾燥至2%以下，即可製得本發明所需之橡膠接枝共聚物(D-2)（橡膠含量50重量%、橡膠重量平均粒徑0.31 μm）。

[實施例8]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-5)之製備

將橡膠接枝共聚物(D-1) 20重量份、橡膠接枝共聚物(D-2) 30重量份、熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 50重量份及次乙基雙硬脂醯胺(ethylene bisstearamide，簡稱EBS) 0.3重量份，以漢歇爾混合機乾混後，再以原料槽溫度200~220℃，模頭溫度220℃之附有排氣口之雙軸押出機混練，可製得具顆粒(pellet)狀之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-5)、其橡膠粒子(B)平均粒徑0.36 μm；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-5)之製造配方及其物性分析列於表三。

[實施例9]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-6)之製備

同實施例8之操作方式，不同之處係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1)以熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-3)取代

五、發明說明 (30)

，且原料槽溫度為220~240℃ ，模頭溫度240℃ ；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-6) 之製造配方及其物性分析列於表三。

[實施例10]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-7)之製備

將橡膠接枝共聚物(D-2) 36重量份、熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 64重量份及次乙基雙硬脂醯胺0.3 重量份，以漢歇爾混合機乾混後，再以原料槽溫度200~220℃ ，模頭溫度220℃ 之附有排氣口之雙軸押出機混練，可製得具顆粒(pellet)狀之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-7)、橡膠粒子(B) 之重量平均粒徑0.31 μm ；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-7) 之製造配方及其物性分析列於表三。

[實施例11]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-8)之製備

同實施例10之操作方式，不同之處係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 以熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-3) 取代，且原料槽溫度為220~240℃ ，模頭溫度240℃ ；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-8) 之製造配方及其物性分析列於表三。

[比較例5]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-9)之製備

同實施例8 之操作方式，不同之處係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 以熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-6) 取代；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-9) 之製造配方及其物性分析列於表三。

[比較例6]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-10)之製備

五、發明說明 (31)

同實施例8 之操作方式，不同之處係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 以熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-7) 取代；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-10)之製造配方及其物性分析列於表三。

[比較例7]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-11)之製備

同實施例10之操作方式，不同之處係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 以熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-6) 取代；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-11)之製造配方及其物性分析列於表三。

[比較例8]熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-12)之製備

同實施例10之操作方式，不同之處係將熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1) 以熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-7) 取代；該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C-12)之製造配方及其物性分析列於表三。

本發明中各實施例及比較例中之物性測定基準，如以下所示：

1. 熱可塑性樹脂或熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之組成：以Nicolet公司製、型號Nexus 470之富立葉變換紅外線分光計(Fourier Transform Infrared Spectrometer) 測試。其中熱可塑性樹脂之組成單位為重量份，其乃基於100重量份 之苯乙烯單體衍生物及腈化乙烯系單體衍生物及可共聚合之乙烯系單體衍生物，熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之橡膠含有量之單位為重量% 。BMI單體衍生物之含量由聚合反應中之原料

五、發明說明 (32)

入料量、各單體轉化率及各回收之揮發性成份計算而得。

2. 殘存 BMI 單體：將熱可塑性樹脂或熱可塑性苯乙烯系組成物(C) 溶於四氫呋喃中，而此熱可塑性樹脂或熱可塑性苯乙烯系組成物(C) 之溶液再使用惠普科技(Hewlett Packard)公司編號6890A 附有火焰檢出器之氣相層析儀(GC)作分析測定。殘存 BMI 單體之單位為ppm ，其乃基於100 重量% 之熱可塑性樹脂或100 重量% 之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 。

未被偵測出(N.D)：表示殘存BMI 單體在2ppm 以下。

3. MZ 及MW：利用具示差曲折率及光散射偵測兩項功能之凝膠透析層析儀(GPC) ，Waters 公司製，作分析測定，分析條件為

管柱：KD-806M

檢出器：Water RI-2410

移動相：THF(流速1.0 cc/min)

4. 分歧比(gM)：利用Waters 公司之凝膠透析層析儀串聯 Wyatt Technology 公司製，機型Minidawn 之多角度雷射光散亂系統(multi-angle laser light scattering ，MALLS)來測定。該測定方式是利用管柱層析出之樣品在各個不同角度測得之光散射量再計量出各切片層之分子量。而分歧比之定義為：

