



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202330677 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：111145417

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl.：

*C08F279/02 (2006.01)**C08F8/30 (2006.01)**C08F36/06 (2006.01)*

(30)優先權：2021/12/10

義大利

102021000031067

(71)申請人：義大利商佛沙里斯股份有限公司(義大利) VERSALIS S.P.A. (IT)

義大利

(72)發明人：齊茲 里奧納多 CHIEZZI, LEONARDO (IT)；菲奧羅托 尼可拉 FIOROTTO,

NICOLA (IT)；卡斯特拉尼 里奧納多 CASTELLANI, LEONARDO (IT)

(74)代理人：王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 113 頁

(54)名稱

橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物及其製備方法

(57)摘要

一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其包含：

(a) 一聚合物基質，其包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體；

(b) 一橡膠粒子，其係藉由連續式本體方法(continuous mass process)，從分散在其中的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得，其特徵有下列事實：

(i) 該橡膠粒子之平均體積直徑係在 0.25 微米至 0.37 微米間，較佳為在 0.26 微米至 0.36 微米間，更佳為在 0.27 微米至 0.35 微米間；

(ii) 該具有直徑大於 0.40 微米之橡膠粒子的體積相對於該經分散的橡膠粒子之總體積係在 20%至 50%間，較佳為在 25%至 45%間，更佳為在 30%至 40%間；

(iii) 包括包藏的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子間之比率(包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子)係在 0.9 至 1.9 間，較佳為在 1.0 至 1.8 間，更佳為在 1.2 至 1.7 間。

前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有高的美觀性質；及特別就抗衝擊性及耐穿刺性來說，具有高的機械性質。

前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物可有利地使用在多種應用中，例如，射出成型法。

Rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer comprising:

(a) a polymeric matrix comprising at least one vinyl aromatic monomer and at least one comonomer;

(b) rubber particles obtained by means of a continuous mass process from functionalised low cis polybutadiene rubber (LCBR) dispersed therein, characterised by the fact that:

(i) the average volumetric diameter of said rubber particles is between 0.25 μm and 0.37 μm , preferably between 0.26 μm and 0.36 μm , more preferably between 0.27 μm and 0.35 μm ;(ii) the volume of said rubber particles having a diameter greater than 0.40 μm is between 20% and 50%, preferably between 25% and 45%, more preferably between 30% and 40%, with respect to the total volume of the dispersed rubber particles;

(iii) the ratio between rubber particles containing occlusions and rubber particles without occlusions (Particles containing occlusions/Particles without occlusions) is between 0.9 and 1.9, preferably between 1.0 and 1.8, more preferably between 1.2 and 1.7.

The aforementioned rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer has high aesthetic properties, in particular in terms of gloss and gloss sensitivity, and mechanical properties, in particular in terms of impact resistance and puncture resistance.

The aforementioned rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer can be advantageously used in various applications, for example, injection moulding.



【發明摘要】

【中文發明名稱】

橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物及其製備方法

【英文發明名稱】

RUBBER-REINFORCED VINYLAROMATIC (CO)POLYMERS
AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

【中文】

一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其包含：

- (a) 一聚合物基質，其包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體；
- (b) 一橡膠粒子，其係藉由連續式本體方法(continuous mass process)，從分散在其中之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得，其特徵有下列事實：
 - (i) 該橡膠粒子之平均體積直徑係在 0.25 微米至 0.37 微米間，較佳為在 0.26 微米至 0.36 微米間，更佳為在 0.27 微米至 0.35 微米間；
 - (ii) 該具有直徑大於 0.40 微米之橡膠粒子的體積相對於該經分散的橡膠粒子之總體積係在 20%至 50%間，較佳為在 25%至 45%間，更佳為在 30%至 40%間；
 - (iii) 包括包藏的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子間之比率(包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子)係在 0.9 至 1.9 間，較佳為在 1.0 至 1.8 間，更佳為在 1.2 至 1.7 間。

前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有高的美觀性質；及特別就抗衝擊性及耐穿刺性來說，具有高的機械性質。

前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物可有利地使用在多種應用中，例如，射出成型法。

【英文】

Rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer comprising:

- (a) a polymeric matrix comprising at least one vinyl aromatic monomer and at least one comonomer;
- (b) rubber particles obtained by means of a continuous mass process from functionalised low cis polybutadiene rubber (LCBR) dispersed therein, characterised by the fact that:
 - (i) the average volumetric diameter of said rubber particles is between 0.25 μm and 0.37 μm , preferably between 0.26 μm and 0.36 μm , more preferably between 0.27 μm and 0.35 μm ;
 - (ii) the volume of said rubber particles having a diameter greater than 0.40 μm is between 20% and 50%, preferably between 25% and 45%, more preferably between 30% and 40%, with respect to the total volume of the dispersed rubber particles;
 - (iii) the ratio between rubber particles containing occlusions and rubber particles without occlusions (Particles containing occlusions/Particles without occlusions) is between 0.9 and 1.9, preferably between 1.0 and 1.8, more preferably between 1.2 and 1.7.

The aforementioned rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer has high aesthetic properties, in particular in terms of gloss and gloss sensitivity, and mechanical properties, in particular in terms of impact resistance and puncture resistance.

The aforementioned rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer can be advantageously used in various applications, for example, injection moulding.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物及其製備方法

【英文發明名稱】

RUBBER-REINFORCED VINYLAROMATIC (CO)POLYMERS
AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物。

【0002】更特別的是，本發明係關於一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其包含：(a)一聚合物基質，其包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體；一橡膠粒子，其經由連續式本體方法(continuous mass process)，從分散在其中之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得，其就尺寸及形態學來說，具有特定的特徵。

【0003】前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有高的美觀性質；及特別就抗衝擊性及耐穿刺性來說，具有高的機械性質。

【0004】前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物可有利地使用在多種應用中，例如，射出成型法。

【0005】本發明的進一步目標亦係一種製備前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法。

【 先前技術 】

【0006】已知曉橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物之美觀與機械性質的平衡係與在該完成的(共)聚合物中之橡膠濃度及分散在該聚合物基質中的橡膠粒子之平均體積直徑分布相依。

【0007】例如，為了獲得具有良好的機械性質及高的表面光澤之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，例如，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物，需要在該共聚物中的橡膠濃度高於 13 質量%及該橡膠粒子具有平均體積直徑小於 0.5 微米及在 0.1 微米至 0.5 微米間之寬的體積直徑分布，較佳為雙峰。在無法符合這些參數之一的事件中，將無法獲得想要的機械性質及表面光澤，因此所獲得的(共)聚合物將不合適於最後應用。例如，具有含量 15 質量%且具有 0.2 微米的粒子平均體積直徑及在 0.1 微米至 0.3 微米間之窄的體積直徑分布之橡膠粒子的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物將具有高表面光澤，但是將不具有良好的機械性質。

【0008】分散在該聚合物基質中之橡膠粒子形態於界定該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物之美觀及機械性質上亦非常重要。為了精確地調整這些性質，需要分散在該聚合物基質中的彈性體相(即，橡膠粒子)包含具有小至中體積直徑(通常小於 0.3 微米)與球形或膠囊形態(含有單一包藏)之粒子，及具有較大平均體積直徑(在 0.3 微米至 0.5 微米間)與「義大利臘腸(salami)」(或多包藏)形態之粒子。

【0009】例如，EP 專利 0390781 及美國專利 4,713,420 係關於包含三種不同型式的橡膠粒子之經橡膠改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物。特別是，該橡膠粒子係：1)藉由乳液方法製造而具有在 0.05 微米至 0.25 微米間的小平均體積直徑之橡膠粒子；2)藉由乳液方法製造而具有在 0.4 微米至 2 微米間的大平均體積直徑之橡膠粒子；3)藉由本體方法製造而具有在 0.5 微米至 10 微米間的大平均體積直徑之橡膠粒子。特別是，該等專利顯示出具有平均體積直徑大於 0.5 微米的橡膠粒子如何促進該共聚物之機械性質，但是此不利於其美觀性質，特別是其光澤。因此，為了保證正確的機械及美觀性質平衡，在該等專利中，該經橡膠改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物係藉由精確地混合多種組分而獲得，特別是以其平均體積直徑及其形態為基準的多種橡膠粒子。上述專利之經橡膠改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物據信具有優良的美觀及機械性質平衡。

【0010】美國專利 6,211,298 係關於一種經改良之經橡膠改性的聚合物組成物，其包括：(a)一包含單亞乙烯芳香族單體與乙烯化不飽和腈單體之互聚物的連續相基質；及(b)一相關於該聚合物組成物的總重量以 5 重量%至 40 重量%分散在該基質中之離散的橡膠粒子，其中該分散的橡膠粒子包含：(1)相關於該總橡膠含量，至少 33 重量%之藉由本體方法製造而具有平均體積直徑在 0.15 微米至 0.40 微米間的橡膠粒子；(2)相關於該總橡

膠含量，15 重量%至 67 重量%之藉由乳液方法製造而具有小平均體積直徑在 0.05 微米至 0.30 微米間的橡膠粒子；及(3)相關於該總橡膠含量，0 重量%至 35 重量%之藉由乳液方法製造而具有大平均體積直徑大於 0.30 微米，最高 2.0 微米之橡膠粒子；其中該橡膠粒子具有平均光吸收度比率低於 1.4。前述提及的包括高百分比之以本體製造而具有小至中體積直徑的橡膠粒子之組成物據信較便宜，且能夠維持優良的光澤及良好的衝擊性質。與具有類似光澤及光澤靈敏度的類似組成物比較，前述提及之組成物據信亦具有經改良的熱及顏色穩定性。

【0011】如在技藝中知曉的橡膠粒子可經由二種型式的方法製造，即，乳液聚合方法及連續式本體聚合方法。

【0012】已知曉的是，在乳液聚合方法中，該橡膠粒子的尺寸係於該方法的較早階段中，藉由丁二烯在水性乳液中之自由基聚合來隨意調整。然後，讓該具有已界定尺寸之橡膠粒子接受以苯乙烯及丙烯腈接枝。此反應的產物稱為接枝型丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物，其具有高聚丁二烯濃度的特徵：該化學接枝至聚丁二烯粒子之苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的存在對聚丁二烯於該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物中之相容性具基本重要性，因為該二種聚合物彼此不相容。該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的乳液製造方法包括將該接枝的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物與分別製造之苯乙

烯-丙烯腈(SAN)共聚物進行複合(compounding)，以獲得想要的產物之步驟。關於該乳液聚合方法的更多細節可例如在 Wiley & Sons 之由 J. Scheirs 及 D.B. Priddy 編輯之 Bouquet G.的「*Rubber Particle Formation in Mass ABS, Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*」(2003)，第 14 章，第 305-319 頁中找到。

【0013】另一方面，於該連續式本體聚合方法中，自聚丁二烯溶解在單體(苯乙烯)與稀釋劑(正常為乙基苯)的混合物中之溶液開始進行該分散於基質中的橡膠粒子之形成，僅在該連續式本體聚合反應前，對該溶液加入第二單體(丙烯腈)。此預防措施係必需的，因為在該橡膠進行溶解的溫度下，丙烯腈之存在將造成該橡膠沈澱。一旦該反應混合物已經製備，讓其接受自由基聚合方法：當該自由基聚合反應進行時，會在該主要聚合物相係聚丁二烯相的聚丁二烯-單體-稀釋劑之混合物中形成苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物區段。在某一單體轉換程度下，於該反應系統中之聚丁二烯相的體積與苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相的體積將相等：此時刻稱為相反轉。在該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物之形成中進行該單體轉換，於該反應混合物中，該主要相將由該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物所構成，而該分散相係由分散在該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物主要相中之聚丁二烯粒子所構成。在緊接著該相反轉現象的瞬間，界定出該分散的橡膠粒子之直徑及形態。

【0014】亦已知曉的是，影響該橡膠粒子的直徑及形態之主要參數有：

- 強加在該反應混合物上的剪切應力(或「剪切」)；
- 在存在於該反應混合物中之二種聚合物相[聚丁二烯與苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物]間的界面張力；
- 在該聚丁二烯相與該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相間之黏度比率。

【0015】再者，在該連續式本體聚合方法中，為了獲得包括具有平均體積直徑小於 0.5 微米的橡膠粒子之丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物及最大化最後產物的光澤及機械性質，所需要的是：

- 藉由機械攪拌來最大化強加在該反應混合物上的剪切應力(剪切)；
- 適當地調整該接枝共聚物之形成，以精確地調整該界面張力；
- 最小化在該聚丁二烯相與該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相間之黏度比率，因此，需要使用低黏度橡膠及最大化在該反應期間所形成的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物之黏度。

【0016】在文獻中，有多種經由連續式本體聚合方法，使用具有粒子平均體積直徑小於 0.5 微米之橡膠粒子來合成丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的技術解決方案，其提供結合著使用低黏度橡膠來最大化該接枝反應。

【0017】事實上已知曉的是，於該聚合反應的較早階段處，在溫度低於 115°C 下，使用二官能基自由基聚合起始劑會產生接枝到聚丁二烯上之苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物與高分子量的苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物相二者增加。但是，對在該初始反應混合物中之低重量平均分子量(M_w)聚丁二烯的濃度大於 9%及在相反轉前形成的高重量平均分子量(M_w)苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物來說，其滿足該彈性體相(即，橡膠粒子)部分交聯的條件，因為苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物之聚合物鏈可接枝至二個可區別的聚丁二烯橡膠粒子之二條聚合物鏈。

【0018】例如，美國專利 5,414,045 係關於一種藉由連續式本體聚合方法，藉由包含乙烯芳香族單體、不飽和腈單體及溶解在該單體中之二烯聚合物橡膠的連續相之反應所獲得的組成物，該組成物包含接枝共聚物及游離橡膠共聚物；該接枝共聚物包含二烯橡膠基材與接枝至該基材的乙烯芳香族/不飽和腈共聚物；該橡膠基材具有平均粒子直徑小於 0.3 微米，該橡膠基材具有內部及外部表面二者且具有胞元形態，其中該胞元形態係界定為具有球形表面且在該橡膠基材內包括乙烯芳香族/不飽和腈共聚物包藏之橡膠薄膜的網狀物，該不飽和乙烯芳香族/腈共聚物係接枝進該橡膠基材之內部及外部二者表面，其中該組成物經「Grader 光澤計」在 60° 處測量具有大於 90%的光澤。該聚合反應係在塞流反應器(PFR)中進行，及將離開該反應器的反應混合物進料至一具有含量高於所需要的乙烯芳香族/不飽和腈共聚物之連續攪拌槽反應器(CSTR)以完成該相反轉。

【0019】美國專利 7,132,474 係關於一種製備丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物的連續式本體方法，其包含下列步驟：a)藉由在一反應溶劑中加入 5 重量 %-10 重量 % 的苯乙烯單體與丙烯酸單體之混合物，來製備包括苯乙烯單體與丙烯腈單體的溶液；b)藉由將丁二烯橡膠溶解在該包括苯乙烯單體與丙烯腈單體的溶液中來製備聚合溶液；c)藉由在一接枝反應器中，一系列注入該於步驟 b)中所製備的溶液及起始劑來進行聚合；藉由在一相反轉反應器中，加入相對於該苯乙烯單體與丙烯酸單體之反應混合物的總重量，呈 90 重量 %-95 重量 % 之在步驟 c)中所獲得的反應混合物來進行聚合；及 e)進一步於 130°C-160°C 下聚合該在步驟 d)中所獲得的反應混合物。前述提及之組成物據信具有優良的抗衝擊性及優良的光澤。

【0020】但是，前述提及的方法複雜且包括使用連續攪拌槽反應器 (CSTR)，其通常在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物之製造上不推薦，因為它們需要頻繁清洗且無法保證最後產物的品質。

【0021】另一種經由連續式本體方法在製造經橡膠強化的苯乙烯(共)聚合物，例如，耐衝擊聚苯乙烯 (HIPS) 時，增加接枝聚合物濃度的方式係使用二嵌段橡膠。

【0022】事實上已知曉的是，在耐衝擊聚苯乙烯 (HIPS) 之製造時，進料一相對於該聚合物的總重量包括 60 重量 %-聚丁二烯百分比的苯乙烯-聚丁二烯嵌段聚合物，以便在該彈性體相中獲得具有平均體積直徑小於

0.5 微米之膠囊形態(單包藏)及高光澤的橡膠粒子。不幸的是，在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之合成時，不可能使用聚丁二烯-苯乙烯-丙烯腈嵌段共聚物(聚丁二烯-SAN)，因為丙烯腈無法陰離子聚合。

【0023】但是，在所報導的已知技藝方法中強調及提倡於該聚丁二烯、苯乙烯及丙烯腈混合物之聚合方法期間，「就地」形成該接枝的聚丁二烯-苯乙烯-丙烯腈(聚丁二烯-SAN)共聚物。為了強調該在聚丁二烯與苯乙烯及丙烯腈單體的混合物間之反應，使用在其分子結構中包括能在該自由基聚合方法所使用的溫度下活化之活性自由基位置的橡膠。

【0024】例如，EP 專利 1,592,722 係關於一種使用經官能化的橡膠來製造以乙烯芳香族單體改性的聚合物橡膠之本體/溶液方法，其包含藉由線性方法，使用一或多個聚合反應器，於橡膠存在下聚合該乙烯芳香族單體，其中該橡膠包含具有下列之經官能化的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物：a)溶液黏度(在苯乙烯中 5%，於 20°C 下)係 5 cps 至小於 50 cps；及 b)每條橡膠聚合物鏈有至少一個能控制自由基聚合的官能基，以便形成該接枝的橡膠粒子及讓其分散在該包含已聚合的乙烯芳香族單體之基質中並具有寬的單模尺寸分布，及其中該橡膠係以相關於該聚合混合物的總重量在 5 重量%至 25 重量%間之量存在。如此獲得之經改性的聚合物橡膠據信具有高光澤及高硬度。

