200528492

發明專利說明書

200528192

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：93104958

※ 申請日期：93.2.26　　※IPC 分類：C08J3/00

壹、發明名稱：（中文/英文）

來自乙烯芳族單體之橡膠改質聚合物

RUBBER MODIFIED POLYMERS FROM VINYL AROMATIC MONOMERS

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

陶氏全球科技股份有限公司/DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：（中文/英文）

泰勒　葛拉漢 E./TAYLOR, GRAHAM E.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國密西根州密德蘭市・華盛頓街 1790 號大樓

Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, USA

國　籍：（中文/英文）

美 國/USA

參、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

1.梅斯　麥可 O./MYERS, MICHAEL O.

2.迪米羅斯　麥梅特/DEMIRORS, MEHMET

3.金　布魯斯 A./KING, BRUCE A.

4.葛羅巴迪斯　麥瑟迪斯 R./GALOBARDES, MERCEDES R.

住居所地址：（中文/英文）

1.美國路易斯安那州巴頓魯吉・亞伯特會館道 634 號

634 Albert Hall Drive, Baton Rouge, LA 70808, USA

2.美國密西根州密德蘭市・北茱萸道 2866 號

2866 N. Tupelo Drive, Midland, MI 48642, USA

3.美國密西根州密德蘭市・西木匠街 1415 號

1415 W. Carpenter Street, Midland, MI 48640, USA

4.美國密西根州薩吉納威・東白珠樹道 3334 號

3334 Wintergreen Drive East, Saginaw, MI 48603, USA

國　籍：（中文/英文）

1.3.美 國/USA

2.土耳其/Turkey

4.委內瑞拉/Venezuela

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美 國； 2003,02,05; 60/445,522
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於由乙烯香族單體所製得之橡膠改質聚合物。

【先前技術】

橡膠改質聚合物，例如，高衝擊性之聚苯乙烯(HIPS)以及丙烯腈／丁二烯／苯乙烯 (ABS)一般係利用在一經溶解的橡膠存在下聚合苯乙烯或苯乙烯／丙烯腈加以製造，俾使得該橡膠可呈出一種含有被封閉於其中之基材聚合物的各別橡膠粒子形式分散在聚合物基材內。該橡膠改質聚合物的物理性質利用經接枝之橡膠來提高，特別是利用增高接枝量來提高。在製造橡膠改質聚合物方法上，基材聚合物係被接枝到橡膠骨幹上。為了增高接枝的程度，某些起始劑，諸如過氧化物起始劑，其可以由橡膠聚合物的骨幹上抽出氫，是可以使用的。但是此種方法可能會增高反應性，而造成該反應難以控制。

之前已有嘗試去增高該橡膠的接枝程度。其中一種方式就包含著使用可以在橡膠骨幹上增高具有反應性之接枝位址數量之單一氧(SO)而對橡膠進行過氧化氫化反應。在含有溶解氧之橡膠／苯乙烯混合物中而以光化學反應產生SO，已在Hahnfbld等人之美國專利第4,717,741中揭示。但是，所得到之具有反應性的接枝位址數量會受到在該橡膠／苯烯混合物中之氧的溶解度的限制。此外，其必須使用在最終聚合物中會造成顏色喪失而當作污染劑的光敏劑。

此外，其亦需對光敏劑使用助溶劑，而助溶劑會終結於回收流中且必須自該苯乙烯單體中分離出，故此會造成該方法在經濟上不具吸引力。

另種方式涉及藉由加熱一可釋出SO之化合物，例如，揭示於Priddy等人之美國專利第4,895,90號中之雙醌過氧化物，而在橡膠／苯乙烯混合物中生成SO。但是，其僅達成相當低量的接枝作用，且該雙醌無法自商業上取得。

