

發明專利說明書

(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：96114382

※ 申請日期：96.4.24 ※IPC 分類：C08L 51/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) 33/00, (2006.01)

熱可塑性樹脂組成物及其製造方法 27/06, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人) 101/00 (2006.01)

姓名或名稱：(中文/英文)

鐘化股份有限公司/KANEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

大西正躬/ONISHI MASAMI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區中之島 3 丁目 2 番 4 號

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 神田季彥/KANDA, TOSHIHIKO

2. 由井孝治/YUI, KOJI

3. 青木佑輔/AOKI, YUSUKE

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2006/4/26、2006-121452

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種耐衝擊性佳且所得的成形體外觀也佳的熱可塑性樹脂組成物及此組成物的製造方法。

【先前技術】

為了改良熱可塑性樹脂的耐衝擊性，習知係廣泛利用添加由乳化聚合或懸浮聚合法所得之接枝共聚物的方式來達成。已知者例如是在氯乙烯系樹脂的情形下，配合含有二烯烴系或丙烯酸系橡膠的接枝共聚物。

種種已知之藉由接枝共聚物賦予熱可塑性樹脂耐衝擊性的效果而進行改良的方法中，增加接枝共聚物中橡膠成分的量，已知對前述目的而言係有效果的。特別是，雖然接枝共聚物中橡膠成分重量百分率為 80 重量百分率以上是用以賦予高耐衝擊性的有效方法，但接枝共聚物中橡膠成分重量百分率為 80 重量百分率以上時，會因接枝共聚物粒子本身黏著質，而在自乳化聚合膠乳或懸浮聚合泥漿回收接枝共聚物時，發生粗大化的粒子或有空隙。將此樹脂配合於熱可塑性樹脂時，雖可以獲得足夠耐衝擊性改良效果，但同時也會引起外觀不佳的情形。此接枝共聚物無法完全分散於熱可塑性樹脂中，結果是聚合物粒子在熱可塑性樹脂中無法成為具設計通路微分散的結構，此現象已藉由成形品的電子顯微鏡觀察而確認。或者，僅以肉眼即可觀察到未分散粒子，此情形係引起成形品的

外觀不佳。

改善接枝共聚合物粒子分散性的方法已知是混合接枝共聚合物膠乳與分散劑膠乳混合後，以噴霧乾燥方式藉由共凝固而達共單離的方法(專利文獻 1)。然而，前述技術僅探討接枝共聚合物中橡膠成份量係低於 60 重量百分率時易進一步引起分散性的惡化，而未探討橡膠成份量超過 80 重量百分率的接枝共聚合物。

另一方面，以橡膠成份量超過 80 重量百分率的接枝共聚合物耐衝擊性改良效果的提升為目的，而探討乳液聚合物共凝固的方法(專利文獻 2)。然而，通常橡膠成份量超過 80 重量百分率之接枝共聚合物，因其熱軟化點溫度低而非常容易於凝固之際發生粗大化或塊狀化，故有粉體回收困難的問題。此外，在此所探討的方法係添加低分子量、低玻璃轉移溫度(以下簡稱 T_g)之黏著質聚合物 2 重量單位至 7 重量單位，由此可以推知其粉體的回收會越來越困難，而為難以工業上實施的方法。

另一方面，作為從黏著質橡膠狀高分子膠乳中回收黏著性較少之樹脂粉體的方法，係於橡膠膠乳中添加分子中具羧基及/或氫氧基的高分子量陰離子聚合物，再將前述混合膠乳滴定於含有鹼土類金屬中至少一種的水溶液而得的方法(參照專利文獻 3)。

然而在前述方法中，係記載添加相對於橡膠膠乳中橡膠固態部分 100 重量單位為 2 重量單位至 8 重量單位、較佳是 4 重量單位至 6 重量單位的高分子量陰離子聚合物，

以抑制回收樹脂粉體黏著性。通常添加相對於高分子膠乳為 4 重量單位以上之異物（亦即此場合是高分子量陰離子聚合物），容易推測出於種種目的下，被使用回收聚合物組成物本身所具之本來品質會降低。特別是，對賦予熱可塑性樹脂等耐衝擊性的目的而言，削減至受限配合量以適應接枝共聚合物之情形時，不可避免會造成賦予耐衝擊性效果等品質的低下。此外，高分子陰離子聚合物雖會使樹脂粉體變強固，然會於成形加工中阻礙接枝共聚合體朝熱可塑性樹脂中的分散，而有損害成形品外觀的問題。

亦即，現在存在有需同時解決，大幅增量軟質橡膠成份量以提高接枝共聚合物熱可塑性樹脂中的分散性以及將此接枝共聚合物工業的粉體回收等問題，並期待可以在解決前述問題之同時，具進一步改良耐衝擊性且成形後外觀佳的熱可塑性樹脂組成物的開發。

專利文獻 1：日本專利特開平 3-115350 號公報

專利文獻 2：韓國專利公開 2005-28516 號公報

專利文獻 3：日本專利特開昭 52-37987 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

本發明係提供一種新的熱可塑性樹脂組成物及其製造方法，以藉由使用可單獨分離粗大化、塊狀化樹脂粉體且分散性良好的耐衝擊性改良劑而使高耐衝擊性的發現變可能。

[用以解決課題的手段]

鑑於上述現狀，本發明者重覆深入研究的結果，發現將接枝共聚物(b)、具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)及加工輔助劑(d)配合於熱可塑性樹脂(a)中而得的樹脂組成物係具有較佳之耐衝擊性，而致完成本發明。

亦即，本發明係關於一種熱可塑性樹脂組成物，此熱可塑性樹脂組成物係包括熱可塑性樹脂(a)100重量單位及接枝共聚物(b)0.5重量單位至20重量單位。前述接枝共聚物(b)係包括丁二烯系橡膠聚合物及硬質殼。相對於前述接枝共聚物(b)100重量單位，前述熱可塑性樹脂組成物更包括具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)0.01重量單位至3.0重量單位、以及加工輔助劑(d)0.01重量單位至10重量單位。

較佳實施例中，前述加工輔助劑(d)係由(間)丙烯酸酯0重量百分率至100重量百分率、芳香族乙烯單體0重量百分率至80重量百分率、可與前述(間)丙烯酸酯及前述芳香族乙烯單體共聚合的其他乙烯單體0重量百分率至20重量百分率所構成的單體混合物聚合而成且重量平均分子量為5000以上至300000以下的聚合物。

較佳實施例中，前述加工輔助劑(d)係由甲基丙烯酸甲酯0重量百分率至60重量百分率、芳香族乙烯單體0重量百分率至80重量百分率、除甲基丙烯酸甲酯外之(間)丙烯酸酯20重量百分率至100重量百分率、以及可與前述材料

共聚合的其他乙烯單體 0 重量百分率至 20 重量百分率所構成的單體混合物聚合而成的聚合物。

較佳實施例中，前述加工輔助劑(d)係為玻璃轉移溫度不足攝氏 30 度的聚合物，較佳是玻璃轉移溫度不足攝氏 0 度的聚合物。

較佳實施例中，前述具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)係自羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素、水溶性褐藻酸衍生物、瓊脂、骨膠、鹿角菜膠、葡糖甘露聚糖、果膠、卡德蘭熱凝膠、結蘭膠及聚丙烯酸衍生物所組成之族群選擇 1 種或 2 種以上。