【0025】美國專利 7,115,684 係關於一種藉由連續式本體聚合所獲得之經橡膠改性的聚合物組成物，其包含：一由連續相組成的基質，其中該連續相包含單亞乙烯芳香族單體，及選擇性，乙烯化不飽和腈單體的聚合物；及分散在該基質中之離散的橡膠粒子，該橡膠粒子係自一包含 5 重量%至 10 重量%之經官能化的二烯橡膠之橡膠組分所製造，其中該二烯橡膠之每條橡膠聚合物鏈具有至少一個能控制自由基聚合的官能基；其中該組成物的進一步特徵有：a)該橡膠粒子之平均體積直徑係大約 0.15 微米至 0.35 微米；該橡膠相的總體積相關於該基質與橡膠粒子的總重量係 12 重量%至 45 重量%；c)特徵為具有平均體積直徑大於 0.40 微米之橡膠粒子的橡膠相之部分體積係在 2%至 20%間；及 d)相關於該橡膠粒子的總重量，交聯的橡膠分量係至少 85 重量%。前述提及的組成物據信具有高光澤及高光澤靈敏度，同時維持良好的硬度性質。

【0026】在上述報導的 EP 專利 1,592,722 及美國專利 7,115,684 中，該每條橡膠聚合物鏈由至少一個能促進接枝共聚物形成之官能基所官能化的橡膠，係藉由聚丁二烯與苯乙烯的陰離子聚合所獲得。該陰離子反應的終止反應係使用包括硝醯基官能基的化合物(即，包括氮-氧鍵的有機化合物)進行，以便該苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)包括該基團作為聚合物鏈終端。當該橡膠係使用在用於丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之製造的連續式本體聚合方法中時，該硝醯基官能基會解離而在該

苯乙炔-丁二烯橡膠鏈(SBR)上產生能與該苯乙炔及丙烯腈單體反應的終端自由基位置，以便「就地」形成接枝的聚丁二烯-苯乙炔-丙烯腈共聚物(聚丁二烯-SAN)。該使用包括硝醯基之聚合物鏈終端來終止的橡膠合成方法之說明係描述例如在上述報導的 EP 專利 1,592,722 及美國專利 7,115,684 中所引用的美國專利 5,721,320 中。

【0027】但是，上述報導的 EP 專利 1,592,722 及美國專利 7,115,684 之工業應用係受到該經官能化的橡膠無法商業獲得所限制。再者，為了最小化在該聚丁二烯相與該苯乙炔-丙烯腈(SAN)基質間之黏度比率(其係獲得具有平均體積直徑小於 0.5 微米的橡膠粒子之其它基本參數)，在該等專利中，使用經官能化的苯乙炔-丁二烯嵌段共聚物。此需求精確地源自於在該專利中所使用的方法，事實上其提供製備在必需接受該聚合方法的單體混合物中之橡膠溶液。工業上來說，此混合物之製備需要該聚丁二烯必需接受溶解在該單體混合物中的製程：因此需要的是，必需製造出該聚丁二烯，然後讓其接受完結工序(移除該已在其中進行合成之溶劑相)，然後接著進行研磨以接受該溶解製程。當該橡膠的黏度特別低諸如在前述提及之專利中所描述者時，該完結步驟及隨後的研磨步驟若非不可能亦有技術上的困難度。因此，需要藉由在該聚合物鏈中入聚苯乙炔嵌段以在結構上改性該橡膠來增加該橡膠其自身的稠度及允許該完結相及隨後的研磨。

【0028】但是，如在上述報導的美國專利 5,721,320 中所描述，於該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之合成中使用苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)會因為二種理由而經濟上不利：苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)的固有成本；及因為與聚丁二烯橡膠比較，在該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之製造方法中被迫進料更多苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。事實上，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之性質與在最後產物中的聚丁二烯濃度相依：因為在該苯乙烯-丁二烯嵌段橡膠(SBR)中，該聚丁二烯含量係少於 100%，需要進料更多苯乙烯-丁二烯(SBR)橡膠嵌段來達成在該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中想要的聚丁二烯濃度。最後，需要納入考慮的事實係若有需要調整使用該橡膠「就地」產生的接枝共聚物之量時，則需要提供經官能化的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與未官能化的橡膠之混合。事實上，如在前述的專利 EP 1,592,722 及 US 7,115,684 中所報導，該經官能化的橡膠必需每條橡膠聚合物鏈包括至少一個官能基。若以此方式使用經官能化的橡膠所形成之接枝共聚物量過多時，需要(如亦在前述提及的專利之實施例中提到)藉由加入未官能化的橡膠來減少在該反應混合物中之活性位置濃度，其中以此方式，該橡膠鏈平均包括數量低於一個的活性位置。使用二種橡膠包括複雜化該製造方法及增加製造成本。

【0029】亦知曉其它有用可獲得以硝醯基官能化而能促進隨後的接枝反應之聚合物的方法。

【0030】例如，美國專利 6,525,151 係關於一種製備接枝聚合物的方法，其中在該第一步驟 A)中，將安定的硝醯自由基接枝到該聚合物中，該步驟包含在合適於混合該熔融的聚合物之反應器中，於溫度 150°C至 300°C間加熱該聚合物與該安定的硝醯自由基(NO•)；及在該第二步驟 B)中，於乙烯化不飽和單體或寡聚物存在下，將該步驟 A)的接枝聚合物加熱至該硝醯基-聚合物鍵發生斷裂及該乙烯化不飽和單體或寡聚物在該聚合物自由基上開始聚合的溫度；維持該溫度以連續聚合，及隨後冷卻至溫度低於 60°C。

【0031】該在前述提及的美國專利 6,525,151 中所描述之官能化方法非常有效，且亦允許任意調整於單一橡膠聚合物鏈中形成的硝醯基鍵之量。在有需要使用每條聚合物鏈包括少於一個活性位置之聚丁二烯聚合物鏈的事件中，因此不會強迫使用二種橡膠(一種經官能化及一種未官能化)。但是，在前述提及的專利中所描述之官能化方法規定該官能化反應係於熔融的聚合物上進行：在工業層級上，與標準方法比較，此包括一額外處理，因此，增加成本。

【0032】美國專利 6,335,401 係關於一種包括具有通式(I)的接枝基團之接枝共聚物：



其中：

- PM₁代表一自至少一種單體 M₁的自由基(共)聚合所獲得之聚合物嵌段；

- PM_2 選擇性存在，其代表一自至少一種單體 M_2 藉由自由基方式(共)聚合所獲得的聚合物嵌段；及
- T 代表一安定的自由基 T^* 之殘基。

【0033】該(共)聚合物係自一聚合物(例如，聚乙烯)與臭氧反應開始合成，然後於安定的硝醯自由基存在下與一單體(例如，苯乙烯)生長。但是，甚至是此方法，雖然其係極度有效，其係困難的工業應用。

【0034】已知曉在溶液中進一步有用可獲得以硝醯基官能化而能促進隨後的接枝反應之聚合物的方法。

【0035】例如，美國專利 6,255,402 係關於一種用於合成一具有能產生安定的自由基之基團(例如，硝醯基)之經官能化的橡膠，特別是，耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)之方法，其包含於一安定的自由基、一能自一彈性體引出質子的自由基起始劑及一溶劑存在下，及不存在乙烯芳香族單體下熱處理該彈性體，以便該橡膠係以每條橡膠聚合物鏈平均 0.1 至 10 個能產生安定的自由基之官能基進行官能化。隨後，讓如此獲得之經官能化的橡膠例如經硝醯基官能化的聚丁二烯，於乙烯芳香族單體例如苯乙烯存在下接受自由基聚合，以便「就地」形成一接枝的聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物。該官能化反應係藉由下列進行：於一自由基起始劑及一包括安定的硝醯自由基之化合物存在下，將該聚丁二烯溶解在使用於隨後的耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)合成之稀釋劑(正常為乙基苯)中。將從而製備的反應混合物加熱至足以有利於該自由基起始劑分解的溫度。於加入苯乙烯及添加劑後，讓該在稀

釋劑中之經官能化的橡膠溶液接受該自由基聚合方法，以獲得該最後的耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)。該耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)的最後性質，就平衡機械及美觀性質來說，其係藉由修改在該橡膠的官能化反應中，於該稀釋劑中，該自由基起始劑/安定的硝鹽自由基系統之量而變化。

【0036】該聚丁二烯在溶液中進行官能化反應係一種有效技術，及其亦允許藉由在該安定的硝鹽自由基與聚丁二烯間之反應來任意調整於單一聚合物橡膠鏈中所產生之硝鹽基官能基的量。因此，在有需要使用每條橡膠聚合物鏈包括少於一個活性位置的聚丁二烯之事件中，不強迫使用二種橡膠(一種經官能化及一種未官能化)。但是，該方法亦由於在最後聚合物中可達到的聚丁二烯之最大量而具有缺點。在前述提及的美國專利 6,255,402 所報導之實施例中，事實上，該橡膠之官能化反應係藉由製備一 20 重量%溶解在稀釋劑中的聚丁二烯來進行。隨後的苯乙烯加入造成在該反應中之聚丁二烯濃度係 6%，同時在該反應中的稀釋劑量係 24%。這些試劑的量可與耐衝擊聚苯乙烯(HIPS)之合成相配，但與丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之合成不相配。事實上，在具有高機械強度/美觀性質平衡的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之最小橡膠濃度必需係至少 13%。假設使用相同量的稀釋劑(24%)，在該橡膠的溶解/官能化階段中之聚丁二烯濃度應該係至少 40%。由於該橡膠溶液在該稀釋劑中的高黏度，此橡膠濃度在連

續式本體製造工廠中技術上無法管理。此外，在反應中 24% 的稀釋劑濃度導致工廠其自身的產能減低，因此製造成本增加。

【0037】亦已知曉於安定的硝醯自由基存在下但沒有任何官能化反應來製造橡膠強化的苯乙烯聚合物之方法。但是，於此情況中，總是獲得寬廣分布的橡膠粒子平均體積直徑。

【0038】例如，美國專利 6,262,179 係關於一種製造一包含分散有橡膠粒子的乙烯芳香族聚合物或共聚物基質之組成物的方法，該方法包含於至少一種乙烯芳香族單體及至少一種橡膠存在下聚合的步驟，在此期間發生相反轉，此導致橡膠粒子形成；該聚合係藉由熱或聚合起始劑起始，其特徵為在該聚合步驟期間存在一安定的自由基(例如，硝醯自由基)，其量相關於該乙烯芳香族單體(例如，苯乙烯)總量係至少 10 ppm；及與當該安定的自由基係不存在時比較，該橡膠粒子的尺寸分布係寬廣。以此方式，獲得寬廣的橡膠粒子尺寸分布，該橡膠粒子具有平均尺寸總是高於保證丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物 a 之性質所需要者(即，低於或等於 0.5 微米)。

【0039】美國專利 6,815,500 係關於一種製備包含一包括橡膠粒子的乙烯芳香族聚合物基質之組成物的方法，其包含於橡膠、聚合起始劑及安定的自由基存在下，聚合至少一種乙烯芳香族單體的步驟，該步驟係如此，該比率：

$$[F_{\text{SFRX}}(\text{SFR})] : [F_{\text{AMOX}}(\text{AMO})]$$

係在 0.05 至 1 之範圍內，其中 F_{FSR} 及 F_{AMO} 各別代表該安定的自由基及自由基起始劑之官能性，及 (SFR) 及 (AMO) 各別代表該安定的自由基及起始劑自由基之莫耳量。上述組成物據信具耐衝擊性及 / 或有光澤。前述提及的聚合物組成物可包含至少 90% 具有等效直徑在 0.1 微米至 1.0 微米間之單包藏橡膠粒子 (膠囊)。任擇地，前述提及的組成物亦可包括具有多包藏的「義大利臘腸狀」粒子，及較佳為：1) 總面積的 20% 至 60% 由具有等效直徑在 0.1 微米至 1.0 微米間的橡膠粒子組成之橡膠粒子佔據；2) 總面積的 5% 至 20% 由具有等效直徑在 1.0 微米至 1.6 微米間的橡膠粒子組成之橡膠粒子佔據；3) 總面積的 20% 至 75% 由具有等效直徑大於 1.6 微米的橡膠粒子組成之橡膠粒子佔據。在全部這些情況中，該橡膠粒子的尺寸不合適於保證所獲得的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物之機械及美觀性質平衡。

【0040】該橡膠官能化反應亦可如例如在專利申請案 WO 2005/100425 及 WO 2006/063719 中所描述，於自由基起始劑及安定的硝醯自由基存在下，在包括稀釋劑及單體的溶液中進行以減少在該方法的此步驟處之橡膠濃度。但是，甚至於此情況中，在最後產物中可獲得的聚丁二烯之最大濃度係與耐衝擊聚苯乙烯 (HIPS) 之合成相相配，但是與丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物之合成不相配。

【0041】該橡膠官能化反應亦可直接在該丁二烯的陰離子聚合反應下游，藉由促進該聚丁二烯鏈與溴烷及安定的硝鹽自由基之終止反應來進行，如例如在專利申請案 WO 2010/020374 中所描述。但是，甚至於此情況中，由在最後產物中可獲得的最大聚丁二烯濃度與丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之合成不相配，而產生限制。

【發明內容】

【0042】因為具有高美觀性質及高機械性質之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，特別是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物仍然獲得極大的關注，故對新型橡膠強化的乙烯基(共)聚合物之研究仍然獲得極大的關注。

【0043】因此，本案申請人提出一個找出特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有高美觀性質；及特別就抗衝擊性及耐穿刺性來說，高機械性質之新型橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，特別是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物之問題。

【0044】本案申請人現在已找到一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其包含：(a)聚合物基質，其包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體；(b)橡膠粒子，其藉由連續式本體方法，從分散在其中之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得，其就尺寸及形態來說，具有特定的特徵。

【0045】前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有高美觀性質；及特別就抗衝擊性及耐穿刺性來說，具有高機械性質。

【0046】前述提及之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物可有利地使用在多種應用中，例如，射出成型法。

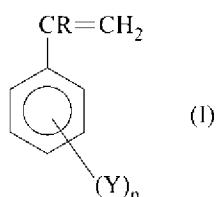
【0047】因此，本發明的目標為一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其包含：

- (a) 聚合物基質，其包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體；
- (b) 橡膠粒子，其係藉由連續式本體方法，從分散在其中的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得，其特徵在於以下事實：
 - (i) 該橡膠粒子之平均體積直徑係在 0.25 微米至 0.37 微米間，較佳為在 0.26 微米至 0.36 微米間，更佳為在 0.27 微米至 0.35 微米間；
 - (ii) 該具有直徑大於 0.40 微米之橡膠粒子的體積相對於該分散的橡膠粒子之總體積係在 20%至 50%間，較佳為在 25%至 45%間，更佳為在 30%至 40%間；
 - (iii) 包括包藏的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子間之比率(包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子)係於 0.9 至 1.9 間，較佳為在 1.0 至 1.8 間，更佳為在 1.2 至 1.7 間。

【0048】為了本說明書及接著的申請專利範圍之目的，除非其它方面有具體指出，否則數值範圍的定義總是包括端值。

【0049】為了本說明書及接著的申請專利範圍之目的，用語「包含」亦包括用語「其本質上由...所組成」或「其由...所組成」。

【0050】根據本發明的較佳具體實例，該乙烯芳香族單體可例如選自於具有通式(I)之乙烯芳香族單體：



其中 R 係氫原子或甲基；n 係零或在 1 至 5 間之整數；Y 係鹵素原子諸如例如氯、溴，或具有自 1 至 4 個碳原子的烷基或烷氧基。

【0051】根據本發明的較佳具體實例，該具有通式(I)的乙烯芳香族單體可例如選自於下列：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯；單-、二-、三-、四-及五-氯苯乙烯、溴-苯乙烯、甲氧基-苯乙烯、乙醯氧基-苯乙烯或其混合物。苯乙烯、 α -甲基苯乙烯係較佳。

【0052】為了本發明的目的，可單獨使用具有通式(I)的乙烯芳香族單體，或其可以最高 50 重量%與其它可共聚合的單體之混合物使用。

【0053】根據本發明的較佳具體實例，該共單體可例如選自於下列：(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸的 C_1 - C_4 烷基酯，諸如例如，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯；(甲基)丙烯酸的醯胺及腈類，諸如例如，丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈；醯亞胺類，諸如例如，N-苯基馬來醯亞胺；二乙烯芳香族單體，諸如例如，二乙烯苯；酞類，諸如例如，馬來酸酞；或其混合物。丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯係較佳。

【0054】根據本發明的較佳具體實例，在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體的聚合物基質具有重量平均分子量(M_w)少於或等於 145000 克/莫耳，較佳為少於或等於 140000 克/莫耳，更佳為在 90000 克/莫耳至 135000 克/莫耳間。

【0055】根據本發明的較佳具體實例，在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)相關於該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物之總重量係以在 5 重量%至 35 重量%間之量存在，較佳為在 8 重量%至 30 重量%間，更佳為在 10 重量%至 25 重量%間。

【0056】根據本發明的較佳具體實例，在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該藉由連續式本體方法，自經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得之橡膠粒子係自具有下列特徵之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得：

- 重量平均分子量(M_w)在 40000 克/莫耳至 110000 克/莫耳間，較佳為在 50000 克/莫耳至 100000 克/莫耳間，甚至更佳為在 55000 克/莫耳至 95000 克/莫耳間；
- 多分散性指數(PDI)，即，重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)間之比率(M_w/M_n)係少於或等於 1.4，較佳為少於或等於 1.3，更佳為少於或等於 1.2；

- 在該橡膠鏈中的雙鍵之異構物組成物(微結構)：
1,4-順式單元的含量在 10 重量%至 70 重量%間，較佳為在 20 重量%至 60 重量%間，更佳為在 30 重量%至 50 重量%間；1,4-反式單元的含量在 20 重量%至 80 重量%間，較佳為在 30 重量%至 70 重量%間，更佳為在 40 重量%至 60 重量%間；1,2-乙烯基單元的含量在 0 重量%至 25 重量%間，較佳為在 0 重量%至 20 重量%間，更佳為在 5 重量%至 15 重量%間；

