

N291966
公告本

申請日期： 90.12.3 案號： 90129791

類別： 08F 29/00, 08L 31/00

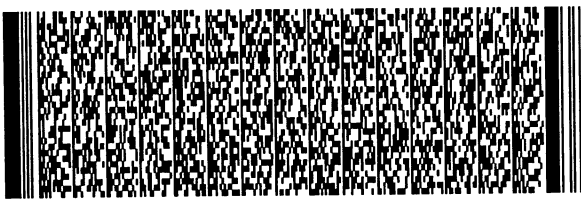
(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	橡膠改質樹脂及含有此改質樹脂之熱可塑性樹脂組成物
	英文	RUBBER-MODIFIED RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

二、 發明人	姓名 (中文)	1. 宮武信雄 2. 高木彰
	姓名 (英文)	1. Nobuo MIYATAKE 2. Akira TAKAKI
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化學工業股份有限公司 高砂工業所內 2. 日本國兵庫縣高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化學工業股份有限公司 高砂工業所內

三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 鐘淵化學工業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目2番4號
	代表人 姓名 (中文)	1. 武田正利
代表人 姓名 (英文)	1. Masatoshi Takeda	



本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2000/12/05 2000-370273

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係有關於做為熱可塑性樹脂用的耐衝擊性改質劑有用的橡膠改質樹脂以及含有該橡膠改質樹脂的熱可塑性樹脂組成物。詳而言之，更有關於以矽橡膠與丙烯酸(acryl)系兩種類的橡膠改質的橡膠改質樹脂以及耐衝擊性優良的熱可塑性樹脂組成物。

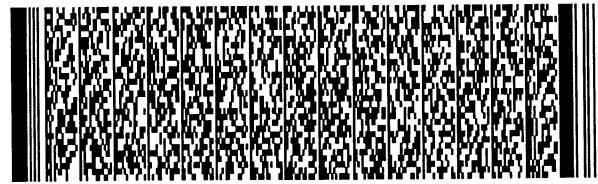
在熱可塑性樹脂中配合含有橡膠成份的橡膠改質樹脂而提高耐衝擊性，自習知以來已廣泛應用。

橡膠成份盡可能使用玻璃轉移溫度(T_g)低者被發現對耐衝擊性是有利的。實際上，比起配合 T_g 在 -50°C 左右的聚丙烯酸丁基橡膠改質的樹脂之樹脂組成物，以配合 T_g 低如 -80°C 之聚丁二烯系橡膠改質的樹脂，例如丙烯腈(acrylonitrile)/丁二烯/苯乙烯共聚合體(ABS樹脂)之樹脂組成物其耐衝擊性更為優良。

所謂橡膠的 T_g 的低的觀點，聚有機矽氧烷(polysiloxane)(以下亦稱為矽)橡膠，例如聚二甲基矽氧烷橡膠由於 T_g 在 120°C 左右，若能利用含有矽橡膠成份之橡膠改質樹脂為耐衝擊性改質劑可期待比含聚丁二烯系橡膠成份者更高的耐衝擊性。

又，耐候性因為矽橡膠比聚丙烯酸丁基橡膠和聚丁二烯系橡膠為優良因而有利。

因此，近年來，有廣泛進行導入矽橡膠和含有矽橡膠之複合橡膠的樹脂做為熱可塑性樹脂的耐衝擊性改質劑。例如，在特開平4-100812號公報，即揭露使用在矽橡膠成份與聚烷基(甲)丙烯酸酯成份相互無法分離而纏繞結合



五、發明說明(2)

之構造的複合橡膠，使用使乙烯系單體接枝(graft)聚合之接枝共聚合體。又，在特開平11-100481號公報，揭露在矽橡膠粒子與丙烯酸橡膠粒子凝集共肥大而得之複合橡膠中，使用乙烯系單體接枝聚合之接枝共聚合體。

前述使用複合橡膠之接枝共聚合體做為耐衝擊性改質劑時，比單獨使用聚丁二烯系和丙烯酸系橡膠等的習知橡膠的場合熱可塑性樹脂的耐衝擊性更為改善，但其期待之改善的程度並不大。

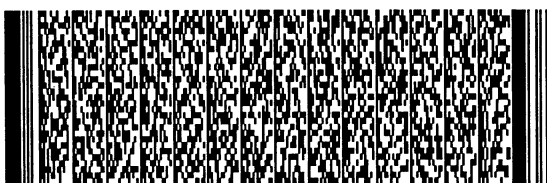
本發明之目的為提供具有明顯提升之耐衝擊性賦予效果的耐衝擊性改質劑。

本發明之另一目的為提供耐衝擊性改善之熱可塑性樹脂組成物。

本發明人等，發現在矽橡膠乳膠與丙烯酸系橡膠乳膠的存在下使乙烯系單體聚合，並於該聚合中藉由使聚合體粒子凝集共肥大化(共凝集藉以增加粒徑)，製造耐衝擊性賦予效果顯著改善之橡膠改質樹脂。

因此，本發明提供一種在(A)矽橡膠乳膠與(B)丙烯酸系橡膠乳膠的存在下使乙烯系單體聚合，並於該聚合中藉由使聚合體粒子凝集共肥大化而得之橡膠改質樹脂。

本發明之橡膠改質樹脂，含有矽橡膠與丙烯酸系橡膠為橡膠成份。本發明使用之矽橡膠，包含聚有機矽氧烷(siloxane)、以及以聚有機矽氧烷的一部份沒含有聚有機矽氧烷的有機聚合體置換之改質聚有機矽氧烷。橡膠改質樹脂的全橡膠成份中的矽(聚有機矽氧烷)的量，較佳是



五、發明說明 (3)

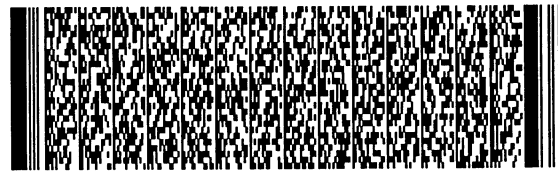
佔矽橡膠與丙烯酸系橡膠之合計100重量部的1~90重量%。又，全橡膠乳膠以及乙烯系單體的使用量，對全橡膠成份與乙烯系單體的合計100重量部，全橡膠乳膠較佳為40~98重量部（固形分），乙烯系單體較佳為2~60重量部。凝集共肥大，較佳是乙烯系單體的聚合轉化率達90重量%之前，特別是達10~70重量%時，藉由在聚合系添加電解質而進行。

本發明之橡膠改質樹脂，可配合各種熱可塑性樹脂，藉此顯著增加熱可塑性樹脂的耐衝擊性。

本發明提供熱可塑性樹脂，以及對該熱可塑性樹脂100重量部，由前述橡膠改質樹脂0.1~150重量部所組成之熱可塑性樹脂組成物。

本發明之橡膠改質樹脂，係在矽橡膠乳膠與丙烯酸系橡膠乳膠的存在下使乙烯系單體聚合，並於該聚合中藉由使聚合體粒子凝集共肥大化而得者。即，該橡膠改質樹脂，係由在矽橡膠中乙烯系單體接枝聚合之接枝共聚合體粒子（矽橡膠中沒有接枝活性點的場合，矽橡膠與乙烯系聚合體物理性共存之粒子）與在丙烯酸系橡膠中乙烯系單體接枝聚合之接枝共聚合體粒子（丙烯酸系橡膠中沒有接枝活性點的場合，丙烯酸系橡膠與乙烯系聚合體物理性共存之粒子）在接枝聚合途中凝集共肥大之粒子所組成之樹脂。

本發明之橡膠改質樹脂，係在本發明之乙烯系單體的聚合途中進行凝集共肥大而得之橡膠改質樹脂，或在乙烯



五、發明說明(4)

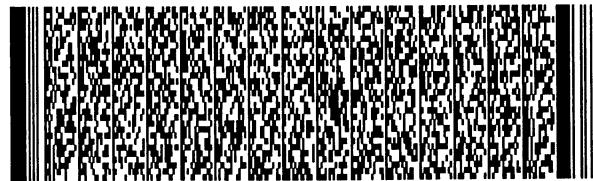
系單體的聚合前將混合橡膠(矽橡膠與丙烯酸系橡膠)乳膠凝集共肥大而得之橡膠改質樹脂，也就是說，比矽橡膠與丙烯酸系橡膠所組成之複合橡膠中乙烯系單體接枝聚合之接枝共聚合體，具有耐衝擊性改良效果優良的優點。

本發明之矽橡膠，包含具有橡膠彈性的聚有機矽氧烷橡膠，即一般的矽橡膠，該矽橡膠與不含有矽(聚有機矽氧烷)片段(segment)的有機聚合體(例如丙烯酸丁基聚合體橡膠、丁二烯聚合體橡膠、苯乙烯聚合體、苯乙烯-丙烯酸丁基共聚合體、苯乙烯-丙烯腈共聚合體、甲基丙烯酸甲基聚合體等)所組成之改質矽橡膠等。該改質矽橡膠，係包含使該矽橡膠與未含有矽片段之有機聚合體化學纏繞結合之改質矽橡膠，該矽橡膠與未含有矽片段之有機聚合體之間具有纏繞結合之改質矽橡膠，該矽橡膠與未含有矽片段之有機聚合體之間未纏繞結合等，而單獨共存之改質矽橡膠等。