較佳實施例中，前述熱可塑性樹脂(a)係為氯乙烯系樹脂。

還有，本發明係關於一種熱可塑性樹脂組成物的製造方法，包括：從含有膠乳狀前述加工輔助劑(d)及膠乳狀前述接枝共聚合物(b)的混合膠乳中得到粉體後，將前述粉體配合於前述熱可塑性樹脂(a)。

[發明效果]

本發明的熱可塑性樹脂組成物，係藉由使用可單獨分離粗大化、塊狀化樹脂粉體的耐衝擊性改良劑，而得到較佳成形後外觀及高耐衝擊性。

【實施方式】

本發明中，(間)丙烯並未特別加以限制，係指丙烯及/或甲基丙烯。

還有，本說明書中，聚合物玻璃轉移溫度(以下簡稱Tg)可以是以例如示差掃描熱量計所測量得到，且本發明中係使用以高分子手冊[Polymer Hand Book (J. Brandrup, Interscience 1989)]所記載之值套入 Fox 公式所算出的值(例如聚甲基甲基丙烯酸酯為攝氏 105 度、聚苯乙烯為攝氏 105 度、聚丁基丙烯酸酯為攝氏-54 度)(熱可塑性樹脂組成物)

本發明熱可塑性樹脂組成物係包括熱可塑性樹脂(a)100 重量單位及接枝共聚合物(b)0.5 重量單位至 20 重量單位。前述接枝共聚合物(b)係包括丁二烯系橡膠聚合物及硬質殼。相對於前述接枝共聚合物(b)100 重量單位，前述熱可塑性樹脂組成物更包括具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)0.01 重量單位至 3.0 重量單位、以及加工輔助劑(d)0.01 重量單位至 10 重量單位。藉由使用少量配合也可有較佳耐衝擊性的接枝共聚合物(b)，即可達到習知所難以達成之較佳物性及成本平衡。

熱可塑性樹脂組成物中接枝共聚合物(b)含量，從品質面及成本面來說，相對於熱可塑性樹脂(a)100 重量單位，較佳是 2 重量單位至 17 重量單位，更佳是 4 重量單位至 15 重量單位。熱可塑性樹脂組成物中接枝共聚合物(b)含量超過 20 重量單位時，雖然耐衝擊改良效果足夠，但會有降低除耐衝擊性以外品質的可能，且成本會上昇。另一方面，熱可塑性樹脂組成物中接枝共聚合物(b)含量不足 0.5 重量單位時，則會無法得到足夠的耐衝擊性改良效果。

還有，本發明熱可塑性樹脂組成物中，可以對應所需，適度添加抗氧化劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、顏料、防帶電劑、潤滑劑、加工輔助劑等添加劑。

製造本發明熱可塑性樹脂組成物的方法，並未特別限定，可以採用公知的方法。例如是採用預先使用亨舍爾攪拌機、旋轉機等混合熱可塑性樹脂(a)、接枝共聚合物(b)、具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)、加工輔助劑(d)及對應所需之其他添加劑後，使用單軸壓出機、雙軸壓出機、班伯里混煉機、加熱壓滾等進行熔融混煉以得到樹脂組成物的方法。

(熱可塑性樹脂(a))

本發明所用之熱可塑性樹脂(a)較佳是使用例如是氯乙烯系樹脂、(間)丙烯系樹脂、苯乙烯系樹脂、碳酸酯系樹脂、醯胺系樹脂、酯系樹脂、烯烴系樹脂等。然而並不以前述為限。

其中特別以下述說明本發明藉由接枝共聚合物(b)、具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)及加工輔助劑(d)的組合以發揮耐衝擊性改良效果時，發現熱可塑性樹脂(a)為氯乙烯系樹脂之際會有較佳的效果，故熱可塑性樹脂(a)較佳是氯乙烯系樹脂。而且，本發明中氯乙烯系樹脂係指氯乙烯均聚物或包括從氯乙烯衍生出之單位至少為70重量百分率的共聚合體。

(接枝共聚合物(b))

本發明接枝共聚合物(b)係為具有丁二烯系橡膠聚合

物及硬質殼的接枝共聚物，且並未特別限制製造方法，可以是利用乳化聚合法、懸浮聚合法、微懸浮聚合法、小乳液聚合法、水系分散聚合法所製造而得。其中從結構控制容易的觀點來看，較佳是使用利用乳化聚合法所製造的接枝共聚物。

而且，對本發明接枝共聚物(b)中丁二烯系橡膠聚合物及硬質殼的所謂芯/殼結構概念而言，通常於作為芯部之橡膠聚合物上一般有硬質殼完全覆蓋的層結構，依據芯部與硬質殼的重量比率等，也可能會有用以形成層結構的硬質殼量不足的情形。此種情形下，前述結構係不需完全的層結構，可以為芯部之一部份被硬質殼覆蓋的結構，或者也可以是具芯部之一部份為硬質殼的構成要素的單體接枝聚合而得的結構。而且上述芯/殼結構中多層結構的概念也可以是與例如前述橡膠狀聚合物芯部中形成多層結構的情形相同。

以乳化聚合法製造前述接枝共聚物(b)時，於接枝聚合結束後得到具期望平均粒子半徑之接枝共聚物(b)的方法中，例如是係將丁二烯系橡膠聚合物預先肥大化至任意粒子半徑的接枝聚合方法。除前述方法外，也可以採用例如是在接枝聚合中一邊肥大化粒子，一邊製造接枝共聚物(b)的方法。接枝聚合中，肥大化粒子的方法並未特別限定，可以在接枝聚合前預先加入作為肥大化劑的鹽，而實施接枝聚合的方法，例如是在接枝聚合中，加入含有酸、鹽、酸基的膠乳等作為肥大化劑的方法。

而且，在前述接枝共聚合物(b)的聚合後，可以對應所需，添加苯酚系、硫磺系、受阻胺系等抗氧化劑。

(丁二烯系橡膠聚合物)

前述接枝聚合物(b)中丁二烯系橡膠聚合物可以是聚丁二烯橡膠聚合物、或丁二烯單體及可與丁二烯單體共聚合的乙烯系單體、或丁二烯單體與乙烯單體混合物共聚合而得的共聚合體，然並不以此為限。從所得熱可塑性樹脂組成物耐衝擊性的觀點來看，丁二烯系橡膠聚合物中丁二烯單位比例較佳是 50 重量百分率以上，更佳是 65 重量百分率以上。還有所得之熱可塑性樹脂被要求透明性之情形下，接枝共聚合物(b)中丁二烯橡膠聚合物的折射率與熱可塑性樹脂的折射率間的差異越小越好。例如時熱可塑性樹脂為氯化乙烯系樹脂的情形下，丁二烯橡膠聚合物中丁二烯單位比率較佳是 65 重量百分率至 90 重量百分率。前述可與丁二烯單體共聚合的乙烯單體則未特別限制，較佳是使用例如丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、苯乙烯及丙烯腈等。

此丁二烯系橡膠聚合物的聚合中，雖然藉由丁二烯單體本身架橋效果而不需使用多官能性單體即可作為架橋丁二烯系橡膠進行聚合，然而，對應所需，也可以適度使用二乙烯基苯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯、鄰苯二甲酸二烯丙基酯等多官能性單體作為架橋劑。還有，對應所需，也可以使用正十二烷基硫醇或特十二烷基硫醇等鏈轉移劑。

