



(21)申請案號：108138932 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 29 日
 (51)Int. Cl. : C08F279/04 (2006.01) C08F2/44 (2006.01)
 (30)優先權：2018/12/14 南韓 10-2018-0161808
 2019/10/17 南韓 10-2019-0129090
 (71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓
 (72)發明人：石宰旼 SUK, JAE MIN (KR)；金由彬 KIM, YOO VIN (KR)；金英玟 KIM, YOUNG MIN (KR)；李鎮衡 LEE, JIN HYOUNG (KR)；韓受靜 HAN, SU JEONG (KR)；鄭榮煥 JEONG, YOUNG HWAN (KR)；朴昶弘 PARK, CHANGHONG (KR)；許宰源 HEO, JAE WON (KR)
 (74)代理人：林志剛
 (56)參考文獻：
 CN 108473637A JP 2017-537192A
 WO 02/038641A1
 審查人員：黃晟峰
 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

製備丙烯腈化合物—共軛二烯化合物—芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法，及含接枝共聚物之熱塑性樹脂組成物

(57)摘要

本發明關於一種製備接枝共聚物之方法，及一種含該接枝共聚物之熱塑性樹脂組成物。更具體地，本發明關於一種製備接枝共聚物之方法，該方法包含藉由添加酸凝聚劑到 100 重量份(基於固體)之該接枝共聚物乳膠係以進行凝聚之步驟，藉由將芳族乙烯化合物和丙烯腈化合物接枝聚合到共軛二烯橡膠乳膠上所製備；以及對該接枝共聚物乳膠添加鹽凝聚劑以進行再次凝聚之步驟。根據本發明，當使用該方法來製備接枝共聚物時，可以改善凝聚效率，並且可以增加所製備之接枝共聚物的光澤度。另外，由於使用 Hunter 實驗室比色計所測得的 b 值和被留在 250°C 下 15 分鐘後所測得的 b 值均低，因此接枝共聚物可具有優異的顏色特性。另外，由於加熱損失低且焦化時間長，因此接枝共聚物可具有優異的加工特性。

The present invention relates to a method of preparing a graft copolymer and a thermoplastic resin composition including the graft copolymer. More specifically, the present invention relates to a method of preparing a graft copolymer, the method including a step of performing coagulation by adding an acid coagulant to 100 parts by weight (based on solids) of graft copolymer latex prepared by graft-polymerizing an aromatic vinyl compound and a vinyl cyanide compound onto conjugated diene rubber latex; and a step of performing coagulation once more by adding a salt coagulant thereto.

According to the present invention, when the method is used to prepare a graft copolymer, coagulation efficiency may be improved and the gloss of the prepared graft copolymer may be increased. In addition, since a b-value measured using a Hunter lab colorimeter and a b-value measured after being left at 250 °C

for 15 minutes are low, the graft copolymer may have excellent color characteristics. In addition, since heating loss is low and scorch time is long, the graft copolymer may have excellent processing characteristics.



I825206

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

製備丙烯腈化合物－共軛二烯化合物－芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法，及含接枝共聚物之熱塑性樹脂組成物

【英文發明名稱】

METHOD OF PREPARING VINYL CYANIDE COMPOUND-
CONJUGATED DIENE COMPOUND-AROMATIC VINYL
COMPOUND GRAFT COPOLYMER, AND THERMOPLASTIC
RESIN COMPOSITION INCLUDING GRAFT COPOLYMER

【中文】

本發明關於一種製備接枝共聚物之方法，及一種含該接枝共聚物之熱塑性樹脂組成物。更具體地，本發明關於一種製備接枝共聚物之方法，該方法包含藉由添加酸凝聚劑到100重量份(基於固體)之該接枝共聚物乳膠係以進行凝聚之步驟，藉由將芳族乙烯化合物和丙烯腈化合物接枝聚合到共軛二烯橡膠乳膠上所製備；以及對該接枝共聚物乳膠添加鹽凝聚劑以進行再次凝聚之步驟。

根據本發明，當使用該方法來製備接枝共聚物時，可以改善凝聚效率，並且可以增加所製備之接枝共聚物的光澤度。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，因此接枝共

聚物可具有優異的顏色特性。另外，由於加熱損失低且焦化時間長，因此接枝共聚物可具有優異的加工特性。

【英文】

The present invention relates to a method of preparing a graft copolymer and a thermoplastic resin composition including the graft copolymer. More specifically, the present invention relates to a method of preparing a graft copolymer, the method including a step of performing coagulation by adding an acid coagulant to 100 parts by weight (based on solids) of graft copolymer latex prepared by graft-polymerizing an aromatic vinyl compound and a vinyl cyanide compound onto conjugated diene rubber latex; and a step of performing coagulation once more by adding a salt coagulant thereto.

According to the present invention, when the method is used to prepare a graft copolymer, coagulation efficiency may be improved and the gloss of the prepared graft copolymer may be increased. In addition, since a b-value measured using a Hunter lab colorimeter and a b-value measured after being left at 250 °C for 15 minutes are low, the graft copolymer may have excellent color characteristics. In addition, since heating loss is low and scorch time is long, the graft copolymer may have excellent processing characteristics.

【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】

製備丙烯腈化合物－共軛二烯化合物－芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法，及含接枝共聚物之熱塑性樹脂組成物

【英文發明名稱】

METHOD OF PREPARING VINYL CYANIDE COMPOUND-
CONJUGATED DIENE COMPOUND-AROMATIC VINYL
COMPOUND GRAFT COPOLYMER, AND THERMOPLASTIC
RESIN COMPOSITION INCLUDING GRAFT COPOLYMER

【技術領域】

【0001】本發明關於一種製備接枝共聚物之方法，及一種含該接枝共聚物之熱塑性樹脂組成物。根據本發明的方法，藉由將芳族乙烯化合物(aromatic vinyl compound)和丙烯腈化合物接枝聚合到共軛二烯橡膠乳膠上所製備的接枝共聚物乳膠係使用酸凝聚劑(coagulant)凝聚，然後使用鹽凝聚劑將該接枝共聚物乳膠再次凝聚。據此，可以改善凝聚效率，並且可提供具有優異的光澤度、顏色性質、和可加工性的接枝共聚物以及含該接枝共聚物的熱塑性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】以丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物表示的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(以下稱為"ABS共聚物")具有良好的物理性質，諸如耐衝擊性、機械強度、可模塑性(moldability)、和光澤度，因此廣泛用於諸如電氣零件、電子零件、辦公設備、和汽車零件等各個領域。