又，本發明之丙烯酸系橡膠，係指構成橡膠的單位中(甲基)丙烯係單體單位的比例在50重量%以上，甚至為60重量%以上的橡膠(彈性體)。

前述矽橡膠乳膠(A)所含之矽橡膠粒子的大小，平均粒子徑為10~200nm，且藉由後述之凝集共肥大化操作而使共肥大化來說20~150nm者較佳。

又，前述矽橡膠粒子中含有的溶劑不溶分量，即矽橡膠的膠(gel)含有量係將樣品在室溫浸漬於甲苯(toluene)中24小時，再以12000rpm離心分離1小時的甲苯不溶分的



五、發明說明 (5)

重量分率，其數值為0~100重量%，從衝擊強度的顯現的觀點40~100重量%為較佳。

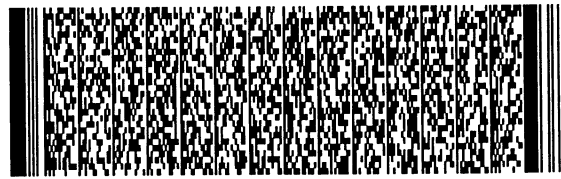
並且，前述矽橡膠含有的矽（聚有機矽氧烷）成份的比例，並無特別限定，50重量%以上，甚至60重量%以上者從耐衝擊性的顯現觀點係為較佳的。上限為100重量%。

前述矽橡膠的具體例，舉例有二甲基矽氧烷橡膠、丙烯酸丁基橡膠與二甲基矽氧烷橡膠之間具有化學鍵結之改質矽橡膠、丙烯酸丁基橡膠與二甲基矽氧烷橡膠之間具有緊密結合之改質矽橡膠、丙烯酸丁基橡膠與二甲基矽氧烷橡膠之間沒有緊密結合等單獨存在的改質矽橡膠、苯乙烯-丙烯酸丁基共聚合體與二甲基矽氧烷橡膠之間具有化學結合之改質矽橡膠、苯乙烯-丙烯酸丁基共聚合體與二甲基矽氧烷橡膠之間具有緊密結合之改質矽橡膠、苯乙烯-丙烯酸丁基共聚合體與二甲基矽氧烷橡膠之間沒有緊密結合而單獨共存之改質矽橡膠等。

矽橡膠乳膠（A），通常使用固形分濃度（120℃、1小時的乾燥後測定）10~50重量%者，且以後述之肥大化操作容易控制粒子徑的觀點來說20~40重量%為較佳。

前述矽橡膠乳膠（A），例如為藉由使用聚有機矽氧烷（a）、及視必要使用之交聯劑（b）、接枝交叉劑（c）、還有除該等以外的有機矽氧烷（d）等所組成之矽橡膠形成成份為主成份乳化聚合而得。

前述有機矽氧烷（a）係構成矽橡膠鏈的主骨骼的成

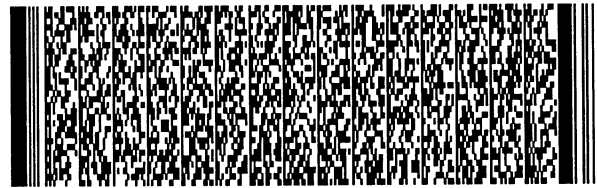
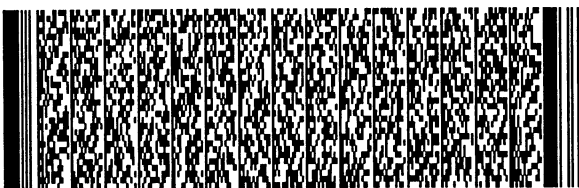


五、發明說明 (6)

份，可使用直鏈狀及環狀者。該等之中從乳化聚合系的可適用性及經濟觀點來說環狀有機矽氧烷為較佳。其具體例，可舉例如六甲基環三矽氧烷(D3)、八甲基環四矽氧烷(D4)、十甲基環戊矽氧烷(D5)、十甲基環己矽氧烷(D6)、十四甲基環庚矽氧烷(D7)、十六甲基環八矽氧烷(D8)等。該等單獨使用亦可，亦可2種以上並用。特別是，較佳使用D4、D3~D7的混合物，以及D3~D8的混合物在經濟面係有利的。

前述交聯劑(b)，係視必要在與前述有機矽氧烷(a)共聚合而導入交聯構造於矽橡膠中用以顯現橡膠彈性而使用的。其具體例，可舉例如四甲氧矽烷、四乙氧矽烷、三乙氧甲基矽烷、三乙氧乙基矽烷、四三氧矽烷、四三乙氧矽烷、丙基三乙氧矽烷、辛基三甲氧矽烷等4官能或3官能的烷氧矽烷化合物以及其他的4官能或3官能矽烷化合物。該等可單獨使用亦可2種以上並用。該等之中，較佳使用具有碳數2~8之1價的碳化氫基的烷氧矽烷化合物，因為可賦予所得之矽橡膠與丙烯酸系橡膠成份的親合性而調整耐衝擊性賦予效果。

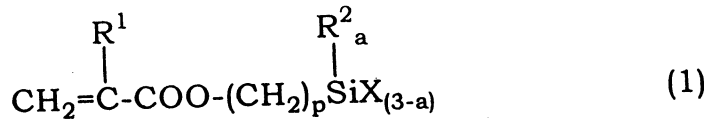
前述接枝交叉劑(c)，係在分子內具有聚合性不飽和鍵或氫硫基(mercapto)的反應性矽烷化合物等，藉由前述有機矽氧烷以及視必要與前述交聯劑共聚合，用以在共聚合體的側鏈或末端導入聚合性不飽和鍵或氫硫基而依需要使用。前述聚合性不飽和鍵或氫硫基成為後述之乙烯系單體的接枝活性點。又，前述聚合性不飽和鍵或氫硫基，使



五、發明說明 (7)

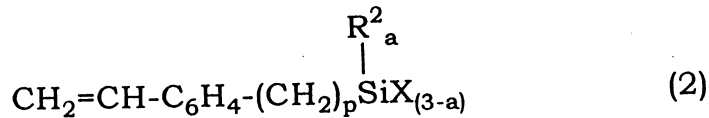
用原子團(radical)聚合啟始劑而亦使該等原子團反應交聯結合形成交聯點。再者，藉由原子團反應而交聯的場合，不飽和鍵或氫硫基的一部份由於殘留做為接枝活性點因此亦可能接枝。

在分子內具有聚合性不飽和鍵之反應性矽烷化合物的具體例，可舉例如一般式(1)：



(式中， R^1 為氫原子或甲基， R^2 為碳數1~6的1價碳氫基， X 為碳數1~6的烷氧基， a 為0、1或2， p 為1~6的整數) 所表示的矽烷化合物；

一般式(2)：



(式中， R^2 、 X 、 a 、 p 與前述相同) 所表示的矽烷化合物；

一般式(3)：

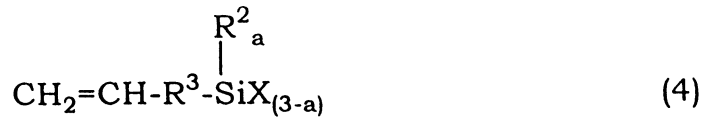


(式中， R^2 、 X 、 a 與前述相同) 所表示的矽烷化合物；



五、發明說明 (8)

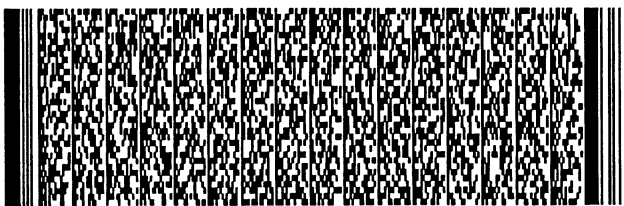
一般式 (4) :



(式中, R^2 、 X 、 a 、 p 與前述相同, R^3 為碳數 1~6 的 2 價碳化氫基) 所表示的矽烷化合物等。

一般式 (1) ~ (4) 的 R^2 具體例為例如甲基、乙基、丙基等的烷基, 苯基等, X 的具體例有例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等的碳數 1~6 的烷氧基等。又, 一般式 (4) 的 R^3 的具體例舉例有甲撐(methylene)基、乙烯(ethylene)基、三甲撐基(trimethylene)、四甲撐基(tetramethylene)等。

一般式 (1) 所表示之反應性矽烷化合物的具體例, 舉例有 β -甲基丙烯酰氧乙基二甲氧基甲基矽烷 (methacryloyl oxyethyl dimethoxy methyl silane)、 γ -甲基丙烯酰氧丙基二甲氧基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基二甲基甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基二乙氧基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三丙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三丙氧基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基二甲基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基矽烷等。以一般式 (2) 表示之反應性矽烷化合物的具體例, 舉例有 p -乙烯苯基二甲氧基甲基矽烷 (p -vinyl phenyl dimethoxy methyl silane)、 p -乙烯苯



五、發明說明 (9)

基三甲氧基矽烷、p- 乙烯苯基三乙氧基矽烷、p- 乙烯苯基二乙氧基甲基矽烷等。以一般式(3)表示之反應性矽烷化合物的具體例，舉例有乙烯甲基二甲氧矽烷(vinyl methyl dimethoxy silane)、乙烯甲基二乙氧矽烷、乙烯三甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、等。以一般式(4)表示之反應性矽烷化合物的具體例，舉例有烯丙基甲基二甲氧矽烷(allyl methyl dimethoxy silane)、烯丙基甲基二乙氧矽烷、烯丙基三甲氧矽烷、烯丙基三乙氧矽烷等。該等之中由經濟性以及反應性的觀點較佳為使用以一般式(1)或一般式(3)表示之矽烷化合物。

