

申請日期：92-04-29	IPC分類
申請案號：9210998	C08F6/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	聚合體粒子及其製造方法
	英文	POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARING SAME
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	1. 植田貴志
	姓名 (英文)	1. Ueda Takashi
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (中文)	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
	住居所 (英文)	1.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 鐘淵化學工業股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. KANEKA CORPORATION(鐘淵化学工業株式会社)
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目2番4號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 武田正利
	代表人 (英文)	1. Masatoshi Takeda



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	2. 武田義規
	姓名 (英文)	2. Takeda Yoshinori
	國籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (中文)	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
	住居所 (英文)	2.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/04/30	2002-128970	有
日本 JP	2002/05/02	2002-130892	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張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

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域：

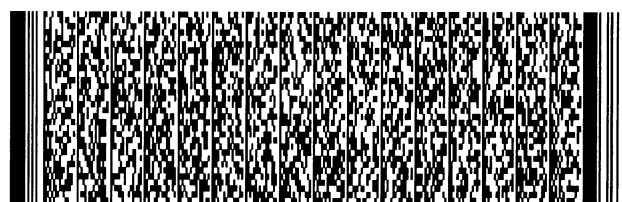
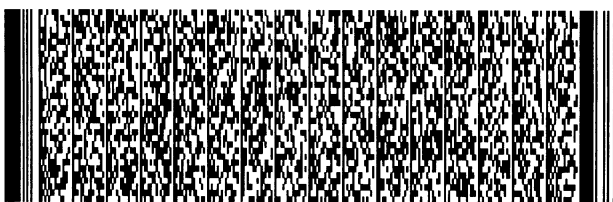
本發明係有關於一種以藉由乳化聚合所得到的聚合體被覆於藉由懸浮聚合所得到的平均粒徑 $50\sim 500\ \mu\text{m}$ 的聚合體粒子之成型用熱塑性聚合體粒子及其製造方法。

先前技術：

懸浮聚合法係容易控制聚合熱，由僅實施脫水—乾燥就能夠輕易地回收聚合體粒子方面觀之，作為聚氯乙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂等的通用熱塑性塑料之製造方法，而廣泛使用於工業方面。

然而，若以懸浮聚合法製造聚合體粒子，則其粒徑通常顯現廣分布，從目的的粒徑產生相當大的偏差之微粒聚合體也會同時生成。其結果，於脫水步驟中粉末成為濾布的網目堵塞的原因並導致過濾性極度惡化、粉末流入脫水排水中、細微粉末致網目堵塞的製程上的問題經常發生、因產生粉塵以致作業環境惡化、塵爆的危險性增加等，衍生這些不良的結果。

作為懸浮聚合時產生粉末的原因可舉出，由於聚合所使用的單體多少具有水溶性，開始進行懸浮聚合時伴隨著不少乳化的情形，或因攪拌而受到強力剪切致單體液滴過度分散等原因。目前為止，欲克服這些缺點，則對於前者係施行在聚合時所添加的分散穩定劑的種類與份量之選定（特開昭49—88987號公報等），對於後者係實施基於攪拌翼改良之流動狀態的均勻化之研討等。然而，即使併用這些技巧，欲完全控制微粒的產生卻多所困難，在排水處

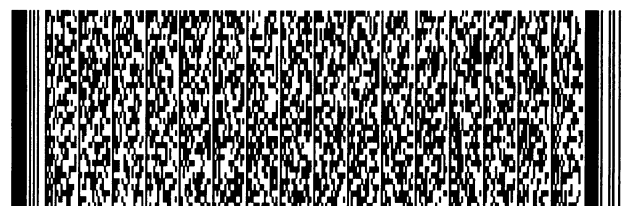
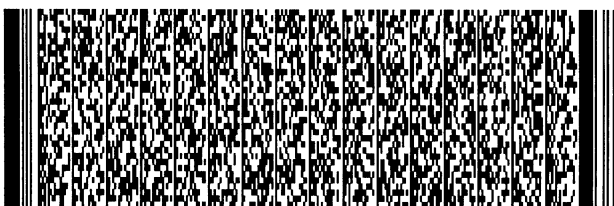