【0003】通常，與使用總體聚合反應所製備的ABS共聚物相比，藉由使用乳液聚合反應將芳族乙烯化合物單體和丙烯腈化合物單體接枝到共軛二烯橡膠乳膠上所製備的ABS共聚物在物理性質上展現良好的平衡並且具有優異的光澤度。因此，ABS共聚物主要是使用乳液聚合反應製備。

【0004】另外，為了減小體積、改善適用性(applicability)、和易於處理，較佳將使用乳液聚合反應所製備的ABS共聚物乳膠作成粉末形式。根據慣用方法，可藉由凝聚(coagulating)、老化、脫水、和乾燥ABS樹脂乳膠以獲得ABS樹脂粉末。

【0005】當對使用乳液聚合反應所製備的ABS共聚物乳膠進行凝聚時，可以使用各種凝聚劑將經乳液聚合反應中所使用的乳化劑穩定的乳膠粒子化學凝聚。在此情況下，可以將酸或金屬鹽用作凝聚劑。當使用酸來凝聚乳膠時，酸的殘留量可能降低ABS樹脂的熱穩定性，並且在熱成型(thermoforming)程序期間所產生的氣體量可能增加，從而增加樹脂的黃度指數。另外，當使用金屬鹽來凝聚乳

膠時，所產生的氣體量和黃度指數相對地低，但是可能降低生產率。

【0006】因此，需要開發一種ABS共聚物的製備方法，其允許ABS共聚物乳膠的有效率凝聚和具有優異的顏色特性的ABS共聚物的製備。

[相關領域文件]

[專利文件](專利文件1) KR 10-0463482 B1

【發明內容】

[技術課題]

【0007】因此，鑑於上述問題完成本發明，並且本發明的一個目的是提供一種製備接枝共聚物之方法，該方法包含第一凝聚步驟，以100重量份(基於固體)之藉由將芳族乙烯化合物和丙烯腈化合物接枝聚合到共軛二烯橡膠乳膠上所製備之接枝共聚物乳膠為基礎計，藉由添加0.10至0.80重量份的酸凝聚劑來進行凝聚；和第二凝聚步驟，在第一凝聚步驟之後，藉由添加0.96至1.85重量份的鹽凝聚劑來進行凝聚，其中將酸凝聚劑和鹽凝聚劑的總重量調整為1.66至2.20重量份。根據本發明，可以改善凝聚效率和光澤度。另外，考慮到使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250℃射出模製機中15分鐘後所測得的b值均低之量測結果，接枝共聚物具有優異的顏色特性。另外，考慮到加熱損失低和焦化時間(scorch time)長之量測結果，接枝共聚物具有優異的加工特性。

【0008】藉由以下描述的本發明可以達成本發明的上述和其他目的。

[技術手段]

【0009】根據本發明的一個方面，提供一種製備丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法，該方法包含藉由將20至40重量%的芳族乙烯化合物和1至20重量%的丙烯腈化合物接枝聚合到50至70重量%之具有30至65重量%固體含量的共軛二烯橡膠乳膠上來製備接枝共聚物乳膠；第一凝聚步驟，以100重量份(基於固體)該接枝共聚物乳膠為基礎計，添加0.10至0.80重量份的酸凝聚劑來進行凝聚；及第二凝聚步驟，在第一凝聚步驟之後，藉由添加0.96至1.85重量份的鹽凝聚劑來進行凝聚，其中酸凝聚劑和鹽凝聚劑的總重量為1.66至2.20重量份。

【0010】根據本發明的另一個方面，提供一種使用該方法所製備之丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物。

【0011】根據本發明的又一個方面，提供一種熱塑性樹脂組成物，其包含20至40重量%的該丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物、和60至80重量%的芳族乙烯化合物-丙烯腈化合物共聚物。

[有利效果]

【0012】 根據本發明，當藉由將芳族乙烯化合物和丙烯腈化合物接枝聚合到共軛二烯橡膠乳膠上所製備之接枝共聚物乳膠係使用0.10至0.80重量份的酸凝聚劑凝聚且然後該接枝共聚物乳膠使用0.96至1.85重量份的鹽凝聚劑再次凝聚時，並且當酸凝聚劑和鹽凝聚劑的總重量為1.66至2.20重量份時，可以改善凝聚效率和光澤度。另外，考慮到使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低之量測結果，本發明之接枝共聚物具有優異的顏色特性。另外，考慮到加熱損失低和焦化時間長之量測結果，該接枝共聚物具有優異的加工特性。

[最佳模式]

【0013】 本案發明人確認當在酸凝聚劑和鹽凝聚劑以特定含量使用的條件下，將丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物乳膠使用酸凝聚劑凝聚並使用鹽凝聚劑再次凝聚時，改善了光澤度、顏色性質、和可加工性。基於這些結果，本案發明人進一步研究而完成本發明。

【0014】 在下文中，將詳細描述根據本發明之製備丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法。

【0015】 根據本發明之製備丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法包含：藉由將

20至40重量%的芳族乙烯化合物和1至20重量%的丙烯腈化合物接枝聚合到50至70重量%之具有30至65重量%固體含量的共軛二烯橡膠乳膠上之製備接枝共聚物乳膠之步驟；第一凝聚步驟，以100重量份(基於固體)所製備之接枝共聚物乳膠為基礎計，藉由添加0.10至0.80重量份的酸凝聚劑來進行凝聚；和第二凝聚步驟，在第一凝聚步驟之後，藉由添加0.96至1.85重量份的鹽凝聚劑來進行凝聚。在此情況下，酸凝聚劑和鹽凝聚劑的總重量為1.66至2.20重量份。根據本發明的方法，改善了凝聚效率。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值均和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低且光澤度高，因此顏色特性優異。