五、發明說明（33）

$$gM=\frac{\left(r^2\right)_b}{\left(r^2\right)_l}$$

$(r^2)_b$ ：分歧分子之旋轉半徑

$(r^2)_l$ ：直鏈分子之旋轉半徑

5. MI（熔融流動指數）

依ASTM D-1238法測試，測試溫度220℃，荷重10kg。單位為克/10分(g/10min)。

6. 最大伸長粘度：本發明中分歧性樹脂之熔融強度變化是以伸長粘度來表示，數值愈大表示其熔融強度愈佳，而其測定裝置，請參閱第一圖所示，係最大伸長粘度之測定裝置，該裝置係以一加熱器（氮氣加熱）10加熱，該熱氮氣由出口50排出，一毛細管流變儀20(capillary rheometer)之出料口外側加接一對第一滾輪30以引取出料之熔融樹脂90，為導引該熔融樹脂90至該出口50，於該第一滾輪30與該出口50之間設一對第二滾輪40，使該第二滾輪40經由該第一滾輪30引取後，不致旁流至其他空間中，而由該第二滾輪40將該熔融樹脂90導引至該出口50，其中，該第一滾輪30上設有load cell 以感應其引取之力(Pa)，該引取之力即定義為伸長粘度。而測定條件是以140℃~160℃之氮氣下以0.1~0.5 1/sec shear rate速度拉伸。

7. 色相：以Nippon Denshoku公司製，機型NDJ-300A 之色差儀測試，直接測定樹脂。所使用之石英比色槽(cell)

五、發明說明 (34)

之尺寸為5.5cm×4.0cm×2.4cm。

8. 熱安定性(ΔYI)：將上述熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)，於震雄4.2oz容量之射出機(射出溫度230℃)射出成型，成型品為直徑5公分、厚度1/8 inch之圓盤，後將該圓盤置於烘箱2小時，溫度設定為200℃，其間，以Datacolor International公司製、型號Spectraflash 500之色差儀分別測試圓盤受熱前後之黃色指數(YI)變化。

ΔYI＝受熱後YI－受熱前YI

9. 薄肉現象：將上述之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)於日立造船公司製單軸押出機(直徑90mm)，以235℃押出500mm×500mm×2mm厚之平板，再以雌型真空成型制具於160℃下成型冰箱冷藏庫內壁，成型後在該成型品上取10個點測定肉厚，求其最大值與最小值之差。

○：無薄肉現象，差值為0.5mm以下。

×：有薄肉現象，差值為0.5mm以上。

10 塗裝表面光澤：將上述之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)，於震雄4.2oz容量之射出機以230℃之射出溫度下，射出長15cm、寬7cm、厚0.3cm之平板，並噴以壓克力漆，觀察其色澤變化。

○：塗裝表面光澤均一。

×：塗裝表面光澤不均一，有吸漆現象。

11 污點：取10克上述之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)以熱壓機壓成直徑200mm、厚度0.3mm之圓形薄片後，

五、發明說明（35）

觀察污點數。

12 重量平均粒徑：將上述之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物（C）作成超薄切片或乳液塗膜，經染色後以10000 倍率之穿透式電子顯微鏡照相，將相片中所得之橡膠分散粒子約200~1000個，各測定其粒徑，再以下式求得重量平均粒徑。

重量平均粒徑= $\Sigma niDi^4 / \Sigma niDi^3$

ni= 橡膠粒子徑為Di之橡膠粒子數

參閱本發明各實施例，本發明所製得之熱可塑性樹脂，其流動性、分歧度等加工特性優異，且其所衍生之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C) 之熱安定性、耐衝擊強度、流動性等機械物性亦佳，且無薄肉現象及塗裝表面光澤不均一等缺點，除可適用於一般電子、電氣之用品外，尤其適用於冰箱板材之成型加工。因此，本發明確為一新穎、進步，並具有產業上利用價值之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 之製造方法及成品及其衍生物。

惟以上所述僅為本發明數較佳可行實施例，舉凡熟習此項技藝人仕，其依本發明精神範疇所作之修飾或變更，均理應包含在本案發明申請專利範圍內。

圖式簡單說明

第一圖所示係本發明最大伸長粘度測定裝置之平面圖。

圖號說明：

加熱器10　　毛細管流變儀20　　第一滾輪30

第二滾輪40　　出口50　　熔融樹脂90

附表說明：

表一：本發明熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)各實施例與比較例間之製造配方及物性分析。