五、發明說明 (2)

理等方面，對製造業者而言相當不利。

並且，由於一般認為乳化聚合法係將造粒，回收後的接枝共聚物樹脂與硬質氯化塑料熔融混煉之際，藉由以接枝共聚物維持聚合時的粒徑之狀態，再分散至硬質塑料中而顯現耐衝擊強度，故廣泛地使用作為聚氯乙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯腈—苯乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂等的硬質塑料的耐衝擊性改良劑之製造方法。

通常，為了從乳化聚合膠乳回收目的的接枝共聚物，需要使膠乳凝析並回收的造粒操作。此種造粒操作不僅是回收粒子的粒徑分布、粉末量、流動性等粉體特性，而且脫水性或乾燥特性等，對於後處理時的生產性亦造成很大的影響。以往，由基於乳化聚合所製造的膠乳來回收粒狀聚合體時，一般係將凝固劑加入膠乳中，藉由在液相中凝固、熱處理等的操作而形成固液分散液狀之後，經脫水乾燥而得到粉粒狀合成樹脂。然而，在此種方法下，粉粒的形狀為不定形，含有相當量的細微粉末等，在製程上經常發生麻煩，由於產生粉塵致作業環境惡化等的問題也不斷發生。因而提出氣相凝固法（特開昭52—68285號公報）或緩慢凝析法（特開昭60—217224號公報）等的新式造粒法等，逐步展開各種改良研究。然而，不論有多努力，於前述各種造粒法的凝固步驟、洗滌步驟、乾燥步驟的用水量以及用電量，若與懸浮聚合法等相比較，則非常大，在節省能源方面仍難以說是令人滿意，故包含樹脂設計之新式造粒法的開發正受到期待。

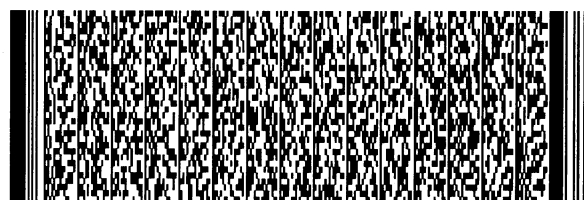
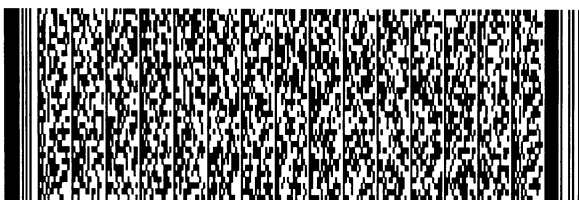


五、發明說明 (3)

另一方面，於成型加工的領域，一般作為熱塑性樹脂所使用的、亦即以成型機加工成製品的利用懸浮聚合所得到的聚合體很少有單獨加工的情形，通常係添加耐衝擊強度改性劑或加工性改良助劑等的品質改良劑。這些品質改良劑係如上述，通常藉由乳化聚合法加以製造。而以粉體來回收。一般而言，加工業者為了得到具優良物性的製品成型體，而添加品質改良劑於前述聚合體並加以混合，施行所謂的調配操作之後，實施成型加工。然而，此種調配操作由於產生粉塵致作業環境惡化等，而迫使加工業者減低作業效率為目前現況。

再一方面，特開昭57-45558號公報揭露，作為具有優異的摩擦帶電特性、且具有優異的吸濕性之靜電荷像顯像用調色劑係，在藉由懸浮聚合所形成的粒子以及該粒子的表面上，被覆著由基於乳化聚合而形成的微粒所構成的被覆層，由此被覆層所形成的靜電荷像顯像用調色劑。然而這種方法一旦回收藉由懸浮聚合所得到的聚合體之後，利用乳化聚合而得到聚合體，實施藉由此聚合體的被覆操作等，並無法解決來自懸浮聚合的粉末問題。