【0016】 將逐步地詳細描述本發明的製備方法。

製備共軛二烯橡膠乳膠之步驟

【0017】 例如，製備共軛二烯橡膠乳膠之方法可包含：藉由將30至100重量份的去離子水、0.5至3重量份的乳化劑、0.01至0.5重量份的電解質、0.1至0.5重量份的分子量調節劑、和0.1至1重量份的起始劑添加到100重量份的共軛二烯化合物並進行聚合以製備共軛二烯橡膠乳膠之步驟。在此情況下，耐衝擊性可為優異。

【0018】 作為另一個例子，製備共軛二烯橡膠乳膠之方法可包含：藉由將40至70重量份的去離子水、1至2.5重量份的乳化劑、0.05至0.3重量份的電解質、0.2至0.4重量

份的分子量調節劑、和0.3至0.8重量份的起始劑添加到100重量份的共軛二烯化合物並進行聚合以製備共軛二烯橡膠乳膠之步驟。在此情況下，耐衝擊性可為優異。

【0019】 作為具體例子，製備共軛二烯橡膠乳膠之方法可包含：將30至100重量份的去離子水、0.3至2重量份的乳化劑、0.01至0.5重量份的電解質、0.1至0.5重量份的分子量調節劑、和0.05至0.5重量份的起始劑添加到100重量份共軛二烯化合物中之75至90重量份的共軛二烯化合物並進行聚合之第一聚合步驟；在第一聚合步驟之後，當聚合轉化率達到35%至45%時，添加0.05至0.5重量份的起始劑、連續饋入10至25重量份的該共軛二烯化合物、並進行聚合之第二聚合步驟；在第二聚合之後，當聚合轉化率達到70%至80%時，添加0.2至1重量份的乳化劑並進行聚合之第三聚合步驟；及在第三聚合之後，當聚合轉化率達到93至99%時，終止聚合之步驟。在此情況下，耐衝擊性可為優異。

【0020】 在本發明中，可以將聚合轉化率定義為以總共100%之直至聚合結束為止所添加的單體為基準計，轉化為聚合物之單體的重量百分比。根據此定義進行的任何聚合轉化率量測方法都可以不受限制地用作本發明之聚合轉化率量測方法。作為具體例子，將1.5 g所製備之乳膠在150°C的熱空氣乾燥器中乾燥15分鐘，測量其重量，使用下面的方程式1計算其總固體含量(TSC)，聚合轉化率係藉由將總固體含量代入下面的方程式2計算。在方程式2中，

將所添加之單體的總重量設定為100重量份。

【0021】 [方程式 1]

$$\text{總固體含量 (TSC, \%)} = (\text{乾燥後重量} / \text{乾燥前重量}) \times 100$$

【0022】 [方程式 2]

聚合轉化率 (%) = [總固體含量 (TSC) × (所添加之單體、去離子水、和輔助原料的總重量) / 100] - (除了單體和去離子水以外所添加之輔助原料的重量)

【0023】 在方程式 2 中，輔助原料包括起始劑、乳化劑、電解質、和分子量調節劑。所添加之單體是指共軛二烯化合物。

【0024】 例如，共軛二烯化合物可以包含選自由 1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、和異戊二烯所組成群組中的一或多者。

【0025】 例如，乳化劑可以包含選自由烷基芳基磺酸鹽 (alkyl aryl sulfonates)、甲基烷基硫酸鹼金屬鹽 (alkali methyl alkyl sulfates)、磺化烷基酯、脂肪酸皂、和松香酸的鹼鹽 (alkaline salts of rosin acid) 所組成群組中的一或多者。

【0026】 例如，電解質可以包含選自由 KCl、NaCl、KHCO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、Na₂CO₃、KHSO₃、NaHSO₃、K₄P₂O₇、Na₄P₂O₇、K₃PO₄、Na₃PO₄、K₂HPO₄、和 Na₂HPO₄ 所組成群組中的一或多者。

【0027】例如，水溶性過硫酸鹽聚合起始劑、脂溶性聚合起始劑、氧化還原系統催化劑等可以用作起始劑。例如，水溶性過硫酸鹽聚合起始劑可以包含選自由過硫酸鉀、過硫酸鈉、和過硫酸銨所組成群組中的一或多者；而脂溶性聚合起始劑可以包含選自由氫過氧化異丙苯(cumene hydroperoxide)、氫過氧化二異丙基苯、偶氮二異丁腈、氫過氧化三級丁基、氫過氧化對薄荷烷(paramenthane hydroperoxide)、和過氧化苯甲醯基所組成群組中的一或多者；而氧化還原系統催化劑可以包含選自由甲醛次硫酸氫鈉、乙二胺四乙酸鈉、硫酸亞鐵、右旋糖、吡咯酸鈉(sodium pyrrolate)和亞硫酸鈉所組成群組中的一或多者。最佳地，當製備共軛二烯橡膠乳膠時，使用過硫酸鉀作為起始劑。

【0028】例如，基於硫醇的分子量調節劑可以用作分子量調節劑。較佳地，使用三級十二烷基硫醇作為分子量調節劑。

【0029】例如，本發明之共軛二烯橡膠乳膠可以具有1,800至5,000 Å，較佳2,000至4,000Å，更佳2,500至3,500 Å的平均粒徑。在此範圍內，耐衝擊性可為優異。

【0030】在本發明中，可以藉由以下製備用於測量平均粒徑的樣品：稀釋共軛二烯橡膠乳膠以使共軛二烯橡膠乳膠具有1%或更低的總固體含量(TSC)，並且可以使用Nicomp™ 380儀器(PSS•Nicomp Co., USA)根據動態激光散射法測量共軛二烯橡膠乳膠的平均粒徑。