從耐衝擊性及熱可塑性樹脂中分散性的觀點來看，前述接枝共聚合物(b)中丁二烯系橡膠聚合物重量比率較佳是 80 重量百分率至 99 重量百分率，更佳是 84 重量百分率至 98 重量百分率，最佳是 87 重量百分率至 98 重量百分率。

從所得熱可塑性樹脂組成物耐衝擊性的觀點來看，丁二烯系橡膠聚合物平均粒子半徑，較佳是體積平均粒子半徑為 0.01 微米至 1.0 微米，更佳是體積平均粒子半徑為 0.03 微米至 0.5 微米，最佳是體積平均粒子半徑為 0.05 微米至 0.3 微米。得到具有此範圍體積平均粒子半徑之丁二烯系橡膠聚合物的方法，並未特別限定，例如在以乳化合合法聚合丁二烯系橡膠聚合物時，可以是在聚合中或聚合後加入酸、鹽或含有酸基之膠乳作為肥大化劑的方法、粒狀聚合法等。而且，前述體積平均粒子半徑可以藉由光散射法等公知方法求得，例如是可以利用 Microtrac UPA(NIKKISO 股份有限公司製)測量得到。

(硬質殼)

還有在本發明中，上述硬質殼中的「硬質」雖指聚合物玻璃轉移溫度在攝氏 30 度以上，然本發明硬質殼並未特別限定為聚合物玻璃轉移溫度在攝氏 30 度以上，從以下觀點來看，硬質聚合物玻璃轉移溫度較佳是在攝氏 50 度以上。亦即，硬質殼玻璃轉移溫度不足攝氏 30 度時，本發明將接枝共聚合物(b)與氯乙烯系樹脂等熱可塑性樹脂相配合之際，與熱可塑性樹脂間的相容性會降低，而無法得到顯著地耐衝擊性改良效果，甚至還會引起接枝共聚合物(b)

粒子的粗大化或塊狀化。

前述接枝共聚物(b)中硬質殼重量比率，較佳是 1 重量百分率至 20 重量百分率，更佳是 2 重量百分率至 16 重量百分率，最佳是 2 重量百分率至 13 重量百分率。接枝共聚物(b)中硬質殼重量比率超過 20 重量百分率時，會有耐衝擊性改良效果較差的傾向。另一方面，接枝共聚物(b)中硬質殼重量比率不足 1 重量百分率時，例如在使用作為氯乙烯系樹脂等熱可塑性樹脂的耐衝擊性改良劑時，因為會降低接枝共聚物(b)與熱可塑性樹脂(a)間的相溶性，而會有無法得到耐衝擊性改良效果的傾向。

還有，從接枝共聚物朝熱可塑性樹脂(a)之分散性的觀點來看，本發明硬質殼例如是由(間)丙烯酸酯 0 重量百分率至 100 重量百分率、芳香族乙烯單體 0 重量百分率至 80 重量百分率、氰化乙烯單體 0 重量百分率至 20 重量百分率以及可與前述(間)丙烯酸酯、芳香族乙烯單體及氰化乙烯單體共聚合的其他單體 0 重量百分率至 20 重量百分率所構成的單體，或是由前述單體混合物聚合而得之硬質聚合物。為了提高與熱可塑性樹脂間的相溶性，前述硬質聚合物較佳是由(間)丙烯酸酯 40 重量百分率至 100 重量百分率、芳香族乙烯單體 0 重量百分率至 60 重量百分率以及可與前述(間)丙烯酸酯、芳香族乙烯單體共聚合的其他單體 0 重量百分率至 20 重量百分率所構成的單體混合物聚合而得。前述單體中使用 2 種以上之情形時，每種可以分別在聚合系統中一次或連續投入，也可以預先混合後再投入。

前述(間)丙烯酸酯例如是甲基(間)丙烯酸、乙基(間)丙烯酸、丙基(間)丙烯酸、丁基(間)丙烯酸、2-乙己基(間)丙烯酸、辛基(間)丙烯酸、十二烷基(間)丙烯酸、硬脂醯(間)丙烯酸、二十二烷(間)丙烯酸等(間)丙烯酸烷基酯、2-羥乙基(間)丙烯酸、4-羥丁基(間)丙烯酸等具羥基的(間)丙烯酸酯類、環氧丙基(間)丙烯酸等具環氧基的(間)丙烯酸酯類、或具烷氧基的(間)丙烯酸酯類。

其中，從工業上入手難易度的觀點來看，較佳是使用甲基(間)丙烯酸、乙基(間)丙烯酸、丁基(間)丙烯酸。

前述芳香族乙烯單體例如是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、單氯苯乙烯及二氯苯乙烯等，其中較佳是苯乙烯。

前述氰化乙烯單體例如是丙烯腈及甲烯腈等，其中較佳是丙烯腈。

前述可與(間)丙烯酸酯、芳香族乙烯單體及氰化乙烯單體共聚合的其他單體例如是丙烯酸、甲基丙烯酸等乙烯羧酸類、氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等鹵化乙烯類、乙烯醋酸、亞醯胺化合物等。

前述用於硬質殼形成的單體，可以使用 1 種或適度組合使用 2 種以上。

(具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c))

本發明中在含有接枝聚合物(b)之同時，也可含有具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)。在此，物理膠體係指可以藉由高分子間氫鍵結或離子鍵結、或者藉由螯化物形成等方式形成物理架橋而得的膠體。還有，具

用以形成物理膠體性質係指水溶性高分子化合物單獨水溶液中藉由添加無機鹽或酸等膠化劑，而於視覺上從黏性流體（溶膠）到彈性體（膠體）的變化。本發明中具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)係定義為具有上述性質的水溶性高分子化合物。

可用於本發明之具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物，並不以可發現上述性質的物質為限，例如使用由從下列群組中選擇 1 種或 2 種以上的混合物所構成的水溶性高分子化合物。例如是由甲基纖維素、羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素等水溶性纖維素衍生物、褐藻酸、褐藻酸鈉、褐藻酸鉀、褐藻酸銨等水溶性褐藻酸衍生物、瓊脂、骨膠、鹿角菜膠、聚丙烯酸衍生物等得到。為了達到目的，本發明中較佳是使用前述中的水溶性纖維素衍生物或水溶性褐藻酸衍生物，更佳是使用水溶性褐藻酸衍生物。

還有，上述水溶性褐藻酸衍生物中甘露糖醛酸與葡萄糖酸的比例，並未特別限制，葡萄糖酸比例較高時，有物理膠體形成能力變高的傾向而較佳，通常水溶性褐藻酸衍生物中葡萄糖酸比例為 5 重量百分率以上，較佳是 30 重量百分率以上。

本發明具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)含量，相對於接枝聚合物(b)100 重量單位而言，較佳是 0.01 重量單位至 3.0 重量單位，更佳是 0.05 重量單位至 1.8 重量單位。具用以形成物理膠體性質的水溶性高