【0057】該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)係以官能基官能化，其中該官能基能藉由安定的硝鹽自由基介導來促進經控制的鏈自由基聚合；及該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之每條橡膠聚合物鏈具有數量少於或等於 1 的官能基，較佳為在 0.05 至 1 間，更佳為在 0.2 至 0.8 間，甚至更佳為在 0.3 至 0.7 間。

【0058】根據本發明的較佳具體實例，在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中：

- 該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之重量平均分子量(M_w)係在 8000 克/莫耳至 70000 克/莫耳間，較佳為在 10000 克/莫耳至 60000 克/莫耳間，更佳為在 15000 克/莫耳至 50000 克/莫耳間；
- 該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之聚合度分布性指數(PDI)，其係重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)間之比率(M_w/M_n)，其係大於或等於 1.3，較佳為大於或等於 1.4，更佳為大於或等於 1.5；

- 該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之雙鍵的異構物組成物(微結構)係：1,4-順式單元的含量在10重量%至70重量%間，較佳為在20重量%至60重量%間，更佳為在30重量%至50重量%間；1,4-反式單元的含量在20重量%至80重量%間，較佳為在30重量%至70重量%間，更佳為在40重量%至60重量%間；1,2-乙烯基單元的含量在0重量%至25重量%間，較佳為在0重量%至20重量%間，更佳為在5重量%至15重量%間。

【0059】根據本發明的較佳具體實例，在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之重量平均分子量(M_w)(M_w LCBR₁，以克/莫耳表示出)、該橡膠粒子的平均體積直徑(D_{vm} ，以微米表示出)、具有直徑大於0.40微米的橡膠粒子之體積(粒子_{>0.4 微米}%)、包括包藏的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子之比率(比率_{包藏粒子/未包藏粒子})及該聚合物基質的重量平均分子量(M_w)(M_w SAN，以克/莫耳表示出)係藉由下列關係連結：

$$0.15 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBR}_1 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/沒有包藏粒子}}} \leq 0.75 \text{ 立方微米} ;$$

較佳為：

$$0.20 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBR}_1 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/沒有包藏粒子}}} \leq 0.65 \text{ 立方微米} ;$$

更佳為：

$$0.25 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBR}_1 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/沒有包藏粒子}}} \leq 0.50 \text{ 立方微米} ,$$

π 係等於 3.14 及用語 NSG 係根據下式定義：

$$NSG = \frac{\text{包含硝鹽自由基(NO}\cdot\text{)(III)之安定的自由基起始劑之莫耳數}}{\text{LCBR 的莫耳數}}$$

【0060】根據本發明的較佳具體實例，該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物具有下列性質：

- 在 20°下測量之光澤值係大於或等於 50，較佳為大於或等於 55，甚至更佳為大於或等於 60；
- 光澤靈敏度係少於或等於 0.7，較佳為少於或等於 0.6，更佳為少於或等於 0.5；
- 在 23°C下測量之抗衝擊性係大於或等於 12 千焦耳/平方公尺，較佳為大於或等於 14 千焦耳/平方公尺，更佳為大於或等於 16 千焦耳/平方公尺；
- 耐穿刺性以斷裂位移(以毫米表示出)乘以斷裂能量(以焦耳表示出)之乘積計算係大於或等於 400 焦耳*毫米，較佳為大於或等於 450 焦耳*毫米，更佳為大於或等於 500 焦耳*毫米。

【0061】如上述所描述，本發明亦關於一種製備上述報導之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法。

【0062】因此，本發明的進一步目標係一種製備橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法，其包含下列步驟：

- (a) 獲得在低沸點溶劑中具有重量平均分子量(M_w)於 40000 克/莫耳至 110000 克/莫耳間之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)，較佳為在 50000 克/莫耳至 100000 克/莫耳間，甚至更佳為在 60000 克/莫耳至 95000 克/莫耳間；

- (b) 以乙烯芳香族單體不連續地交換該低沸點溶劑；
- (c) 根據所獲得的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)等級，將該於乙烯芳香族單體中之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液儲存在一緩衝槽中；
- (d) 將該儲存於緩衝槽中之在乙烯芳香族單體中的等分量之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液進料至一器皿；及加入另一等分量之乙烯芳香族單體(以在該反應混合物中達到想要的橡膠濃度)、至少一種溶劑、至少一種自由基聚合起始劑、至少一種鏈轉移劑及另外習知的添加劑；
- (e) 將該在步驟(d)中獲得之溶液連續進料至第一塞流反應器(PFR)(R1)，並在進入該第一反應器(R1)前，立即進料包括至少一種共單體的流；
- (f) 將離開該第一反應器(R1)的反應混合物連續進料至第二塞流反應器(PFR)(R2)，亦對其連續進料在溶劑中的至少一種鏈轉移劑溶液；
- (g) 自該聚合工廠回收該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物；

其特徵在於以下事實：有該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之重量平均分子量(M_w)(以克/莫耳表示出)、該進料至第一塞流反應器(PFR)(R1)[步驟(e)]的鏈轉移劑量(以 ppm 表示出，即，以重量計，相關於在該[步驟(e)]中所進料的化合物之總重量，所進料的鏈轉移劑之量)及該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)粒

子之平均體積直徑(以微米表示出)係藉由下列關係連結：

$$0.5 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}} \leq \frac{(M_W)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3} \leq 1.6 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}},$$

較佳為：

$$0.55 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}} \leq \frac{(M_W)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3} \leq 1.5 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}},$$

更佳為：

$$0.6 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}} \leq \frac{(M_W)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3} \leq 1.0 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}},$$

【0063】應注意的是，在前述提及的關係：

$$\frac{(M_W)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3}$$

具有值係小於或等於 0.5 之情況中，所獲得之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有低美觀性質；及特別就抗衝擊性來說，具有高機械性質；反之亦然，若上述比率具有值大於 1.6 時，所獲得之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物特別就光澤及光澤靈敏度來說，具有高美觀性質；及特別就抗衝擊性來說，具有低機械性質。

【0064】可如在技藝中所描述般進行前述提及的方法之步驟(a)來獲得該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)。

【0065】為此目的，聚(1,3-二烯烴)較佳為 1,3-聚丁二烯係於至少一種脂肪族或環脂族低沸點溶劑或其混合物及至少一種起始劑較佳為烷基鋰存在下，藉由陰離子

自由基聚合至少一種 1,3-二烯烴單體較佳為 1,3-丁二烯而獲得。

【0066】為了保證對本發明之目的有用之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之性質，於批次型式反應器中進行前述提及的聚合。在該型式的反應器中，將該通常為一級或二級丁基鋰的起始劑加入至該包含至少一種脂肪族或環脂族低沸點溶劑(例如，環己烷)或其混合物與至少一種 1,3-二烯烴單體較佳為 1,3-丁二烯之反應混合物中，其量係如此，在該聚合結束時，於該反應混合物中的固體總量相關於該反應混合物的總重量不超過 20 重量%。

【0067】亦已知曉該聚合可於至少一種路易士鹼存在下，依欲在該聚合物鏈中獲得的 1,2-乙烯基單元含量而以較多或較少的量進行。該路易士鹼通常選自於醚或三級胺，特別是四氫呋喃(THF)，其量依該溶劑已經等於 100 ppm，其能夠明顯加速該聚合反應同時將該 1,2-乙烯基單元含量維持在低於 12%(以莫耳計)的濃度。於較高量的四氫呋喃(THF)存在下，該微結構會將 1,2-乙烯基單元含量逐漸向上修改至高於 40%[例如，四氫呋喃(THF)的量等於 5000 ppm]；但是，在塑膠材料改質領域中，於使用聚合物例如聚丁二烯之情況中，若無害時，不需要高量的 1,2-乙烯基單元，且對此目的來說，較佳的是，該 1,2-乙烯基單元含量係少於或等於 25%。

【0068】亦已知曉在不存在醚或三級胺下所進行的聚合反應足夠快速而保證該單體於時間不超過一個小時且

最後溫度不超過 120℃下完全聚合，及在藉由該反應混合物的起始溫度不能低於 35℃-40℃來進行調整之任何情況下，其帶來不夠快的開始反應及與正常的生產循環不相容之劣勢。

【0069】在批次型式反應器中進行該聚合決定形成具有單峰分子量分布的聚合物，其中該聚合度分布性指數(PDI)，也就是說重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)間之比率(M_w/M_n)係非常接近 1 及通常在 1 至 1.2 間，在任何情況下皆不高於 1.4。

【0070】在該聚合結束時所獲得的聚合物係一種線性聚合物且具有該聚合物鏈末端基團仍然具活性，該末端基團係由鋰-聚二烯烴物種(在 1,3-丁二烯單體的情況中，聚丁二烯)構成。在同時保有該分子的線性巨觀結構期間，可能加入類脂酸(proto-gen)試劑(例如，醇或羧酸)或在鹵素與矽間之比率係等於 1 的矽 aloderivative[例如，三甲基氯矽烷(TMCS)]來決定鋰-丁二烯基末端基團之終止。

【0071】因此，為了對該仍然具活性的聚合物鏈末端基團進行去活化，通常加入至少一種終止劑，其較佳為選自於具有通式(I)或(II)的化合物：



其中 R^1 代表 C_1-C_{18} 烷基；



其中 R^2 代表 C_6-C_{18} 烷基。

【0072】在前述的聚合結束時，獲得低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)在低沸點脂肪族或環脂族溶劑中的溶液。

【0073】為了官能化該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)，將一催化聚合系統加入至該由至少一種能自前述提及的聚丁二烯橡膠之聚合物鏈引出質子且具有官能基 F 的自由基起始劑(G)與至少一種包括硝醯自由基(NO•)(III)之安定的自由基起始劑所組成之溶液，其在硝醯自由基(NO•)(III)/(G)*F 莫耳比率低於 4 下操作，較佳為在 1 至 2 間，F 係等於每分子的自由基起始劑(G)之官能基數目，其中該起始劑藉由分解產生二個自由基。

【0074】將如此獲得之反應混合物加熱至諸如造成該自由基起始劑(G)發生分解的溫度及維持在該溫度下一段所需要的時間，以保證有至少 95%的包括硝醯自由基(NO•)(III)之安定的自由基起始劑鍵結至該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)的聚合物鏈。

【0075】對本發明的目的來說，NSG 係定義為每個低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)所鍵結的包括硝醯自由基(NO•)(III)之安定的自由基起始劑之莫耳數，其係根據下式計算：

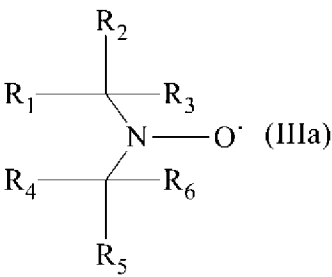
$$NSG = \frac{\text{包含硝醯自由基(NO•)(III)之安定的自由基起始劑之莫耳數}}{\text{LCBR 的莫耳數}}$$

其必需小於或等於 1，較佳為在 0.05 至 1 間，更佳為在 0.2 至 0.8 間，甚至更佳為在 0.3 至 0.7 間。

【0076】該能自聚丁二烯橡膠聚合物鏈引出質子的自由基起始劑(G)可例如選自於：偶氮衍生物，諸如例如，4,4'-雙-(二-異-丁腈)、4,4'-雙(4-氰基戊酸)、2,2'-

偶氮雙(2-甲脒基丙烷)二鹽酸或其混合物；過氧化物；
氫過氧化物；過碳酸酯；過酯；過硫鹽(persals)，諸如
例如，過硫酸鹽(例如，過硫酸鉀、過硫酸銨)；或其混
合物。較佳的是，該自由基起始劑(G)係選自於過氧化
物，諸如例如，單過氧基碳酸三級丁基異丙基酯、單過
氧基碳酸三級丁基 2-乙基己基酯、過氧化二苄基、過氧
化二-三級丁基、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、1,1-
二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧醋酸三
級丁基酯、過氧化苄基三級丁基、過氧苯甲酸三級丁
酯、過氧基-2-乙基己酸三級丁酯、過氧化二苯甲醯基
或其混合物。

【0077】該包括硝醯自由基(NO•)(III)之安定的自由
基起始劑可選自於具有通式(IIIa)的那些：



其中：

- R₁、R₂、R₅ 及 R₆ 係彼此相同或不同，其代表線性
或分枝、經取代或未經取代的 C₁-C₂₀ 烷基、烷基-
(C₁-C₄)-芳香族基團；
- R₃ 及 R₄ 係彼此相同或不同，其代表線性或分枝、
經取代或未經取代的 C₁-C₂₀ 烷基、烷基-(C₁-C₄)-芳
香族基團；或 R₃-CNC-R₄ 可係例如具有 4 或 5 個碳
原子的環狀結構之部分，其選擇性與一芳香環或與
一包括 3 至 20 個碳原子的飽和環稠合。

【0078】與該包括硝醯自由基($\text{NO}\cdot$)(III)之安定的自由基起始劑和其製備方法相關之進一步細節可例如在美國專利 4,581,429 中找到。

【0079】為了本發明的目的，較佳的是，該包括硝醯自由基($\text{NO}\cdot$)(III)之安定的自由基起始劑係選自於 2,2,5,5-四甲基-1-吡咯啉基氧基、2,2,6,6-四甲基-1-哌啉基氧基(已知曉如為商品名稱 TEMPO)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啉基氧基(已知曉如為商品名稱 4OH-TEMPO)、1,1,3,3-四乙基異吲哚啉-2-氧基(已知曉如為商品名稱 TEDIO)：與該包括硝醯自由基($\text{NO}\cdot$)(III)之安定的自由基起始劑和其製備方法相關的進一步細節可例如在專利申請案 WO 2004/078720 中找到。

【0080】在該步驟(a)結束時，可如下進行該低沸點溶劑與該乙烯芳香族單體交換的步驟(b)。

【0081】為此目的，移除該低沸點溶劑並以乙烯芳香族單體(例如，苯乙烯)置換，以便相關於該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)在苯乙烯中之總重量，將在苯乙烯中之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之最後濃度維持在 5 重量%至 45 重量%間，較佳為在 5 重量%至 40 重量%間，更佳為在 5 重量%至 35 重量%間。

【0082】如上述報導，在步驟(d)中，對該於步驟(b)中獲得之在乙烯芳香族單體中的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液，在儲存於緩衝槽中[步驟(c)]後，加入另外等分量之乙烯芳香族單體(以達到該橡膠

在該反應混合物中之想要的濃度)、至少一種溶劑、至少一種自由基聚合起始劑、至少一種鏈轉移劑及另外習知的添加劑。

【0083】該乙烯芳香族單體可選自於上述報導的那些(例如, 苯乙烯)。

【0084】根據本發明的較佳具體實例, 在該步驟(d)中, 該溶劑可選自於芳香族溶劑, 諸如例如, 乙基苯、甲苯、二甲苯類或其混合物; 或脂肪族溶劑, 諸如例如, 己烷、環己烷或其混合物; 或其混合物。乙基苯係較佳。

【0085】根據本發明的較佳具體實例, 在該步驟(d)中, 該至少一種自由基起始劑可加入的量相關於該反應混合物之總重量係在 0 重量%至 0.7 重量%間, 較佳為在 0 重量%至 0.6 重量%間, 更佳為在 0.02 重量%至 0.5 重量%間。

【0086】根據本發明的較佳具體實例, 在該步驟(d)中, 該至少一種自由基起始劑可選自於具有活化溫度在 40°C至 170°C間的那些, 較佳為在 50°C至 150°C間, 更佳為在 70°C至 140°C間, 諸如例如, 4,4'-雙-(二-異-丁腈)、4,4'-雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)二鹽酸; 過氧化物; 氫過氧化物; 過碳酸酯; 過酯; 或其混合物。較佳的是, 該至少一種自由基起始劑係選自於過氧化物, 諸如例如, 單過氧基碳酸三級丁基-異丙基酯、單過氧基碳酸三級丁基 2-乙基己基酯、過氧化二苄基、過氧化二-三級丁基、1,1-二(三級丁基過氧基)環

己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷(二-三級丁基過氧基環己烷)、過氧醋酸三級丁酯、過氧化苄基三級丁基、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧基-2-乙基己酸三級丁酯或其混合物。

【0087】根據本發明的較佳具體實例，在該步驟(d)中，該至少一種鏈轉移劑可加入的量相關於該反應混合物之總重量係在 0.01 重量%至 1 重量%間，較佳為在 0.1 重量%至 0.8 重量%間，更佳為在 0.15 重量%至 0.6 重量%間。

【0088】根據本發明的較佳具體實例，在該步驟(d)中，該至少一種鏈轉移劑可例如選自於硫醇類，諸如例如，正辛基硫醇、正十二烷基硫醇(NDM)、三級十二烷基硫醇、巰基乙醇或其混合物。正十二烷基硫醇(NDM)係較佳。

【0089】可在該步驟(d)中加入之另外習知添加劑可依所獲得之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物之應用而合適及不同地例如選自於抗氧化劑、UV 安定劑、塑化劑、脫模劑、athermans、阻燃劑、吹泡劑、抗靜電劑、染料、安定劑。

【0090】根據本發明的較佳具體實例，該步驟(d)可在溫度於 30℃至 90℃間進行，較佳為在 40℃至 80℃間。

【0091】根據本發明的較佳具體實例，在該步驟(e)中，該至少一種共單體可加入的量相關於該反應混合物之總重量係在 5 重量%至 35 重量%間，較佳為在 10 重量%至 30 重量%間，更佳為在 17 重量%至 27 重量%間。