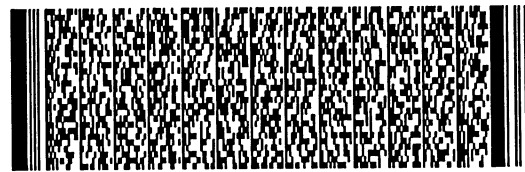
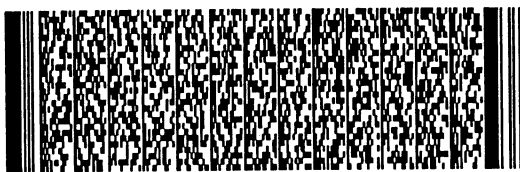
然而，分子內具有硫醇基之反應性矽烷化合物的代表例，為一般式(5)：



(式中， R^2 、 a 、 X 與前述相同， R^4 表示碳數1~18之亞烷(alkylene)基等的2價有機基)表示之矽烷化合物等。前述亞烷基的具體例，有例如甲撐基(methylene)、乙撐基(ethylene)、三甲撐基(trimethylene)、四甲撐基(tetramethylene)等。

以一般式(5)表示之反應性矽烷化合物的具體例，舉例有巯基丙基三甲氧矽烷(mercaptopropyl trimethoxy silane)、巯基丙基二甲氧甲基矽烷等。

再者，反應性矽烷化合物為三烷氧矽烷型者，係使用



五、發明說明 (10)

為接枝(graft)交叉劑兼交聯劑。

前述交聯劑(b)、前述接枝交叉劑(c)以外的有機矽烷(d)，係賦予所得之矽橡膠與丙烯酸(acryl)系橡膠成份的親和性者，例如具有一般式(6)：



(式中， R^5 以及 R^6 為甲基、乙基、丙基、苯基等的碳數1~10的1價碳化氫基，若 R^5 、 R^6 同時為甲基，可為相同亦可為不同)表示之構造單位者。具有一般式(6)的構造單位的有機矽烷的具體例，可舉例如甲基丁基二甲氧矽烷(methyl butyl dimethoxy silane)、二丁基二甲氧矽烷、甲基辛基二甲氧矽烷、苯基甲基二甲氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷以及其他的二烷氧矽烷。該等可單獨使用亦可2種以上並用。再者，有機矽氧烷(a)、交聯劑(b)或接枝交叉劑(c)，係使用具有一般式(6)的構造單位者的場合，亦可不使用其他的有機矽烷(d)。

該等有機矽氧烷(a)、交聯劑(b)、接枝交叉劑(c)以及其他的有機矽烷(d)的使用比例，在該等組成之矽橡膠形成成份中，有機矽氧烷(a)為59.9~99.9重量%，更佳為70~99重量%，交聯劑(b)為0~40重量%，更佳為0.5~20重量%，接枝交叉劑(c)為0~40重量%，更佳為0.5~20重量%，其他的有機矽烷(d)為0~40重量%，更佳為0~29重量%

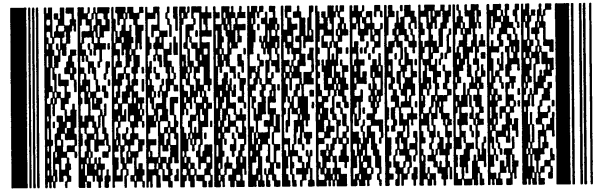
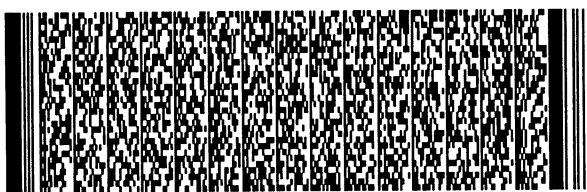


五、發明說明 (11)

% (該等總計為100重量%)。再者，交聯劑以及接枝交叉劑為任意成份，但交聯劑、接枝交叉劑不可同時為0%較佳使用任一者為0.1重量%以上者。前述有機矽氧烷的比例過少的場合，所得之矽橡膠欠缺做為橡膠的性質，耐衝擊性的顯現效果降低，又，過多的場合，交聯劑、接枝交叉劑以及其他的有機矽烷的量過少，傾向於無法顯示使用該等的效果。又，前述交聯劑或前述接枝交叉劑的比例過少的場合，耐衝擊性的顯現效果降低，又，過多的場合亦欠缺做為橡膠的性質，且耐衝擊性的顯現效果傾向降低。再者，其他的有機矽烷(d)成份為任意成份，藉由使用該成份可賦予與丙烯酸系橡膠成份的親和性而調整耐衝擊性的顯現效果，但由於成本增加，較佳為考慮成本、物性的平衡而使用。

前述矽橡膠乳膠(A)，係將例如有機矽氧烷，視必要使用之交聯劑及接枝交叉劑，還有該等以外的有機矽烷組成之矽橡膠形成成份在乳化劑的存在下以機械剪斷乳化分散於水中而以酸性狀態聚合的方法製造。製造改質矽橡膠的場合，矽橡膠形成成份與乙烯系單體成份並用。藉由機械剪斷調製數個 μm 以上的乳化液滴的場合，聚合後而得之矽橡膠粒子的平均粒子徑，可藉由使用之乳化劑的量控制在20~400nm的範圍。又，可得到所得之粒子徑分佈的變動係數($100 \times \text{標準偏差} / \text{平均粒子徑}(\%)$)在70%以下的粒子。

又，以平均粒子徑100nm以下製造粒子徑分佈狹窄的



五、發明說明 (12)

矽橡膠的場合，較佳是以多階段聚合。例如將前述矽橡膠形成成份、水以及乳化劑以機械剪斷乳化而得，數個 μm 以上的乳化液滴組成之乳狀液(emulsion)的1~20重量%先以酸性狀態乳化聚合，在所得之矽橡膠做為種子(seed)的存在下追加剩餘的乳狀液而聚合。如此而得之矽橡膠，藉由乳化劑的量可控制平均粒子徑為20~100nm，且粒子徑分布的變動係數在50%以下。

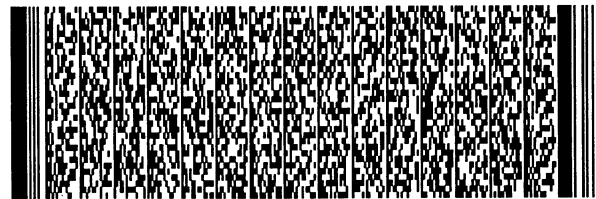
前述數個 μm 以上的乳化液滴，可藉由使用勻化機(homomixer)等高速攪拌機調製。

該等方法，係使用在酸性區域亦不會失去做為乳化劑的活性的乳化劑。該乳化劑，可舉例如烷基苯磺酸、烷基苯磺酸鈉、烷基磺酸、烷基磺酸鈉、(雙)烷基磺基琥珀酸鈉、聚氧乙烯壬基(nonyl)苯磺酸鈉、烷基硫酸鈉等。該等可單獨使用亦可2種以上並用。

酸性狀態，係於聚合系中添加硫酸和鹽酸等的無機酸和烷基苯磺酸、烷基磺酸、三氟醋酸等的有機酸使pH為1~3，以適當聚合速度觀點來看為較佳的。

形成矽橡膠之聚合溫度為60~120 $^{\circ}\text{C}$ ，以適當聚合速度來看更佳為70~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

所得到之矽橡膠乳膠(A)，在酸性狀態下，形成矽橡膠的骨架之Si-O-Si鍵結在切斷與生成的平衡狀態，該平衡會隨溫度變化。因而，為了矽橡膠鍵的穩定化，較佳係藉由氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉等的鹼性水溶液的添加中和乳膠。並且，該平衡，藉由成為低溫的生成側，由



五、發明說明 (13)

於容易生成高分子量或高交聯度者，為了得到高分子量或高交聯度者，製造矽橡膠時的聚合在60℃以上進行與保持冷卻於室溫5~100小時後中和為佳。

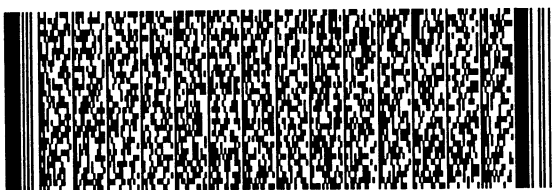
本發明使用之丙烯酸系橡膠乳膠(B)，例如前述的含有(甲基)丙烯酸系單體單位50~100重量%之丙烯酸系橡膠的乳膠，具有作為橡膠的性質者並無特別限制可使用任一種丙烯酸系橡膠，例如丙烯酸丁基聚合體橡膠乳膠、丙烯酸2-乙基己基聚合體橡膠乳膠、丙烯酸丁基-丙烯酸2-乙基己基共聚合體橡膠乳膠、丙烯酸丁基聚合體-丙烯酸2-乙基己基聚合體的複合橡膠乳膠等。

丙烯酸系橡膠乳膠(B)，通常使用固形分(120℃、1小時的乾燥後測定)濃度10~50重量%者，20~40重量%者以後述之肥大化操作，粒子徑容易控制觀點來說為較佳。

丙烯酸系橡膠乳膠(B)所含之橡膠粒子的大小，為平均粒子徑10~200nm，20~150nm者以後述之肥大化操作，粒子徑容易控制觀點來說為較佳。

又，丙烯酸系橡膠乳膠(B)所含之溶劑不溶分量(膠狀(gel)含有量：樣品在室溫浸漬於甲苯(toluene)24小時，以12000rpm離心分離1小時時的甲苯不溶分的重量分率)，為70重量%以上，從衝擊強度的顯現觀點，80重量%以上者為較佳。上限為100重量%。