表二：本發明熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)各實施例與比較例間之製造配方及物性分析。

表三：本發明熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)各實施例與比較例間之製造配方及物性分析。

表一

熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)所構成之熱可塑性樹脂			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2
			(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)
反應條件	供給單體之組成(重量份)	(a)ST 單體	68	68	58	68	100	68	68
		(b)AN 單體	32	32	22	32	0	32	32
		(c)N-PMI 單體	0	0	20	0	0	0	0
		(d)BMI 單體	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0	1.1
		(e)PGDA 單體	0	0	0	0.01	0	0	0
		聚合起始劑(重量份)	BPO(0.02)	BPO(0.02)	BPO(0.02)	TX-29A(0.015)	BPO(0.02)	BPO(0.02)	BPO(0.02)
		鏈轉移劑(重量份)	TDM(0.2)	TDM(0.2)	TDM(0.2)	TDM(0.2)	TDM(0.02)	TDM(0.2)	TDM(0.2)
	反應溫度(℃)R1/R2(或 R1/R2/R3)		100/120	100/120	100/120	120/140	110/130/160	100/120	100/120
	反應壓力(kg/cm²)R1/R2(R1/R2/R3)		4.0/4.0	4.0/4.0	4.0/4.0	4.0/4.0	3.0/3.0/3.0	4.0/4.0	4.0/4.0
	反應器內滯留時間(hr)		2	2	2	2	7	2	2
分析結果	樹脂組成(重量份)	(a)ST 單體衍生物	72	72	60	72	100	72	72
		(b)AN 單體衍生物	28	28	20	28	0	28	28
		(c)N-PMI 單體衍生物	0	0	20	0	0	0	0
		(d)BMI 單體衍生物	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0	1.1
	殘存 BMI 單體(ppm)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1231
	MZ(萬)		130.5	78.3	56.8	135.9	112	39.9	994.5
	MW(萬)		31.8	26.1	21.6	30.2	35	23.3	97.5
	MZ/MW		4.1	3	2.63	4.5	3.2	1.71	10.2
	gM		0.61	0.75	0.72	0.63	0.68	0.98	0.3
物理性質	MI		40	42	31	37	80	45	15
	最大伸長粘度(Pa×10^6)		12.3	9.1	8.2	13.5	8.1	1.2	15.6
	色相		51	49	68	75	40	48	81

ST :苯乙烯(styrene)
AN :丙烯腈 (acrylonitrile)
N-PMI :N-苯基馬來醯亞胺(N-phenyl maleimide)
BMI :N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺(N,N'-4,4'-diphenyl methane bismaleimide)
PGDA :新戊基二醇二丙烯酸酯(neopentyl glycol diacrylate)
BPO :過氧化二苯甲醯(benzoyl peroxide)
TDM :第三級十二烷基硫醇(t-dodecyl mercaptan)
TX-29A :1,1-雙-第三丁基過氧化-3,3,5-三甲基環己烷(1,1-bis-butyl peroxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane)
R1 :第一個完全混合反應器
R2 :第二個完全混合反應器
R3 :第三個完全混合反應器
殘存 BMI 單體(ppm):乃基於 100 重量%之熱可塑性樹脂
N.D. :未被偵測出(Non Detectable)
MZ :Z 平均分子量
MW :重量平均分子量
gM :當 molar mass＝1×10^6g/mol 時之測定值

表二

熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)			實施例 6	實施例 7	比較例 3	比較例 4
			(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)
反應條件	供給單體之組成(重量份)	(a)ST 單體	74	66	74	74
		(b)AN 單體	26	23	26	26
		(c)N-PMI 單體	0	11	0	0
		(d)BD 橡膠	12	11	12	12
		(e)BMI 單體	0.02	0.02	0	1.1
		(f)PGDA 單體	0	0.005	0	0
		聚合起始劑(重量份)	BPO(0.05)	BPO(0.05)	BPO(0.05)	BPO(0.05)
		鏈轉移劑(重量份)	TDM(0.3)	TDM(0.3)	TDM(0.3)	TDM(0.3)
	反應溫度(℃)R1/R2/R3/R4		95/100/110/120	95/100/110/120	95/100/110/120	95/100/110/120
	反應壓力(kg/cm²) R1/R2/R3/R4		4.5/4/4/4	4.5/4/4/4	4.5/4/4/4	4.5/4/4/4
	反應器內滯留時間(hr)		4	4	4	4
樹脂組成物之橡膠含有量(重量%)			16	16	16	16
殘樹脂組成物之存 BMI 單體(ppm)			N.D.	N.D.	N.D.	221
物理性質	MI		32	5	35	25
	熱安定性		45	40	46	60
	薄肉現象		○	○	×	○
	表面光澤		○	○	×	×