【0092】根據本發明的較佳具體實例，該步驟(e)可在溫度於 100℃至 130℃間進行，較佳為在 110℃至 125℃間。

【0093】在該步驟(f)中，該至少一種鏈轉移劑可選自於上述報導的那些。

【0094】根據本發明的較佳具體實例，在該步驟(f)中，該至少一種鏈轉移劑可加入的量相關於該反應混合物之總重量係在 0.5 重量%至 2.5 重量%間，較佳為在 0.7 重量%至 2.2 重量%間，更佳為在 0.9 重量%至 2 重量%間。

【0095】根據本發明的較佳具體實例，該步驟(f)可在溫度於 120℃至 160℃間進行，較佳為在 130℃至 155℃間。

【0096】本發明的方法目標可有利地在連續式本體聚合工廠中進行來獲得該想要的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物：與該工廠相關的進一步細節可例如在 EP 專利 0400479 中找到。

【圖式簡單說明】

【0097】

圖 1 顯示出用來測定所獲得的共聚物之光澤 @20°的「三階」板之尺寸；

圖 2 於下方側視圖顯示出在上方俯視圖之上的半球形頭衝壓機；及

圖 3 顯示出實施例 3、8、9 之強度(牛頓)相對於位移(毫米)之測試結果。

【實施方式】

【0098】為了較好地了解本發明及將其放諸實行，於下列提供一些闡明性及非為限制的實施例。

實施例

【0099】使用下列報導的分析方法及特徵。

a)分子量分布(MWD)之測定

【0100】藉由凝膠滲透層析法(GPC)，亦已知為尺寸排除層析法(SEC)來進行分子量分布(MWD)之測定，其係藉由使欲分析之於四氫呋喃(THF)中的(共)聚合物溶液在一系列包括由具有不同孔洞尺寸之交聯的聚苯乙烯所組成之固相的管柱上流動而進行。

【0101】所使用的測試設備係由下列構成：

- Waters 2695 注射器幫浦系統；
- Waters 2414 示差折射率檢測器(「偵測器 RI」)；
- UV/Vis Waters 2489 偵測器。

【0102】該分析係在 4 根具有粒子尺寸 5 微米及可變孔隙度： 10^3 、 10^4 、 10^5 及 10^6 埃的 Phenogel 管柱上進行。將該欲分析的(共)聚合物樣品溶解在四氫呋喃(THF)中至少 5 小時，於經官能化及未官能化二者的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之情況中，獲得濃度 1 毫克/毫升；及於游離苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物的情況中，2.5 毫克/毫升；及隨後，在 0.45 微米聚四氟乙烯(PTFE)過濾器上過濾。該分析係使用四氫呋喃(THF)作為溶析液以 1 毫升/分鐘進行。

【0103】該設備係以 30 個具有重量平均分子量 (M_w) 在 7000000 至 1000 道耳吞 (Dalton)間之單分散型聚苯乙烯 (PS)標準品進行校正。

【0104】為了獲得經官能化及未官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)二者及游離苯乙烯-丙烯腈 (SAN)共聚物之分子量，參閱通用校正理論，經由 Mark-Houwink 方程式，使用顯示在下列表中的常數：

	K(分升/克)	a	參考
聚苯乙烯	$1.6e^{-4}$	0.706	(i)
LCBR	$4.57e^{-4}$	0.693	(ii)
SAN (24% AN)	$1.46e^{-4}$	0.739	(iii)

參考：

(i) Mori S. and Barth, H.G. in “*Size Exclusion Chromatography*” (1999), pg. 199-229, Springer Ed. ;

(ii) Evans J. M., in “*Polymer Engineering and Science*” (1973), Vol. 13(6), pg. 401-408 ;

(iii) Hamielec A. E., MacGregor J. F., Garcia Rubio, L. H. in “*Advanced in Chemistry Series*” (1963), Vol. 203, pg. 311-344 。

【0105】使用 Waters Empower 2 軟體來獲得該層析圖之採集及處理。為了計算該分子量，使用由該偵測器 RI 所獲得之層析圖。

【0106】在該終止反應後，採取該於環己烷中之橡膠樣品來測定該未官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)之重量平均分子量 (M_w)。乾燥該樣品(藉由溫和地移除環己烷)，及在室溫 (25℃)下將該乾燥的殘餘物溶解於四氫呋喃 (THF)中至少 4 小時，使用甲苯作為內部標準。

【0107】於該官能化反應後，採取該於環己烷中之橡膠樣品來測定該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之重量平均分子量(M_w)。乾燥該樣品(藉由溫和地移除環己烷)，及在室溫(25°C)下將該乾燥的殘餘物溶解於四氫呋喃(THF)中至少 4 小時，使用甲苯作為內部標準。

【0108】在所獲得之經強化的乙烯芳香族共聚物丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)中，該經官能化及未官能化的游離低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)二者之重量平均分子量(M_w)係在藉由下列所報導的方法 f)所獲得的共聚物樣品上，於室溫(25°C)下，將該樣品溶解在四氫呋喃(THF)中至少 4 小時，使用甲苯作為內部標準來測定，其中所報導的方法 f)係：於該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之經官能化及未官能化的游離低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)二者之分離。

【0109】該游離苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物之重量平均分子量(M_w)係藉由下列所報導的方法 e)，在所獲得之樣品上，於室溫(25°C)下，將該樣品溶解在四氫呋喃(THF)中至少 4 小時，使用甲苯作為內部標準來測定，其中所報導方法 e)係：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的膨脹指數之測定。

b)經官能化及未官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)二者之微結構的測定，及經官能化及未官能化的游離低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)二者在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之微結構的測定

【0110】該經官能化及未官能化之低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 二者的微結構之測定，與經官能化及未官能化的游離低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 二者在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物中之微結構的測定係藉由 Bruker Avance 300 MHz 光譜儀，在 300 K (26.85°C) 的探針溫度下進行。

【0111】該樣品係如下製備：在分析天秤上稱出約 100 毫克的樣品 (如上所述般獲得的樣品) 及將其轉移進具有直徑 10 毫米的硼矽酸鹽 NMR 管 (Wilmad®) 中。隨後，加入大約 3 毫升之氘化的氯仿 (CDCl₃) (Sigma-Aldrich 99.96 原子 % D + TMS ~0.1 % V/V) 以獲得黏稠的懸浮液，將其在加熱板上加熱至 50°C 及維持在該溫度下 2 小時直到完全溶解。

【0112】然後，總共記錄 2 種 NMR 光譜：一種質子及一種碳-13 及所採集的參數係顯示在下列表中：

探針	10 毫米 BBO 300 MHz S1 與 z-梯度	
	¹ H - 300 MHz	¹³ C - 75 MHz
方法	zg30	zgpg30
掃描次數(奈秒)	256	16k
N°資料點(TD)	64k	32k
p1(微秒)	9.00	18.50
d1(秒)	7.0	3.0
光譜窗口	16 ppm	239 ppm
O1P	4.0 ppm	100.0 ppm
溶劑	CDCl ₃ 99.96 原子% D + TMS ~0.1% v/v	

【0113】所獲得的 FID 係藉由 Fourier 轉換與填零校正 (SI : 128k) 處理。 ^1H -NMR 光譜係沒有 FID 變跡 (WDW : 無) 而進行處理，同時 ^{13}C -NMR 光譜係經指數倍增變跡 (WDW : EM) 與 2.0 赫茲的譜線增寬處理。

【0114】可自動或手動地進行相校正，同時該基線可經由軟體演算法來最佳化。化學位移值指為四甲基矽烷 (TMS) 在 0.000 ppm 處之單重態共振 (在 ^1H -NMR 光譜中及在 ^{13}C -NMR 光譜中二者)。

【0115】該游離低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 的經官能化及未官能化二者於丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物中之樣品的完整微結構測定需要處理該質子光譜，以便以莫耳百分比計來定量該 1,2 丁二烯基團 (1,2 乙烯基單元) 及 1,4 丁二烯 (1,4-順式單元及 1,4-反式單元)；及處理該 ^{13}C -NMR 光譜二者，後者基本上用來測定該 1,4-順式及 1,4-反式單元的同質異構性。

【0116】根據 ISO 21561-1 : 2015 標準來進行該 ^1H -NMR 光譜之處理 (主要可應用至苯乙烯-丁二烯聚合物，但是僅合適於聚丁二烯的微結構分析)。特別是，藉由積分該在 4.97 ppm (在下列報導的式中以字母 A 具體指出之信號：積分範圍自 4.80-5.15 ppm) 及 5.42 ppm (在下列報導的式中以字母 B 指示出之信號：積分範圍自 5.20-5.75 ppm) 處的共振，其可藉由式 (1) 及 (2) 來計算 1,2 丁二烯 (1,2 乙烯基單元) 及 1,4 丁二烯 (1,4-順式單元及 1,4-反式單元) 基團之總莫耳百分比分布：

$$C_{1,2} \text{ 乙烯基 莫耳 \%} = \frac{A/2}{B/2 + A/4} \times 100 \quad (1)$$

$$C_{1,4} \text{ 總 莫耳 \%} = \frac{B/2 - A/4}{B/2 + A/4} \times 100 \quad (2)。$$

【0117】1,4-順式單元及 1,4-反式單元之百分比測定係藉由在 ^{13}C -NMR 光譜上操作而進行，如在由 Sato H., Takebayashi K., Tanaka Y. 於文獻「*Macromolecules*」(1987), Vol. 20, pg. 2418-2423 中的報導，其使用指為在順式組態中緊接著該雙鍵的亞甲基碳之二個信號(在 24.90 ppm 及 27.42 ppm 處)及指為在反式組態中緊接著該雙鍵的亞甲基碳之二個信號(在 30.15 ppm 及 32.71 ppm 處)的相對積分，根據下列式(3)及(4)：

$$C_{1,4-\text{順式}} \text{ 莫耳 \%} = \frac{I_{24.90 \text{ ppm}} + I_{27.42 \text{ ppm}}}{I_{24.90 \text{ ppm}} + I_{27.42 \text{ ppm}} + I_{30.15 \text{ ppm}} + I_{32.71 \text{ ppm}}} \times 100 \quad (3)$$

$$C_{1,4-\text{順式}} \text{ 莫耳 \%} = \frac{I_{30.15 \text{ ppm}} + I_{32.71 \text{ ppm}}}{I_{24.90 \text{ ppm}} + I_{27.42 \text{ ppm}} + I_{30.15 \text{ ppm}} + I_{32.71 \text{ ppm}}} \times 100 \quad (4)$$

其中字母 I 指示出與該信號相關的積分值：積分範圍係以下標指示出，以 ppm 表示出。

c)在苯乙烯中之經官能化及未官能化二者的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)濃度之測定

【0118】使用 Sartorius 型號 MA50 熱天平熱重量地進行在本發明的方法目標之步驟(b)結束時(該低沸點非極性溶劑與苯乙烯的交換)所獲得之在苯乙烯中之經官能化及未官能化二者的低順式丁二烯橡膠(LCBR)濃度之測定。

【0119】為此目的，將 3 克在苯乙烯中之經官能化及未官能化二者的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)放置在一已預先校正的容器中及加熱至 200°C 30 分鐘以移除苯乙

烯。一旦冷卻，稱重該容器與乾燥的殘餘物及藉由在二次衡量間之比率(乾燥/溶液)來測定該經官能化及未官能化二者的低順式丁二烯橡膠(LCBR)之百分比。

d)在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之經官能化及未官能化二者的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)濃度之測定

【0120】在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之經官能化的低順式丁二烯橡膠(LCBR)濃度係根據由 Wys J. J. A.在「*Berichte*」(1898), Vol. 31, pg. 750-752 中所報導的 Wys 方法，藉由碘離子滴定法來測定。

e)膨脹指數之測定

【0121】橡膠相(即，橡膠粒子)在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之交聯程度係藉由測定該共聚物的膨脹指數值來測量。

【0122】為此目的，遵循下列方法：製備二根 50 毫升用於離心的鋼管，其中每根包括 0.5 克丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物及 25 毫升丙酮：將該等管子留在室溫(25°C)下靜置過夜以便具有完全的溶解。在以棒子混合該溶液後，使用丙酮將體積帶至約 30 毫升及使用 Sorvall Evolution RC 實驗室高速離心機與 SA300 馬達，在 20000 rpm(45000 克)下整體離心 20 分鐘。在該離心結束時，傾出上層液及儲存用於該游離苯乙烯-丙烯腈共聚物的重量平均分子量(M_w)之分析，如下列報導。

【0123】一旦移除丙酮，藉由加入 10 毫升四氫呋喃 (THF)來稀釋該已塞滿管子底部之橡膠相，使用四氫呋喃 (THF)將體積帶至約 30 毫升及在 20000 rpm(45000 克)下整體離心 20 分鐘及傾出所獲得的上層液。

【0124】同時，稱重一配備有乾燥的多孔過濾器古氏 (gooch)隔板之坩堝(第 1 重量=P1)，其中將該坩堝係浸泡在一包括四氫呋喃 (THF)的器皿中至少一個小時：該四氫呋喃 (THF)的標高係在該坩堝的多孔隔板之高度處及該器皿係保持在一封閉容器中。隨後，取出該坩堝，乾燥在該玻璃壁上的溶劑而沒有接觸該溼潤的多孔隔板，及整體迅速地進行稱重(第 2 重量=P2)。

【0125】使用刮勺，回收來自該二根試管而沈積在該坩堝的多孔隔板上之固體殘餘物而沒有接觸該壁，然後以諸如完全覆蓋該多孔隔板的方式分散：於室溫 (25°C)下，將在該封閉容器內於該器皿中的一切留下膨潤 5 小時。再次取出該坩堝，乾燥在該玻璃壁上的溶劑而沒有接觸該溼潤的多孔隔板或沈積在其上的固體，及再次整體迅速地進行稱重(第 3 重量=P3)。

【0126】在此點處，將乙醇逐滴加入至該存在於該坩堝中之固體殘餘物直到該坩堝被完全填滿及讓整體接受過濾。在烘箱中，於在 40°C的真空下，乾燥殘餘在該坩堝中的固體殘餘物 12 小時：最後，稱重該坩堝與該乾燥的凝膠(第 4 重量=P4)。

【0127】該膨脹指數值係根據下列式(5)計算：

$$IR = \frac{P3 - P2}{P4 - P1} \quad (5)$$

【0128】在第一離心後所獲得之上層液係如下進行處理：在已完全移除丙酮後，將所獲得的固體殘餘物溶解在最小量的四氫呋喃(THF)中，於乙醇中再沈澱，接受過濾，在烘箱中，於 40°C 的真空下乾燥 12 小時，及隨後接受凝膠滲透層析法(GPC)，如上述在方法 a)分子量分布(MWD)之測定中所描述般操作。

f)在該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之經官能化及未官能化二者的游離低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之分離

【0129】在該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之經官能化及未官能化二者的游離(未交聯)低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之重量平均分子量(M_w)及微結構的測定係藉由修改在由 Turner R. R., Carlson D. W., Altenau A. G. 於文獻「*Journal of Elastomers and Plastics*」(1974), Vol. 6, pg. 94-102 中所報導之方法來測定。

【0130】為此目的，製備八根 50 毫升用於離心的鋼管，其中每根包括 0.5 克丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物及 25 毫升丙酮：在室溫(25°C)下，讓該等管子留下靜置過夜以具有完全的溶解。在以棒子混合該溶液後，使用丙酮將體積帶至約 30 毫升及使用 Sorvall Evolution RC 實驗室高速離心機與 SA300 馬達，在 20000 rpm(45000 克)下整體離心 30 分鐘。在離心結束時，傾

出上層液。一旦移除該丙酮，藉由加入 10 毫升丙酮來稀釋該已塞滿管子底部的橡膠相，使用丙酮將體積帶至約 30 毫升及在 20000 rpm(45000 克)下整體離心 30 分鐘，及傾出所獲得的上層液：重覆該方法兩次。回收沈積在該管子底部上的固體殘餘物(橡膠相)，並將其放置在 Kumagawa 萃取器的套筒中。將 200 毫升環己烷加入至該萃取器及讓整體留下迴流 24 小時。藉由蒸發環己烷來乾燥該環己烷溶液及讓所獲得的固體殘餘物接受凝膠滲透層析法(GPC)，如上述在方法 **a)**分子量分布(MWD)之測定中所描述般操作來測定重量平均分子量(M_w)；及 NMR 分析，如上述於 **b)**經官能化及未官能化二者的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之微結構的測定及經官能化及未官能化二者的游離低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)在該丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中之微結構的測定中所報導之方法中所描述般操作。

g)穿透式電子顯微鏡(TEM)及影像分析

【0131】該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)的粒子尺寸及橡膠相之體積係藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)測定。

【0132】為此目的，將苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)共聚物的樣品(顆粒)放置在夾鉗中及合適地修整以製備合適於隨後的超薄切割之表面。隨後，於室溫(25°C)下，將該樣品浸漬在 4%四氧化鐵(OsO_4)溶液(Sigma-Aldrich)中約 48 小時(「染色」)。於此處理後，該樣品具有足以在室溫(25°C)下藉由超薄切片術切片之硬性，

其獲得具有厚度大約 120 奈米的切片(藉由一旦切割時該切片露出該水時的干涉色來測定)，將其收集在銅網柵上及使用穿透式電子顯微鏡 TEM PHILIPS CM120 於 80 千伏下進行觀察。

【0133】然後，在等倍率下數位化一系列該樣品的影像以獲得統計顯著的計數粒子數目(通常約 1000)。使用 AnalySIS 影像分析軟體來分析該等影像：影像分析允許我們自該等影像提取數值參數，諸如面積、周長、直徑、消光、光學密度、透射率、拓撲學參數及類似數值。一旦該影像已經藉由適當的採集及處理系統還原而呈數值形式，使得使用數學演算法自該影像獲得資訊變可能。用於該分散的橡膠相之數值測定的影像分析係如在美國專利 7,115,684(自 11 欄 22 列至 13 欄 65 列)中所描述般進行。特別是，在表 2a-2d 中所報導的「分散度因子 I」值係如在前述提及的美國專利 7,115,684 之 13 欄 54-60 行中所描述般測定，然而該橡膠粒子的平均體積直徑係如在前述的美國專利 7,115,684 之 13 欄 35-30 行中所描述般測定。