分子化合物(c)含量少於 0.01 重量單位時，會於加入耐衝擊性改良劑之接枝共聚合物回收之際，易引起粗大化或塊狀化的傾向。此種粗大化或塊狀化之接枝共聚合物存在之情形下，其賦予耐衝擊性的效果有不佳的傾向。反之，具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)含量超過 3.0 重量單位時，雖會提升接枝共聚合物回收之際粗大化或塊狀化的抑制效果，然而與接枝共聚合物(b)一起的大量水溶性高分子化合物(包括來自於此水溶性高分子化合物的物質)會殘存下來，而有降低耐衝擊性賦予效果及成形加工時熱安定性等品質的傾向。

本發明熱可塑性樹脂組成物中具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)的添加方法係先將具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)配合於前述接枝共聚合物(b)上，再將前述材料作為耐衝擊性改良劑配合於熱可塑性樹脂中而有效果。

前述本發明中，接枝共聚合物凝固粒子，亦即耐衝擊改良劑的體積平均粒子半徑雖限定為不粗大化或塊狀化，然不以此為限，可以視製品之乾燥後粉粒體供給型態而任意調整。例如在氯乙烯系樹脂的情形下，以 MICROTRAC FRA-SVRSC(NIKKISO 股份有限公司製)測量得到之體積平均粒子半徑通常是 50 微米至 1.0 毫米的範圍內，更佳是 75 微米至 750 微米。

亦即，本發明中具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)較佳是使用內含於接枝共聚合物(b)的形

式。接枝共聚合物(b)中含有具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)的方法例如是於接枝聚合物(b)膠乳中混合水溶性高分子化合物(c)，再噴霧乾燥、共凝固前述混合膠乳的方法。然而，本發明不以此為限。

還有，本發明中，較佳是與具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)同時使用膠化劑。更具體的說，例如從膠乳回收前述接枝共聚合物(b)之際，較佳是添加膠化劑於接枝共聚合物膠乳與具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)的混合物中。

(膠化劑)

本發明中，形成水溶性高分子化合物物理膠體的方法(膠化法)中所使用之膠化劑並未特別限定，例如是無機鹽或酸。無機鹽或酸例如是單獨或混合使用氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、溴化鈉、溴化鉀、溴化鋰、碘化鉀、碘化鋰、硫酸鉀、硫酸銨、硫酸鈉、氯化銨、硝酸鈉、硝酸鉀、氯化鈣、硫酸亞鐵、硫酸鎂、硫酸鋅、硫酸銅、硫酸鎘、氯化鋇、氯化亞鐵、氯化鎂、氯化鐵、硫酸鐵、硫酸鋁、鉀明礬、鐵明礬等無機鹽類、鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等無機酸類、醋酸、甲酸等有機酸類以及醋酸鈉、醋酸鈣、甲酸钠、甲酸鈣等有機酸的鹽類。

其中，較佳是單獨或混合使用氯化鈉、氯化鉀、硫酸銨、硫酸鈉、氯化銨、氯化鈣、硫酸亞鐵、硫酸鎂、硫酸鋅、硫酸銅、硫酸鎘、氯化鋇、氯化亞鐵、氯化鎂、氯化鐵、硫酸鐵、硫酸鋁、鉀明礬、鐵明礬等無機鹽類、鹽酸、

硫酸、硝酸、磷酸等無機酸類、醋酸、甲酸等有機酸類。

還有，在本發明中，使用褐藻酸衍生物作為具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)時，膠化劑較佳是使用氯化鈣、硫酸鎂、氯化鎂、硫酸亞鐵、氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸鐵、硫酸鋁等。

前述膠化劑添加量並未特別限制，只要可以藉由接枝共聚合物回收時之水洗程序可以清洗流掉大部分膠化劑即可。相對於接枝共聚合物(b)100 重量單位，前述膠化劑殘留量較佳是不足 1 重量單位，更佳是 0.01 重量單位至 0.5 重量單位。相對於接枝共聚合物(b)100 重量單位，前述膠化劑殘留量超過 1 重量單位時，在配合於例如是氯乙烯系樹脂等熱可塑性樹脂之際，會有成形之際的加工性變化的可能，甚至會有發現不到高耐衝擊性效果的傾向，而可能引起成形體黃變等問題。

還有，接枝共聚合物(b)回收時膠化劑使用量，雖以相對於接枝共聚合物(b)100 重量單位之膠化劑殘留量不足 1 重量單位為例，然並不以此為限。從回收容易及製造成本的觀點來看，膠化劑使用量較佳是相對於接枝共聚合物(b)為 0.2 重量單位至 20 重量單位，更佳是 1 重量單位至 10 重量單位。

本發明中，膠化劑較佳是與水溶性高分子化合物(c)一起被包含於本發明熱可塑性樹脂組成物中或含有接枝共聚合物(b)及具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)的耐衝擊性改良劑中，被包含之目的是(1)藉由與

非黏著性物理膠體一同存在於接枝共聚合物凝固粒子中，以提升回收途中凝固粒子的耐阻礙性及凝固粒子型態保持性(朝凝固粒子之彈性的賦予)，還有(2)也可以在前述凝固粒子乾燥後，藉由與非黏著性物理膠體乾燥物共存於凝固粒子中的方式，提升凝固粒子的耐阻礙性及凝固粒子型態保持性(朝凝固粒子之彈性的賦予)，以抑制粗大化或塊狀化。

(防止融合劑)

本發明中，含有接枝共聚合物(b)、具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)及膠化劑的組成物可以使用來作為耐衝擊性改良劑而配合於熱可塑性樹脂中時，也可以添加相對於接枝共聚合物(b)100重量單位的防止融合劑 0.05 重量單位至 3.0 重量單位，較佳是 0.1 重量單位至 3.0 重量單位，更佳是 0.2 重量單位至 2.5 重量單位。藉此，本發明之目的可以是使用抑制粗大化或塊狀化之耐衝擊性改良劑的熱可塑性樹脂耐衝擊性的改良，以及可使其他品質的平衡滿足更高的水平。

本發明中所使用之防止融合劑，並未特別限定，從使耐衝擊性改良效果等品質與抑制粗大化或塊狀化之效果滿足較高水平的觀點來看，例如是使用架橋高分子、矽油及/或陰離子性界面活性劑的多價金屬鹽。其中較佳是使用架橋高分子及/或陰離子性界面活性劑的多價金屬鹽。

上述目的中所使用之架橋高分子，並未特別限定，從使耐衝擊性改良效果等品質與抑制粗大化或塊狀化之效果

滿足較高水平的觀點來看，架橋高分子較佳是使用由甲基丙烯酸酯 30 重量百分率至 60 重量百分率、芳香族乙烯單體 65 重量百分率至 35 重量百分率、架橋性單體 0.1 重量百分率至 25 重量百分率以及可與前述材料共聚合的其他單體 0 重量百分率至 30 重量百分率等所聚合而得的架橋高分子。然而，並不以此為限。

還有，上述架橋高分子之聚合所使用的芳香族乙烯單體例如是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等，上述架橋性單體例如是二乙烯基苯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(間)丙烯酸酯、烯丙基(間)丙烯酸酯、乙二醇二(間)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(間)丙烯酸酯、1,6-己二醇(間)丙烯酸酯、順丁烯二酸、二烯丙基衣康酸酯、烯丙基(間)丙烯酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基異氰尿酸酯、鄰苯二甲酸二烯丙基酯、三烯丙基三磷酸酯等一分子中具有 2 個以上官能性基的化合物。