另一種則涉及自二苯基亞磷酸臭氧化物生成SO，以增高對聚丁二烯橡膠之接枝作用，而該聚丁二烯橡膠則是用以該製造經聚丁二烯改質之聚苯乙烯，此係如揭示於 Peng.之 “Polybutadiene Hydroperoxide by Singlet Oxygen:Its Grafting and Morphology in Polystyrene Matrix” ,Journal of Applied Polymer Science,Vol. 31,1827-1842(1986)。但其所揭示的方式並無法達成如Peng所假設的那樣高量的接枝作用。

美國專利第.5,959,033 號則揭示一種使用SO而在高衝擊性苯乙烯聚合物中製造高度接枝的橡膠，其係利用在本體聚合反應中在乙烯芳族單體以及橡膠饋送物流中降解亞磷酸臭氧化物，俾使得至少30百分比接枝作用係達到相轉變之點。但是，此方法需要額外的反應物且對該反應過程增高複雜度。

因此，使用一種容易控制、有效且商業上可行的方法，而自乙烯芳族單體製得具有經高度接枝之橡膠粒粒子且經橡膠改質聚合物，又無習知的缺點，是高度想要的。

【發明內容】

在一方面，本發明係為一種橡膠改質聚合物，其包含：

a)一種聚合物基材，其包含有經聚合化之乙烯芳族單體；

b)一種接枝的橡膠，其係以各別橡膠粒子形式分散在聚合物基材內，該粒子含有被封閉於其中之基材聚合物，其中該接枝橡膠之特徵係在於：

i)在相轉變點上具有30至100百分比之接枝程度，

ii)以基材聚合物總重為準，被接枝到橡膠上之基材聚合物數量係為20至75重量百分比，

iii)其係利用將該基材聚合物與一官能化之橡膠起反應而製得，其中該官能化橡膠係能夠與該基材聚合物在聚合的條件下起反應，因而將該基材聚合物接枝到該橡膠上。

相較於習知橡膠改質聚合物，以所界定之接枝／基材比例相結合之含有接枝橡膠的橡膠改質聚合物具有強化的物理特性。

本發明另一方面係為一種製造橡膠改質聚合物之方法，該聚合物包含有其中分散有各別橡膠粒之基材，該粒子含有被封閉於其中之基材聚合物，其中該方法包含：

a)在一具有能夠與該聚合物基材起反應之官能基的官能化橡膠存在下聚合乙烯芳族單體，俾使得其在相轉變點上至少30百分比的官能化橡膠係與基材聚合物相接枝。

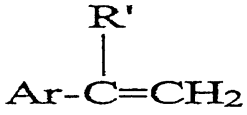
本發明方法容許以有效率且有效成分方式生成該具有

高度接枝橡膠之橡膠改質聚合物，而沒有習知缺點。

【實施方式】

本發明之橡膠改質聚合物包含有一基材聚合物以及一接枝橡膠。基材聚合物係被接枝到經官能化橡膠，而該官能化橡膠係以個別橡膠粒子的形式分散於該基材，而該粒子含有被封閉於其中之基材聚合物。

該基材聚合物可以為由乙烯芳族單體所生成的任何聚合物。適合的乙烯芳族單體包含，但不限於，該等使用於聚合反應方法中之已知乙烯芳族單體，例如，該等揭示於美國專利第4,666,987、4,572,819與 4,585,825中者。較佳的是，該單體係為具有下列結構式：



其中R'係為氫或甲基；Ar為具有1至3個芳族環之芳族環結構，其上可有或沒有烷基、鹵素或鹵烷基的取代，其中烷基係為含有1至6個碳原子者，而鹵烷基則是指經鹵素取代的烷基。較佳的是，Ar為苯基或烷基苯基，其中烷基苯基係指經烷基取代的苯基；而以苯基是最佳。可使用之典型乙烯芳族單體包含有苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯甲苯之全部異構物(特別是，對乙烯甲苯)，乙基苯乙烯全部構異物，丙基苯乙烯、乙烯二苯、乙烯萘、乙烯蒽以及其等混合物。該乙烯芳族單體可以與其它可共聚合單體相組合。該等單體的例子包含有，但不限於，丙烯單體，例如丙烯腈，甲代丙烯腈、甲代丙烯酸、甲代丙烯酸甲酯、丙烯酸以及丙烯酸甲酯；馬來醯亞胺、苯基馬來醯亞胺、