製備接枝共聚物乳膠之步驟

【0031】例如，在製備接枝共聚物乳膠之步驟中，可將20至40重量%的芳族乙烯化合物和1至20重量%的丙烯腈化合物接枝聚合到50至70重量%之具有30至65重量%固體含量的共軛二烯橡膠乳膠上。較佳地，將25至35重量%的芳族乙烯化合物和5至15重量%的丙烯腈化合物接枝聚合到55至65重量%之具有30至65重量%固體含量的共軛二烯橡膠乳膠上。在此範圍內，耐衝擊性、機械強度、和可模製性可為優異。

【0032】在本發明中，固體含量定義為當存在於乳膠中的所有水分蒸發掉時剩餘的活性組成分的量。當測量固體含量時，將乳膠放在鋁盤上，使用秤準備2.5 g的乳膠，並將所準備的乳膠在150°C下保持5分鐘，從而使乳膠中的所有水分蒸發。然後，測量乳膠粉末的重量，並將測得值代入方程式3以計算乳膠的固體含量。

【0033】[方程式3]

固體含量(重量%) = $100 - [(蒸發水分前的乳膠重量(g) - 蒸發水分後剩餘粉末的重量(g)) / 蒸發水分前的乳膠重量(g) \times 100]$

【0034】例如，在製備接枝共聚物乳膠之步驟中，可將70至200重量份的去離子水、0.1至2重量份的起始劑、0.1至2重量份的乳化劑、和0.05至1.5重量份的分子量調節

劑添加到總共100重量份的共軛二烯橡膠乳膠、芳族乙烯化合物、和丙烯腈化合物以進行聚合，並且可以在93至99重量%的聚合轉化率時終止聚合。

【0035】在此步驟中，聚合轉化率定義為與製備共軛二烯橡膠乳膠之步驟中描述的聚合轉化率相同，並且使用與製備共軛二烯橡膠乳膠之步驟中相同的量測方法測量。所添加之單體是橡膠乳膠中所包含之共軛二烯化合物、芳族乙烯化合物、和丙烯腈化合物。

【0036】作為另一實例，在製備接枝共聚物乳膠之步驟中，可將100至170重量份的去離子水、0.3至1重量份的起始劑、0.5至1.5重量份的乳化劑、和0.1至1.0重量份的分子量調節劑添加到總共100重量份的共軛二烯橡膠乳膠、芳族乙烯化合物、和丙烯腈化合物以進行聚合，並且可以在95至98重量%的聚合轉化率時終止聚合。

【0037】作為一具體實例，在製備接枝共聚物乳膠之步驟中，於65至75°C下，以總共100重量份的共軛二烯橡膠、芳族乙烯化合物、和丙烯腈化合物為基礎計，將含有20至40重量%的芳族乙烯化合物、1至20重量%的丙烯腈化合物、10至50重量份的去離子水、0.09至1.5重量份的起始劑、0.1至2重量份的乳化劑、和0.05至1.5重量份的分子量調節劑(其等已先在分開的混合設備中混合)之混合溶液添加到50至70重量%之具有30至65重量%固體含量的共軛二烯橡膠乳膠和60至150重量份的去離子水2至4小時；對其添加0.01至0.5重量份的起始劑；進行加熱，使於30至90分

鐘將溫度升至75至80°C；及當聚合轉化率達到93至99重量%時，終止接枝聚合。在此情況下，耐衝擊性、機械強度、和可模製性可為優異。

【0038】例如，共軛二烯橡膠乳膠可具有30至65重量%，較佳40至60重量%，更佳55至60重量%之固體含量。在此情況下，聚合可以均勻地進行。

例如，芳族乙烯化合物可包含選自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*o*-甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、*m*-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丁基苯乙烯、三級丁基苯乙烯、*o*-溴苯乙烯、*p*-溴苯乙烯、*m*-溴苯乙烯、*o*-氯苯乙烯、*p*-氯苯乙烯、*m*-氯苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、氟苯乙烯、和乙烯基萘所組成群組中的一或多者。

例如，丙烯腈化合物可以是丙烯腈、甲基丙烯腈、或其混合物。

【0039】例如，可以採用在製備共軛二烯橡膠乳膠之步驟中所描述的範圍內的量來使用乳化劑、起始劑、和分子量調節劑。

【0040】根據本發明，有需要時可以適當地選擇在本發明中未具體提及的其他添加劑，諸如電解質，並且可以使用在製備丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物乳膠中常用添加劑而沒有特別限制。

【0041】除了上述反應條件之外，有需要時也可以適當地選擇並使用本發明所屬技術領域中常用的其他反應條件，諸如反應時間、反應溫度、壓力、和反應物的添加時

點而沒有特別限制。

凝聚接枝共聚物乳膠之步驟

【0042】接枝共聚物漿液是藉由使用凝聚劑將所製備之接枝共聚物乳膠凝聚而形成。

【0043】例如，凝聚步驟可以包含第一凝聚步驟，以100重量份(基於固體)所製備之接枝共聚物乳膠為基礎計，藉由添加0.10至0.80重量份的酸凝聚劑來進行凝聚；及第二凝聚步驟，在第一凝聚步驟之後，藉由添加0.96至1.85重量份的鹽凝聚劑來進行凝聚。在此情況下，酸凝聚劑和鹽凝聚劑的總重量可為1.66至2.20重量份。當以此方式進行凝聚時，可以改善凝聚效率，並且可以增加光澤度。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，因此顏色特性可為優異。另外，由於加熱損失低且焦化時間長，因此加工特性可為優異。

【0044】例如，第一凝聚步驟可以是在75至85°C的溫度下向接枝共聚物乳膠添加酸性凝聚劑並於5至35分鐘將溫度升高5至10°C之步驟。較佳地，第一凝聚步驟是在78至82°C的溫度下添加酸凝聚劑並於10至30分鐘將溫度升高6至8°C之步驟。在此情況下，可以均勻地進行凝聚，並且可以改善凝聚效率。

【0045】例如，在第二凝聚步驟中，可以在80至95°C的溫度下添加鹽凝聚劑，並且可以於5至35分鐘將溫度升

高5至10°C。較佳地，在84至90°C的溫度下添加鹽凝聚劑，並且於10至30分鐘將溫度升高6至8°C。在此情況下，可以均勻地進行凝聚，並且可以改善凝聚效率。另外，可以獲得老化效果。