前述丙烯酸系橡膠的具體例，可舉例如丙烯酸丁基聚合體橡膠、丙烯酸丁基-(甲基)丙烯酸2-乙基己基共聚



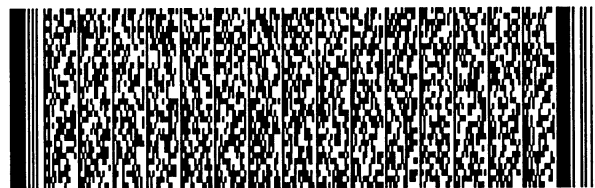
五、發明說明 (14)

合體橡膠、丙烯酸丁基聚合體-(甲基)丙烯酸2-乙基己基聚合體複合橡膠、丙烯酸丁基-丁二烯共聚合體橡膠、丙烯酸丁基-苯乙烯(styrene)共聚合體橡膠等。、該等可單獨使用亦可2種以上並用。再者，在此所謂共聚合體，係包含隨機(random)共聚合體、嵌段(block)共聚合體以及接枝共聚合體，還有該等組合而成者亦可。

丙烯酸系橡膠乳膠，可將(甲基)丙烯酸烷基酯單體、分子內含有聚合性不飽和鍵結2個以上之多官能單體以及其他的可共聚和單體等的單體混合物使用原子團(radical)聚合啟始劑以及必要的鏈轉移劑(chain transfer agent)以一般的乳化聚合法，例如特開昭50-88169號公報和特開昭61-141746號公報所記載之方法等使其聚合而得。

前述(甲基)丙烯酸烷基酯單體係形成丙烯酸系橡膠的主要骨架的成份。其具體例可舉例如具有丙烯酸甲基、丙烯酸乙基、丙烯酸丙基、丙烯酸丁基、丙烯酸2-乙基己基等的碳數1~12的烷基的丙烯酸烷基酯，具有甲基丙烯酸2-乙基己基、甲基丙烯酸十二烷基(lauryl)等的碳數4~12之烷基的甲基丙烯酸烷基酯。該等單體可單獨使用或2種以上並用。該等之中，從所得之聚合體的玻璃轉移溫度的低以及經濟性的觀點，較佳為含有40~100重量%丙烯酸丁基，60~100重量%者，又，剩餘的共聚成份，可舉例如丙烯酸甲基、丙烯酸乙基、丙烯酸2-乙基己基等。

前述分子內含有聚合性不飽和鍵結2個以上之多官能

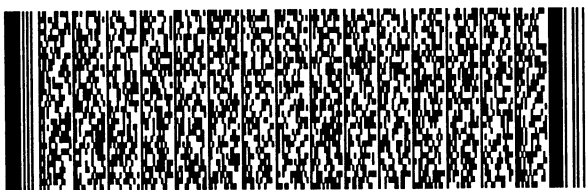


五、發明說明 (15)

性單體，在丙烯酸系橡膠粒子導入交聯構造，形成架構 (network) 構造使橡膠彈性顯現，同時為用以提供後述之乙烯系單體的接枝活性點的成份。其具體例，可舉例如酞酸二烯丙基、氰尿酸三烯丙基、異氰尿酸三烯丙基、甲基丙烯酸烯丙基、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯苯、其他習知的烯丙基化合物、二(甲基)丙烯酸酯化合物、二乙烯化合物等。該等可單獨使用亦可2種以上並用。該等之中由交聯效率以及接枝效率來說以甲基丙烯酸烯丙基、氰尿酸三烯丙基、異氰尿酸三烯丙基、酞酸二烯丙基。

前述其他的可共聚合單體，視調整所得之丙烯酸系橡膠的曲折率，和與矽橡膠的親和性等之必要使用。其具體例，可舉例如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸乙基、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸環氧丙基(glycidyl)、甲基丙烯酸氫氧酯、甲基丙烯酸基苄(benzyl)等的甲基丙烯酸酯單體，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等的芳香族乙烯單體，丙烯腈(acrylonitrile)、甲基丙烯腈(methacrylonitrile)等的氰化乙烯單體， γ -甲基丙烯酰氧丙基二甲氧甲基矽烷(γ -methacryloyl oxy propyl dimethoxy methyl silane)矽烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧矽烷、三甲基乙烯矽烷等的含有矽素乙烯單體等。該等可單獨使用亦可2種以上並用。

製造前述丙烯酸系橡膠乳膠的場合的較佳單體的使用比例，(甲基)丙烯酸烷基酯單體為66.5~99.9重量%，更佳為85~99.9重量%，分子內含有聚合性不飽和鍵結2個

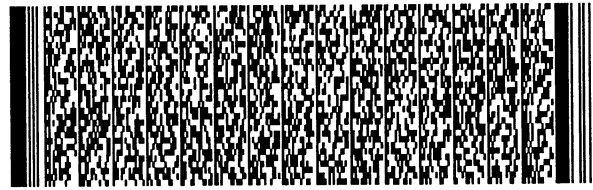
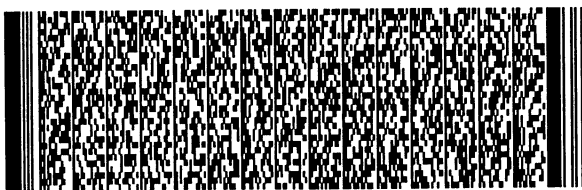


五、發明說明 (16)

以上的多官能單體為0.1~10重量%，更佳為0.1~5重量%以及其他可共聚合之單體0~23.4重量%，更佳為0~14.9重量%，該等使用總計為100重量%。前述(甲基)丙烯酸烷基酯單體的使用比例過少的場合，欠缺做為橡膠的性質，耐衝擊性的顯現效果降低，過多的場合，分子內含有2個以上聚合性不飽和鍵結之多功能單體的比例過少，具有無法得到充分使用的效果的趨勢。又，分子內含有2個以上聚合性不飽和鍵結之多功能單體的比例過少的場合，交聯密度過低而降低耐衝擊性的顯現效果，過多的場合相反地交聯密度過度增高而產生耐衝擊性降低的傾向。再者，其他的可共聚合單體，係做為用以調整曲折率和耐衝擊性等所使用的成份，為了使用效果較佳使用0.1重量%以上。

前述丙烯酸系橡膠乳膠的乳化聚合使用之前述自由基聚合啟始劑和若需要使用的鏈轉移劑，為一般的自由基聚合所使用者並無特別限制。

原子團聚合啟始劑的具體例，可舉例如異丙基氫過氧化物、t-丁基氫過氧化物、苯甲酰過氧化物、t-丁基過氧異丙基碳酸酯、二-t-丁基過氧化物、t-丁基過氧月桂酸酯、12烷基過氧化物、琥珀酸過氧化物、環己酮過氧化物、乙洗丙酮過氧化物等的有機過氧化物，過硫酸鉀、過硫酸胺等的無機過氧化物，2, 2'-偶氮二異丁腈、2, 2'-偶氮二-2, 4-戊腈等的偶氮化合物等。該等之中，從反應性的高低來說有機過氧化物或無機過氧化物為特別較佳。



五、發明說明 (17)

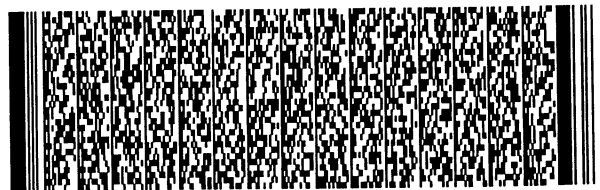
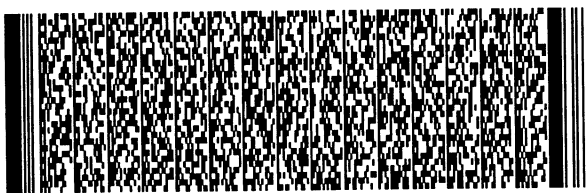
使用有機過氧化物或無機过氧化物的場合，可將硫酸亞鐵/葡萄糖(glucose)/焦磷酸鈉、硫酸亞鐵/葡萄糖(dextrose)/焦磷酸鈉、或硫酸亞鐵/甲醛化次硫酸鈉/乙烯二胺醋酸鹽等的混合物並用為還元劑。還元劑的並用，因為可降低聚合溫度而為特佳。

該等自由機聚合啟始劑的使用量，對於所用之單體混合物100重量部，通常為0.005~10重量部，較佳為0.01~5重量部，更佳為0.02~2重量部。自由基聚合啟始劑的量過少的場合，聚合速度降低，生產效率傾向於惡化，又，過多的場合，所得之聚合體的分子量降低，耐衝擊性有降低的趨勢。

鏈轉移劑為任意成份，但使用之場合的使用量，從耐衝擊性的顯現觀點對單體混合物100重量部較佳為0.001~5重量部。

進行丙烯酸系橡膠的乳化聚合時所用之乳化劑，在前述矽橡膠乳膠之製造時使用之乳化劑中，可使用油酸(oleic acid)鉀、油酸鈉、玫瑰酸鉀、玫瑰酸鈉、棕櫚酸鉀、棕櫚酸鈉、硬酯酸鉀等的脂肪酸金屬鹽。該等可單獨使用亦可2種以上並用。

矽橡膠乳膠(A)與丙烯酸系橡膠乳膠(B)的使用比例，較佳係使用矽(聚有機矽氧烷)量為全橡膠(矽橡膠與丙烯酸系橡膠)成份中的1~90重量%，更佳為1~50重量%，特佳為1~20重量%，在該範圍內能得到賦予熱可塑性樹脂高耐衝擊性的效果。全橡膠成份中的矽量過少的場