又特開2000-112174號公報揭露，作為調色劑的黏合性與低溫固定性並存之調色劑係，對於藉由懸浮聚合所得到的聚合體粒子的表面，95%以上被覆著藉由乳化聚合所得到的聚合體之靜電荷像顯像用調色劑。然而，這種方法係，以藉由乳化聚合所得到的聚合體被覆於藉由懸浮聚合所得到的聚合體之際，聚合體懸浮液中的聚合體固體成分



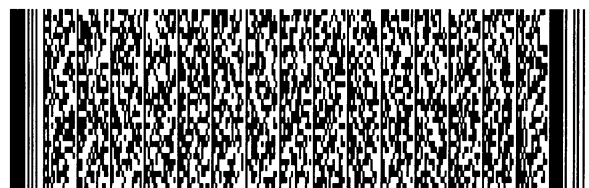
五、發明說明 (4)

濃度為25%以下，這種條件無法得到過濾性的改善效果，所使用的藉由懸浮聚合所得到的聚合體之平均粒徑為2~10 μm ，其本身係粉末，無法解決來自本發明的懸浮聚合之粉末問題。

美國專利第4307134號、4333969號、4333970號以及4385156號說明書揭露，作為發泡成型體製品所使用的聚合體係，以藉由乳化聚合所得到的聚合體被覆於懸浮聚合苯乙烯聚合體。然而，這些方法也無法解決來自懸浮聚合之粉末問題。

特開平06-179754號公報揭露，一種懸浮聚合體及其製造方法，於含有不黏著性顆粒、且具有比50°C低的玻璃轉移溫度之懸浮聚合體，其特徵在於：上述不黏著性顆粒具有一種被覆，係由具有比50°C高的玻璃轉移溫度之乳化聚合體所形成的不黏著性被覆。此種方法係為了防止藉由玻璃轉移溫度較低的懸浮聚合所得到的聚合體產生黏結而得以使用的方法。甚且，由於利用乳化聚合所得到的過量的聚合體之被覆會成為脫水時微粒生成的原因，故相對於藉由懸浮聚合所得到的聚合體100份，則藉由乳化聚合所得到的聚合體為2~10份，基於此，而無法解決來自本發明申請案的懸浮聚合之粉末問題。

又特開昭56-50907號公報揭露，將部分乳化聚合膠乳施予凝固，在攪拌下添加乙烯系單體於其中，將聚合系由乳化系轉化為懸浮系之後，以乳化-懸浮聚合法作為施行懸浮聚合的方法。這種方法能夠製造整體化的複合粒



五、發明說明 (5)

子，此複合粒子係將通常作為熱塑性樹脂所使用的藉由懸浮聚合所得到的聚合體以及係耐衝擊強度改良劑的藉由乳化聚合所得到的聚合體粒子施予整體化。並且若使用這種技巧，由於可得到能夠省略在乳化聚合膠乳的回收方面所需的凝固（造粒）步驟、所得到的粒子具有優美的球形、粉末極少、乾燥負荷較低（脫水後的含水率較低）的造粒粒子，故在能源消耗量方面比現行的乳化聚合法有利等，可大幅減輕懸浮聚合法與乳化聚合法的問題點。然而，此種方法，由於從乳化系轉化為懸浮系之際，系的黏度上昇極為顯著，致生成聚合垢；或者完成乳化聚合之後，再連續實施懸浮聚合，總聚合時間非常長等，故在生產性方面不佳。

因此，仍然無法一舉解決來自懸浮聚合法的粉末問題、來自乳化聚合法於乾燥時能源消耗量減少問題、以及加工業者的調配操作問題等，為其現狀。

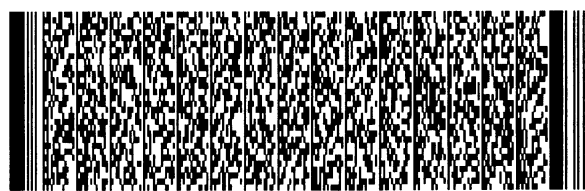
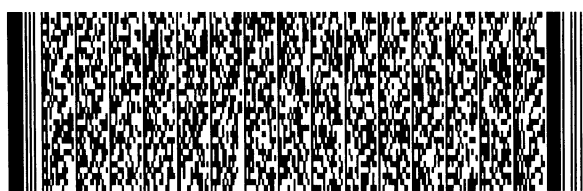
發明內容：