【0046】作為具體實例，第一凝聚步驟完成時的溫度和第二凝聚步驟開始時的溫度可以相同。

【0047】例如，第一凝聚步驟和第二凝聚步驟可以在5至450 rpm或10至400 rpm，較佳30至300 rpm，更佳30至100 rpm的攪拌速度下進行，但不限於此。在此範圍內，可以增加生產率和凝聚效率，並且物理性質平衡可為優異。

【0048】例如，當進行凝聚時，以100重量份(基於固體)的接枝共聚物乳膠為基礎計，酸凝聚劑的用量可為0.10至0.80重量份，較佳0.15至0.75重量份，更佳0.20至0.70重量份，最佳0.20至0.50重量份或0.50至0.70重量份。在此範圍內，可以改善凝聚效率，並且可以增加光澤度。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，因此顏色特性可為優異。另外，由於加熱損失低且焦化時間長，因此加工特性可為優異。

【0049】例如，當進行凝聚時，以100重量份(基於固體)的接枝共聚物乳膠為基礎計，鹽凝聚劑的用量可為0.96至1.85重量份或0.96至1.80重量份，較佳1.00至1.80重量份，更佳1.25至1.80重量份，最佳1.30至1.50重量份。在

此範圍內，光澤度可為優異。另外，由於加熱損失低且焦化時間長，因此加工特性可為優異。

【0050】例如，以100重量份(基於固體)的接枝共聚物乳膠為基礎計，酸凝聚劑和鹽凝聚劑的總重量可為1.66至2.20重量份或1.70至2.10重量份，較佳1.70至2.00重量份，更佳1.75至2.00重量份。在此範圍內，可以改善凝聚效率，並且可以增加光澤度。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，因此顏色特性可為優異。另外，由於加熱損失低且焦化時間長，因此加工特性可為優異。

【0051】例如，酸凝聚劑可以包含選自由硫酸、鹽酸、甲酸、和乙酸所組成群組中的一或多者。較佳地，酸凝聚劑是硫酸。在此情況下，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，因此顏色特性可為優異。

例如，鹽凝聚劑可以包含選自由硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁、氯化鎂、氯化鈣、和氯化鋁所組成群組中的一或多者。較佳地，鹽凝聚劑是硫酸鎂。在此情況下，可以改善凝聚效率，並且光澤度可為優異。

【0052】當酸凝聚劑和鹽凝聚劑包含諸如水的溶劑時，其重量是指不包括溶劑的重量。

【0053】例如，在凝聚步驟中，可以添加抗氧化劑、穩定劑、或其混合物。在此情況下，擠出後，物理性質平衡可為優異。

【0054】可以將經凝聚之接枝共聚物乳膠脫水並乾燥以獲得接枝共聚物粉末。

【0055】在本發明中，粉末是指由複數個固體粒子所組成的物體。例如，粉末可以是由複數個具有1至10,000 μm 或10至2,000 μm 之平均粒徑的固體粒子所組成的物體。

【0056】在本發明中，可以使用DP結塊測試(DP caking test)來測量粉末的平均粒徑。具體而言，根據DP結塊測試，使用20 kg重物將10 g的粉末壓擠10分鐘，然後將# 8目篩網(2,380 μm)至# 625目篩網(20 μm)的篩網層疊在篩子振動器(Analysette 3, Fritsch Co., Germany)中，將用於收集穿過# 625目篩網的粉末的不銹鋼容器放在# 625目篩網的底部，對篩子振動器施加20分鐘的振動，並且確認仍留在篩網中之粉末的粒徑分佈。在粒徑分佈中，將具有50重量%累積重量之粒子的直徑用作為粉末的平均粒徑。

【0057】可將本技術領域中通常使用的脫水和乾燥方法使用於本發明中而沒有特別限制。

【0058】例如，可以使用離心脫水機、加壓型脫水機等使凝聚後獲得的漿料脫水，以獲得濕粉末形式的接枝共聚物。

【0059】例如，脫水可以進行至少一次，較佳1至3次，更佳2至3次。在此情況下，可以減少殘留乳化劑的含量，從而改善諸如光澤度的表面特性。

【0060】例如，在脫水後獲得之濕粉末形式的接枝共聚物可以具有40重量%或更少的水分含量，較佳10至40重

量%，更佳10至35重量%或10至30重量%。在此情況下，在作為後續程序之乾燥步驟中，可以增加效率，從而增加生產率。

【0061】可將本發明所屬技術領域中慣用的乾燥程序使用於本發明中而沒有特別限制。例如，濕粉末形式的接枝共聚物可藉從流化床乾燥器供應之空氣乾燥，來獲得接枝共聚物粉末。

【0062】另外，藉由乾燥濕粉末形式的接枝共聚物獲得之接枝共聚物粉末可以具有例如2重量%或更低，較佳0.1至2重量%，更佳0.1至1重量%的水分含量。在此範圍內，可以改善共聚物的生產率，並且諸如機械強度、耐熱性、和表面光澤度之物理性質可為優異。

【0063】在本發明中，可以使用水分分析儀測量水分含量。作為具體實例，可以使用水分分析儀(Mettler Toledo Co., Switzerland)。

【0064】例如，可將接枝共聚物粉末與芳族乙烯化合物-丙烯腈化合物共聚物熔融捏合(melt kneaded)和擠出。在此情況下，耐衝擊性、耐化學性、可模製性、和光澤度可為優異。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低且光澤度高，因此可製備出美觀的熱塑性樹脂組成物。

【0065】例如，熔融捏合和擠出步驟可以在220至240°C和250至400 rpm，較佳在225至235°C和300至400 rpm下進行，但不限於此。

【0066】例如，可以使用班伯里混煉機(Banbury mixer)、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、捏合機等進行熔融捏合，但不限於此。

【0067】例如，當進行熔融捏合時，可以以0.1至10重量份或0.1至5重量份的量添加一或多種選自由著色劑、熱穩定劑、光穩定劑、增強劑、填料、阻燃劑、潤滑劑、塑化劑、抗靜電劑、和加工助劑所組成的群組中之添加劑。