以及馬來酸酐。含有衝擊性改質或接枝橡膠之產物還揭示於美國專利第3,123,655、3,346,520、3,639,522及4,409369。

該基材聚合物之重量平均分子量一般是50,000至500,000，較佳是60,000 to400,000，而以80,000至350,000最佳。

該接枝橡膠包含有一含有該基材聚合物之接枝物的橡膠基質，其是利用該基杉聚合物與官能化橡膠之官能化基團起反應而得者。該官能化橡膠係可為任何不飽和官能化橡膠聚合物，其在ASTM D-756-52T決定時，具有不高於-0℃（較佳是不高於-20℃）的玻璃轉移溫度，且每一橡膠分子具有至少一官能基，其中該官能基係可在聚合反應條件下與該基材聚合物起反應。本發明所適用之官能化橡膠係為該等具有5至300cps(在20℃下5%苯乙重量)之溶液黏度以及5至100門尼黏度(ML+1,100℃)者。適合的橡膠包含有，但不限於，官能化二烯橡膠，丁基橡膠、伸乙基-伸丙基-二烯單體(EPDM)橡膠以及矽酮橡膠。適合的官能化二烯橡膠包含有官能化共軛1,3-二烯，例如，丁二烯、戊二烯、1,3-戊二烯、氯丁二烯。適當的官能性橡膠亦包含有共軛1,3-二烯的同聚物以及共軛1,3-二烯與一或多種可共聚合之單烯性不飽和單體所構成之官能性間聚物(interpolymer)，例如，異丁烯與戊二烯的共聚物。較佳的，該官能橡膠係為1,3-共軛二烯(例如官能化丁二烯、戊二烯、1,3-戊二烯、氯丁二烯之官能化同聚物，或者是共軛二烯與一或多種乙烯芳族單體(例如苯乙烯；諸如丙烯腈之類的α、β烯性不飽和

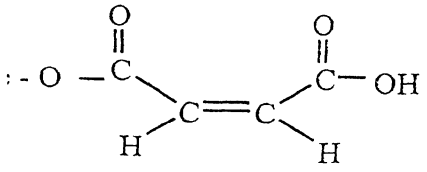
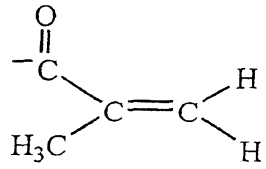
腈；諸如乙烯、丙烯之類的α-烯烴。若官能化橡膠係為乙烯芳族單體的共聚物，則該官能化橡膠之乙烯芳族單體含量是低於30重量百分比。其它的官能化橡膠包含有官能分枝橡膠以及官能化低溶液黏度橡膠。亦可使用官能化橡膠的混合物。

最佳的官能化橡膠是1,3-丁二烯的官能化同聚物。其它的非官能化橡膠，例如，線性二烯橡膠，二烯共聚物橡膠、嵌段共聚物橡膠(例如，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌共聚物)是可與使用於本發明橡膠改質聚合物中之高度枝接橡膠相組合，只要本發明的優點仍可達成即可。一般而言，官能化橡膠含有該橡膠總重之至少50重量百分比之橡膠是落在該橡膠改質乙烯芳族聚合物內，較佳是至少55重量百分比，更佳是至少60重量百分比，而至少65重量百分比為最佳。在一具體例中，官能化橡膠係在沒有任何非官能性橡膠下使用。