ST :苯乙烯(styrene)
AN :丙烯腈 (acrylonitrile)
N-PMI :N-苯基馬來醯亞胺(N-phenyl maleimide)
BD :丁二烯(butadiene)
BMI :N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺(N,N'-4,4'-diphenyl methane bismaleimide)
PGDA :新戊基二醇二丙烯酸酯((neopentyl glycol diacrylate)
BPO :過氧化二苯甲醯(benzoyl peroxide)
TDM :第三級十二烷基硫醇(t-dodecyl mercaptan)
R1 :第一個完全混合反應器
R2 :第二個完全混合反應器
R3 :第三個完全混合反應器
R4 :第四個完全混合反應器
殘存 BMI 單體(ppm):乃基於 100 重量%之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)
N.D. :未被偵測出(Non Detectable)

表三

熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)		實施例 8 (C-5)	實施例 9 (C-6)	實施例 10 (C-7)	實施例 11 (C-8)	比較例 5 (C-9)	比較例 6 (C-10)	比較例 7 (C-11)	比較例 8 (C-12)
組成(重量份)	(a)橡膠接枝共聚物(D-1)	20	20	0	0	20	20	0	0
	(b)橡膠接枝共聚物(D-2)	30	30	36	36	30	30	36	36
	(c)熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-1)	50	0	64	0	0	0	0	0
	(d)熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-3)	0	50	0	64	0	0	0	0
	(e)熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-6)	0	0	0	0	50	0	64	0
	(f)熱可塑性苯乙烯系共聚物(A-7)	0	0	0	0	0	50	0	64
	(g)EBS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
樹脂組成物中橡膠含有量(重量%)		17	17	18	18	17	17	18	18
樹脂組成物中殘存 BMI 單體(ppm)		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	446	N.D	550
押出條件	押出機原料槽溫度(℃)	200-220	220-240	200-220	220-240	200-220	200-220	200-220	200-220
	押出機模頭溫度(℃)	220	240	220	240	220	220	220	220
物理性質	MI	10.9	6	12.3	5.2	11.1	6.2	12.7	6.0
	熱安定性	47	44	45	42	42	69	48	72
	污點點數	1	3	2	3	2	13	0	16
	薄肉現象	○	○	○	○	×	○	×	○
	表面光澤	○	○	○	○	×	×	×	×

EBS:次乙基雙硬脂醯胺(ethylene bisstearamide)

殘存 BMI 單體(ppm):乃基於 100 重量%之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)

四、中文發明摘要　（發明之名稱：熱可塑性苯乙烯系共聚物之製造方法及其所構成之熱可塑性樹脂）

本發明係在提供一種熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之製造方法及成品及其衍生物，其係由30~100重量份之苯乙烯系單體、0~45重量份之腈化乙烯系單體、0~40重量份之可共聚合之乙烯系單體，以上合計100重量份、及0.0005~1.0重量份之多官能性馬來醯亞胺系單體進行聚合而得；該共聚物(A)所構成之熱可塑性樹脂之流動性、分歧度佳等加工特性優異，且其與橡膠成份配合所構成之熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)之流動性等機械物性亦佳，且無薄肉現象及塗裝表面光澤不均一等缺點，除可適用於一般電子、電氣之用品外，尤其適用於冰箱板材之成型加工。