【0068】另外，藉由上述製備方法製備本發明之丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物。在此情況下，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低且光澤度高，因此顏色特性可為優異。

【0069】另外，本發明之熱塑性樹脂組成物包含20至40重量%，較佳25至35重量%的丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物，以及60至80重量%，較佳65%至75重量%的芳族乙烯化合物-丙烯腈化合物共聚物。在此情況下，耐衝擊性、耐化學性、可模製性、和光澤度可為優異。另外，由於使用Hunter實驗室比色計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，因此可實現美觀。

【0070】例如，當從熱塑性樹脂組成物製得具有1/8英寸(3.2 mm)厚度的試樣，並根據ASTM D523使用光澤度計於45°角測量試樣的光澤度時，熱塑性樹脂組成物可具

有 90 或更高、或 90 至 110，較佳 92 至 102，更佳 96 至 100 之光澤度。在此範圍內，物理性質平衡和顏色特性可為優異。

【0071】例如，當使用 Hunter 實驗室比色計測量 b 值時，熱塑性樹脂組成物可具有 3.6 或更小，較佳 3.0 至 3.6，更佳 3.2 至 3.5 之 b 值。在此範圍內，物理性質平衡和顏色特性可為優異。

【0072】例如，當使用 Hunter 實驗室比色計測量被留在 250°C 下 15 分鐘後的 b 值時，熱塑性樹脂組成物可具有 9 或更小，較佳 3 至 9，更佳 5 至 9，最佳 5 至 8 之 b 值。在此範圍內，物理性質平衡和顏色特性可為優異。

【0073】例如，當根據焦化測試在 190°C 下測量焦化時間時，熱塑性樹脂組成物可具有 60 分鐘或更長、或 80 分鐘或更長，較佳 80 至 180 分鐘，更佳 80 至 150 分鐘的焦化時間。在此範圍內，加工特性和物理性質平衡可為優異。

【0074】在本發明中，焦化時間定義為當模具中的流動停止且橡膠開始成熟的時間。當焦化時間短時，未硫化的混合物會在高溫下的模製期間被硫化，因而增加模具損壞的發生率。

【0075】在本發明中，當測量焦化時間時，將具有 1 重量%或更低的水分含量之熱塑性樹脂組成物粉末放在鋁箔上而與空氣中的氧氣接觸，使其在 190°C 的熱空氣烤箱中靜置，並測量開始碳化的時間，即焦化時間。焦化時間與熱穩定性成正比。

【0076】在本發明中，可以使用水分分析儀測量水分含量。作為具體實例，可以使用水分分析儀 (Mettler Toledo Co., Switzerland)。

【0077】例如，熱塑性樹脂組成物可具有0.8重量%或更低、或0.1至0.8重量%，較佳0.1至0.6重量%，更佳0.4至0.6重量%之加熱損失。在此範圍內，加工特性和物理性質平衡可為優異。

【0078】在本發明中，加熱損失定義為當在某些條件下加熱材料時發生的重量減少。當測量加熱損失時，在氮氣氣氛下以20°C/分鐘的速率進行加熱，使溫度從80°C升高至250°C，然後繼續加熱以保持在250°C的溫度60分鐘。然後，測量加熱前後樹脂的重量，並將測得值代入方程式4以計算加熱損失。另外，加熱前後樹脂的重量可以藉由熱重分析(TGA)來測量。低的加熱損失意味著優異的加工特性。

【0079】[方程式4]

加熱損失(重量%) = $\{(\text{加熱前的重量} - \text{加熱後的重量}) / \text{加熱前的重量}\} \times 100$

【0080】在下文中，將參考以下較佳實施例更詳細地描述本發明。然而，提供這些實施例僅出於例示說明目的，而不應解釋為限制本發明的範圍和精神。另外，對於本技術領域中具有通常者而言，將顯而易見的是可以在不脫離本發明的精神和範圍的情況下進行各種改變和修改，

並且此等改變和修改也在所附申請專利範圍的範圍內。

【實施方式】

【0081】在下面實施例和比較例中所使用的組分如下。

*酸凝聚劑：硫酸

*鹽凝聚劑：硫酸鎂

<共軛二烯橡膠乳膠之製備>

【0082】向經氦氣取代之聚合反應器中批式添加55重量份的去離子水、100重量份作為單體之1,3-丁二烯中之85重量份的1,3-丁二烯、1.5重量份作為乳化劑之C16至C18脂肪酸金屬鹽、0.15重量份作為電解質之碳酸鉀(K_2CO_3)、0.3重量份作為分子量調節劑的三級十二烷基硫醇(TDDM)、和0.3重量份作為起始劑的過硫酸鉀，並在70℃進行聚合。當聚合轉化率達到35至45%時，向反應器中批式添加0.3重量份的過硫酸鉀，並連續添加剩餘量的1,3-丁二烯。當聚合轉化率達到70至80%時，批式添加0.3重量份的松香酸皂化劑。當聚合轉化率達到93%時，終止聚合而製備共軛二烯橡膠乳膠。

【0083】所製備之共軛二烯橡膠乳膠的平均粒徑為3,000 Å，並且其固體含量為55至60重量%。

<丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共

聚物(以下簡稱ABS接枝共聚物)之製備>

【0084】在70°C下，向含有60重量份所製備之共軛二烯橡膠乳膠(其具有55至60重量%的固體含量)和100重量份的去離子水之經氮氣取代的聚合反應器中添加含有10重量份的丙烯腈、30重量份的苯乙烯、25重量份的去離子水、0.12重量份的氫過氧化三級丁基、0.9重量份的松香酸鉀、和0.35重量份的三級十二烷基硫醇的混合溶液(其已先在分開的混合設備中混合)；0.054重量份的右旋糖；0.004重量份的吡咯磷酸鈉(sodium pyrrole phosphate)；和0.002重量份的硫酸亞鐵，歷時3小時。之後，向聚合反應器批式添加0.05重量份的右旋糖、0.03重量份的吡咯磷酸鈉、0.001重量份的硫酸亞鐵、和0.05重量份的氫過氧化三級丁基，並進行加熱，使於1小時將溫度升至80°C。然後，終止反應而製備ABS接枝共聚物乳膠。此時，聚合轉化率為97%。