還有，上述架橋高分子之聚合所使用的可與前述材料共聚合的其他單體，例如是丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯氰化合物、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸的烷基酯、甲基丙烯酸的烷基酯等。

還有，上述目的中所使用之矽油，並未特別限定，從使耐衝擊性改良效果等品質與抑制粗大化或塊狀化之效果滿足較高水平的觀點來看，較佳是使用具有矽氧烷鍵結的有機矽氧烷或聚有機矽氧烷。然而，並不以此為限。

還有，上述目的中所使用之陰離子性界面活性劑的多

價金屬鹽例如是脂肪酸鹽類、高級醇的硫酸酯類、液體脂肪油的硫酸酯類、脂肪族胺及脂肪族鹽胺的硫酸鹽、脂肪族醇的磷酸酯類、二氯基性脂肪酸酯的磺酸鹽、脂肪族鹽胺的磺酸鹽、烷烯丙基磺酸鹽、甲醛水縮合苯磺酸鹽等陰離子性界面活性劑的多價金屬鹽。其中，從使耐衝擊性改良效果等品質與抑制粗大化或塊狀化之效果滿足較高水平的觀點來看，較佳是使用脂肪酸鹽類、高級醇的硫酸酯類、二氯基性脂肪酸酯的磺酸鹽。然而，並不以此為限。

(加工輔助劑(d))

接著對本發明的加工輔助劑(d)進行說明。

相對於接枝共聚物(b)100重量單位，本發明熱可塑性樹脂組成物係含有加工輔助劑(d)0.01重量單位至10重量單位的範圍，更佳是含有加工輔助劑(d)0.1重量單位至5重量單位的範圍。

加工輔助劑(d)含量超過10重量單位時，混合膠乳狀態之接枝共聚物(b)與膠乳狀態之加工輔助劑(d)而成接枝共聚物/加工輔助劑混合膠乳後，關於共凝固・乾燥，回收耐衝擊性改良劑粉體之本發明較佳實施例中，會有回收粉體粗大化、塊狀化之情形，其結果是不易得到耐衝擊性改良效果。

反之，加工輔助劑(d)含量不足0.01重量單位時，混合具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)於膠乳狀態之接枝共聚物(b)而成接枝共聚物/水溶性高分子混合膠乳後，回收耐衝擊性改良劑粉體之本發明較佳

實施例中，被水溶性高分子化合物(c)所抑制之接枝共聚合物(b)朝熱可塑性樹脂(a)中的分散性，而有難以藉由此加工輔助劑(d)快速恢復、甚至促進的效果。

前述加工輔助劑(d)較佳是以包含於接枝共聚合物(b)的形式使用。加工輔助劑(d)包含於接枝共聚合物(b)的方法，並未特別限定，可以將兩者以有限度細小均一存在的狀態混合，即可有提升改良熱可塑性樹脂耐衝擊性效果的傾向。前述所得之均一混合體，可以在成形加工時加速接枝共聚合物朝熱可塑性樹脂之分散性，而得到無分散不良、耐衝擊性顯著較佳的成形品。

加工輔助劑(d)包含於接枝共聚合物(b)的方法中，從在例如是極細均一狀態下混合兩者的觀點來看，較佳是以膠乳狀態之加工輔助劑(d)與膠乳狀態之接枝共聚合物(b)混合所得之接枝共聚合物/加工輔助劑混合膠乳進行噴霧乾燥、共凝固的方法。或者使用乳化劑或分散劑將以塊狀聚合法所聚合之加工輔助劑(d)分散於水中而成乳液，再將此乳液與膠乳狀態之接枝共聚合物(b)混合，再進行噴霧乾燥、共凝固的方法，同樣也是可以有效達成本發明目的之方法。以前述所得之粉體作為耐衝擊性改良劑而配合於熱可塑性樹脂係為較佳的。

本發明耐衝擊改良劑的調整方法最佳是混合膠乳狀態之接枝共聚合物(b)與膠乳狀態之加工輔助劑(d)而得接枝共聚合物/加工輔助劑混合膠乳後，進一步混合此接枝共聚合物/加工輔助劑混合膠乳與水溶性高分子化合物(c)而得

接枝共聚合物/加工輔助劑/水溶性高分子混合膠乳後，進行共凝固・乾燥，再回收耐衝擊性改良劑粉體的方法，如此不僅可抑制回收的粉體粗大化、塊狀化，還可以使接枝共聚合物(b)與熱可塑性樹脂(a)兩者存在於相互細緻均一的混合狀態。其結果可以得到較佳耐衝擊性改良效果。

前述加工輔助劑(d)的 T_g 較佳是不足攝氏 30 度，更佳是不足攝氏 0 度。加工輔助劑(d)的 T_g 為攝氏 30 度以上時，由於會有加工輔助劑(d)熔融速度降低的傾向，而致在此加工條件下，得不到促進藉由具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)抑制接枝共聚合物(b)朝熱可塑性樹脂(a)之分散性到可以被顯著強度發現的程度為止的效果。

前述加工輔助劑(d)重量平均分子量較佳是 5000 以上至 300000 以下，更佳是 10000 以上至 50000 以下。重量平均分子量不足 5000 時，會引起加工輔助劑(d)從造粒乾燥後粉體中洩出於粉體表面，並與粉體彼此連接而粗大化、塊狀化等的阻礙現象，或是洩出於成形品表面而致外觀劣化的情形。另一方面，前述加工輔助劑(d)重量平均分子量超過 300000 時，由於加工輔助劑(d)熔融速度降低，在此加工條件下，得不到藉由具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)抑制接枝共聚合物(b)朝熱可塑性樹脂(a)之分散性到足夠程度改善的效果，進而得不到顯著高的耐衝擊性。具前述重量平均分子量較佳範圍的加工輔助劑(d)，也具有例如是將氯乙烯系樹脂的高溫金屬面黏著防止

性提升到可以安定壓延成形、壓出成形、射出成形之水平的效果。還有，前述重量平均分子量例如是將試樣溶解於四氫呋喃(THF)中，再將其可溶解部分，以聚苯乙烯為基準使用膠體滲透色譜法(WATERS 股份有限公司製，510 型泵 410RI486UV)求得(試樣溶液：試樣 20 毫克/四氫呋喃 10 毫升，測量溫度：攝氏 25 度，檢測器：示差折射系，注入量：1 毫升)。

前述加工輔助劑(d)重量平均分子量可以藉由公知方法調整，例如是在鏈轉移劑共存下對單體混合物進行聚合的方法。鏈轉移劑的種類，並未特別限定，例如是使用特十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、特癸基硫醇、正癸基硫醇、正辛基硫醇等烷基硫醇、2-乙己基硫甘醇酯等烷基酯硫醇。

本發明之加工輔助劑(d)可以利用例如是乳化聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法、微懸浮聚合法、小乳液聚合法、水系分散聚合法等製造，並使用利用前述方法所製造之低聚合物或高分子。其中，從容易進行在水中聚合物分散體積平均粒子半徑的控制，及得到放置安定性高的膠乳等觀點來看，較佳是使用乳化聚合法。

從對接枝共聚物(b)朝熱可塑性樹脂中分散促進效果的觀點來看，前述加工輔助劑(d)較佳是使用由(間)丙烯酸酯 0 重量百分率至 100 重量百分率、芳香族乙烯單體 0 重量百分率至 80 重量百分率、可與(間)丙烯酸酯、芳香族乙烯單體共聚的其他乙烯單體 0 重量百分率至 20 重量百