接枝橡膠係在基材聚合物聚合反應期間利用將基材聚合物接枝到官能化橡膠骨幹上來製得，此製得乃可藉由在每個橡膠分子上具有至少一官能化基團之官能化橡膠存在下，聚合乙烯芳族單體，其中該官能性橡膠係在聚合條件下會是與該基材聚合物起反應。該官能性基團係是可為任何可與基材聚合物起反應形成接枝共聚物之官能性基團。一般而言，該官能性基團包含有，馬來酸酯、丙烯酸酯(烷基)丙烯酸酯，例如，甲基甲代丙烯酸酯、甲代丙烯酸正丙酯、甲代丙烯酸乙酯、甲代丙烯酸環己酯、富來酸酯、衣

康酸酯、檸康酸酯、乙烯醚、乙烯酯、肉桂酸酯、馬來醯胺以及其等衍生物。一般而言，官能性基團並不作為聚合反應起始劑或形成一安定的自由基團。該橡膠係可被任何適合將官能性基團結合至橡膠骨幹上的方法進行官能化。此等方法為熟悉該項技術者所熟知。官能化反應係一般是在將官能化橡膠加入橡膠改質聚合物之聚合反應前進行。

在一具體實施例，該官能化橡膠是利用在橡膠骨幹上併入可共聚合的官能性基團來製得。此等單元一般的選定是要使得其可與用來製造基材聚合物之乙烯芳族單體起共聚合反應者。如此其可作為接枝步驟中的定著點。再者，此等官能基與乙烯芳族單體具有一定程度的反應性，俾使之可以在發生相轉變之時間點前實質上發生反應，較佳是發生反應超過30百分比，更佳是超過35百分比，最佳是超過40百分比。若反應性沒有到達該程度，就無法獲致所欲的優點。橡膠骨幹上的官能性基團對於乙烯芳族單體具有高反應性，故一個橡膠分子具有一個官能性基團就已足夠。使用馬來酸酯、富來酸酯、馬來醯胺、丙烯酸酯以及甲代丙烯酸酯等官能性基團進行官能化反應可以造成聚丁二烯鏈上終止於如下所例示之單一官能性基團：

聚丁二烯  聚丁二烯 

馬來酸酯官能化聚丁二烯　　甲代丙烯酸酯官能化聚丁二烯

另一方面，在丁二烯的聚合期間，可利用將丁二烯與一具有所欲官能性基團的化合物起反應而將側伸的乙烯基團引入其中。該共聚合物單元必須有足夠的活性以使之在相轉變時可得到所欲接枝作用，或者有必須包含有足夠的單元量以使之可達成前述的反應性。若官能性基團反應性低，則必須併入高量的該基團至該橡膠骨幹上俾使之可達成所欲的接枝反應。由於接枝作用的提高，則可達成較小的橡膠粒子，進而導致較高的光澤性與衝擊性。較佳的是，官能性橡膠具有足夠數量的接枝點，俾使之在相反應的點上達成30百分比量的接枝作用。換言之，橡膠係以乙烯芳族單體接枝到一程度，即被接枝之橡膠之量在相轉變點上是至少30百分比的程度。

橡膠聚合物之平均分子量(Mw)，以凝膠通透層析法(GPC)來測定，一般是10,000至600,000，典型上是30,000至500,000，較佳是40,000 至400,000，更佳是45,000至400,000，且以50,000型350,000最佳。

橡膠之存在量，也就是官能化橡膠與非官能化橡膠(若有的話)之總量，一般是要使得該橡膠改質聚合物基於單體與橡膠成份的總重含有2至30，一般是4至25，較佳是5至

20，更佳是8至20重量百分比的橡膠。所存在的橡膠量亦依最終所欲的聚合物產物而變。一般而言，對諸如HIPS之類的聚合物，在橡膠改質聚合物內的橡膠量係5至 15重量百分比。ABS聚合物一典型上型含有5至30重量百分比的橡膠。「橡膠」以及「橡膠相當物」，針對諸如聚丁二烯之類的同聚物，僅是指橡膠量，而對嵌段聚合物而，則是指由該等當被同聚合反應形成橡膠之單體所構成之共聚合物之量，例如，對丁二烯-苯乙烯嵌段聚物則是指該嵌段共聚物中丁二烯成分的量。