亦即，本發明係有關於一種以乳化聚合體22~100重量份被覆於平均粒徑50~500 μm 的懸浮聚合體粒子100重量份之成型用熱塑性聚合體粒子。

乳化聚合體係25~100重量份較佳。

乳化聚合體係30~100重量份較佳。

懸浮聚合體粒子係由（甲基）丙烯酸酯30~100重量%以及可與此酯共聚合的乙烯基單體0~70重量%所構成者較佳。

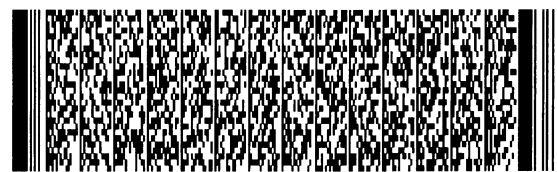


五、發明說明 (6)

乳化聚合體係由丙烯酸酯50~100重量%、芳香族乙烯基單體0~40重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~10重量%、以及多官能性單體0~5重量%所構成；且係由玻璃轉移溫度為0℃以下的橡膠膠乳之固體成分50~90重量份以及單體混合物10~50重量份所構成的成型用熱塑性聚合體粒子，而該單體混合物係由甲基丙烯酸酯10~100重量%、芳香族乙烯基單體0~90重量%、乙烯基氰單體0~25重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成者較佳。

乳化聚合體係由甲基丙烯酸甲酯50~95重量%、具有碳數2~8的烷基之甲基丙烯酸酯5~50重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物，而在由此混合物70~95重量份所形成的聚合體膠乳的存在下，添加由丙烯酸酯以及除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯所選擇的1種以上的單體20~80重量%、甲基丙烯酸甲酯20~80重量%、以及可共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物5~30重量份，使合計量成為100重量份，藉由施行接枝聚合所得到的聚合體為較佳。

乳化聚合體係將甲基丙烯酸甲酯40~99.99重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~59.99重量%、以及交聯性單體0.01~10重量%加以聚合所形成的聚合體膠乳，在此聚合體膠乳的固體成分10~60重量份的存在下，將由丙烯酸烷基酯60~99.9重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~39.9重量%、以及交聯性單體0.1~5重量%所構成的單體混合物



五、發明說明 (7)

40~90 重量份加以聚合，得到2層聚合體膠乳，在所得到的2層聚合體膠乳之固體成分100重量份的存在下，再對由（甲基）丙烯酸酯60~100重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~40重量%所構成的單體混合物11~67重量份施予聚合而形成3層結構，具有此種3層結構的乳化聚合體為較佳。

本發明係有關於一種成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，係對於由平均粒徑50~500 μm 的懸浮聚合體所形成的懸浮聚合體懸浮液、與乳化聚合體膠乳，以相對於懸浮聚合體粒子100重量份而乳化聚合體為22~100重量份的比率加以混合，將此聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子的固體成分濃度調整為25~35重量%，以乳化聚合體的維卡軟化溫度以下的溫度使電解質水溶液與此混合物相接觸，加熱至該維卡軟化溫度以上的溫度之後，利用固液分離來回收聚合體粒子。

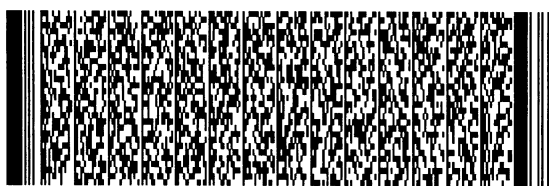
乳化聚合體係25~100重量份較佳。

乳化聚合體係30~100重量份較佳。

由懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合體膠乳所構成的混合物中的聚合體粒子之固體成分濃度係27~33重量%較佳。