五、發明說明 (18)

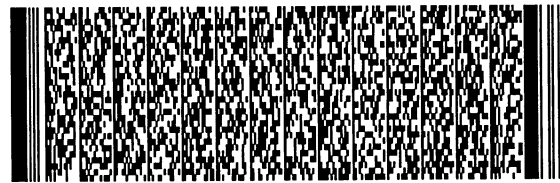
合，或過多的場合，任一者都有無法充分提高熱可塑性樹脂的耐衝擊性的趨勢。

再者，矽量超過50重量%的場合，矽橡膠中有接枝活性點，即，從後述之乙烯系單體的聚合產生接枝活性點顯現耐衝擊性來看係較佳的。又，丙烯酸系橡膠，從矽量的多少不拘皆具有接枝活性點對耐衝擊性來說係較佳的。

全橡膠乳膠（矽橡膠乳膠與丙烯酸系橡膠乳膠的混合物）的固形分濃度為10~50重量%，從後述之凝集共肥大化容易的觀點20~40重量%為較佳。

在混合橡膠乳膠的存在下使乙烯系單體聚合，藉由在該聚合中使乳膠中的聚合體粒子凝集共肥大化，而得到本發明之橡膠改質樹脂。

橡膠改質樹脂，如前述，係由含有在矽橡膠乳膠（A）的矽橡膠粒子中乙烯系單體接枝聚合之接枝共聚合體粒子（矽橡膠粒子中沒有接枝活性點的場合，矽橡膠與乙烯系聚合體物理性共存之粒子）與丙烯酸系橡膠乳膠（B）的丙烯酸系橡膠粒子中乙烯系單體接枝聚合之接枝共聚和粒子（丙烯酸系橡膠粒子中沒有接枝活性點的場合，丙烯酸系橡膠與乙烯系聚合體物理性共存之粒子）凝集共肥大之粒子之樹脂粒子組成，該樹脂粒子的平均粒子徑為100nm以上，更佳為120nm以上，又為1000nm以下，更佳為800nm以下者。未滿100nm的場合，以及超過1000nm的場合，任一者都傾向於降低耐衝擊性。橡膠改質樹脂的溶劑不溶分量較佳為40重量%以上，更佳為70重量%以上，特



五、發明說明 (19)

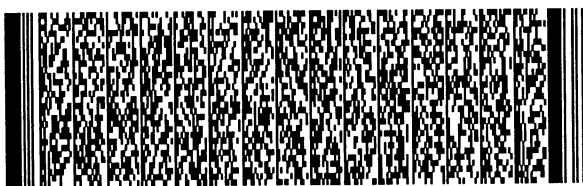
佳為80重量%以上。

再者，凝集共肥大化，係為2種以上相異化學組成之聚合體粒子在同一系中使其凝集而肥大化。

凝集共肥大化，係藉由使用電解質之一般的方法，例如聚合乙烯系單體步驟之前或步驟中途，在聚合系中添加藉由與硫酸鈉等的無機鹽、鹽酸等的無機酸、醋酸等的有機酸，特開昭50-25655公報、特開平8-12703號公報、特開平8-12704號公報等記載之不飽和酸單體與(甲基)丙烯酸烷基酯單體等的共聚合而得之非交聯的氧基含有共聚合體乳膠等而進行。得到橡膠改質樹脂粒子的平均粒子徑為100~400nm者，較佳係使用無機鹽、無機酸、有機酸，特別是使用無機鹽時共肥大完成後可省略調整pH步驟因此為較佳的。平均粒子徑超過300~1000nm者較佳係使用氧基含有共聚合體乳膠。

氧基含有共聚合體，例如為丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸等的至少1種不飽和酸5~25重量%，特別是5~15重量%，至少具有碳數1~12的烷基之1種烷基(甲基)丙烯酸酯(較佳為具有碳數1~12之烷基的烷基丙烯酸酯10~80重量%與具有碳數1~12之烷基的烷基甲基丙烯酸酯20~90重量%的混合物45~95重量%，特別是65~95重量%)，以及與該等可共聚合之至少1種其他的乙烯單體0~30重量%，特別是0~20重量%組成之共聚合體。

電解質使用無機鹽、無機酸、有機酸的場合，其使用量相對於混合橡膠乳膠100重量部(固形分)，為0.1~5重



五、發明說明 (20)

量部，更佳為0.2~4重量%，特佳為0.3~3重量部。使用量過少的場合，傾向於難以凝集共肥大化，過多的場合則因為容易引起凝塊物的產生，不適於工業生產。

為了凝集共肥大化而於聚合系中添加無機鹽、無機酸、有機酸、氧基含有共聚合體乳膠等的電解質的時期，在橡膠粒子的存在下於乙烯系單體聚合步驟中若引起凝集共肥大化則沒有特別限定，但聚合前乃至使用於聚合之乙烯系單體的90重量%聚合前（聚合轉化率0~90重量%），且聚合使用之乙烯系單體的10重量%以上聚合的時間點乃至聚合使用之乙烯系單體的70重量%聚合前（聚合轉化率10~70重量%），特別是聚合使用之乙烯系單體的10重量%以上聚合的時間點乃至聚合使用之乙烯系單體的50重量%聚合前（聚合轉化率10~50重量%），較佳為顯現耐衝擊性。添加電解質後，再反覆聚合而完成聚合。聚合，較佳是達到乙烯系單體的聚合轉化率至少95重量%而進行。

聚合溫度，為30~90℃，較佳為40~80℃。

混合橡膠乳膠中聚合之乙烯系單體，在橡膠改質樹脂與熱可塑性樹脂配合成形的場合提高與熱可塑性樹脂的相容性，並使橡膠改質樹脂平均分散於熱可塑性樹脂中而使用。

前述乙烯系單體的具體例，可舉例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、二乙烯苯等的芳香族乙烯單體，丙烯腈和甲基丙烯腈等的氰化乙烯單體，氯化乙烯、氯化亞乙烯(vinylidene)、氟化亞乙烯等的鹵化乙烯單



五、發明說明 (21)

體，甲基丙烯酸單體、甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸乙基、甲基丙烯酸丁基、甲基丙烯酸環氧丙基、甲基丙烯酸氫氧乙基、二甲基丙烯酸乙二醇(ethylene glycol)、二甲基丙烯酸1,3丁二醇等的甲基丙烯酸酯單體，丙烯酸單體、丙烯酸甲基、丙烯酸丁基、丙烯酸環氧丙基、丙烯酸氫氧丁基等的丙烯酸酯單體。該等可單獨使用亦可2種以上並用。又，亦可在多階段添加1種或2種以上的乙烯系單體聚合。該等之中，容易凝集肥大以及顯現耐衝擊性的觀點，較佳為含有甲基丙烯酸酯單體以及(或)丙烯酸酯單體50~100重量%，更佳為70~100重量%，又剩餘的成份為上述之芳香族乙烯系單體、氟化乙烯單體、鹵化乙烯單體等。

前述乙烯系單體的使用量，為對全橡膠乳膠(固形分)40~98重量部，更佳為60~95重量部，特佳為80~92重量部，2~60重量部，更佳為5~40重量部，特佳為8~20重量部合計量為100重量部。前述乙烯系單體的使用量過多的場合橡膠成份的含有量過少發生傾向於耐衝擊性無法顯現，過少的場合有橡膠改質樹脂的粉體狀態變差之使用困難的趨勢。

前述乙烯系單體的聚合，能藉由使用一般的乳化聚合方法進行，其使用之原子團聚合啟始劑，視需要使用之鏈轉移劑，還有視必要添加之乳化劑，可使用前述丙烯酸系橡膠乳膠之製造所使用者，使用量的限制亦相同適用。

聚合後的橡膠改質樹脂亦可從所得之乳膠分離聚合物

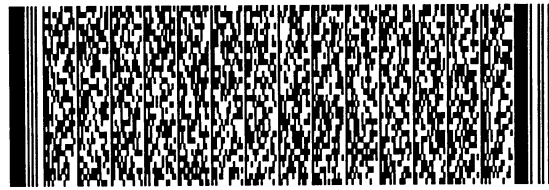
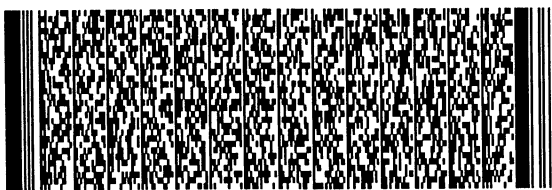


五、發明說明 (22)

做為粉末，以可以原來乳膠狀使用。分離聚合物的方法，一般的方法舉例有在乳膠中添加氯化鉀、氯化鎂、硫酸鎂等的金屬鹽、鹽酸、硫酸、磷酸、醋酸等的無機酸以及有機酸，將乳膠凝固、分離、水洗、脫水、乾燥之方法。又，亦能使用擠壓乾燥法。