【0134】全部的影像及表觀原始資料已經儲存及可獲得用於任何體視學本質的進一步處理，其目標為重構該等粒子在該苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)共聚物樣品中之真實直徑及體積的分布。

h)測量在包括包藏的橡膠粒子/沒有包藏的橡膠粒子間之比率

【0135】在沒有包藏的橡膠粒子[於此之後指為球]與包括包藏的橡膠粒子[於此之後指為冠帽(caps)及「義大利臘腸」(“salami”)]間之比率係藉由執行上述報導的方法 g)穿透式電子顯微鏡(TEM)及影像分析來事前預設該等粒子之整體計數。

【0136】特別是，已經進行下列定義：

- 球：該基質內部不包括任何包藏的橡膠粒子；
- 冠帽：單一基質包藏面積佔據等於該粒子其自身的總表面積之至少 85%的橡膠粒子；
- 「義大利臘腸」：包括二或更多種基質包藏之橡膠粒子；在此型式的粒子中，該基質包藏面積並無佔據多於該粒子自身的總表面之 85%。

【0137】包藏係認定為在該橡膠粒子內具有較淡顏色的表面且其面積係至少 0.01 平方微米。

【0138】為了界定在沒有包藏的橡膠粒子(球)與包括包藏的橡膠粒子[冠帽及「義大利臘腸」]間之關係，於如上所述般獲得的影像上，以不同顏色強調出具有如上所述定義的形態之粒子型式。

【0139】此分析亦在統計顯著的粒子數目(通常約 1000)上進行。在該計算階段中，該軟體能夠藉由單一顏色來進行處理及進行分析，以計算出每種經認定的粒子型式之百分比及相對比率資料。不同型式的粒子百分比係以相關於所分析的總粒子表示出及其表示出相關於該總粒子某一型式之粒子的數目。

【0140】包括包藏的粒子與沒有包藏的粒子之比率係如下定義：

$$\text{包括包藏的粒子} / \text{沒有包藏的粒子} = \frac{\text{冠帽}\% + \text{「義大利臘腸」}\%}{\text{球}\%}$$

【0141】亦於此情況中，儲存影像及資料用於任何未來的處理。

i) 熔體流動指數 (MFI) 測量

【0142】該熔體流動指數 (MFI) 係根據 ISO 1133-1：2011 標準，在 220°C 下，以重量 10 公斤測量。

l) 艾氏 (Izod) 測量 (抗衝擊性)

【0143】具有缺口的艾氏值 (在根據 ISO 294：1-2017 標準的射出成型樣品上) 係根據 ISO 180/1A-2020 來測定，其值係以千焦耳/平方公尺表示出。

m) 抗張強度

【0144】抗張強度性質 (在根據 ISO 294：1-2017 標準的射出成型樣品上) 係根據 ISO 527-1：2019 標準來測定，其表示出的值係如下列顯示出：

- 彈性模數： 百萬巴斯卡；
- 降伏應力： 百萬巴斯卡；
- 斷裂應力： 百萬巴斯卡；
- 降伏伸長率： %；
- 斷裂伸長率： %。

n) 光澤測量

【0145】該苯乙烯-丁二烯-丙烯腈 (ABS) 共聚物的光澤係根據標準 ASTM D523-14：2018 標準，在讀取角度 20° 下，使用 BYG Gardner 型號 4563 光澤計來測定。

【0146】該測量係根據 ISO 294：1-2017 標準，在藉由射出成型，使用 Negri & Bossi 型號 NB60 射出成型機器所獲得的「三階」樣品上進行(參見圖 1，其顯示出用來測定所獲得的共聚物之光澤 @20°的「三階」板之尺寸)。特別是，該光澤之測量係在該板的中央部分(第二階，其具有尺寸 93x75x3 毫米)中，於射出點的高度處進行。所測量的光澤值係至少 10 個樣品在下列條件下操作的平均讀取值：

- 熔融溫度：240°C；
- 成型溫度：25°C。

o)光澤靈敏度測量

【0147】該光澤靈敏度之測定係根據 ASTM D523-14：2018 標準，在讀取角度 20°下，使用 GARD PLUS 型號 4725 光澤計進行。

【0148】該測量係在根據 ISO 294-3：2002 標準，藉由射出成型，使用 ENGEL 型號 ES 150/50 射出成型機器所獲得之具有尺寸 60x60x3 毫米的平坦樣品上進行。

【0149】在該印刷板的中心處，於下列不同操作條件下測量不同位置的光澤值(至少 10 個樣品的平均值)：

- 熔融溫度：240°C；
- 射出速度：100 毫米/秒或 300 毫米/秒；
- 成型溫度：30°C或 60°C。

【0150】一旦射出速度經界定(例如，100 毫米/秒)，對不同模塑溫度(30°C或 60°C)模塑出 10 塊板子。藉由變化射出速度來重覆相同操作。以此方式，我們根據下列式(11)界定出 2x2 的矩陣值：

$$\left(\begin{array}{cc} \text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ 毫米/秒} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} & \text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 300 \text{ 毫米/秒} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} \\ \text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ 毫米/秒} \\ 60^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} & \text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 300 \text{ 毫米/秒} \\ 60^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} \end{array} \right) \quad (11)。$$

【0151】該光澤靈敏度值係根據下列式(12)定義：

$$\text{光澤靈敏度} = \frac{\text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 300 \text{ 毫米/秒} \\ 60^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} - \text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ 毫米/秒} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix}}{\text{光澤@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ 毫米/秒} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix}} \quad (12)。$$

p)雙軸撓曲測量(耐穿刺性)

【0152】使用符合 ISO 7500-1：2018 標準之裝備有上方移動式十字頭的 INSTRON 型號 4400 R 萬能試驗機(使用 Bluehill 2.35 控制軟體)來進行該雙軸撓曲測量(耐穿刺性)：該萬能試驗機能夠在試驗期間將十字頭速率(crosshead speed)維持固定等於 50 毫米/分鐘與容差 ±10%。該萬能試驗機裝備有一具有曲率半徑 R=10 毫米的半球形頭之衝壓機及一具有外徑等於 148 毫米用於支撐該樣品的圓形支撐物。在該支撐物的上表面上，有一與該支撐物同中心且具有直徑等於 85 毫米的外罩：該外罩係對將該樣品保持在正確位置中 useful。該圓形支撐物亦具備一具有直徑等於 40 毫米的同中心孔洞以允許該樣品在試驗期間變形。將該衝壓機插入該移動式十字頭中及固定並將該圓形支撐物扣緊至該萬能試驗機的基座，以便該衝壓機的垂直軸與該圓形支撐物的垂直軸重疊。

【0153】所使用的試驗之幾何形狀係闡明在圖 2 中，其顯示出：於下方側視圖顯示出在上方俯視圖之上的半球形頭衝壓機(尺寸係以毫米計)(「Provino」=「樣品」)。在圖 2 中所描述出的雙軸撓曲幾何形狀決定於該試驗期間在該樣品中極端複雜的應力狀態：事實上，藉

由將該應力劃分成徑向、周邊及垂直組分(在一座標系統中，原點於該樣品的中心處及垂直軸與該樣品的厚度平行)，在與該負載衝壓機相對的面之中心上有一雙軸牽引力，同時在與該衝壓機接觸的面之中心上有一雙軸壓縮，朝向該圓形支撐物移動發現周邊應力增加及徑向應力減少，此產生一剪切應力狀態。此在該樣品上產生的應力狀態之複雜性已使得使用等向性樣品，或分子取向狀態(由於，例如，射出成型)儘可能幾何簡單及可控制且可能與該材料的熱及流變學特徵非常不相依的樣品具方便性。為此目的，使用根據 ISO 294-3：2002 標準成形之由尺寸 60x60x2(毫米)的方形板所組成之射出成型試驗樣品。根據 ISO 19062-2：2019 標準來選擇該射出成型條件：將如此獲得之樣品放置在該下層支撐物的外罩中，以便該衝壓機可在其中央部分中穿透其：該扣緊至十字頭的上方衝壓機係以 50 毫米/分鐘之速度移動。該萬能試驗機軟體採集及繪製該力量(牛頓)對位移(毫米)資料，及自每次試驗運轉獲得下列輸出參數：

- 斷裂位移(毫米)：該十字頭位移的值與偵測到該樣品開始斷裂之點(當在二個相繼採集點間所測量到的力量下降等於或大於 20%時係偵測到該樣品開始斷裂)相應；
- 斷裂強度(牛頓)：在偵測到該樣品開始斷裂的點處(參見上述)之力量值；
- 斷裂能量(焦耳)：由最高至該斷裂開始的整體曲線所對向之面積值，其代表該樣品變形至最高該斷裂開始的能量。

【0154】如上述報導，耐穿刺性係以斷裂位移(以毫米表示出)乘以斷裂能量(以焦耳表示出)之乘積計算，測量單位係以焦耳*毫米表示出。

【0155】如上述所描述，本發明亦關於一種製備橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法。

【0156】作為實施例，圖 3 顯示出一些試驗結果，其中實線指示出實施例 3(比較用)，虛線指示出實施例 8(比較用)及破折-點線指示出實施例 9(發明)。

【0157】下列表 A 顯示出在下列實施例中所使用的試劑、和其特徵及供應商之表列。

表 A

試劑	商品名稱(首字母縮略字)	供應商	特徵
丁二烯	(BDE)	Versalis	純度> 99.5%
環己烷	-	Cepsa	純度> 99.5%
正丁基鋰*	(nBL)	Albemarle	活性鋰= 15%
庚酸	-	Sigma-Aldrich	純度> 97%
乙醇	-	Sigma-Aldrich	純度> 96%
過氧化二苄醯基	Perkadox L-W75 (BPO)	Akzo Nobel	在水中 75%
4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基	(4OH-TEMPO)	Sigma-Aldrich	純度> 97%
苯乙烯	(SM)	Versalis	純度> 99.7%
乙基苯	(EB)	Versalis	純度> 99.0%
丙烯腈	(ACN)	Ineos	純度> 99.4%
Europrene® SOL B183	(SBR)	Versalis	鍵結的聚苯乙烯：8-12% 黏度(@在苯乙烯中 5%)：32 cPs
1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷	Trigonox 22-E50 (Tx22E50)	Akzo Nobel	在礦物油中 50%
正十二烷基硫醇	(NDM)	Arkema	純度> 97.8%
丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯	Irganox® 1076	BASF	純度> 98.0%

*該正丁基鋰在其使用前係以無水環己烷(Cepsa)自 15%稀釋至 2%。

實施例 1(比較用)

【0158】在一裝備有攪拌器的 50 升容器中負載下列：21.4 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、4.9 公斤 SBR Europrene® SOL B183 橡膠、11.5 克 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷 [Trigonox 22-E50(Tx22E50)](自由基起始劑)及 55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)。以流速 3.8 公斤/小時將如此獲得之溶液連續進料至裝備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C 增加至 122°C 及攪拌速度保持固定在 80 rpm 下。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該第一塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)(鏈轉移劑)溶液[60.0 克 NDM 在 0.940 公斤的(EB)中，此與在乙基苯中的 NDM 等於 6.0%之濃度相應]，及進料到亦裝備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，且該反應器熱曲線係自 139°C 增加至 150°C 及攪拌速度保持固定在 10 rpm 下。

【0159】在真空中，將所獲得的混合物進料到於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以移除未反應的苯乙烯及來自該共聚物的溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係顯示在表 1a 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2a 中。

實施例 2(比較用)

【0160】在氮氣流中，對一保持無水、配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器，依序進料下列：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C 時，進料 1208.0 克在環己烷中呈 2 重量 % 的正丁基鋰 (nBL) 溶液。在完成轉換後，於溫度 115°C 下，將該反應混合物進料至一裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C 的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，在此時，亦進料一等於 22.0 克的等分量之乙醇以便完成該鏈末端之終止。

【0161】讓一低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 的樣品接受藉由如上述報導般操作之凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布測定，此獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 60206 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.02。

【0162】將該包含如上所述獲得之低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 與環己烷的反應混合物轉移至一 800 升配備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C 下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦收集到 313.1 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲

存在一緩衝槽中及於該溶劑交換操作結束時，該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)在苯乙烯中之濃度係等於 26.8%。

【0163】將一等於 16.6 公斤之在苯乙烯中呈 26.8%的等分量之低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移進一裝備有攪拌器的 50 升容器中，隨後對其進料：9.7 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)及 55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增加至 122°C及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中之正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[60.0 克 NDM在 0.940 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中等於 6.0%之濃度相應]，及將其進料至亦裝備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0164】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C下操作之脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使

用的反應條件係顯示在表 1a 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2a 中。

實施例 3(比較用)

【0165】在氮氣流中，對一保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器，依序進料下列：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C 時，進料 967.0 克在環己烷中呈 2 重量 % 的正丁基鋰 (nBL) 溶液。在完成轉換後，於溫度 113°C 下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C 的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料一等於 51.0 克的等分量之庚酸，以便完成該鏈末端之終止。

【0166】讓一低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，此獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 77561 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.04。

【0167】將該包含如上所述獲得的低順式丁二烯橡膠 (LCBR) 及環己烷之反應混合物轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C 下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦已經收集

301.2 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存於一緩衝槽中及在該溶劑交換操作結束時，該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度係等於 23.4%。

【0168】將一等於 19.0 公斤之在苯乙烯中呈 23.4%的等分量之低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液轉移至配備有攪拌器的 50 升容器中，隨後在其中進料下列：7.3 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)及 55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯酸腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增加至 122°C及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中之正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[45.0 克 NDM 在 0.955 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 4.5%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0169】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係顯示在表 1a 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2a 中。

實施例 4(比較用)

【0170】在氮氣流中，對一保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器，依序進料下列：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C 時，進料 806.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰(nBL)溶液。在完成轉換後，於溫度 111°C 下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C 的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料一等於 42.0 克的等分量之庚酸，以便完成該鏈末端之終止。

【0171】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，此獲得重量平均分子量值(M_w)等於 91586 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.06。

【0172】將如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)與環己烷的反應混合物轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C 下並放置

於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦已收集 289.4 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存於一緩衝槽中及在該溶劑交換操作結束時，該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度係等於 20.8%。

【0173】將一等於 21.4 公斤之在苯乙烯中呈 20.8%的等分量之低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移至配備有攪拌器的 50 升容器中，隨後在其中進料下列：4.9 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)及 55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯酸腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增加至 122°C及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[45.0 克 NDM在 0.955 公斤的(EB)中，此與 NDM在乙基苯中的濃度等於 4.5%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反

應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0174】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係顯示在表 1a 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2a 中。

實施例 5(比較用)

【0175】在氮氣流中，對一保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器，依序進料下列：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C時，進料 1208.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰(nBL)溶液。在完成轉換後，於溫度 115°C下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料一等於 64.0 克的等分量之庚酸，以便完成該鏈末端之終止。

【0176】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 59731 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.02。

【0177】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)與環己烷的反應混合物，加入 38.1 克過氧化二

苄醯基 [Perkadox 1-W75(BPO)]及 31.5 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃下並保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)官能化。

【0178】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 59254 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.02。

【0179】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25℃下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66℃：一旦已收集 315.2 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存於一緩衝槽中及在該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度等於 27.5%。

【0180】將一等於 16.2 公斤之在苯乙烯中呈 27.5%的等分量之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液轉移至配備有攪拌器的 50 升容器中，隨後在其中進料下列：10.1 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-

雙(三級丁基過氧基)環己烷 [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 9.3 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C 增加至 122°C 及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[54.0 克 NDM 在 0.946 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 5.4% 相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C 增加至 150°C 及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0181】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1b 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2b 中。

實施例 6(發明)

【0182】在氮氣流中，對一保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50℃的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器，依序進料下列：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40℃時，進料 1208.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰(nBL)溶液。在完成轉換後，於溫度 115℃下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25℃的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料一等於 22.0 克的等分量之乙醇，以便完成該鏈末端之終止。

【0183】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 61001 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.03。

【0184】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)與環己烷的反應混合物，加入 38.1 克過氧化二苄醯基[Perkadox 1-W75(BPO)]及 31.5 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃及及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)官能化。

【0185】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量

值(M_w)等於 61256 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.03。

【0186】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦已收集 313.7 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存在一緩衝槽中及於該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度等於 27.0%。

【0187】將一等於 16.5 公斤之在苯乙烯中呈 27.0%的等分量之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移進一配備有攪拌器的 50 升容器，隨後在其中進料下列：9.8 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷 [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 17.0 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增加至 122°C及攪拌速度保持固定

在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[45.0 克 NDM 在 0.955 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 4.5%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0188】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1b 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2b 中。

實施例 7(比較用)

【0189】在氮氣流中，對一保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器，依序進料下列：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C時，進料 1208.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰(nBL)溶液。在完成轉換後，於溫度 115°C下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料等於 22.0 克的等分量之乙醇，以便完成該鏈末端之終止。

【0190】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 60986 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.03。

【0191】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)與環己烷的反應混合物，加入 38.1 克過氧化二苄醯基[Perkadox 1-W75(BPO)]及 31.5 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃並保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)官能化。

【0192】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 60138 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.02。

【0193】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25℃下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66℃：一旦已收集 314.6 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的

濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存於一緩衝槽中及在該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中的濃度等於 27.3%。

【0194】將一等於 16.3 公斤等分量之在苯乙烯中呈 27.3%的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移至配備有攪拌器的 50 升容器，隨後在其中進料下列：10.0 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 22.2 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113℃增加至 122℃及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[39.0 克 NDM 在 0.961 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 3.9%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139℃增加至 150℃及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0195】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1b 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2b 中。

實施例 8(比較用)