懸浮聚合體粒子係由（甲基）丙烯酸酯30~100重量%、可與此酯共聚合的乙烯基單體0~70重量%所構成較佳。

乳化聚合體粒子係由丙烯酸酯50~100重量%、芳香族乙烯基單體0~40重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~10重量%、以及多官能性單體0~5重量%所構成；且對於

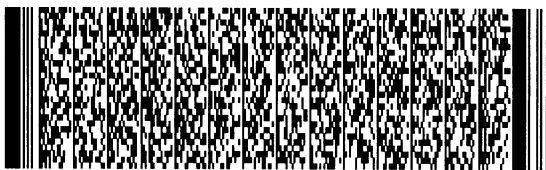


五、發明說明 (8)

玻璃轉移溫度為 0°C 以下的橡膠膠乳之固體成分50~90重量份，以由甲基丙烯酸酯10~100重量%、芳香族乙烯基單體0~90重量%、乙烯基氰單體0~25重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的單體混合物10~50重量份施予接枝聚合，藉由此種接枝聚合而得到為較佳。

乳化聚合體膠乳係由甲基丙烯酸甲酯50~95重量%、具有碳數2~8的烷基之甲基丙烯酸酯5~50重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物，對此混合物70~95重量份施予乳化聚合，而在所得到的聚合體膠乳的存在下，添加由丙烯酸酯以及除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯所選擇的1種以上的單體20~80重量%、甲基丙烯酸甲酯20~80重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物5~30重量份，使合計量成為100重量份，並施行接枝聚合所得到的聚合體為較佳。

乳化聚合體膠乳係將甲基丙烯酸甲酯40~99.99重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~59.99重量%、以及交聯性單體0.01~10重量%加以聚合而形成聚合體膠乳，在此聚合體膠乳的固體成分10~60重量份的存在下，將由丙烯酸烷基酯60~99.9重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~39.9重量%、以及交聯性單體0.1~5重量%所構成的單體混合物40~90重量份加以聚合，得到2層聚合體膠乳，在所得到的2層聚合體膠乳之固體成分100重量份的存在下，再對由(甲基)丙烯酸酯60~100重量%、以及可與這些共聚



五、發明說明 (9)

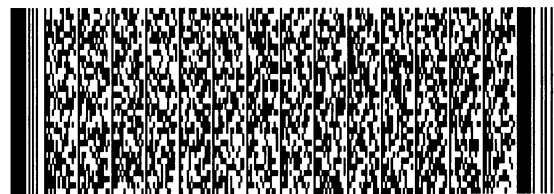
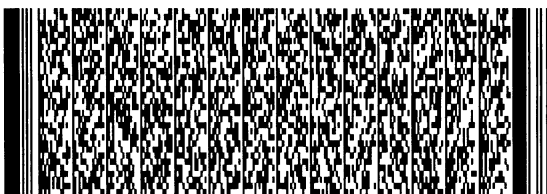
合的乙烯基單體0~40重量%所構成的單體混合物11~67重量份施予聚合而形成3層結構，具有此種3層結構的乳化聚合體為較佳。

電解質水溶液係無機鹽的水溶液較佳。

實施方式：

基於本發明的懸浮聚合所得到的聚合體（以下稱為懸浮聚合體）粒子係使用藉由對單體或單體混合物施行懸浮聚合所得到的平均粒徑50~500 μm 之聚合體粒子。作為單體或單體混合物係，由隨著所得到的聚合體而在粉塵控制方面效果顯著看來，含有（甲基）丙烯酸酯30~100重量%為較佳、而70~100重量%為更佳。若（甲基）丙烯酸酯的含量比30重量%少，則在成型加工上與本發明所使用的乳化聚合體之相容性惡化，而有難以獲得良好的成型體之傾向。並且，可與（甲基）丙烯酸酯共聚合的乙烯基單體的含量係0~70重量%較佳、而0~30重量%則更佳。