分率所構成的單體或單體混合物所聚合而得之物質。較佳是使用由甲基丙烯酸甲酯 0 重量百分率至 60 重量百分率、芳香族乙烯單體 0 重量百分率至 80 重量百分率、除甲基丙烯酸甲酯外之(間)丙烯酸酯 20 重量百分率至 100 重量百分率、以及可與前述材料共聚合的其他乙烯單體 0 重量百分率至 20 重量百分率所構成的單體或單體混合物。

甲基丙烯酸甲酯比例超過 60 重量百分率時或除甲基丙烯酸甲酯外之(間)丙烯酸酯比例不足 20 重量百分率時，由於加工輔助劑(d)的玻璃轉移溫度會變高且成形加工時熔融速度降低，故得不到接枝共聚合物(b)於熱可塑性樹脂中之良好分散性改良效果。還有，芳香族乙烯單體比例超過 80 重量百分率時，由於會在使用氯乙烯系樹脂作為熱可塑性樹脂之際，造成加工輔助劑(d)對氯乙烯系樹脂的相容性顯著降低，故對氯乙烯系樹脂中接枝共聚合物(b)的分散不僅沒有促進效果，甚至還會有成形品色調不佳、外觀損毀的情形。

前述單體混合物中作為構成成分之除甲基丙烯酸甲酯外之(間)丙烯酸酯較佳是除甲基丙烯酸甲酯外之烷基碳數為 2 至 8 的甲基丙烯酸酯、及/或烷基碳數為 1 至 8 的丙烯酸酯。上述烷基碳數為 2 至 8 的甲基丙烯酸酯、及/或烷基碳數為 1 至 8 的丙烯酸酯，例如是乙基丙烯酸甲酯、丙基甲基丙烯酸、正丁基甲基丙烯酸、異丁基甲基丙烯酸、特丁基甲基丙烯酸、2-乙己基甲基丙烯酸等甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、正丁基丙烯

酸、2-乙己基丙烯酸、辛基丙烯酸等丙烯酸烷基酯。另外，除前述以外之其他(間)丙烯酸酯例如是月桂基甲基丙烯酸、硬脂醯甲基丙烯酸、三癸基甲基丙烯酸等碳數為9以上的甲基丙烯酸烷基酯、月桂基丙烯酸、硬脂醯丙烯酸、三癸基丙烯酸等碳數為9以上的丙烯酸烷基酯、環氧丙基甲基丙烯酸、苯甲基甲基丙烯酸、環己基甲基丙烯酸、2-羥乙基甲基丙烯酸、4-羥丁基甲基丙烯酸、環氧丙基丙烯酸、苯甲基丙烯酸、環己基丙烯酸、2-羥乙基丙烯酸、4-羥丁基丙烯酸等。可以單獨或2種以上組合方式適度使用。其中，從工業上入手難易度的觀點來看，較佳是丁基甲基丙烯酸、丁基丙烯酸及2-乙己基丙烯酸。

前述芳香族乙烯單體例如是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯等，其中較佳是苯乙烯。前述可以共聚合之其他單體例如是丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯單體、丙烯酸、甲基丙烯酸等乙烯羧酸類、氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等鹵化乙烯類、乙烯醋酸、亞醯胺化合物等。可以適度組合使用前述1種或2種以上。

實施例

接著，以實施例對本發明進行更詳細說明，然本發明並不僅以實施例為限。

(實施例 1)

(丁二烯系橡膠聚合物(R-1)的製作)

將水 200 重量單位、油酸鈉 1.5 重量單位、硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 重量單位、乙烯二胺 4 乙酸·2 鈉鹽

0.005 重量單位、甲醛次硫酸鈉 0.2 重量單位、磷酸三鉀 0.2 重量單位、丁二烯 100 重量單位及二異丙基苯氫過氧化物 0.1 重量單位，安置於攪拌機之耐壓聚合容器中，於攝氏 50 度下攪拌 12 小時，得到聚合轉化率百分之 97、重量平均粒子半徑 0.09 微米的橡膠膠乳(R-1)。

(接枝共聚合物(G-1)的製作)

將橡膠膠乳(R-1)260 重量單位(固形部分為 86 重量單位)、硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002 重量單位、乙烯二胺 4 乙酸·2 鈉鹽 0.004 重量單位、甲醛次硫酸鈉 0.1 重量單位及無水硫酸鈉 1.1 重量單位，置入 8 升玻璃製聚合機內攪拌至攝氏 60 度止。之後，將甲基甲基丙烯酸酯 12 重量單位及特-丁基氫過氧化物 0.05 重量單位的混合液，於 1.5 小時內連續追加，之後繼續攪拌 30 分鐘，再將苯乙烯 2 重量單位及特-丁基氫過氧化物 0.1 重量單位的混合液，於 2 小時內連續追加。之後繼續攪拌 1 小時，冷卻至常溫，而製造得到硬質殼 T_g 為攝氏 105 度之接枝共聚合物膠乳(G-1)。接枝共聚合物粒子的體積平均粒子半徑為 0.18 微米。

(加工輔助劑(P-1)的製作)

將水 200 重量單位、油酸鈉 1.0 重量單位、硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002 重量單位、乙烯二胺 4 乙酸·2 鈉鹽 0.005 重量單位及甲醛次硫酸鈉 0.4 重量單位，置入攪拌機附之聚合容器中，到攝氏 70 度。之後將甲基丙烯酸甲酯 30 重量單位、正丁基丙烯酸 70 重量單位、特十二烷基硫

醇 3 重量單位及特-丁基氫過氧化物 1.0 重量單位的混合液，於 4 小時內追加，更於接續攪拌 2 小時後，冷卻至常溫，而製造得到加工輔助劑膠乳(P-1)。加工輔助劑(P-1)重量平均分子量(Mw)為 15000。

(耐衝擊性改良劑(I-1)的製作)

於具有接枝共聚合物(G-1)膠乳(聚合物固形部分為 100 重量單位)及加工輔助劑(P-1)膠乳(聚合物固形部分為 3 重量單位)之混合物的接枝共聚合物/加工輔助劑混合膠乳中，添加 1.5 重量百分率濃度之褐藻酸鈉(KIMICA 股份有限公司製 ALKILATEX I-3G)水溶液至褐藻酸鈉固形部分相對於接枝共聚合物(G-1)100 重量單位為 0.3 重量單位之後，攪拌製作接枝共聚合物/加工輔助劑/水溶性高分子混合膠乳。

使用加壓噴嘴將溫度為攝氏 5 度之前述混合膠乳，以體積平均液滴半徑為約 200 微米液滴的方式進行噴霧。所噴霧之膠乳液滴藉由含相對於接枝共聚合物(G-1)聚合物固形部分為 0.4 重量單位部分鹼化聚乙烯醇(日本合成化學工業股份有限公司製：KH-17)及 10 重量單位氯化鈣的凝固液所凝固，而得到聚合物固形部分約 10 重量百分率的凝固粒子水懸浮液。所得之水懸浮液進行加熱處理後，利用脫水、乾燥，而調製得到白色樹脂粉末作為耐衝擊性改良劑(I-1)。

(熱可塑性樹脂組成物的調製、成形體的調製及耐衝擊強度評估)