【0196】在氮氣流中，依序將下列進料至保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器中：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C 時，進料 967.0 克在環己烷中呈 2 重量 % 的正丁基鋰 (nBL) 溶液。在完成轉換後，於溫度 113°C 下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C 的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料一等於 18.0 克的等分量之乙醇，以便完成該鏈末端之終止。

【0197】讓一低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 73791 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.03。

【0198】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 及環己烷的反應混合物，加入 30.5 克過氧化二苄醯基 [Perkadox 1-W75 (BPO)] 及 25.2 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物

保持恆溫在溫度 105°C 及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (4OH-TEMPO) 官能化。

【0199】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 73578 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.04。

【0200】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C 下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦已經收集 303.9 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存於一緩衝槽中及在該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 於苯乙烯中之濃度等於 24.1%。

【0201】將一等於 18.5 公斤之等分量之在苯乙烯中呈 24.1% 的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 轉移至配備有攪拌器的 50 升容器，隨後在其中進料下列：7.8 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷 [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)] (自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基

苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 5.6 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C 增加至 122°C 及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[45.0 克 NDM 在 0.955 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 4.5% 相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C 增加至 150°C 及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0202】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1c 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2c 中。

實施例 9(發明)

【0203】在氮氣流中，依序將下列進料至保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器中：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合

物已經達到溫度 40℃時，進料 967.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰 (nBL) 溶液。在完成轉換後，於溫度 113℃下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25℃的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料一等於 18.0 克的等分量之乙醇，以便完成該鏈末端之終止。

【0204】讓一低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 78736 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.05。

【0205】對如上所述獲得之包含聚丁二烯 (LCBR) 與環己烷的反應混合物，加入 30.5 克過氧化二苄醯基 [Perkadox 1-W75(BPO)] 及 25.2 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (4OH-TEMPO) 官能化。

【0206】讓一經官能化的低順式丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 78201 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.04。

【0207】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節

器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C 下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦已經收集 298.7 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存於一緩衝槽中及在該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度等於 22.8%。

【0208】將一等於 19.5 公斤之等分量之在苯乙烯中呈 22.8% 的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移至配備有攪拌器的 50 升容器，隨後在其中進料下列：6.8 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、及 55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 13 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C 增加至 122°C 及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇

(NDM)鏈轉移劑溶液[39.0 克 NDM 在 0.961 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 3.9%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0209】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1c 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2c 中。

實施例 10(比較用)

【0210】在氮氣流中，依序將下列進料至保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器中：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C時，進料 967.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰(nBL)溶液。在完成轉換後，於溫度 113°C下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料等於 51.0 克的等分量之庚酸，以便完成該鏈末端之終止。

【0211】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 77568 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.04。

【0212】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)與環己烷的反應混合物，加入 30.5 克過氧化二苄醯基 [Perkadox 1-W75(BPO)]及 25.2 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)官能化。

【0213】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w)等於 77853 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI)值 (M_w/M_n)等於 1.05。

【0214】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25℃下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66℃：一旦已經收集 302.0 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存在一緩衝槽中及於該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式丁二烯橡膠 (LCBR)於苯乙烯中之濃度等於 23.7%。

【0215】將一等於 19.2 公斤之等分量之在苯乙烯中呈 23.7%的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR)轉移至

配備有攪拌器的 50 升容器中，隨後在其中進料下列：7.4 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 16.7 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C 增加至 122°C 及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[33.0 克 NDM 在 0.967 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 3.3% 相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C 增加至 150°C 及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0216】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1c 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2c 中。

實施例 11(比較用)

【0217】在氮氣流中，依序將下列進料至保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50℃的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器中：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40℃時，進料 806.0 克在環己烷中呈 2 重量%的正丁基鋰(nBL)溶液。在完成轉換後，於溫度 113℃下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25℃的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料等於 15.0 克的等分量之乙醇，以便完成該鏈末端之終止。

【0218】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 89882 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.05。

【0219】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)及環己烷的反應混合物，加入 25.4 克過氧化二苄醯基[Perkadox 1-W75(BPO)]及 21.0 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)官能化。

【0220】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量

值(M_w)等於 90026 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.06。

【0221】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25°C下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66°C：一旦已收集 291.4 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存在一緩衝槽中及於該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度等於 21.2%。

【0222】將一等於 21.0 公斤之等分量之在苯乙烯中呈 21.2%的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移至配備有攪拌器的 50 升容器，隨後在其中進料下列：5.3 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 5.6 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增

加至 122°C 及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器 (PFR)(R1) 中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器 (PFR)(R1) 的混合物連續加入 (0.15 公斤/小時) 一在乙基苯 (EB) 中的正十二烷基硫醇 (NDM) 鏈轉移劑溶液 [45.0 克 NDM 在 0.955 公斤的 (EB) 中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 4.5% 相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器 (PFR)(R2) 中，其中該反應器熱曲線係自 139°C 增加至 150°C 及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0223】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1d 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2d 中。

實施例 12(發明)

【0224】在氮氣流中，依序將下列進料至保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器中：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C 時，進料 806.0 克在環己烷中呈 2 重量 % 的正丁基鋰 (nBL) 溶液。在完成轉換後，於溫度 110°C 下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C 的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料等於 42.0 克的等分量之庚酸，以便完成該鏈末端之終止。

【0225】讓一低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 90566 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.06。

【0226】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)與環己烷的反應混合物，加入 25.4 克過氧化二苄醯基[Perkadox 1-W75(BPO)]及 21.0 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物保持恆溫在溫度 105℃及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基(4OH-TEMPO)官能化。

【0227】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法(GPC)來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值(M_w)等於 89823 克/莫耳及聚合度分布性指數(PDI)值(M_w/M_n)等於 1.05。

【0228】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25℃下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66℃：一旦已收集 292.9 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中

的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存在一緩衝槽中及於該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)於苯乙烯中之濃度等於 21.5%。

【0229】將一等於 20.7 公斤之等分量之在苯乙烯中呈 21.5%的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)轉移至配備有攪拌器的 50 升容器，隨後在其中進料下列：5.6 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷[Trigonox 22-E50 (Tx22E50)](自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 9.3 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增加至 122°C及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[45.0 克 NDM 在 0.955 公斤的(EB)中，此與 NDM 在乙基苯中的濃度等於 4.5%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0230】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C 下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1c 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2d 中。

實施例 13(比較用)

【0231】在氮氣流中，依序將下列進料至保持無水、裝備有攪拌器及一在其中循環有溫度 50°C 的透熱油之加熱外罩的 300 升反應器中：124.4 公斤無水環己烷、22.0 公斤無抑制劑及炔系烴的無水丁二烯，及當該反應混合物已經達到溫度 40°C 時，進料 806.0 克在環己烷中呈 2 重量 % 的正丁基鋰 (nBL) 溶液。在完成轉換後，於溫度 110°C 下，將該反應混合物進料至一配備有攪拌器及一在其中循環有溫度 25°C 的透熱油之加熱外罩的第二 300 升反應器，亦在此時進料等於 42.0 克的等分量之庚酸，以便完成該鏈末端之終止。

【0232】讓一低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 91156 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.06。

【0233】對如上所述獲得之包含低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 及環己烷的反應混合物，加入 25.4 克過氧化二苄醯基 [Perkadox 1-W75(BPO)] 及 21.0 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (4OH-TEMPO)：將如此獲得之混合物

保持恆溫在溫度 105℃及保持於該溫度下攪拌 3 小時，至完成該低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 鏈以 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基 (4OH-TEMPO) 官能化。

【0234】讓一經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 樣品接受藉由如上述報導般操作的凝膠滲透層析法 (GPC) 來進行分子量分布之測定，獲得重量平均分子量值 (M_w) 等於 90992 克/莫耳及聚合度分布性指數 (PDI) 值 (M_w/M_n) 等於 1.06。

【0235】將如上所述獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 溶液，轉移至一 800 升裝備有溫度調節器、攪拌系統、真空調節系統及凝結物收集系統的批次式壓力鍋：將該壓力鍋保持恆溫在 25℃下並放置於壓力 70 毫巴之真空中。一旦在該凝結物收集系統中觀察到液體存在，就慢慢加入 248.8 公斤苯乙烯，同時該壓力鍋的溫度係增加至最高 66℃：一旦已經收集 290.9 公斤的凝結物，該溶劑交換操作完成。環己烷在該苯乙烯溶液中的濃度係少於 500 ppm：將最後溶液儲存在一緩衝槽中及於該溶劑交換操作結束時，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 於苯乙烯中之濃度等於 21.1%。

【0236】將一等於 21.1 公斤之等分量之在苯乙烯中呈 21.1% 的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 轉移至配備有攪拌器的 50 升容器中，隨後在其中進料下列：5.2 公斤苯乙烯、3.7 公斤乙基苯、11.5 克二 1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷 [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)] (自由基起始劑)、55.6 克丙酸十八烷基 3-(3,5-二-三級丁基-4-

經基苯基)酯(Irganox® 1076)(抗氧化劑)及 16.7 克正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑。將如此獲得之溶液以流速 3.8 公斤/小時連續進料至配備有攪拌器及溫度調節系統的第一 10 升塞流反應器(PFR)(R1)中。並在進入該第一塞流反應器(PFR)(R1)前，立即以 0.7 公斤/小時之流速將丙烯腈流加入至該溶液。該反應器的熱曲線係自 113°C增加至 122°C及攪拌速度保持固定在 80 rpm。在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，進行該預聚合與接枝及相反轉。對離開該塞流反應器(PFR)(R1)的混合物連續加入(0.15 公斤/小時)一在乙基苯(EB)中的正十二烷基硫醇(NDM)鏈轉移劑溶液[33.0 克 NDM在 0.967 公斤的(EB)中，此與 NDM在乙基苯中的濃度等於 3.3%相應]，及將其進料至亦配備有攪拌器及溫度調節系統的第二塞流反應器(PFR)(R2)中，其中該反應器熱曲線係自 139°C增加至 150°C及攪拌速度保持固定在 10 rpm。

【0237】在真空中，將所獲得的混合物進料至於溫度 255°C下操作的脫揮器中，以自該共聚物移除未反應的苯乙烯及溶劑，從而獲得最後共聚物。在該方法中所使用的反應條件係報導在表 1c 中。所獲得的產物之特徵係顯示在表 2d 中。

表 1 a

		實施例 1 (比較用)	實施例 2 (比較用)	實施例 3(比較用)	實施例 4 (比較用)
丁二烯	公斤	-	22.0	22.0	22.0
環己烷	公斤	-	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	克	-	1208.0	967.0	806.0
庚酸	克	-	-	51.0	42.0
庚酸	ppm	-	-	348	287
乙醇	克	-	22.0	-	-
乙醇	ppm	-	150	-	-
BPO	克	-	0	0	0
BPO	ppm	-	0	0	0
4OH-TEMPO	克	-	0	0	0
4OH-TEMPO	ppm	-	0	0	0
苯乙烯與溶劑交換	公斤	-	248.8	248.8	248.8
在溶劑交換結束時所收集的凝結物	公斤	-	313.1	301.2	289.4
在苯乙烯中的 LCBR 濃度	%	-	26.8	23.4	20.8
進料的在苯乙烯中之 LCBR	公斤	-	16.6	19.0	21.4
SBR	公斤	4.9	-	-	-
苯乙烯	公斤	21.4	9.7	7.3	4.9
乙基苯	公斤	3.7	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	克	11.5	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310	310
在 R1 中的 NDM	克	0	0	0	0
在 R1 中的 NDM	ppm	0	0	0	0
Irganox® 1076	克	55.6	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500	1500
丙烯腈	公斤/小時	0.7	0.7	0.7	0.7
在 R1 中的反應混和物流速	公斤/小時	4.5	4.5	4.5	4.5
在 R1 中的 T1	°C	113	113	113	113
在 R1 中的 T2	°C	122	122	122	122
R1 攪拌器轉數	rpm	80	80	80	80
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液濃度	%	6.0	6.0	4.5	4.5
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液流速	公斤/小時	0.15	0.15	0.15	0.15
在 R2 中的 NDM 濃度	ppm	2000	2000	1500	1500
在 R2 中的 T3	°C	139	139	139	139
在 R2 中的 T4	°C	150	150	150	150
R2 攪拌器轉數	rpm	10	10	10	10
脫揮發物溫度	°C	255	255	255	255

表 1b

		實施例 5 (比較用)	實施例 6 (發明)	實施例 7 (比較用)
丁二烯	公斤	22.0	22.0	22.0
環己烷	公斤	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	克	1208.0	1208.0	1208.0
庚酸	克	64.0	-	-
庚酸	ppm	437	-	-
乙醇	克	-	22.0	22.0
乙醇	ppm	-	150	150
BPO	克	38.1	38.1	38.1
BPO	ppm	260	260	260
4OH-TEMPO	克	31.5	31.5	31.5
4OH-TEMPO	ppm	215	215	215
苯乙烯與溶劑交換	公斤	248.8	248.8	248.8
在溶劑交換結束時所收集的凝結物	公斤	315.2	313.7	314.6
在苯乙烯中之經官能化的 LCBR 濃度	%	27.5	27.0	27.3
進料的在苯乙烯中之經官能化的 LCBR	公斤	16.2	16.5	16.3
苯乙烯	公斤	10.1	9.8	10.0
乙基苯	公斤	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	克	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
在 R1 中的 NDM	克	9.3	17.0	22.2
在 R1 中的 NDM	ppm	250	450	600
Irganox® 1076	克	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
丙烯腈	公斤/小時	0.7	0.7	0.7
在 R1 中的反應混合物流速	公斤/小時	4.5	4.5	4.5
在 R1 中的 T1	°C	113	113	113
在 R1 中的 T2	°C	122	122	122
R1 攪拌器轉數	rpm	80	80	80
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液濃度	%	5.4	4.5	4.5
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液流速	公斤/小時	0.15	0.15	0.15
在 R2 中的 NDM 濃度	ppm	1800	1500	1300
在 R2 中的 T3	°C	139	139	139
在 R2 中的 T4	°C	150	150	150
R2 攪拌器轉數	rpm	10	10	10
脫揮發物溫度	°C	255	255	255

表 1c

		實施例 8 (比較用)	實施例 9 (發明)	實施例 10 (比較用)
丁二烯	公斤	22.0	22.0	22.0
環己烷	公斤	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	克	967.0	967.0	967.0
庚酸	克	-	-	51.0
庚酸	ppm	-	-	348
乙醇	克	18.0	18.0	-
乙醇	ppm	123	123	-
BPO	克	30.5	30.5	30.5
BPO	ppm	208	208	208
4OH-TEMPO	克	25.2	25.2	25.2
4OH-TEMPO	ppm	172	172	172
苯乙烯與溶劑交換	公斤	248.8	248.8	248.8
在溶劑交換結束時所收集的凝結物	公斤	303.9	298.7	302.0
在苯乙烯中之經官能化的 LCBR 濃度	%	24.1	22.8	23.7
進料的在苯乙烯中之經官能化的 LCBR	公斤	18.5	19.5	19.2
苯乙烯	公斤	7.8	6.8	7.4
乙基苯	公斤	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	克	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
在 R1 中的 NDM	克	5.6	13.0	16.7
在 R1 中的 NDM	ppm	150	350	450
Irganox® 1076	克	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
丙烯腈	公斤/小時	0.7	0.7	0.7
在 R1 中的反應混合物流速	公斤/小時	4.5	4.5	4.5
在 R1 中的 T1	°C	113	113	113
在 R1 中的 T2	°C	122	122	122
R1 攪拌器轉數	rpm	80	80	80
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液濃度	%	4.5	3.9	3.3
在 R2 處之 NDM 在乙基苯中的溶液流速	公斤/小時	0.15	0.15	0.15
在 R2 中的 NDM 濃度	ppm	1500	1300	1100
在 R2 中的 T3	°C	139	139	139
在 R2 中的 T4	°C	150	150	150
R2 攪拌器轉數	rpm	10	10	10
脫揮發物溫度	°C	255	255	255

表 1 d

		實施例 11 (比較用)	實施例 12 (發明)	實施例 13 (比較用)
丁二烯	公斤	22.0	22.0	22.0
環己烷	公斤	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	克	806.0	806.0	806.0
庚酸	克	-	42.0	42.0
庚酸	ppm	-	287	287
乙醇	克	15.0	-	-
乙醇	ppm	102	-	-
BPO	克	25.4	25.4	25.4
BPO	ppm	173	173	173
4OH-TEMPO	克	21.0	21.0	21.0
4OH-TEMPO	ppm	143	143	143
苯乙烯與溶劑交換	公斤	248.8	248.8	248.8
在溶劑交換結束時所收集的凝結物	公斤	291.4	292.9	290.9
在苯乙烯中之經官能化的 LCBR 濃度	%	21.2	21.5	21.1
進料的在苯乙烯中之經官能化的 LCBR	公斤	21.0	20.7	21.1
苯乙烯	公斤	5.3	5.6	5.2
乙基苯	公斤	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	克	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
在 R1 中的 NDM	克	5.6	9.3	16.7
在 R1 中的 NDM	ppm	150	250	450
Irganox® 1076	克	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
丙烯腈	公斤/小時	0.7	0.7	0.7
在 R1 中的反應混和物流速	公斤/小時	4.5	4.5	4.5
在 R1 中的 T1	°C	113	113	113
在 R1 中的 T2	°C	122	122	122
R1 攪拌器轉數	rpm	80	80	80
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液濃度	%	4.5	4.5	3.3
在 R2 處之 NDM 於乙基苯中的溶液流速	公斤/小時	0.15	0.15	0.15
在 R2 中的 NDM 濃度	ppm	1500	1500	1100
在 R2 中的 T3	°C	139	139	139
在 R2 中的 T4	°C	150	150	150
R2 攪拌器轉數	rpm	10	10	10
脫揮發物溫度	°C	255	255	255