作為（甲基）丙烯酸酯，例如，可舉出：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等具有碳數為10以下的烷基之丙烯酸烷基酯類；或是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等具有碳數為10以下的烷基之甲基丙烯酸烷基酯類。這些酯類可單一或組合2種以上來使用。這些酯類當中，以能夠和本發明所使用的乳化聚合體相組合而獲得良好品質的成型體之觀點看來，係甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯為較佳。



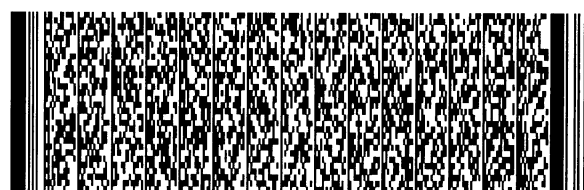
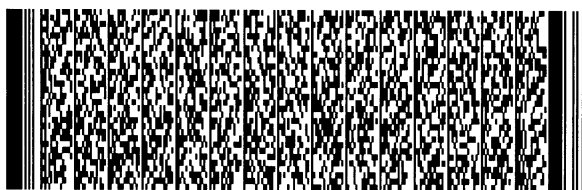
五、發明說明 (10)

又作為可共聚合的乙烯基單體，例如，可舉出：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯等的乙烯基芳烴類；丙烯酸、甲基丙烯酸等的乙烯基羧酸類；丙烯腈、甲基丙烯腈等的乙烯基氰類；氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等的鹵化乙烯基類；乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、異丁烯等的烯烴類；鹵化烯烴類；甲基丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、單乙二醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、縮水甘油甲基丙烯酸酯等的多官能性單體等。這些單體可單一或組合2種以上來使用。這些單體之中，以能夠和本發明所使用的乳化聚合體相組合而獲得良好品質的成型體之觀點看來，係苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、以及縮水甘油甲基丙烯酸酯為較佳。

懸浮聚合體粒子係，對這些單體的單一、或以2種以上的單體為主的單體組合物施予共聚合或接枝聚合之聚合體，而能夠製成此聚合體的單一或混合聚合體粒子。

懸浮聚合體粒子的平均粒徑係利用一般的懸浮聚合操作所得到的 $50\sim 500\ \mu\text{m}$ 的聚合體粒子，而 $75\sim 300\ \mu\text{m}$ 較佳、 $100\sim 250\ \mu\text{m}$ 更佳。平均粒徑若小於 $50\ \mu\text{m}$ ，則有導致過濾性惡化之傾向；若超過 $500\ \mu\text{m}$ ，則進一步將粒狀配合劑與本發明的成型用熱塑性聚合體粒子施予粉體混合時，和配合劑的混合均勻性有惡化之傾向。

作為懸浮聚合的分散穩定劑，可使用一般的無機系分



五、發明說明 (11)

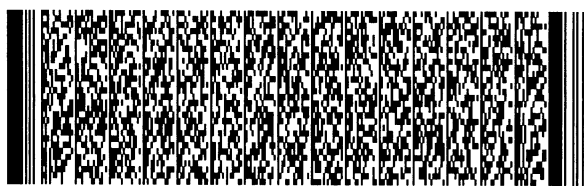
散劑或有機系分散劑。作為無機系分散劑，可舉出：碳酸鎂、磷酸三鈣等；而作為有機系分散劑，可舉出：澱粉、明膠、丙烯醯胺、部分皂化聚乙烯醇、部分皂化聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸及其鹽、纖維素、甲基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、聚環氧化物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑、磺化聚苯乙烯等的天然物以及合成高分子分散劑；再者，烷基苯磺酸鹽、脂肪酸鹽等的低分子分散劑或乳化劑。

作為懸浮聚合的聚合引發劑，可舉出：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等的過氧化物；或是偶氮二異丁腈等的偶氮化合物。