實施例1

【0085】在80°C下，將0.20重量份的硫酸添加到100重量份(基於固體)所製備之ABS接枝共聚物乳膠，並於20分鐘將溫度升至87°C來進行凝聚(第一凝聚步驟)。然後，在87°C下，向其中添加1.80重量份的硫酸鎂，並於15分鐘將溫度升高至93°C來進行凝聚(第二凝聚步驟)。將經凝聚之ABS接枝共聚物脫水並乾燥，而製備ABS接枝共聚物粉末。向混合器添加27重量份所製備之ABS接枝共聚物粉末

和 73 重量份的丙烯腈-苯乙烯共聚物(92HR, LG Chemical Co., Ltd)並混合之。然後,使用擠出機在 210°C 下進行熔融捏合來進行造粒,且使用射出模製機來製備用於測量物理性質之試樣。

實施例 2 至 6

【0086】除了如下面表 1 中顯示般改變硫酸和硫酸鎂的含量以外,以與實施例 1 相同的方式進行實施例 2 至 6。

比較例 1

【0087】在 80°C 下,將 2.0 重量份的硫酸添加到 100 重量份(基於固體)所製備之 ABS 接枝共聚物乳膠,並於 30 分鐘將溫度升至 93°C 來進行凝聚和老化。然後,將經凝聚和老化之 ABS 接枝共聚物脫水並乾燥,而製備 ABS 接枝共聚物粉末。向混合器添加 27 重量份所製備之 ABS 接枝共聚物粉末和 73 重量份的丙烯腈-苯乙烯共聚物(92HR, LG Chemical Co., Ltd)並混合之。然後,使用擠出機在 210°C 下進行熔融捏合來進行造粒,且使用射出模製機來製備用於測量物理性質之試樣。

比較例 2

【0088】除了改成添加 2 重量份的硫酸鎂而非 2 重量份的硫酸以外,以與比較例 1 相同的方式進行比較例 2。

比較例 3

【0089】除了改成添加1重量份的硫酸和1重量份的硫酸鎂而非2重量份的硫酸以外，以與比較例1相同的方式進行比較例3。

比較例 4至 7

【0090】除了如下面表2中顯示般改變硫酸和硫酸鎂的含量以外，以與比較例1相同的方式進行比較例4至7。

比較例 8至 17

【0091】除了如下面表3中顯示般改變硫酸和硫酸鎂的添加順序和硫酸和硫酸鎂的含量以外，以與實施例1相同的方式進行比較例8至17。

[測試例]

【0092】根據以下方法測量在實施例1至6和比較例1至17中所製備之試樣的性質，結果示於表1至3中。

【0093】量測方法

*光澤度：根據ASTM D523，於45°角測量具有1/8英寸(3.2 mm)厚度之試樣的光澤度。

*b值：是使用Hunter實驗室比色計測得的b值。

*滯留後的b值：是被留在250°C射出模製機中15分鐘後，使用Hunter實驗室比色計測得的b值。

*焦化時間(分鐘)：將具有1重量%或更低的水分含量

之熱塑性樹脂組成物粉末放在鋁箔上而與空氣中的氧氣接觸，並使其在 190°C 的熱空氣烤箱中靜置。然後，測量開始碳化的時間。

*加熱損失(重量%)：在氮氣氣氛下進行加熱，以使溫度以 20°C /分鐘的速率從 80°C 升高至 250°C，並繼續加熱以保持在 250°C 的溫度 60 分鐘。然後，藉由熱重分析(TGA)測量加熱前後樹脂的重量，並使用方程式 4 計算加熱損失。

[方程式 4]

加熱損失(重量%) = {(加熱前的重量-加熱後的重量)/
加熱前的重量} × 100

[表 1]

類別	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
添加凝聚劑之方法	在第一凝聚劑添加後，添加第二凝聚劑					
第一凝聚劑(重量份)	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.3	H ₂ SO ₄ 0.5	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.45
第二凝聚劑(重量份)	MgSO ₄ 1.8	MgSO ₄ 1.7	MgSO ₄ 1.5	MgSO ₄ 1.3	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 1.4
凝聚劑的總重量(重量份)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7	1.85
b 值	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2
滯留後的 b 值	9	9	8	8	8	8
光澤度	97	97	97	97	96	97
焦化時間(分鐘)	80 或更高	80 或更高	80 或更高	80 或更高	80 或更高	80 或更高
加熱損失(重量%)	0.4	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5

[表 2]

類別	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
添加凝聚劑之方法	將第一凝聚劑和第二凝聚劑混合並添加						
第一凝聚劑 (重量份)	H ₂ SO ₄ 2.0	-	H ₂ SO ₄ 1.0	H ₂ SO ₄ 0.5	H ₂ SO ₄ 0.5	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 1.0
第二凝聚劑 (重量份)	-	MgSO ₄ 2.0	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 1.5	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 0.2
凝聚劑的總重量 (重量份)	2	2	2	2	1.5	1.2	1.2
b 值	6.2	3.2	4.8	3.9	4.5	3.3	4.9
滯留後的 b 值	8	14	11	13	13	14	9
光澤度	85	95	90	93	90	93	89
焦化時間 (分鐘)	80 或更高	15	25	20	24	17	70
加熱損失 (重量%)	3.2	0.2	1.8	0.9	1.1	0.5	2.9

[表 3]