表 2 a

		實施例 1(比較用)	實施例 2(比較用)	實施例 3(比較用)	實施例 4(比較用)
M _w 標稱 LCBR		SBR Europrene SOL B183	60000	75000	90000
NSG	-	0	0	0	0
在 R1 中的 NDM	ppm	0	0	0	0
M _w SBR	克/莫耳	115477	-	-	-
M _w LCBR		-	60206	77561	91586
M _w /M _n LCBR	-	1.25	1.02	1.04	1.06
1,4-順式 LCBR	%	40.5	41.2	42.3	42.6
1,4-反式 LCBR	%	50.6	51.7	50.3	49.7
1,2-乙烯基 LCBR	%	8.9	7.1	7.4	7.7
在 SBR 中的 PS%		11.3	-	-	-
在 ABS 中的 LCBR	%	15.3	15.7	14.6	15.2
在 ABS 中的丙烯腈	%	19.5	19.3	20.5	19.7
膨脹指數	-	13.2	16.0	16.3	13.0
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w	克/莫耳	126588	123584	133183	115243
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w /M _n	-	2.74	2.83	3.03	3.24
在 ABS 中的游離 SBR 之 M _w	克/莫耳	37000	-	-	-
在 ABS 中的游離 LCBR 之 M _w		-	21520	26537	29821
在 ABS 中的游離 LCBR 之 M _w /M _n	-	2.02	1.96	1.96	2.02
在 ABS 中的游離 LCBR 之 1,4-順式	%	40.8	41.6	42.6	42.8
在 ABS 中的游離 LCBR 之 1,4-反式	%	50.7	51.1	49.9	49.8
在 ABS 中的游離 LCBR 之 1,2-乙烯基	%	8.5	7.3	7.5	7.4

		實施例 1(比較用)	實施例 2(比較用)	實施例 3(比較用)	實施例 4(比較用)
M _w 標稱 LCBR		SBR Europrene SOL B183	60000	75000	90000
NSG	-	0	0	0	0
在 R1 中的 NDM	ppm	0	0	0	0
橡膠粒子的平均體積直徑	微米	0.448	0.368	0.450	0.451
橡膠粒子直徑的「分散度因子 1」	-	1.14	1.18	1.23	1.27
具有體積直徑>0.40 微米的橡膠粒子之%	%	64.9	26.2	45.1	55.8
包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子	%	2.5	1.0	1.1	1.2
$\frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3}$	$\frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times (\text{ppm})}{(\text{立方微米})}$	0	0	0	0
MFI@220 °C/10 公斤	克/10 分鐘	14.2	12.4	14.2	14.7
抗衝擊性艾氏@23°C(ISO 180/1A)	千焦耳/平方公尺	16.1	16.1	23.7	17.5
光澤@20°	-	59	63	58	60
光澤靈敏度	-	1.17	1.09	1.33	1.10
彈性模數	百萬巴斯卡	2230	2390	2410	2120
降伏伸長率	%	20.2	14.5	18.8	37.1
斷裂應力	百萬巴斯卡	33.1	33.8	33.4	29.8
降伏應力	百萬巴斯卡	45.5	49.3	46.2	40.7
斷裂能量	焦耳	17.3	16.1	18.1	17.6
斷裂位移	毫米	10.1	9.8	10.7	10.9
耐穿刺性	焦耳*毫米	174.7	157.8	193.7	191.8
$\frac{M_w LCBRI \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times NSG}{M_w SAN \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/未包藏粒子}}}$	立方微米	0	0	0	0

表 2b

		實施例 5(比較用)	實施例 6(發明)	實施例 7(比較用)
M _w 標稱 LCBR	克/莫耳	60000	60000	60000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
在 R1 中的 NDM	ppm	250	450	600
M _w LCBR	克/莫耳	59731	61001	60986
M _w /M _n LCBR	-	1.02	1.03	1.03
1,4-順式 LCBR	%	42.1	42.3	41.9
1,4-反式 LCBR	%	50.5	50.3	50.9
1,2-乙烯基 LCBR	%	7.4	7.4	7.2
經官能化的 LCBR 之 M _w	克/莫耳	59254	61256	60138
經官能化的 LCBR 之 M _w /M _n	-	1.02	1.03	1.02
在經官能化的 LCBR 中之 1,4-順式	%	43.5	41.8	42.1
在經官能化的 LCBR 中之 1,4-反式	%	49.2	50.8	50.8
在經官能化的 LCBR 中之 1,2-乙烯基	%	7.3	7.4	7.1
在 ABS 中之經官能化的 LCBR	%	15.5	15.4	15.6
在 ABS 中的丙烯腈	%	19.7	19.3	19.4
膨脹指數	-	17.1	12.2	10.7
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w	克/莫耳	124981	109987	102986
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w /M _n	-	2.88	2.33	2.52
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 M _w	克/莫耳	21385	22687	21986
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 M _w /M _n	-	1.99	2.01	2.00
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,4-順式	%	42.5	42.5	42.1
在 ABS 中之 1,4-反式游離經官能化的 LCBR	%	50.1	49.9	50.6
在 ABS 中之 1,2-乙烯基游離經官能化的 LCBR	%	7.4	7.6	7.3

		實施例 5(比較用)	實施例 6(發明)	實施例 7(比較用)
M _w 標稱 LCBR	克/莫耳	60000	60000	60000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
在 R1 中的 NDM	ppm	250	450	600
橡膠粒子的體積直徑	微米	0.165	0.333	0.482
橡膠粒子直徑的「分散度因子 1」	-	1.13	1.27	1.29
具有體積直徑>0.40 微米的橡膠粒子之%	%	0	33.9	48.6
包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子	-	0.1	1.5	2.0
$\frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3}$	$\frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times (\text{ppm})}{(\text{立方微米})}$	3.3	0.7	0.3
MFI@220 °C/10 公斤	克/10 分鐘	11.6	15.7	14.7
抗衝擊性艾氏@23°C(ISO 180/1A)	千焦耳/平方公尺	3.4	18.0	17.7
光澤@20°	-	78	71	59
光澤靈敏度	-	0.36	0.35	1.14
彈性模數	百萬巴斯卡	2310	2180	2030
降伏伸長率	%	6.9	21.3	22.5
斷裂應力	百萬巴斯卡	44.4	29.8	30.5
降伏應力	百萬巴斯卡	50.1	41.5	43.4
斷裂能量	焦耳	1.3	29.2	15.8
斷裂位移	毫米	4.2	19.1	11.1
耐穿刺性	焦耳*毫米	5.5	557.7	175.4
$\frac{M_w LCBR_l \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/未包藏粒子}}}$	立方微米	0	0.36	1.22

表 2c

		實施例 8(比較用)	實施例 9(發明)	實施例 10(比較用)
M _w 標稱 LCBR	克/莫耳	75000	75000	75000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
在 R1 中的 NDM	ppm	150	350	450
M _w LCBR	克/莫耳	73791	78736	77568
M _w /M _n LCBR	-	1.03	1.05	1.04
1,4-順式 LCBR	%	42.9	42.5	42.3
1,4-反式 LCBR	%	49.5	50.2	50.1
1,2-乙烯基 LCBR	%	7.6	7.3	7.6
經官能化的 LCBR 之 M _w	克/莫耳	73578	78201	77853
經官能化的 LCBR 之 M _w /M _n	-	1.04	1.04	1.05
在經官能化的 LCBR 中之 1,4-順式	%	42.2	43.1	42.5
在經官能化的 LCBR 中之 1,4-反式	%	50.3	49.3	50.3
在經官能化的 LCBR 中之 1,2-乙烯基	%	7.5	7.6	7.2
在 ABS 中之經官能化的 LCBR	%	15.4	15.7	15.6
在 ABS 中的丙烯腈	%	19.3	19.2	19.4
膨脹指數	-	15.3	12.1	14.2
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w	克/莫耳	140770	118392	117123
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w /M _n	-	2.88	2.43	2.33
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 M _w	克/莫耳	25842	25981	26087
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 M _w /M _n	-	1.93	2.0	1.98
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,4-順式	%	42.8	42.6	42.0
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,4-反式	%	49.4	49.9	50.3
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,2-乙烯基	%	7.8	7.5	7.7

		實施例 8(比較用)	實施例 9(發明)	實施例 10(比較用)
M _w 標稱 LCBR	克/莫耳	75000	75000	75000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
在 R1 中的 NDM	ppm	150	350	450
橡膠粒子的平均體積直徑	微米	0.178	0.332	0.470
橡膠粒子直徑的「分散度因子 1」	-	1.11	1.26	1.29
具有體積直徑>0.40 微米的橡膠粒子之%	%	2.6	36.1	53.2
包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子	-	0.1	1.4	2.0
$\frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3}$	$\frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times (\text{ppm})}{(\text{立方微米})}$	2.0	0.8	0.3
MFI@220 °C/10 公斤	克/10 分鐘	9.1	14.2	13.6
抗衝擊性艾氏@23°C(ISO 180/1A)	千焦耳/平方公尺	3.5	18.9	19.2
光澤@20°	-	72	70	58
光澤靈敏度	-	0.35	0.31	1.20
彈性模數	百萬巴斯卡	2360	2170	2120
降伏伸長率	%	5.7	18.7	21.1
斷裂應力	百萬巴斯卡	39.0	33.0	32.5
降伏應力	百萬巴斯卡	48.9	44.7	45.0
斷裂能量	焦耳	1.2	30.9	16.9
斷裂位移	毫米	4.1	19.8	10.2
耐穿刺性	焦耳*毫米	4.9	611.8	172.4
$\frac{M_w LCBR_1 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/未包藏粒子}}}$	立方微米	0.06	0.43	1.29

表 2d

		實施例 11(比較用)	實施例 12(發明)	實施例 13(比較用)
M _w 標稱 LCBR	克/莫耳	90000	90000	90000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
在 R1 中的 NDM	ppm	150	250	450
M _w LCBR	克/莫耳	89882	90566	91156
M _w /M _n LCBR	-	1.05	1.06	1.06
1,4-順式 LCBR	%	42.8	43.1	42.1
1,4-反式 LCBR	%	49.4	49.4	50.6
1,2-乙烯基 LCBR	%	7.8	7.5	7.3
經官能化的 LCBR 之 M _w	克/莫耳	90026	89823	90992
經官能化的 LCBR 之 M _w /M _n	-	1.06	1.05	1.06
在經官能化的 LCBR 中之 1,4-順式	%	42.5	42.9	42.5
在經官能化的 LCBR 中的 1,4-反式	%	49.8	49.4	50.3
在經官能化的 LCBR 中之 1,2-乙烯基	%	7.7	7.7	7.2
在 ABS 中之經官能化的 LCBR	%	15.4	15.6	15.4
在 ABS 中的丙烯腈	%	19.1	19.4	19.3
膨脹指數	-	13.7	10.9	10.6
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w	克/莫耳	126340	124393	109794
在 ABS 中的聚合物基質(SAN)之 M _w /M _n	-	3,14	2,86	2,54
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 M _w	克/莫耳	30856	30256	30225
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 M _w /M _n	-	2.03	1.99	2.03
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,4-順式	%	42.5	42.8	42.6
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,4-反式	%	49.8	49.5	49.8
在 ABS 中之游離經官能化的 LCBR 之 1,2-乙烯基	%	7.7	7.7	7.6

		實施例 11(比較用)	實施例 12(發明)	實施例 13(比較用)
M _w 標稱 LCBR	克/莫耳	90000	90000	90000
NSG	-	0.5	0.5	0.5
在 R1 中的 NDM	ppm	150	250	450
橡膠粒子的平均體積直徑	微米	0.195	0.298	0.485
橡膠粒子直徑的「分散度因子 1」	-	1.11	1.21	1.33
具有體積直徑>0.40 微米的橡膠粒子之%	%	1.3	30.9	63.7
包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子	-	0.1	1.5	2.1
$\frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3}$	$\frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times (\text{ppm})}{(\text{立方微米})}$	1.8	0.9	0.4
MFI@220 °C/10 公斤	克/10 分鐘	12.4	13.9	15.5
抗衝擊性艾氏@23°C(ISO 180/1A)	千焦耳/平方公尺	6.2	17.2	18.1
光澤@20°	-	67	65	58
光澤靈敏度	-	0.36	0.38	1.17
彈性模數	百萬巴斯卡	2340	2120	1970
降伏伸長率	%	11.3	14.4	46.7
斷裂應力	百萬巴斯卡	34.1	32.5	31.2
降伏應力	百萬巴斯卡	46.7	44.2	38.9
斷裂能量	焦耳	1.2	28.9	17.2
斷裂位移	毫米	4.1	19.6	11.5
耐穿刺性	焦耳*毫米	4.9	566.4	197.8
$\frac{M_w LCBR_l \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/未包藏粒子}}}$	立方微米	0.05	0.028	1.99

【0238】顯示在表 2a-2d 中的結果係顯示於下列。

【0239】獲得僅能具有本發明的目標共聚物之某些性質的比較例 1-4 共聚物，其係具有重量平均分子量(M_w)等於 115447 之未官能化的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)(比較例 1)及具有不同重量平均分子量(M_w)之未官能化的單分散低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)，即，在實施例 2(比較用)中的 60206 克/莫耳、在實施例 3(比較用)中的 77561 克/莫耳及在實施例 4(比較用)中的 91586 克/莫耳；特別是，使用未官能化的橡膠可能獲得具有良好的光澤值(即，該值係自 58 至 63)及抗衝擊性(即，該值係大於 16 千焦耳/平方公尺)，但是高光澤靈敏度值(即，該值係大於 1)及低耐穿刺性值[即，該值係少於 400 焦耳*毫米]特徵之產物。對這些共聚物來說，事實上：

- 該等粒子的體積直徑太高[大於 0.37 微米，除了實施例 2(比較用)外]；
- 具有平均體積直徑大於 0.40 微米的粒子之百分比太高[大於 50%，除了實施例 2(比較用)及實施例 3(比較用)外]；
- 在含有包藏的粒子/沒有包藏的粒子間之比率係大於 1.9，除了實施例 2(比較用)、實施例 3(比較用)及實施例 4(比較用)外。

【0240】應注意的是，使用具有官能基之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)允許獲得具有根據本發明之平均體積直徑的橡膠粒子。亦應該注意的是，使用具有相同重量平均分子量(M_w)的橡膠(參見表 2b、2c 及 2d)

可觀察到該等橡膠粒子的平均體積直徑之分布亦受到在相反轉前[即，在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中]加入的鏈轉移劑正十二烷基硫醇(NDM)之量影響。事實上：

- 在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中，太低的正十二烷基硫醇(NDM)量導致 LCBR 橡膠粒子具有小至中體積直徑[實施例 5(比較用)、實施例 8(比較用)及實施例 11(比較用)]，及因此具有低抗衝擊性值及低耐穿刺性值特徵的產物；
- 藉由增加在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中的正十二烷基硫醇(NDM)量，已觀察到該 LCBR 橡膠粒子的平均體積直徑如何增加[實施例 6(發明)、實施例 9(發明)及實施例 12(發明)]，及因此觀察到機械性質改良[特別是，就抗衝擊性及耐穿刺性來說]，而沒有觀察到美觀性質惡化[特別是，就光澤及光澤靈敏度來說]；
- 藉由進一步增加在該第一塞流反應器(PFR)(R1)中的正十二烷基硫醇(NDM)量，可觀察到該 LCBR 橡膠粒子的平均體積直徑進一步增加[實施例 7(比較用)、實施例 10(比較用)及實施例 13(比較用)]，此導致機械性質惡化[特別是，就耐穿刺性及美觀來說]。

【0241】應注意的是，在所使用之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)之重量平均分子量(M_w)與該苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物於反轉相處之重量平均分子量(M_w)[藉由在所使用的第一塞流反應器(PFR)(R1)中所使

用之正十二烷基硫醇 (NDM)量決定]間的組合，允許獲得該等橡膠粒子的正確體積分布，因此諸如具有體積直徑大於 0.40 微米的橡膠粒子之正確百分比；及包括包藏的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子間之正確比率(包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子)。

【0242】再者，上述報導的比率，即：

$$0.15 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBRI} \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子/未包藏粒子}}} \leq 0.75 \text{ 立方微米}$$

僅有在根據本發明獲得之橡膠強化的乙烯芳香族共聚物的情況下才滿足，如在表 2a-2d 中顯示出。

【符號說明】

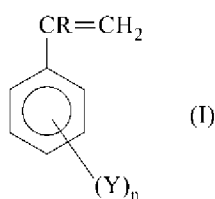
無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其包含：

- (a) 聚合物基質，其包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體；
- (b) 橡膠粒子，其係藉由連續式本體方法，從分散在其中的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得，其特徵有下列事實：
 - (i) 該橡膠粒子之平均體積直徑係在 0.25 微米至 0.37 微米間，較佳為在 0.26 微米至 0.36 微米間，更佳為在 0.27 微米至 0.35 微米間；
 - (ii) 該具有直徑大於 0.40 微米之橡膠粒子的體積相對於該分散的橡膠粒子之總體積係在 20%至 50%間，較佳為在 25%至 45%間，更佳為在 30%至 40%間；
 - (iii) 包括包藏(occlusion)的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子間之比率(包括包藏的粒子/沒有包藏的粒子)係在 0.9 至 1.9 間，較佳為在 1.0 至 1.8 間，更佳為在 1.2 至 1.7 間。

【請求項 2】如請求項 1 之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中該乙烯芳香族單體係選自於具有通式(I)的乙烯芳香族單體：



其中 R 係氫原子或甲基；n 係零或在 1 至 5 間之整數；Y 係鹵素原子諸如氯、溴，或具有 1 至 4 個碳原子的烷基或烷氧基。

【請求項 3】如請求項 2 之橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中該具有通式(I)的乙烯芳香族單體係選自於：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯；單-、二-、三-、四-及五-氯苯乙烯、溴-苯乙烯、甲氧基-苯乙烯、乙醯氧基-苯乙烯或其混合物；較佳為在苯乙烯、 α -甲基苯乙烯間。