並且，為了調節分子量，可使用鏈轉移劑，作為鏈轉移劑，可舉出：碳數2~18的烷基硫醇、巰基乙酸酯、 β -巰基丙酸等的巰基酸；苄硫醇、或苯硫酚、甲苯硫酚、萘硫酚等的芳香硫醇等，而這些當中，尤以碳數4~12的烷基硫醇為較佳。

分散穩定劑、引發劑、鏈轉移劑的添加量可依照所使用的單體、懸浮聚合體粒子的物性加以適當地設定。

懸浮聚合體粒子的製造方法，可舉出：使單體或單體混合物懸浮於水中，就這樣實施聚合反應的方法；使單體或單體混合物的一部分懸浮於水中而開始進行聚合反應，隨著聚合反應的進行，將剩餘的單體或單體混合物的水懸浮液分為一階段或數階段、或是連續追加至聚合反應槽以實施聚合反應的方法；使單體或單體混合物的一部分懸浮

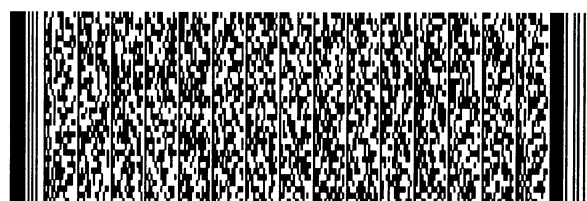
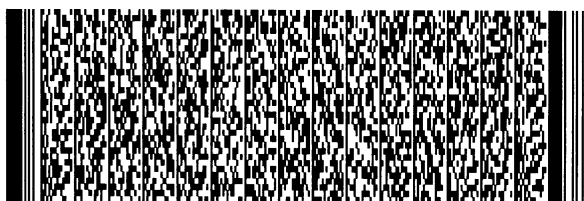


五、發明說明 (12)

於水中而開始進行聚合反應，隨著聚合反應的進行，將剩餘的單體或單體混合物分為一階段或數階段、或是連續追加至聚合反應槽以實施聚合反應的方法等，但並不限定這些方法，一般而言，可採用能夠使用的所有方法。

至於聚合引發劑及鏈轉移劑的添加方法並無特別的限制，但將聚合引發劑及鏈轉移劑兩者溶解於單體之後，使單體懸浮於水中，就這樣實施聚合反應的方法為較佳。聚合所需要的時間雖依引發劑的種類與量、或聚合溫度等之不同而有所差異，但通常為1~24小時。並且，於懸浮聚合時，亦可將增塑劑、潤滑劑、穩定劑、以及紫外線吸收劑等通常在硬質塑料進行成型加工時所添加的成分添加於單體中。

利用本發明的乳化聚合所得到的聚合體（以下稱為乳化聚合體）粒子，可舉出：對乙烯基系單體進行乳化聚合所得到的乳化聚合體較佳；而更佳者係（1）由丙烯酸酯50~100重量%、芳香族乙烯基單體0~40重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~10重量%、以及多官能性單體0~5重量%所構成，且於玻璃轉移溫度為0℃以下的橡膠膠乳之固體成分50~90重量份的存在下，將由甲基丙烯酸酯10~100重量%、芳香族乙烯基單體0~90重量%、乙烯基氰單體0~25重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的單體混合物10~50重量份加以接枝聚合，藉由此種接枝聚合所得到的乳化聚合體粒子；而更佳者係（2）由甲基丙烯酸甲酯50~95重量%、具有碳數2~8的烷基之甲基丙烯

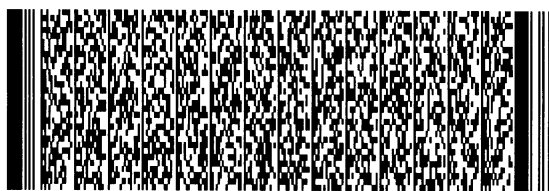


五、發明說明 (13)