如此而得之橡膠改質樹脂（粉末狀或乳膠狀），配合各種熱可塑性樹脂，而得到耐衝擊性改善之熱可塑性樹脂組成物。

前述熱可塑性樹脂的具體例，可舉例如聚氯化乙烯、氯化聚氯化乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚合體、苯乙烯-丙烯腈-N苯馬來酸酐縮亞胺共聚合體、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚合體、聚甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸甲基-苯乙烯共聚合體、聚碳酸酯、聚醯胺、聚乙烯對苯二甲酸酯(terephthlate)、聚丁烯對苯二甲酸酯、1,4-環己烯二甲醇改質聚乙烯對苯二甲酸酯等的聚酯，丁二烯橡膠/苯乙烯共聚合體(HIPS樹脂)、丁二烯橡膠/苯乙烯/丙烯腈共聚合體(ABS樹脂)、丙烯酸系橡膠/苯乙烯/丙烯腈共聚合體(AAS樹脂)、乙烯-丙烯共聚合體橡膠/苯乙烯/丙烯腈共聚合體(AES樹脂)、聚亞苯基醚等。該等熱可塑性樹脂，可單獨使用亦可2種以上並用。2種以上並用場合的具體例，舉例有聚碳酸酯5~95重量%與HIPS樹脂或ABS樹脂或AAS樹脂或AES樹脂5~95重量%以合計量為100重量%混合之樹脂，聚碳酸酯5~95重量%與聚乙烯對苯二甲酸酯或聚丁烯對苯二甲酸酯5~95重量%以合計量為100



五、發明說明 (23)

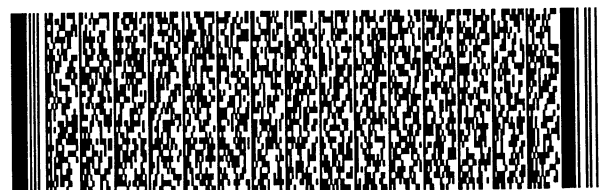
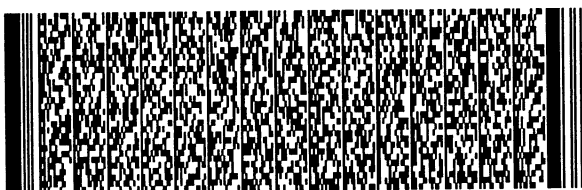
重量%混合之樹脂。

對熱可塑性樹脂100重量部之橡膠改質樹脂的添加量，為0.1~150重量部，以物性平衡的觀點較佳為0.5~120重量部。前述添加量過少的場合，無法充分提高熱可塑性樹脂的耐衝擊性，而過多的場合，則難以維持熱可塑性樹脂的鋼性和表面硬度等的特性。

橡膠改質樹脂與熱可塑性樹脂的混合，可藉由混合機(Henschel mixer)、螺旋葉片摻合機(ribbon blender)等混合後，以滾筒(roller)、押出機、混練機(kneader)等溶融混練。

本發明之熱可塑性樹脂組成物，可配合一般使用的配合劑，例如可塑劑、穩定劑、潤滑劑、紫外線吸收劑、氧化防止劑、難燃劑、顏料、玻璃纖維、填充劑、高分子加工助劑、高分子潤滑劑、滴下防止劑等。例如，難燃劑的較佳具體例，為三苯磷酸鹽、濃縮(condensation)磷酸酯、穩定化紅磷等的磷系化合物和含有苯基的聚有機矽氧烷系共聚合體等的矽系化合物等，高分子加工助劑的較佳具體例，為甲基丙烯酸甲基-丙烯酸丁基共聚合體等的甲基丙烯酸系(共)聚合體，滴下防止劑的較佳具體例為聚四氟乙烯等氟素系樹脂。該等的配合劑較佳使用量，從效果-成本平衡的觀點對熱可塑性樹脂100重量部，為0.1~30重量部，更佳為0.2~20重量部，特佳為0.5~10重量部。

將橡膠改質樹脂配合至熱可塑性樹脂，於熱可塑性樹脂的乳膠與橡膠改質樹脂的乳膠任一者在乳膠的狀態摻合



五、發明說明 (24)

後，藉由使共凝固而亦能得到熱可塑性樹脂組成物。

所得之熱可塑性樹脂組成物的成形法，可使用一般的熱可塑性樹脂組成物之成形用的成形法，例如射出成形法、押出成形法、吹塑(blow)成形法、壓延(calender)成形法等。

所得之成形品與習知的使用耐衝擊改質劑者相比，耐衝擊性變得更為優良。

接著，以下具體說明本發明之實施例，但並不用以限定本發明。再者，比例並無特別限制，以下的實施例以及比較例中的「部」以及變動係數以外的「%」係表示重量基準。

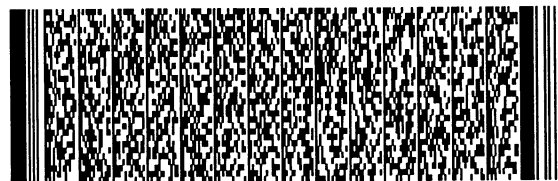
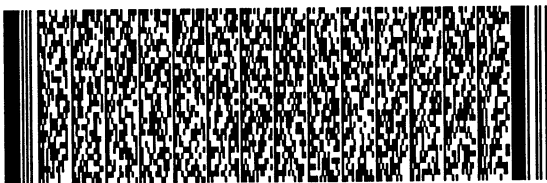
實施例以及比較例的評估，係以下列方法進行。

[乳膠的固形分濃度以及聚合轉化率]

反應後的乳膠的樣本於120℃的熱風乾燥器乾燥1小時求出固形分濃度(加熱乾燥殘留)，以(固形分量/加入單體量)×100(%)算出乳膠的聚合轉化率。

[平均粒子徑]

測定裝置使用LEED & NORTHRUP INSTRUMENTS公司製造的(MICROTAC)UPA，以光散射法測定體積平均粒子徑(nm)以及粒子徑分佈的變動係數(標準偏差/體積平均粒子徑)×10(%)。



五、發明說明 (25)

[溶劑不溶分量(膠含有量)]

將乳膠於50℃乾燥75小時，之後，於室溫減壓乾燥8小時得到測定用試料。將試料於室溫浸漬於甲苯24小時，以12000rpm離心分離60分鐘，算出試料中的甲苯不溶分量百分率(%)。

[艾佐德(Izod)衝擊強度]

以ASTM D-256為基準，於-30℃、0℃以及23℃使用切口(notch)1/4吋棒或1/8吋棒測定。

[難燃性]

以UL94V試驗評價。

製造例1

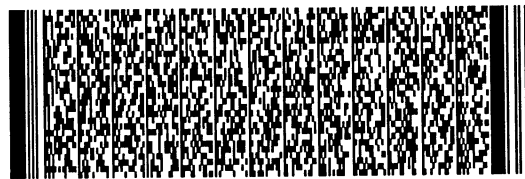
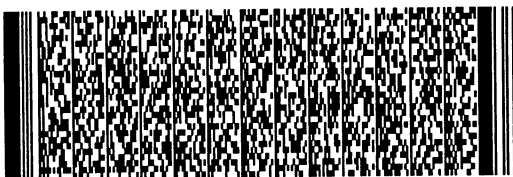
[矽橡膠乳膠(A-1)的製造]

在具備攪拌機、還流冷卻器、氮素吹入口、單體追加口、溫度計之5口燒瓶中，加入

成份	量 (部)
純水	189
十二烷基磺酸鈉 (SDBS)	0.5

接著，將系統置換為氮素並昇溫至70℃，添加純水1部與過硫酸鉀0.02部，再整個添加

成份	量 (部)
苯乙烯 (ST)	0.7



五、發明說明 (26)

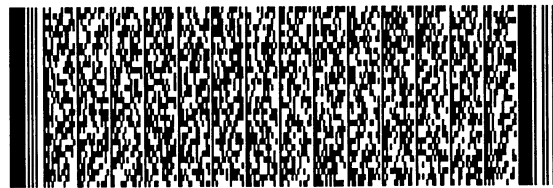
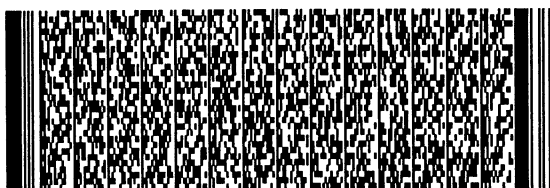
甲基丙烯酸丁基 (BMA) 1.3

組成之混合液，攪拌1小時完成聚合，得到ST-BMA共聚合體的乳膠。聚合轉化率為99%。得到的乳膠固形分含有率為1.0%，平均粒子徑為10nm。又，此時的變動係數為38%。ST-BMA共聚合體的溶劑不溶分量為0%。

另一方法，以下的成份組成之混合物以勻化機 (homomixer) 於10000rpm攪拌5分鐘調製程矽橡膠形成成份的乳狀液。

成份	量 (部)
純水	70
SDBS	0.5
八甲基環四矽氧烷(D4)	94
乙烯三乙氧矽烷 (VTES)	2
四乙氧矽烷 (TEOS)	2

接著，保存含有ST-BMA之乳膠於80°C，在系統中添加時二烷基苯磺酸2部與純水18部而使系統之pH為1.7後，整個添加上述矽橡膠形成成份的乳狀液，持續攪拌6小時後，冷卻至25°C並放置20小時。之後，以氫氧化鈉於pH8.4完成聚合，得到矽橡膠乳膠 (A-1)。矽橡膠成份形成成份的聚合轉化率為85%。所得之乳膠 (A-1) 的固形分濃度為23%，平均粒子徑為90nm，粒子徑分佈的變動係數為39%，溶劑不溶分量為71%。該矽橡膠乳膠中的矽橡膠加入量以及轉化率為矽成份98%以及ST-BMA共聚合體成份2%所組成。



五、發明說明 (27)

製造例2

[矽橡膠乳膠(A-2)的製造]