【請求項 4】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中該共單體係選自於：(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸的 C₁-C₄ 烷基酯，諸如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯；(甲基)丙烯酸的醯胺類及腈類，諸如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈；醯亞胺類，諸如 N-苯基馬來醯亞胺；二乙烯芳香族單體，諸如二乙烯苯；酞類，諸如馬來酸酞；或其混合物；較佳為在丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯間。

【請求項 5】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該聚合物基質包含至少一種乙烯芳香族單體及至少一種共單體，該聚合物基質具有重量平均分子量(M_w)少於或等於 145000 克/莫耳，較佳為少於或等於 140000 克/莫耳，更佳為在 90000 克/莫耳至 135000 克/莫耳間。

【請求項 6】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)相關於該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物之總重量係以在 5 重量%至 35 重量%間之量存在，較佳為在 8 重量%至 30 重量%間，更佳為在 10 重量%至 25 重量%間。

【請求項 7】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該經由連續式本體方法(continuous mass process)，自經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得之橡膠粒子係自具有下列特徵之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)獲得：

- 重量平均分子量(M_w)在 40000 克/莫耳至 110000 克/莫耳間，較佳為在 50000 克/莫耳至 100000 克/莫耳間，甚至更佳為在 55000 克/莫耳至 95000 克/莫耳間；
- 聚合度分布性指數(PDI)，即，重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)間之比率(M_w/M_n)係少於或等於 1.4，較佳為少於或等於 1.3，更佳為少於或等於 1.2；
- 在該橡膠鏈中的雙鍵之異構物組成物(微結構)：
1,4-順式單元的含量在 10 重量%至 70 重量%間，較佳為在 20 重量%至 60 重量%間，更佳為在 30 重量%至 50 重量%間；1,4-反式單元的含量在 20 重量%

至 80 重量 % 間，較佳為在 30 重量 % 至 70 重量 % 間，更佳為在 40 重量 % 至 60 重量 % 間；1,2-乙 烯基單元的含量在 0 重量 % 至 25 重量 % 間，較佳為在 0 重量 % 至 20 重量 % 間，更佳為在 5 重量 % 至 15 重量 % 間；

該低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 係以官能基官能化，其中該官能基能藉由安定的硝醯自由基 (free nitroxyl radical) 介導，來促進經控制的鏈自由基聚合；及該低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 之每條橡膠聚合物鏈具有數量少於或等於 1 的官能基，較佳為在 0.05 至 1 間，更佳為在 0.2 至 0.8 間，甚至更佳為在 0.3 至 0.7 間。

【請求項 8】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙 烯芳香族(共)聚合物，其中在該橡膠強化的乙 烯芳香族(共)聚合物中：

- 該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 之重量平均分子量 (M_w) 係在 8000 克/莫耳至 70000 克/莫耳間，較佳為在 10000 克/莫耳至 60000 克/莫耳間，更佳為在 15000 克/莫耳至 50000 克/莫耳間；
- 該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 之聚合度分布性指數 (PDI)，其係重量平均分子量 (M_w) 與數量平均分子量 (M_n) 間之比率 (M_w/M_n)，其係大於或等於 1.3，較佳為大於或等於 1.4，更佳為大於或等於 1.5；

- 該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 之雙鍵的異構物組成物 (微結構) 係如下：1,4-順式單元的含量在 10 重量%至 70 重量%間，較佳為在 20 重量%至 60 重量%間，更佳為在 30 重量%至 50 重量%間；1,4-反式單元的含量在 20 重量%至 80 重量%間，較佳為在 30 重量%至 70 重量%間，更佳為在 40 重量%至 60 重量%間；1,2-乙烷基單元的含量在 0 重量%至 25 重量%間，較佳為在 0 重量%至 20 重量%間，更佳為在 5 重量%至 15 重量%間。

【請求項 9】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中在該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物中，該游離經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 之重量平均分子量 (M_w) (M_w LCBRI，以克/莫耳表示)、該橡膠粒子的平均體積直徑 (D_{vm} ，以微米表示)、具有直徑大於 0.40 微米的橡膠粒子之體積 (粒子 > 0.4 微米 %)、包括包藏的橡膠粒子與沒有包藏的橡膠粒子之比率 (比率 包藏粒子 / 未包藏粒子) 及該聚合物基質的重量平均分子量 (M_w) (M_w SAN，以克/莫耳表示) 係藉由下列關係連結：

$$0.15 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBRI} \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子} / \text{未包藏粒子}}} \leq 0.75 \text{ 立方微米}，$$

較佳為：

$$0.20 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBRI} \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子} / \text{未包藏粒子}}} \leq 0.65 \text{ 立方微米}，$$

更佳為：

$$0.25 \text{ 立方微米} \leq \frac{M_w \text{ LCBRI} \times \frac{4}{3} \times \pi \times (D_{vm})^3 \times \text{粒子}_{>0.4 \text{ 微米}} \% \times \text{NSG}}{M_w \text{ SAN} \times \text{比率}_{\text{包藏粒子} / \text{未包藏粒子}}} \leq 0.50 \text{ 立方微米}，$$

π 係等於 3.14 及術語 NSG 係根據下式定義：

$$NSG = \frac{\text{包含硝鹽自由基(NO}\cdot\text{)(III)之安定的自由基起始劑之莫耳數}}{LCBR \text{ 的莫耳數}}$$

【請求項 10】如前述請求項之任一項的橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物，其中該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物具有下列性質：

- 在 20°下測量的光澤值係大於或等於 50，較佳為大於或等於 55，甚至更佳為大於或等於 60；
- 光澤靈敏度少於或等於 0.7，較佳為少於或等於 0.6，更佳為少於或等於 0.5；
- 在 23°C下測量的抗衝擊性係大於或等於 12 千焦耳/平方公尺，較佳為大於或等於 14 千焦耳/平方公尺，更佳為大於或等於 16 千焦耳/平方公尺；
- 耐穿刺性係以斷裂位移(以毫米表示)乘以斷裂能量(以焦耳表示)之乘積計算，其係大於或等於 400 焦耳*毫米，較佳為大於或等於 450 焦耳*毫米，更佳為大於或等於 500 焦耳*毫米。

【請求項 11】一種製備橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法，其包含下列步驟：

- (a) 獲得在低沸點溶劑中之具有重量平均分子量(M_w)在 40000 克/莫耳至 110000 克/莫耳間之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠(LCBR)，較佳為在 50000 克/莫耳至 100000 克/莫耳間，甚至更佳為在 60000 克/莫耳至 95000 克/莫耳間；
- (b) 以乙烯芳香族單體不連續地交換該低沸點溶劑；

- (c) 根據所獲得之經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 等級，將該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 於乙烯芳香族單體中的溶液儲存在一緩衝槽中；
- (d) 將該儲存在緩衝槽中之等分量的經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 於乙烯芳香族單體中的溶液進料至一容器，及加入另一等分量的乙烯芳香族單體以在該反應混合物中達到想要的橡膠濃度、至少一種溶劑、至少一種自由基聚合起始劑、至少一種鏈轉移劑及另外習知的添加劑；
- (e) 將該在步驟 (d) 中獲得的溶液連續進料至第一塞流反應器 (PFR)(R1)，並在進入該第一反應器 (R1) 前，立即進料一包括至少一種共單體的流；
- (f) 將離開該第一反應器 (R1) 的反應混合物連續進料至第二塞流反應器 (PFR)(R2)，亦對其連續進料一至少一種鏈轉移劑在溶劑中的溶液；
- (g) 自該聚合工廠回收該橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物；

其特徵有下列事實：該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 之重量平均分子量 (M_w) (以克/莫耳表示)、進料至該第一塞流反應器 (PFR)(R1) 的鏈轉移劑 [步驟 (e)] 之量 (以 ppm 表示，即，以重量計，相關於在該 [步驟 (e)] 中進料的化合物之總重量，所進料的鏈轉移劑之量) 及該經官能化的低順式聚丁二烯橡膠 (LCBR) 粒子之平均體積直徑 (以微米表示) 係藉由下列關係連結：

$$0.5 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}} \leq \frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3} \leq 1.6 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}},$$

較佳為：

$$0.55 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}} \leq \frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3} \leq 1.5 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}},$$

更佳為：

$$0.6 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}} \leq \frac{(M_w)LCBR \times \text{在 R1 中的鏈轉移劑}}{(\text{橡膠粒子的平均體積直徑})^3} \leq 1.0 \frac{\left(\frac{\text{克}}{\text{莫耳}}\right) \times \text{ppm}}{\text{立方微米}}。$$

【請求項 12】如請求項 11 之製備橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法，其中：

- 在該步驟(d)中，該溶劑係選自於芳香族溶劑，諸如乙基苯、甲苯、二甲苯或其混合物；或脂肪族溶劑，諸如己烷、環己烷或其混合物；或其混合物；較佳為乙基苯；及/或
- 在該步驟(d)中，該至少一種自由基起始劑之加入量相關於該反應混合物的總重量係在 0 重量%至 0.7 重量%間，較佳為在 0 重量%至 0.6 重量%間，更佳為在 0.02 重量%至 0.5 重量%間；及/或
- 在該步驟(d)中，該至少一種自由基起始劑係選自於具有活化溫度在 40℃至 170℃間的那些，較佳為在 50℃至 150℃間，更佳為在 70℃至 140℃間，諸如 4,4'-雙-(二-異丁腈)、4,4'-雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)二鹽酸；過氧化物；氫過氧化物；過碳酸酯；過酯(perester)；或其混合物；較佳為來自過氧化物，諸如單過氧基碳酸三級丁基-異丙基酯、單過氧基碳酸三級丁基 2-乙基己

基酯、過氧化二苄基、過氧化二-三級丁基、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、(二-三級丁基過氧基環己烷)、過氧醋酸三級丁酯、過氧化苄基三級丁基、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧基-2-乙基己酸三級丁酯、或其混合物；及/或

- 在該步驟(d)中，該至少一種鏈轉移劑之加入量相對於該反應混合物的總重量係在 0.01 重量%至 1 重量%間，較佳為包含在 0.1 重量%至 0.8 重量%間，更佳為在 0.15 重量%至 0.6 重量%間；及/或
- 在該步驟(d)中，該至少一種鏈轉移劑係選自於硫醇類，諸如正辛基硫醇、正十二烷基硫醇(NDM)、三級十二烷基硫醇、巯基乙醇或其混合物；較佳為正十二烷基硫醇(NDM)；及/或
- 該步驟(d)係在溫度 30°C至 90°C間進行，較佳為在 40°C至 80°C間。

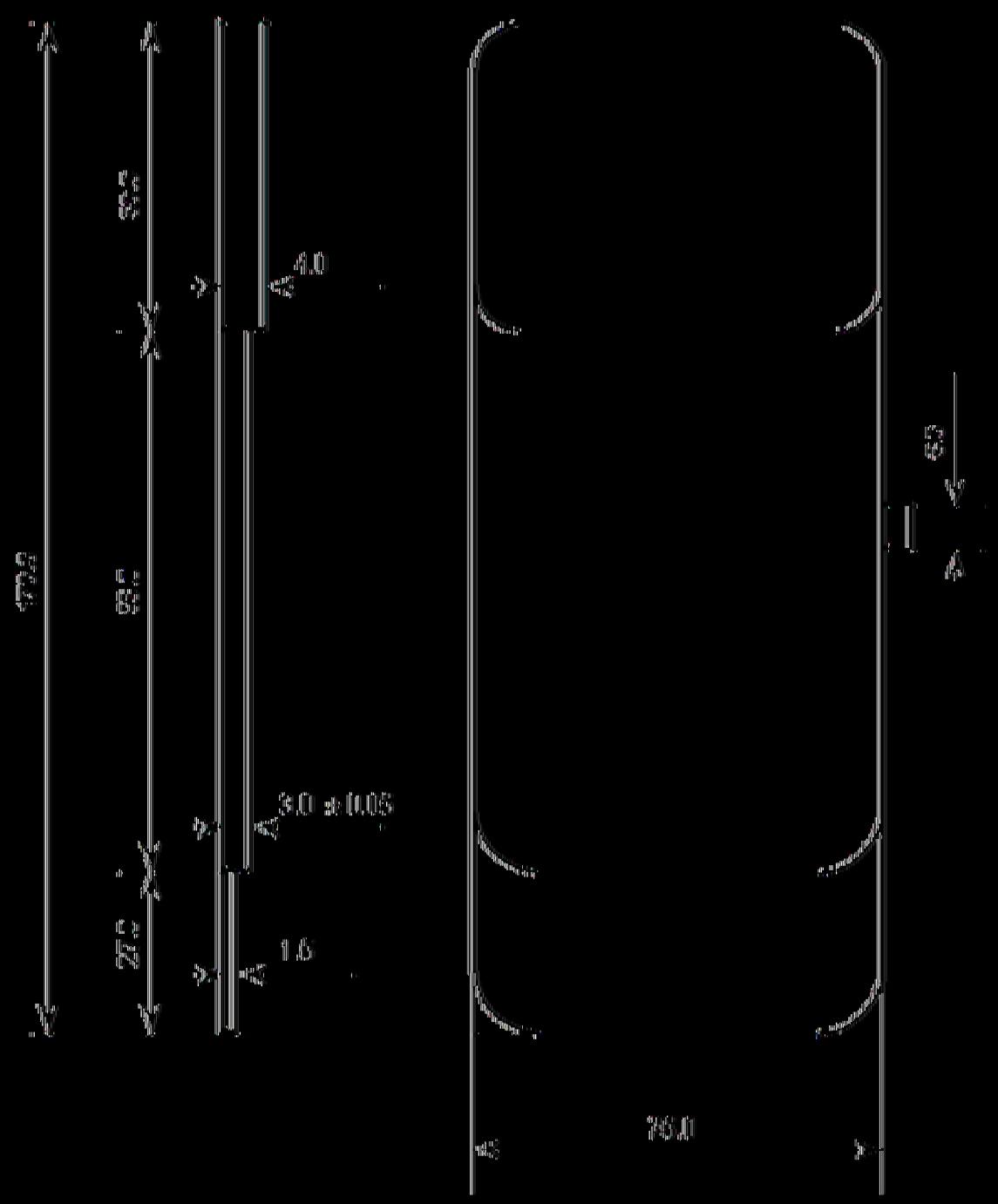
【請求項 13】如請求項 11 或 12 之製備橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法，其中：

- 在該步驟(e)中，該至少一種共單體之加入量相對於該反應混合物的總重量係在 5 重量%至 35 重量%間，較佳為在 10 重量%至 30 重量%間，更佳為在 17 重量%至 27 重量%間；及/或
- 該步驟(e)係在溫度 100°C至 130°C間進行，較佳為在 110°C至 125°C間。

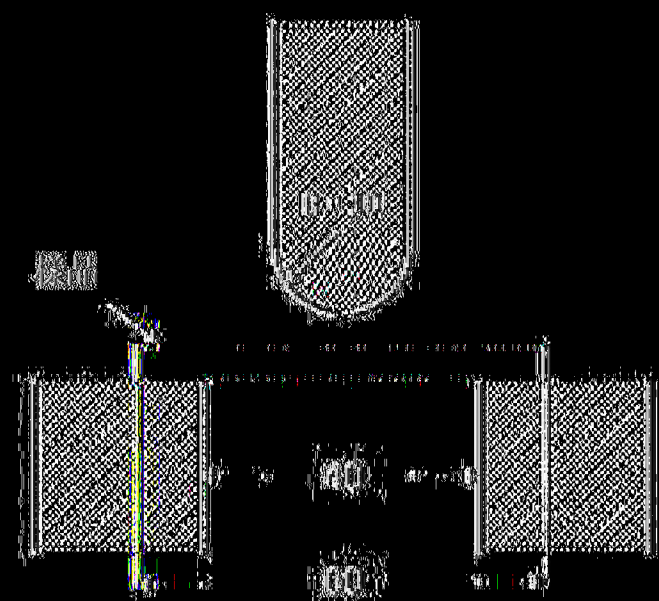
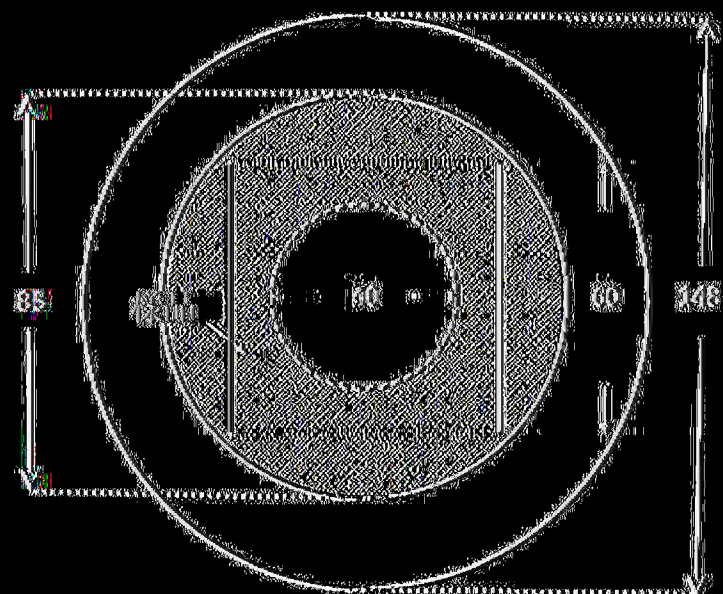
【請求項 14】如請求項 11 至 13 之任何一項的製備橡膠強化的乙烯芳香族(共)聚合物的方法，其中：

- 在該步驟(f)中，該至少一種鏈轉移劑之加入量相關於該反應混合物的總重量係在 0.5 重量%至 2.5 重量%間，較佳為在 0.7 重量%至 2.2 重量%間，更佳為在 0.9 重量%至 2 重量%間；及/或
- 該步驟(f)係在溫度 120°C至 160°C間進行，較佳為在 130°C至 155°C間。

|(發明圖式)|



|(圖 1)|



[(図 2)]