在本發明之具體例中，係為苯乙烯與丙烯腈之共聚物，而官能化橡膠則是指 甲代丙烯酸酯官能化之聚丁二烯。在此實施例中，苯乙烯對丙烯腈的重量比是在99:1至60:40之間變化。

在另一具體例中，基材聚合物係為聚苯乙烯且該官能化橡膠係為官能化之聚丁二烯。

該接枝橡膠粒子依其應用一般具有0.01 至l0微米的體積平均分子大小。該組成物亦依其應用而為單峰型(monomodal)、雙峰型(birnodal)或多峰型(multi-modal)。

本發明另一方面是有關一種製造該橡膠改質聚合物之方法 。一般而言，本發明之橡膠改質聚合物是可以用揭示於美國專利第.4,640,959號中之連續本體聚合反應並組合原位枝接反應來製造，俾使得在相轉變點上達成至少30百分比，較佳35百分比，的接枝程度。要注意的是，在相轉變，亦可發生有額外的接枝作用。因此，由此方法所製造

之橡膠改質乙族芳族聚合物可會含有官能化之橡膠，該官能化橡膠具有至少35百分比，較佳是至少40百分比，且至多100百分比的接枝程度。本體聚合反應係可在諸如起始劑、鏈移轉劑以及潤滑劑存在下進行。典型的起始劑包含有過氧化物，例如，氫過氧化t-丁基，過氧化二-t-丁基、氫過氧化異丙苯、過氧化二異丙苯、1,1-雙(t-丁基過氧基)環已烷、苯甲醯基過氧化物及1,1-雙(4,4.二-t-丁基過氧基環已烷基)丙烷酮；以及偶氮化合物，例如，偶氮-二-異丁酸酯以及偶氮-二-氰戊酸酯。典型的鏈移轉劑包含有諸如n-癸基巯以及t-癸基巯之巯類、α-甲基苯乙烯二元體、l-苯基-丁基-2-芴、萜品醇以及氯仿。其它的添加劑，諸如硬脂酸、二十二酸以及硬脂醯胺酸(steamamidic acid)之類的潤滑劑以及諸如位阻酚之類的氧化抑制劑以及諸如礦物油、聚乙二醇之類的塑化劑；阻燃劑、光安定劑、呈色劑、纖維強化劑等皆可使用於其中。

在本體聚合反應中亦可使用溶劑。典型的溶劑包含有芳族烴類，例如，甲苯、苯、乙苯、二甲苯；烴類，例如，庚烷、已烷以及辛烷。較佳的是使用乙苯或甲苯。一般而言，該溶劑係以在聚合反應期間足夠改進加工性以及熱傳導性之量來應用之。此量會隨著所用之橡膠、單體以及溶劑與該方法之設備與所欲的聚合程度而變。若有使用溶劑，該溶劑一般是以該溶液之總量為準，使用至多35重量百分比，較佳是2至25重量百分比。

較佳的是，該聚合反應是在諸如揭示於美國專利第

2,727,884號之一或多個實質上線性分層或現今稱塞流型反應器中進行或者在一攪拌反應器中進行，在該反應器中，其內含物基本上整個是相當均勻的，該攪拌反應器一般係與一或多個塞流型反應器相組合。聚合反應進行之最佳溫度是隨著各種因子(包括特定的起始劑、橡膠的型態與濃度以及共單體與反應溶劑)而變者。一般而言，在相轉變前聚合溫度範圍是60至160℃，相轉變後則是100至190℃。

接枝官能化橡膠俾達成在相轉變點上有至少30百分比(較佳是35百分比)之接枝程度的方法亦可在聚合反應期間應用。接枝的程度是指官能性經接枝的橡膠對所存在之官能化橡膠總量之比例。換言之，若官能化橡膠具有至少30百分比的接枝程度，則至少有30百分比的官能化橡膠包含有至少一個基材聚合物之接枝鏈。