英文發明摘要　（發明之名稱：）

六、申請專利範圍

烯酸酯系單體衍生物、甲基丙烯酸酯系單體衍生物及單官能性馬來醯亞胺系單體衍生物。

7.依據申請專利範圍第5項所述之熱可塑性樹脂，其中，可共聚合乙烯系單體衍生物之含量為2～40重量份。

8.依據申請專利範圍第5項所述之熱可塑性樹脂，其中，殘存多官能性馬來醯亞胺系單體係100ppm以下。

9.依據申請專利範圍第5項所述之熱可塑性樹脂，其Z平均分子量/重量平均分子量(MZ/MW)係2~8。

10依據申請專利範圍第5項所述之熱可塑性樹脂，其以凝膠透析層析儀(GPC) 串聯多角度雷射光散亂系統(MALLS) 測得，當莫耳質量(molar mass)＝1×10^6 公克/莫耳(g/mole)時，則分歧比(gM)＝0.45~0.95，其中，

$$gM=\frac{(r^2)_b}{(r^2)_l}$$

$(r^2)_b$ ：分歧分子之旋轉半徑，

$(r^2)_l$ ：直鏈分子之旋轉半徑。

11一種熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物，其係由

30~100重量份之苯乙烯系單體衍生物、

0~45重量份之腈化乙烯系單體衍生物、

0~40重量份之可共聚合之乙烯系單體衍生物，以上合計100重量份 、及0.0005~1.0重量份之多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物所組成之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A) 作為連續相，橡膠粒子(B) 作為分散相所構成之熱可塑性苯

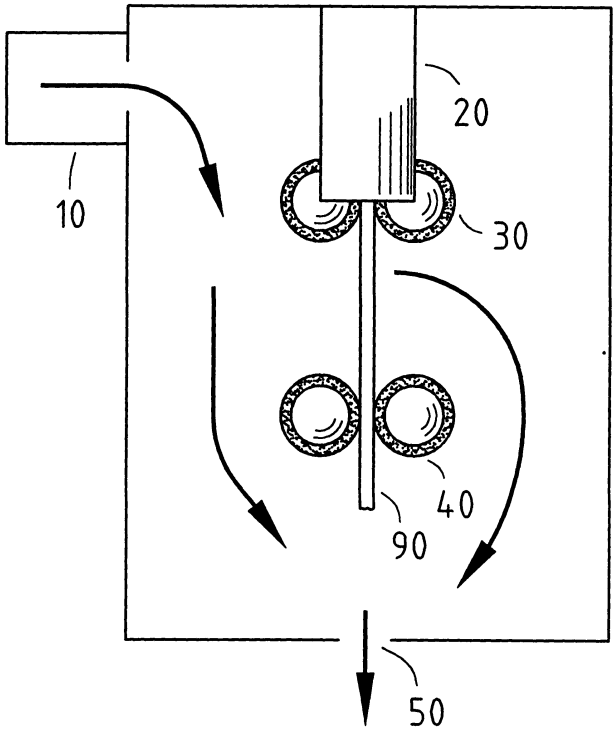
六、申請專利範圍

乙烯系樹脂組成物(C)，且該橡膠粒子(B)之橡膠含有量係1~40重量%。

12依據申請專利範圍第11項所述熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物，其中，該橡膠粒子(B)之重量平均粒徑為0.05μm~10μm。

13依據申請專利範圍第11項所述熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物，其中，該熱可塑性苯乙烯系樹脂組成物(C)中殘存之多官能性馬來醯亞胺系單體係100ppm以下。

圖式



第一圖

六、申請專利範圍

1.一種熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之製造方法，其係由30~100重量份之苯乙烯系單體、0~45重量份之腈化乙烯系單體、0~40重量份之可共聚合之乙烯系單體，以上合計100重量份、及0.0005~1.0重量份之多官能性馬來醯亞胺系單體所組成之單體混合物進行聚合而得。

2.依據申請專利範圍第1項所述之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之製造方法，其中，該可共聚合之乙烯系單體，係選自至少一種丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸酯系單體及單官能性馬來醯亞胺系單體。

3.依據申請專利範圍第2項所述之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之製造方法，其中，可共聚合之乙烯系單體之使用量為2～40重量份。

4.依據申請專利範圍第1項所述之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)之製造方法，其中，該共聚物(A)之聚合反應溫度係控制在20～300℃。

5.一種熱可塑性樹脂，其係由

30~100重量份之苯乙烯系單體衍生物、

0~45重量份之腈化乙烯系單體衍生物、

0~40重量份之可共聚合之乙烯系單體衍生物，以上合計100重量份、及0.0005~1.0重量份之多官能性馬來醯亞胺系單體衍生物所組成之熱可塑性苯乙烯系共聚物(A)所構成。

6.依據申請專利範圍第5項所述之熱可塑性樹脂，其中，該可共聚合之乙烯系單體衍生物，係選自至少一種丙