使用 8 英吋測試滾筒於攝氏 165 度下，混煉氯乙烯系樹脂(KANEKA 股份有限公司製 KANEKA S-1007)100 重量單位、錫系安定劑(NITTO KASEI 股份有限公司製 TVS8831)1.2 重量單位、內滑劑(COGNIS 股份有限公司製 R01Y OLD G-11)0.8 重量單位、外滑劑(CLARIANT 股份有限公司製 WAX E)0.2 重量單位及耐衝擊性改良劑(I-1)7 重量單位(含接枝共聚合物(G-1)6.78 重量單位)5 分鐘後，於攝氏 180 度的壓力下加壓 15 分鐘，得到厚 5.0 毫米的成形體。使用此成形體，依據 JIS K7110，測量耐衝擊強度(Izod 強度：攝氏 23 度)。結果如表 1 所示。

(成形體中未分散物數評估)

混合氯乙烯系樹脂(KANEKA 股份有限公司製 KANEKA S-1007)100 重量單位、錫系安定劑(NITTO KASEI 股份有限公司製 TVS8831)3.0 重量單位、內滑劑(COGNIS 股份有限公司製 R01Y OLD G-1)0.8 重量單位、滑劑(CLARIANT 股份有限公司製 WAX OP)1.0 重量單位、鄰苯二甲酸二辛酯 5.0 重量單位及耐衝擊性改良劑(I-1)15 重量單位(含接枝共聚合物(G-1)14.5 重量單位)，使用設定為攝氏 200 度、30 毫米半徑的單軸壓出機(PLAGIKEN 股份有限公司製)進行熔融壓出，再藉由 T 型模加工成厚 0.1 毫米、寬 17 公分的薄膜狀。所得薄膜表面以在 5000 平方公分範圍之 CCD 攝影機(飛達(FUTEC)股份有限公司製)進行觀察，對所得之影像信號進行處理並計算 200 微米以上的異物，以之作為耐衝擊性改良劑未分散物數。結果如表 1 所示。

(粒度判定)

所得之耐衝擊性改良劑樹脂粉末的粒度，體積平均粒子半徑比 75 微米大且未滿 1000 微米的物質判定為良好，1000 微米以上的物質判定為粗大化。

(實施例 2)

除使用表 1 所記載單體組成製作加工輔助劑(P-2)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-2)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

(實施例 3)

除使用表 1 所記載單體組成製作加工輔助劑(P-3)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-3)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

(實施例 4)

除使用表 1 所記載單體組成製作加工輔助劑(P-4)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-4)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

(實施例 5)

除使用表 1 所記載單體組成製作加工輔助劑(P-5)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-5)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

(比較例 1)

除不添加加工輔助劑外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-1)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

(比較例 2)

除不添加褐藻酸鈉外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-2)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

(比較例 3)

(接枝共聚物(G'-1)的製作)

將橡膠膠乳(R-1)227 重量單位(固形部分為 75 重量單位)、硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002 重量單位、乙烯二胺 4 乙酸·2 鈉鹽 0.004 重量單位、甲醛次硫酸鈉 0.1 重量單位及無水硫酸鈉 0.8 重量單位，置入 8 升玻璃製聚合機內攪拌至攝氏 60 度止。之後，將甲基甲基丙烯酸酯 18 重量單位及特-丁基氫過氧化物 0.1 重量單位的混合液，於 1.5 小時內連續追加，之後繼續攪拌 30 分鐘，再將苯乙烯 7 重量單位及特-丁基氫過氧化物 0.2 重量單位的混合液，於 2 小時內連續追加。之後繼續攪拌 1 小時，冷卻至常溫，而製造得到接枝共聚物膠乳(G'-1)。此接枝共聚物的體積平均粒子半徑為 0.18 微米。

除使用接枝共聚物(G'-1)且不使用加工輔助劑外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-3)，並進行耐衝擊強度及未分散物數等評估。結果如

表 1 所示。

(比較例 4)

除使用接枝共聚物(G'-1)且不使用褐藻酸鈉及加工輔助劑外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-4)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 1 所示。

[表 1]

	實施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
橡膠膠乳 單體(重量單位)	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1	R-1
丁二烯	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接枝膠乳 橡膠量(重量單位)	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G'-1	G'-1
	86	86	86	86	86	86	86	75	75
加工輔助劑 單體(重量單位)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5		P-1		
MMA	30	-	-	40	-		30		
BA	70	100	-	40	40		70		
BMA	-	-	100	-	-		-		
2EHA	-	-	-	20	-		-		
ST	-	-	-	-	60		-		
加工輔助劑(Mw)	15000	15000	15000	15000	15000		15000		
加工輔助劑 Tg(°C)	-22	-54	20	-8	20		-22		
耐衝擊性改良劑	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I'-1	I'-2	I'-3	I'-4
物理膠體量(重量單位)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	無	0.3	無
粒度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	粗大化	良好	良好
未分散物數(個)	60	84	177	102	190	5235	-	2103	63
Izod(千焦/平方公尺)	63	70	62	73	65	20	-	25	23

MMA：甲基丙烯酸甲酯

BA：正丁基丙烯酸

BMA：正丁基甲基丙烯酸

2EHA：2-乙己基丙烯酸

ST：苯乙烯

由實施例 1 至 5 與比較例 1 間比較可知，本發明熱可塑性樹脂組成物係得到未分散物較少、成形體外觀佳且發現有顯著高強度的成形體，而不使用加工輔助劑的比較例

1 則是未分散物較多、成形體外觀不佳且強度不佳。

由實施例 1 與比較例 2 間比較可知，具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)有改善含有高橡膠量接枝共聚合物之耐衝擊性改良劑粒度的效果。

由比較例 3 與比較例 4 可知，在接枝共聚合物橡膠量較少之情形下，雖然不使用具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物也可以得到良好粒度的樹脂粉末，也不會發生未分散物數的問題，但得不到實施例 1 至 5 的耐衝擊強度改良效果。

(實施例 6)

(丁二烯系橡膠聚合物(R-2)的製作)

將水 200 重量單位、油酸鈉 1.5 重量單位、硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002 重量單位、乙烯二胺 4 乙酸·2 鈉鹽 0.005 重量單位、甲醛次硫酸鈉 0.2 重量單位、磷酸三鉀 0.2 重量單位、丁二烯 46 重量單位、苯乙烯 24 重量單位及二異丙基苯氫過氧化物 0.1 重量單位，安置於攪拌機之耐壓聚合容器中，於攝氏 50 度下攪拌 7 小時後，添加丁二烯 30 重量單位及二異丙基苯氫過氧化物 0.05 重量單位。再於 2 小時候添加二異丙基苯氫過氧化物 0.05 重量單位，並攪拌 5 小時，得到聚合轉化率百分之 97、體積平均粒子半徑 0.09 微米的橡膠膠乳(R-2)。

(接枝共聚合物(G-2)的製作)

將橡膠膠乳(R-2)248 重量單位(固形部分為 82 重量單位)、硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002 重量單位、乙烯二胺 4