類別	比較例									
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
添加凝聚劑之方法	在第一凝聚劑添加後，添加第二凝聚劑									
第一凝聚劑 (重量份)	MgSO ₄ 0.2	MgSO ₄ 1.3	MgSO ₄ 1.8	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 1.3
第二凝聚劑 (重量份)	H ₂ SO ₄ 1.8	H ₂ SO ₄ 0.7	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 0.2	H ₂ SO ₄ 1.0	MgSO ₄ 0.9	MgSO ₄ 1.9	MgSO ₄ 1.0	MgSO ₄ 1.8	MgSO ₄ 0.7
凝聚劑的總重量 (重量份)	2.0	2.0	2.0	1.2	1.2	1.6	2.1	1.2	2.5	2.0
b 值	5.9	3.3	3.3	3.4	4.7	3.7	3.3	3.3	3.7	4.7
滯留後的 b 值	9	11	12	11	9	8	12	12	9	8
光澤度	86	90	93	91	88	89	94	92	89	91
焦化時間 (分鐘)	80 或更高	55	25	33	70	80 或更高	40	45	58	80
加熱損失 (重量%)	3	1.0	0.4	0.5	2.2	0.9	0.4	0.4	0.9	1.6

【0094】如表1至3所示，在根據本發明之實施例1至6的情況下，光澤度高，並且使用Hunter實驗室色度計所測得的b值和被留在250°C下15分鐘後所測得的b值均低，這表明顏色特性優異。另外，焦化時間長，並且加熱損失低，這表明加工特性優異。

【0095】另一方面，比較例1和2的試樣(其中單獨包含酸凝聚劑或鹽凝聚劑)，和比較例3至7的試樣(其中混合並批式添加酸凝聚劑和鹽凝聚劑)，在光澤度、以及使用Hunter實驗室色度計所測得的b值、被留在250°C下15分鐘後所測得的b值、焦化時間、和加熱損失方面均不良。

【0096】另外，比較例8至12的試樣(其中添加鹽凝聚劑來進行凝聚，然後添加酸凝聚劑)，在光澤度、以及使用Hunter實驗室色度計所測得的b值、被留在250°C下15分鐘後所測得的b值、焦化時間、和加熱損失方面均不良。

【0097】另外，比較例13、15、和16的試樣(其中添加酸凝聚劑然後添加鹽凝聚劑來進行凝聚，但是凝聚劑的總量小於或超過本發明的預定量)，和比較例14的試樣(其中添加過量的鹽凝聚劑)在光澤度、以及使用Hunter實驗室色度計所測得的b值、被留在250°C下15分鐘後所測得的b值、焦化時間、和加熱損失方面均不良。

【0098】另外，比較例17的試樣(其中包含過量的酸凝聚劑)係於使用Hunter實驗室色度計所測得的b值、和加熱損失方面不良。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種製備丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物之方法，該方法包括：

藉由將 20 至 40 重量 % 的芳族乙烯化合物和 1 至 20 重量 % 的丙烯腈化合物接枝聚合到 50 至 70 重量 % 之具有 30 至 65 重量 % 固體含量的共軛二烯橡膠乳膠上來製備接枝共聚物乳膠；

第一凝聚步驟，以 100 重量份 (基於固體) 的該接枝共聚物乳膠為基礎計，藉由添加 0.10 至 0.80 重量份的酸凝聚劑來進行凝聚；和

第二凝聚步驟，在該第一凝聚步驟之後，藉由添加 0.96 至 1.85 重量份的鹽凝聚劑來進行凝聚，

其中該酸凝聚劑和該鹽凝聚劑的總重量為 1.66 至 2.20 重量份，

其中該酸凝聚劑包括選自由硫酸、鹽酸、甲酸、和乙酸所組成群組中的一或多者，及

其中該鹽凝聚劑包括選自由硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁、氯化鎂、氯化鈣、和氯化鋁所組成群組中的一或多者。

【請求項 2】如請求項 1 之方法，其中，在該第一凝聚步驟中，在 75 至 85°C 的溫度下添加該酸凝聚劑，並進行加熱，使於 5 至 35 分鐘將溫度升高 5 至 10°C。

【請求項 3】如請求項 1 之方法，其中，在該第二凝聚步驟中，在 80 至 95°C 的溫度下添加該鹽凝聚劑，並進行加

熱，使於 5 至 35 分鐘將溫度升高 5 至 10°C。

【請求項 4】如請求項 1 之方法，其中，在該製備接枝共聚物乳膠中，將 70 至 200 重量份的去離子水、0.1 至 2 重量份的起始劑、0.1 至 2 重量份的乳化劑、和 0.05 至 1.5 重量份的分子量調節劑添加到總共 100 重量份的該共軛二烯橡膠乳膠、該芳族乙烯化合物、和該丙烯腈化合物以進行聚合，並且在 93 至 99 重量 % 的聚合轉化率時終止聚合。

【請求項 5】如請求項 1 之方法，其中，該製備接枝共聚物乳膠包括藉由將 30 至 100 重量份的去離子水、0.5 至 3 重量份的乳化劑、0.01 至 0.5 重量份的電解質、0.1 至 0.5 重量份的分子量調節劑、和 0.1 至 1 重量份的起始劑添加到 100 重量份的該共軛二烯化合物並進行聚合以製備該共軛二烯橡膠乳膠。

【請求項 6】如請求項 1 之方法，其包括在該等凝聚步驟後之脫水和乾燥步驟。

【請求項 7】一種使用如請求項 1 至 6 中任一項之方法所製備之丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物。

【請求項 8】一種熱塑性樹脂組成物，其包括：

20 至 40 重量 % 之如請求項 7 之丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯化合物接枝共聚物；和

60 至 80 重量 % 的芳族乙烯化合物-丙烯腈化合物共聚物。

【請求項 9】如請求項 8 之熱塑性樹脂組成物，其中，

當使用 Hunter 實驗室比色計測量被留在 250°C 下 15 分鐘後的 b 值時，該熱塑性樹脂組成物具有 9 或更小的 b 值。

【請求項 10】如請求項 8 之熱塑性樹脂組成物，其中，當根據 ASTM D523 使用光澤度計於 45° 角測量光澤度時，該熱塑性樹脂組成物具有 90 或更高之光澤度。

【請求項 11】如請求項 8 之熱塑性樹脂組成物，其中，當將具有 1 重量 % 或更低的水分含量之熱塑性樹脂組成物粉末放在鋁箔上以與空氣中的氧氣接觸，使其在 190°C 的熱空氣烤箱中靜置，並進行焦化測試以測量開始碳化的時間時，該熱塑性樹脂組成物具有 60 分鐘或更長之焦化時間。