在製造例1中，取代使用之矽橡膠原料乙烯三乙氧矽烷(VTES)而使用四乙氧矽烷(TEOS)以TEOS的合計量為3部與製造例1同樣地進行聚合，得到矽橡膠乳膠(A-2)。所得之乳膠的固形分含有率為23%，平均粒子徑為85nm，粒子徑分佈的變動係數為37%，溶劑不溶分量為81%。該矽橡膠乳膠中的矽橡膠加入量以及轉化率為矽成份98%以及ST-BMA共聚合體成份2%所組成。

製造例3

[丙烯橡膠乳膠(B-1)的製造]

在具備攪拌機、還流冷卻器、氮素吹入口、單體追加口、溫度計之5口燒瓶中，加入

成份	量(部)
純水	200
油酸鈉	1.3

接著，將系統置換為氮素並昇溫至70℃，到達70℃後，添加

成份	量(部)
丙烯酸丁基(BA)	4
甲基丙烯酸烯丙基(A1MA)	0.04

組成之混合物，之後添加過硫酸鉀0.05部持續於70℃



五、發明說明 (28)

攪拌1小時。之後，將以下混合物於5小時中滴下，滴下後攪拌1小時完成聚合。

成份	量 (部)
BA	96
A1MA	0.96

聚合轉化率為99%。得到的乳膠固形分含有率為33%，平均粒子徑為80nm，粒子徑分佈的變動係數28%，溶劑不溶分量為96%。

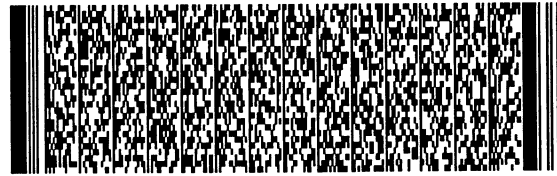
實施例1

在具備攪拌機、還流冷卻器、氟素吹入口、單體追加口、溫度計之5口燒瓶中，加入

成份	量 (部)
純水	240
矽橡膠乳膠(A-1) (固形分)	11.9
丙烯酸橡膠乳膠(B-1) (固形分)	73.1

。將系統邊攪拌邊於氟素氣流下昇溫至70°C，到達70°C後，加入過硫酸鉀0.03部。接著，在1小時滴下甲基丙烯酸甲基(MMA)15部。但是，滴下MMA 3部，添加用以凝集肥大化的硫酸鈉1.2部。之後滴下剩餘的MMA，完成滴下後，再持續攪拌1小時而完成聚合，得到橡膠改質樹脂(I)的乳膠。聚合轉化率為99%。所得之橡膠改質樹脂粒子的平均粒子徑為185nm，溶劑不溶分量為90%。

接著，將所得之乳膠以純水稀釋成固形分15%後，加



五、發明說明 (29)

入氯化鈣2部使其凝固，再將凝固黏液(slurry)加溫至80℃冷卻後，脫水乾燥得到橡膠改質樹脂(I)組成之粉末。

在聚合度800之氯化乙烯樹脂100部混合(blend)橡膠改質樹脂(I)7.0部、辛基硫醇錫3.0部、硬脂醇1.0部、硬脂酸醯胺0.5部、褐煤酸二元醇酯0.5部、氧化鈦0.5部、高分子加工助劑(鐘淵化學工業股份有限公司製造：KANE ACE PA20)以50mm單軸押出機(田邊塑膠機械股份有限公司製造：VS50-26型)熔融混練製造粉末(pellet)。使用鋼筒(cylinder)溫度設定為195℃的射出成形基(東芝機械股份有限公司製造：IS-170G)將所得之粉末製作成1/4吋艾佐德試驗片。表1顯示艾佐德試驗結果。

實施例2

在實施例1中，除了使用矽橡膠乳膠(A-2)取代矽橡膠乳膠(A-1)之外，與實施例1同樣地，得到橡膠改質樹脂(II)組成之粉末。聚合轉化率為99%，橡膠改質樹脂粒子的平均粒子徑為180nm，溶劑不溶分量為89%。

除了使用橡膠改質樹脂(II)取代橡膠改質樹脂(I)之外，與實施例1同樣地進行艾佐德試驗，結果示於表1。

實施例3



五、發明說明 (30)

除了實施例1使用之MMA取代為ST75%與丙烯腈25%組成之單體組成物之外，與實施例1同樣地，得到橡膠改質樹脂(III)組成之粉末。聚合轉化率為96%，橡膠改質樹脂粒子的平均粒子徑為160nm，溶劑不溶分量為88%。

除了使用橡膠改質樹脂(III)取代橡膠改質樹脂(I)之外，與實施例1同樣地進行艾佐德試驗，結果示於表1。

比較例1

進行在橡膠粒子的存在下的乙烯系單體聚合，並使橡膠粒子的凝集共肥大化。

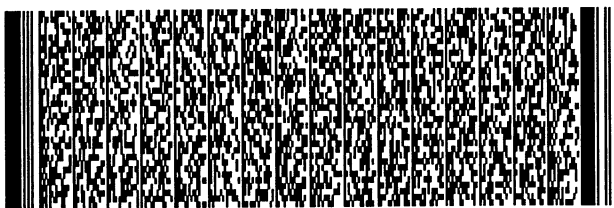
即，除了在實施例1中部添加硫酸鈉之外，與實施例1同樣地得到橡膠改質樹脂(I')的粉末。聚合轉化率為99%，橡膠改質樹脂粒子的平均粒子徑為85nm，溶劑不溶分量為89%。

除了使用橡膠改質樹脂(I')取代橡膠改質樹脂(I)之外，與實施例1同樣地進行艾佐德試驗，結果示於表1。

比較例2

除了在聚合途中，取代添加電解質而使用凝集共肥大化之複合橡膠之外，與實施例1同樣地進行在橡膠粒子的存在下的乙烯系單體的聚合。

即，將水240部、矽橡膠乳膠(A-1)11.9部(固形分



五、發明說明 (31)

) 以及丙烯橡膠乳膠 (B-1) 73.1 部 (固形分) 裝入 5 口燒瓶得到混合橡膠乳膠後，在 70 °C 氟素氣流下加入醋酸 0.7 部，再加入 0.5 部 NaOH 得到凝集共肥大化橡膠 (複合橡膠)。複合橡膠粒子的平均粒子徑為 175nm。

在所得之複合橡膠乳膠，以 1 小時滴下 15 部 MMA，完成滴下後，再攪拌 1 小時完成聚合，得到接枝共聚合體粒子 (II')。聚合轉化率為 99%，接枝共聚合體粒子的平均粒子徑為 185nm，溶劑不溶分量為 90%。

除了使用橡膠改質樹脂 (II') 取代橡膠改質樹脂 (I) 之外，與實施例 1 同樣地進行艾佐德試驗，結果示於表 1。

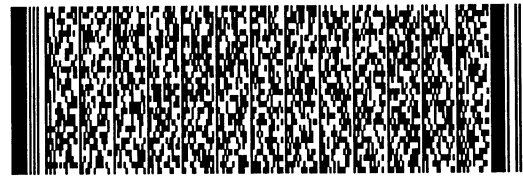
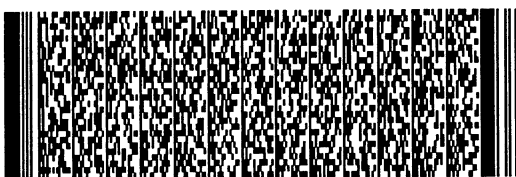
表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
艾佐德強度 (KJ/m ²)	23°C	65	55	35	13	20
	0°C	11	10	9	7	8

從表 1 結果，發現使用本發明之橡膠改質樹脂為氯化乙烯樹脂的耐衝擊改質劑的場合具有高的耐衝擊性改良效果。

實施例 4

將重量平均分子量 23000 之 2,2-雙 (4-羥苯基) 丙烷做為雙酚成份之聚碳酸酯樹脂 100 部，配合實施例 1 所得之



五、發明說明 (32)

橡膠改質樹脂 (I) 3 部、酚系穩定劑 (ZENECA 製造之 TOPANOL CA) 0.3 部、磷系穩定劑 (旭電化工業股份有限公司製造之 ADEKASTAB PEP36) 0.3 部，以 40mm 單軸押出機 (田畑機械股份有限公司製造 HW-40-28) 熔融混練得到粉末。將所得之粉末於 110°C 乾燥 5 小時以上後，以鋼筒溫度設定為 290°C 之射出成形機 (FANUC 股份有限公司製造之 FAS100B) 製作成 1/4 吋艾佐德試驗片，進行艾佐德試驗。結果示於表 2。

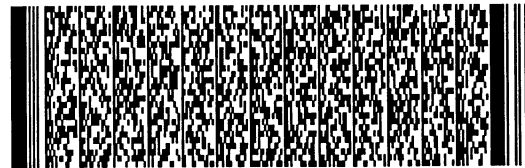
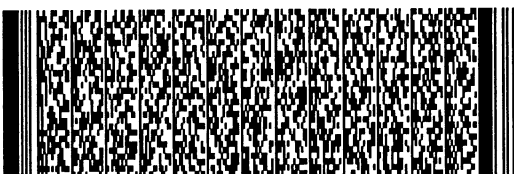
比較例 3

除了以比較例 2 所得之接枝共聚合體粒子 (II') 取代橡膠改質樹脂 (I) 之外，與實施例 4 同樣地進行艾佐德試驗。結果示於表 2。

表 2

	實施例 4	實施例 3
艾佐德強度(KJ/m ²) 23°C	68	59

從表 2 所示之結果，發現使用本發明之橡膠改質樹脂為聚碳酸酯樹脂的耐衝擊改質劑的場合，比使用含有矽橡膠與丙烯酸橡膠組成之複合橡膠之接枝共聚合體的場合，具有高的耐衝擊性改良效果。