乙酸·2 鈉鹽 0.004 重量單位、甲醛次硫酸鈉 0.1 重量單位及無水硫酸鈉 1.5 重量單位，置入 8 升玻璃製聚合機內攪拌至攝氏 60 度止。之後，將甲基甲基丙烯酸酯 10 重量單位及特-丁基氫過氧化物 0.05 重量單位的混合液，於 1.5 小時內連續追加，之後繼續攪拌 30 分鐘，再將苯乙烯 8 重量單位及特-丁基氫過氧化物 0.1 重量單位的混合液，於 2 小時內連續追加。之後繼續攪拌 1 小時，冷卻至常溫，而製造得到接枝共聚合物膠乳(G-2)。接枝共聚合物粒子的體積平均粒子半徑為 0.18 微米。

除使用接枝共聚合物(G-2)膠乳外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-6)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(實施例 7)

除使用接枝共聚合物(G-2)及加工輔助劑(P-2)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-7)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(實施例 8)

除使用接枝共聚合物(G-2)及加工輔助劑(P-3)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-8)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(實施例 9)

除使用接枝共聚合物(G-2)及加工輔助劑(P-4)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-9)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(實施例 10)

除使用接枝共聚合物(G-2)及加工輔助劑(P-5)外，其餘與實施例 1 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I-10)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

除不添加加工輔助劑外，其餘與實施例 6 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-5)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(比較例 6)

除不添加褐藻酸鈉外，其餘與實施例 6 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-6)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(比較例 7)

(接枝共聚合物(G'-2)的製作)

除將橡膠膠乳(R-2)的量改為 227 重量單位(固形部分為 75 重量單位)外，其餘與實施例 6 之(接枝共聚合物(G-2)的製作)相同的方法，製造接枝共聚合物膠乳(G'-2)。此接枝共聚合物的體積平均粒子半徑為 0.18 微米。

除使用接枝共聚合物(G'-2)且不使用加工輔助劑外，其餘與實施例 6 相同的方法，調製耐衝擊性改良劑(I'-7)，並進行耐衝擊強度及未分散物數等評估。結果如表 2 所示。

(比較例 8)

除使用接枝共聚合物(G'-2)且不使用褐藻酸鈉及加工輔助劑外，其餘與實施例 6 相同的方法，調製耐衝擊性改

良劑(I'-8)，並進行耐衝擊強度、未分散物數等評估。結果如表2所示。

[表2]

	實施例					比較例			
	6	7	8	9	10	5	6	7	8
橡膠膠乳 單體(重量單位)	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2	R-2
丁二烯	76	76	76	76	76	76	76	76	76
ST	24	24	24	24	24	24	24	24	24
接枝膠乳 橡膠量(重量單位)	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2	G'-2	G'-2
	82	82	82	82	82	82	82	75	75
加工輔助劑 單體(重量單位)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5		P-1		
MMA	30	-	-	40	-		30		
BA	70	100	-	40	40		70		
BMA	-	-	100	-	-		-		
2EHA	-	-	-	20	-		-		
ST	-	-	-	-	60		-		
加工輔助劑(Mw)	15000	15000	15000	15000	15000		15000		
加工輔助劑 Tg(°C)	-22	-54	20	-8	20		-22		
耐衝擊性改良劑 物理膠體量(重量單位)	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I'-5	I'-6	I'-7	I'-8
粒度	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	無	0.3	無
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	粗大化	良好	良好
未分散物數(個)	71	60	150	103	188	6595	-	2579	63
Izod(千焦/平方公尺)	43	47	40	49	51	17	-	18	20

MMA：甲基丙烯酸甲酯

BA：正丁基丙烯酸

BMA：正丁基甲基丙烯酸

2EHA：2-乙己基丙烯酸

ST：苯乙烯

由實施例6至10與比較例5間比較可知，本發明熱可塑性樹脂組成物係得到未分散物較少、成形體外觀佳且發現有顯著高強度的成形體，而不使用加工輔助劑的比較例5則是未分散物較多、成形體外觀不佳且強度不佳。

由實施例6與比較例6間比較可知，具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)有改善含有高橡膠量接枝共聚合物之耐衝擊性改良劑粒度的效果。

由比較例 7 與比較例 8 可知，在接枝共聚合物橡膠量較少之情形下，雖然不使用具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物也可以得到良好粒度的樹脂粉末，也不會發生未分散物數的問題，但得不到實施例 6 至 10 的耐衝擊強度改良效果。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

一種新的熱可塑性樹脂組成物及其製造方法，係使用可單獨分離粗大化、塊狀化樹脂粉體且分散性良好的耐衝擊性改良劑而使高耐衝擊性的發現變可能。前述熱可塑性樹脂組成物及其製造方法，係為包括相對於熱可塑性樹脂(a)100重量單位且具有丁二烯系橡膠聚合物及硬質殼的接枝共聚合物(b)0.5重量單位至20重量單位的熱可塑性樹脂組成物。更包括相對於前述接枝共聚合物(b)100重量單位，具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)0.01重量單位至3.0重量單位以及加工輔助劑(d)0.01重量單位至10重量單位。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種熱可塑性樹脂組成物，包括熱可塑性樹脂(a)100重量單位及接枝共聚合物(b)0.5重量單位至20重量單位，

其特徵在於：

前述接枝共聚合物(b)係包括丁二烯系橡膠聚合物及硬質殼，且相對於前述接枝共聚合物(b)100重量單位，更包括具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)0.01重量單位至3.0重量單位，以及加工輔助劑(d)0.01重量單位至10重量單位。

2. 如申請專利範圍第1項所述的熱可塑性樹脂組成物，其中前述加工輔助劑(d)係由(間)丙烯酸酯0重量百分率至100重量百分率、芳香族乙烯單體0重量百分率至80重量百分率、可與前述(間)丙烯酸酯及前述芳香族乙烯單體共聚合的其他乙烯單體0重量百分率至20重量百分率所構成的單體混合物聚合而成且重量平均分子量為5000以上至300000以下的聚合物。

3. 如申請專利範圍第1或2項所述的熱可塑性樹脂組成物，其中前述加工輔助劑(d)係由甲基丙烯酸甲酯0重量百分率至60重量百分率、芳香族乙烯單體0重量百分率至80重量百分率、除甲基丙烯酸甲酯外之(間)丙烯酸酯20重量百分率至100重量百分率、以及可與前述材料共聚合的其他乙烯單體0重量百分率至20重量百分率所構成的單體混合物聚合而成的聚合物。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述的熱可塑性樹脂組成物，其中前述加工輔助劑(d)的玻璃轉移溫度不足攝氏 30 度。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的熱可塑性樹脂組成物，其中前述加工輔助劑(d)的玻璃轉移溫度不足攝氏 0 度。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述的熱可塑性樹脂組成物，其中前述具用以形成物理膠體性質的水溶性高分子化合物(c)係自羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素、水溶性褐藻酸衍生物、瓊脂、骨膠、鹿角菜膠、葡糖甘露聚糖、果膠、卡德蘭熱凝膠、結蘭膠及聚丙烯酸衍生物所組成之族群選擇 1 種或 2 種以上。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述的熱可塑性樹脂組成物，其中前述熱可塑性樹脂(a)係為氯乙烯系樹脂。

8. 一種熱可塑性樹脂組成物的製造方法，用以製造如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述的熱可塑性樹脂組成物，

其特徵在於：

從含有膠乳狀前述加工輔助劑(d)及膠乳狀前述接枝共聚物(b)的混合膠乳中得到粉體後，將前述粉體配合於前述熱可塑性樹脂(a)。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。