在一具體實施例中，本發明係為一種橡膠改質聚合物，其基本上是由下列成份所構成者：

a)一種聚合物基材，其包含有經聚合化之乙烯芳族單體；

b)一種接枝的橡膠，其係以各別橡膠粒子形式分散在該聚合物基材內，該粒子含有被封閉於其中之基材聚合物，其中該接枝橡膠之特徵係在於：

i)在相轉變點上的具有30至100百分比之接枝程度，

ii)以基材聚合物總重為準，被接枝到橡膠上之基材聚合物數量係為20至75重量百分比，

iii)其係利用將該基材聚合物與一官能化之橡膠起反

應而製得，其中該官能化橡膠係能夠與該基材聚合物在聚合的條件下起反應，因而將該基材聚合物接枝到該橡膠上。

「基本上由...所構成(essentially consisting of)」一詞係指該組成物中所列之成份，且可含有少量其它不會顯著改變橡膠改質聚合物組成物之物理特性或功能的添加劑。

本發明之橡膠改質聚合物可應用於許多方面，例如，一般用具、電子設備以及辦公設計之殼體。

使用於製造該等聚合物之聚合方法，是一種有效，經濟且商業上可以存活的方法，俾製造出含有高接枝橡膠且顯示增強物理特性之橡膠改質聚合物，而不用使用額外的反應物。

本發明提供下列實施例來例示說明本發明。此等實施侈並不是要限制本發明之範圍，亦不可 將之作如此的解釋。除非有相反的陳述，所有份數或百分比皆是以重量為準。

實施例1

一含有51.2百分比的苯乙烯、20.8百分比的丙烯腈、17.5百分比的乙苯以及10.5百分比的橡膠之組成物以552g/hr的速率饋送至一具有收容1225克聚合物體積量之攪拌官反應器的第一區 (50百分比的橡膠是非官能化丁二烯-苯乙烯(85/15)嵌段共聚物，50百分比的橡膠是在該組成物中，但是具有甲代丙烯酸酯終端基團。)該反應係

設有一設在 120rpm的攪拌器且包含有三個區域之反應器中進行，該三區域為區域1在107℃、區域2在111℃以及區域3在116℃。此外，被配置於97.9百分比之乙苯中之含有的0.4wt n-1,1-癸基巯以及 1.7wt.1,1-二-叔丁基過氧基環已烷的饋送流係以34g/h速率饋送至區域1。該聚合反應在區域1開始進行且持續地在區域2與3中進行。在區域3中，被配置乙苯中之含有的2.95百分比之n-1,1-癸基巯的額外饋送流是以34g/h速率加入其中。在區域3聚合反應後，移轉該聚合混合物至設有一設在100rpm的攪拌器且由三個區域所構成的第二反應器中，該三區域為區域4在118℃、區域5在119℃以及區域6在123℃。再移轉該聚合混合物至設有一設在30rpm的攪拌器且由三個區域所構成的第三反應器中，該三區域為區域7在131℃、區域8在142℃以及區域9在152℃。其後再將該混合物移轉至在235℃下的脫揮發份器。

實施例2

聚合反應係使用相同組成的起始物質重覆實施例1，除了所使用橡膠，該橡膠包含全部皆為甲代丙烯酸酯官能化橡膠。

比較例

作為比較例者，其係重覆實施例之聚合反應，但僅使用非官能性橡膠作為橡膠成份。由實施例所得到之苯乙烯類聚合物使用約230℃之融熔溫度以及約38℃的模表面溫度而射出成型。在射出成型循環中使用低的握持

壓力以得到未射出之光澤值(short shot gloss)。而完全射出光澤值(full shot gloss)則是在完全包封的部件上進行。橡膠粒子則是使用穿透式電子顯微鏡來測定。部分物理性質之結果係顯示於第1表。顯然的，官能化橡膠的使用可以顯著降低橡膠粒子平均值並賦予對模製部件表面較佳的光澤性。