五、發明說明 (33)

實施例5~6

在實施例1之橡膠改質樹脂(I)的製造，除了變更矽橡膠乳膠(A-1)的量為18部(固形分)、丙烯酸橡膠乳膠(B-1)的量為72部(固形分)、MMA的量為10部、硫酸鈉的量為1.5部之外與實施例1同樣地得到橡膠改質樹脂(IV)的乳膠。MMA的聚合轉化率為99%。橡膠改質樹脂粒子的平均粒子徑為190nm，溶劑不溶分量為86%。將所得之乳膠與實施例1同樣地凝固處理得到橡膠改質樹脂(IV)的粉末。

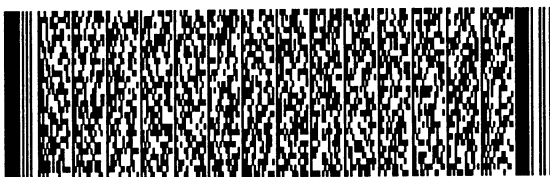
使用所得之橡膠改質樹脂(IV)製作成表3所示之處方的配合物以2軸押出機(日本製鋼所股份有限公司製造之TEX44S)熔融混練得到粉末。

將所得之粉末於110°C乾燥5小時以上後，以鋼筒溫度設定為280°C之射出成形機(FANUC股份有限公司製造之FAS100B)製作成1/8吋艾佐德試驗片、1/16吋難燃評價用試驗片，進行艾佐德試驗以及難燃性評價。結果示於表3。

比較例4~5

在實施例5，除了以矽系難燃劑(信越化學股份有限公司製造之KR-219)取代橡膠改質樹脂(I)，KR-219的使用量為8部與實施例5同樣，做為比較例4。

在實施例5，除了不使用橡膠改質樹脂(I)以及矽系難燃劑之外與實施例5同樣，做為比較例5。



五、發明說明 (34)

艾佐德試驗以及難燃性評價的結果示於表3。

比較例6~7

在實施例6，除了不使用橡膠改質樹脂 (I) 之外，與實施例6同樣地做為比較例6。

在實施例6，除了不使用橡膠改質樹脂 (I) 以及磷系難燃劑的三苯磷酸鹽之外，與實施例6同樣地做為比較例7。

艾佐德試驗以及難燃性評價的結果示於表3。

表3

		實施例5	實施例6	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
熱可塑性樹脂	PC	90	70	90	90	70	70
	PET	10	30	10	10	30	30
耐衝擊性改質劑	橡膠改質樹脂 (IV)	2	3.5	0	0	0	0
難燃劑	KR-219	6	0	8	0	0	0
	三苯磷化物	0	5	0	0	5	0
滴下防止劑	PTFE	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3
穩定劑	AO-60	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
	PEP-36	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3
艾佐德強度(KJ/m ²): 23°C		80	35	8	35	9	10
UL94 V		V-1	V-0	V-1	規格外	V-0	規格外

再者，表中的PC表示重量平均分子量23000的2,2-雙(4-羥基苯)丙烷為雙酚成份的聚碳酸酯樹脂，PET表示對數黏度0.75的聚乙烯對苯二酸酯樹脂，KR-219表示信越



五、發明說明 (35)

化學股份有限公司製造之矽系難燃劑KR-219，PTFE表示聚四氟乙烯，AO-60表示酚系穩定劑（旭電化工業股份有限公司製造之ADEKASTAB AO-60），PEP36表示磷系穩定劑（旭電化工業股份有限公司製造之ADEKASTAB PEP36）。

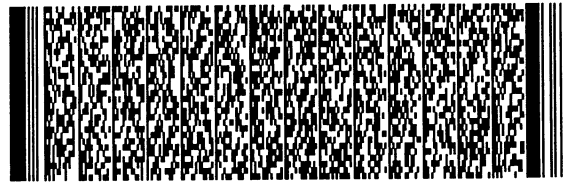
從表3所示之結果，發現使用本發明之橡膠改質樹脂能維持以矽系難燃劑或磷系難燃劑難燃化之聚碳酸酯/聚乙烯對苯二甲酸酯混合樹脂的難燃程度，可改良耐衝擊性。

實施例7

在聚碳酸酯樹脂（日本GE Plastics股份有限公司製造之LEXANE 121）70部以及ABS樹脂（三井化學股份有限公司製造之SUNTAC AT05）30部中配合實施例1得到的橡膠改質樹脂（I）5部，酚系穩定劑（ZENECA製造之TOPANOL CA）0.3部，磷系穩定劑（旭電化工業股份有限公司製造之ADEKASTAB PEP36）0.3部，以40mm單軸押出機（田畑機械股份有限公司製造之HW-40-28）熔融混練得到粉末。將所得之粉末於110℃乾燥5小時以上後，以鋼筒溫度設定為260℃之射出成形機（FANUC製造之FAS100B）製作成1/4吋艾佐德試驗片，進行艾佐德試驗。結果示於表4。

比較例8

在實施例7，除了不使用橡膠改質樹脂（I）之外，與實施例7同樣地進行艾佐德試驗。結果示於表46。



五、發明說明 (36)

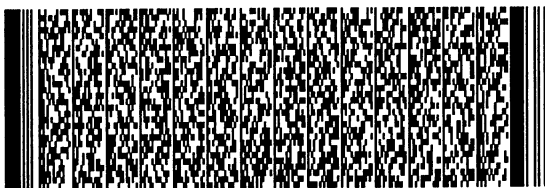
表 4

		實施例 7	比較例 8
艾佐德強度 (KJ/m ²)	23°C	49	45
	-30°C	16	10

從表 4 結果看出，發現使用本發明之橡膠改質樹脂在聚碳酸酯/ABS 混合樹脂中亦顯示具有高的耐衝擊性改良效果。

【產業上的可利用性】

根據本發明，在矽橡膠乳膠與丙烯酸系橡膠乳膠的存在下聚合乙烯系單體，藉由在該聚合中使聚合體粒子凝集共肥大化，可做成耐衝擊性賦予效果明顯改良的橡膠改質樹脂。該橡膠改質樹脂，可適用各種熱可塑性樹脂做為耐衝擊性改良劑，該橡膠改質樹脂與熱可塑性樹脂組成之熱可塑性樹脂組成物具有優良之耐衝擊性。



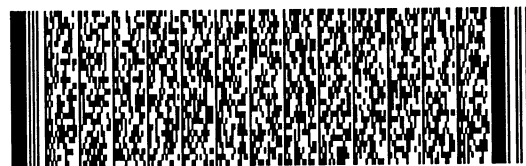
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：橡膠改質樹脂及含有此改質樹脂之熱可塑性樹脂組成物)

在 (A) 矽橡膠乳膠與 (B) 丙烯酸系橡膠乳膠的存在下使乙烯系單體聚合，並於該聚合中使聚合體粒子凝集共肥大化而得之橡膠改質樹脂，其用為耐衝擊性改質劑。藉由配合熱可塑性樹脂而給予耐衝擊性優良的熱可塑性樹脂組成物。

英文發明摘要 (發明之名稱：RUBBER-MODIFIED RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME)

A rubber-modified resin obtained by conducting polymerization of a vinyl monomer in the presence of a mixed rubber latex of a silicone rubber latex (A) and an acrylic rubber latex (B), during which polymer particles are coagglomerated to enhance the particle size. The rubber-modified resin is useful as impact modifier and provides thermoplastic resin compositions having an excellent impact resistance by the incorporation thereof into thermoplastic resins.



六、申請專利範圍

1. 一種橡膠改質樹脂，其平均粒子徑為100~1000nm，係在(A)矽橡膠乳膠與(B)丙烯酸系橡膠乳膠的存在下使乙烯系單體聚合，並於該聚合中使聚合體粒子凝集共肥大化而得，其中(B)丙烯酸系橡膠乳膠係由66.5~99.9重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯單體、以及0.1~10重量%的分子內含有聚合性不飽和鍵結2個以上的多官能單體得到(該等單體的用量總計為100重量%)，且全橡膠成份100重量%中矽量為1~90重量%，且在全橡膠乳膠40~98重量部(固形分)的存在下，使乙烯系單體2~60重量部(合計量為100重量部)聚合而成。

2. 如申請專利範圍第1項所述之橡膠改質樹脂，其中乙烯系單體係至少1種以上選自芳香族乙烯單體、氰化乙烯單體、鹵化乙烯單體、(甲)丙烯酸以及(甲)丙烯酸酯單體所組成之群組的單體。

3. 一種熱可塑性樹脂組成物，由如申請專利範圍第1項所述之橡膠改質樹脂0.1~150重量部與熱可塑性樹脂100重量部所組成。

4. 如申請專利範圍第3項所述之熱可塑性樹脂組成物，其中橡膠改質樹脂之製造所使用之乙烯系單體係至少1種以上選自芳香族乙烯單體、氰化乙烯單體、鹵化乙烯單體、(甲)丙烯酸以及(甲)丙烯酸酯單體所組成之群組的單體。

5. 如申請專利範圍第3或4項所述之熱可塑性樹脂組成物，其中該熱可塑性樹脂係1種以上選自聚氰化乙烯、氣



六、申請專利範圍

素化聚氯化乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚合體、
苯乙烯-丙烯腈-N-苯基馬來酸酐縮亞胺(maleimide)共聚
合體、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚合體、聚苯甲烯酸甲
基、甲基丙烯酸甲基-乙烯共聚合體、聚碳酸酯、聚醯
胺、聚酯、HIPS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、聚
甲苯醚所組成之群組的樹脂。