	實施例1	實施例 2	比較例
粒子大小(Dv,μ)	0.35	0.63	0.86
未射出之光澤值	63	47	21
完全射出之光澤值	89	83	57
經切口之艾氏衝擊值 J/m ASTM D256	63.6	302.1	312.7

【圖式簡單說明】

無

【圖式之主要元件代表符號表】

無

伍、中文發明摘要：

本發明係有關一種橡膠改質聚合物，其包含有一官能化(即高度接枝)之橡膠，該橡膠具有在相轉變點上具有至少30百分比的接枝程度以及特定量之枝接乙烯芳族聚合物。

陸、英文發明摘要：

The present invention is directed to rubber modified polymers which contains a functionalized(that is, highly grafted) rubber having a degree of grafting of at least 30 percent at the point-of phase inversion and a specified amount of grafted vinyl aromatic polymer.

拾、申請專利範圍：

1. 一種橡膠改質聚合物，其包含：

a)一種基材聚合物，其包含有經聚合化之乙烯芳族單體；以及

b)一種接枝的橡膠，其係以各別橡膠粒子形式分散在聚合物基材內，該粒子含有被封閉於其中之基材聚合物，其中該接枝橡膠之特徵係在於：

i)在相轉變點上的具有30 至100百分比之接枝程度，

ii)以基材聚合物總重為準，被接枝到橡膠上之基材聚合物數量係為20至75重量百分比，

其中，該接枝橡膠係利用將該基材聚合物與一種官能化橡膠起反應而製得，該官能化橡膠係每分子1個官能基，其中該管能基係能夠與該基材聚合物在聚合的條件下起反應，因而將該基材聚合物接枝到該橡膠上。

2. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該官能化橡膠係為官能化共軛二烯聚合物橡膠。

3. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該官能化橡膠係為官能化聚丁二烯橡膠。

4. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該官能化橡膠包含有選自於下列的官能性基團：馬來酸酯、丙烯酸酯、(烷基)丙烯酸酯、富來酸酯、衣康酸酯、檸康酸酯、乙烯醚、乙烯酯、肉桂酸酯、馬來醯胺以及其等

衍生物。

5. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該官能化橡膠係為經馬來酸化之聚丁二烯橡膠或經甲丙烯酸化之聚丁二烯橡膠。

6. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該乙烯芳族單體係為苯乙烯。

7. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該聚合物基材包含有苯乙烯-丙烯腈共聚物。

8. 如申請專利範圍第1項之橡膠改質聚合物，其中該枝接橡膠包含至少50重量百分比之經枝接的官能化橡膠。

9. 一種製造橡膠改質聚合物之方法，該聚合物包含有其中分散有各別橡膠粒之基材，該粒子含有被封閉於其中之基材聚合物，其中該方法包含：

a) 在一具有能夠與該聚合物基材起反應之官能基的官能化橡膠存在下聚合乙烯芳族單體，俾使得其在相轉變點上至少30百分比的官能化橡膠係與基材聚合物相接枝。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該官能化橡膠係為官能化共軛二烯聚合物橡膠。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該官能化橡膠係為官能化聚丁二烯橡膠。

12. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該官能化橡膠包含有選自於下列的官能性基團：馬來酸酯、丙烯酸酯、(烷基)丙烯酸酯、富來酸酯、衣康酸酯、檸康酸酯、乙烯

醚、乙烯酯、肉桂酸酯、馬來醯胺以及其等衍生物。

13. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該官能化橡膠係為經馬來酸化之聚丁二烯橡膠或經甲丙烯酸化之聚丁二烯橡膠。

14. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該乙烯芳族單體係為苯乙烯。

15. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該聚合物基材包含有苯乙烯-丙烯腈共聚物。

16. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該枝接橡膠包含至少50重量百分比之經枝接的官能化橡膠。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：