酸酯5~50重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物，首先對此混合物70~95重量份施予乳化聚合，而在該生成聚合體膠乳的存在下，添加由丙烯酸酯以及除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯所選擇的1種以上的單體20~80重量%、甲基丙烯酸甲酯20~80重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%的混合物5~30重量份，使合計量成為100重量份，藉由施行接枝聚合所得到的乳化聚合體粒子；而特佳者係(3)將甲基丙烯酸甲酯40~99.99重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~59.99重量%、以及交聯性單體0.01~10重量%加以聚合所形成的聚合體膠乳，在此聚合體膠乳的固體成分10~60重量份的存在下，將由丙烯酸烷基酯60~99.9重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~39.9重量%、以及交聯性單體0.1~5重量%所構成的單體混合物40~90重量份加以聚合，得到2層聚合體膠乳，在所得到的2層聚合體膠乳之固體成分100重量份的存在下，再對由(甲基)丙烯酸酯60~100重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~40重量%所構成的單體混合物11~67重量份施行聚合而形成3層結構，具有此種3層結構的乳化聚合體粒子。

前述(1)~(3)的乳化聚合體粒子之一般製造方法，例如，詳述於特開平2-269755號公報、特開平8-217817號公報。

前述(1)~(3)的乳化聚合體粒子適於使用的理由係，由於作為熱塑性樹脂的品質改良劑而廣泛地使用前述



五、發明說明 (14)

乳化聚合體粒子，在回收作為本發明的聚合體粒子時，可發現這些聚合體粒子具有各種改善品質的效果。具體而言，乳化聚合體(1)係，在將本發明的成型用熱塑性聚合體粒子施予成型加工所得到的成型體之耐衝擊強度改善方面為較佳；乳化聚合體(2)係，在本發明的成型用熱塑性聚合體粒子的成型加工性改善方面為較佳；而乳化聚合體(3)係，在將本發明的成型用熱塑性聚合體粒子施予成型加工所得到的成型體之耐衝擊強度及透明性的改善方面為較佳。

然而本發明的乳化聚合體並不限於這些，例如以由下述的單體群組之中所選出的1種或2種以上的單體為主之單體組合物，而能夠使用對此單體組合物施行共聚合或接枝聚合的聚合體膠乳粒子之單一或2種以上者。而此處所謂「以某種單體為主」係指下述單體包含單體組合物中的50重量%以上者。

作為單體，可舉出：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等具有碳數10以下的烷基之丙烯酸烷基酯類；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等具有碳數10以下的烷基之甲基丙烯酸烷基酯類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯等的乙烯基芳烴類；丙烯酸、甲基丙烯酸等的乙烯基羧酸類；丙烯腈、甲基丙烯腈等的乙烯基氰類；氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等的鹵化乙烯基類；乙酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、異丁烯等



五、發明說明 (15)

的烯烴類；甲基丙烯酸烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、單乙二醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、縮水甘油甲基丙烯酸酯等的多官能性單體等。

乳化聚合體粒子的平均粒徑並未特別加以限定，但利用一般的乳化聚合所得到的平均粒徑為 $0.05\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 較佳、 $0.06\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 更佳。若平均粒徑在此範圍之外，則將本發明的成型用熱塑性聚合體粒子施予成型加工時的加工性；以及所得到的成型體的耐衝擊強度、透明性有惡化的傾向。

並且，於前述較佳的乳化聚合體(1)所述的由丙烯酸酯 $50\sim 100$ 重量%、芳香族乙烯基單體 $0\sim 40$ 重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體 $0\sim 10$ 重量%、以及多官能性單體 $0\sim 5$ 重量%所構成的橡膠膠乳之固體成分係玻璃轉移溫度為 $0\ ^\circ\text{C}$ 以下較佳、 $-30\ ^\circ\text{C}$ 以下則更佳。乳化聚合體的玻璃轉移溫度若超過 $0\ ^\circ\text{C}$ ，則將本發明的成型用熱塑性聚合體粒子施予成型加工所得到的成型體之耐衝擊強度的改善有受到抑制的傾向。

本發明的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法係，由基於懸浮聚合所製造的平均粒徑 $50\sim 500\ \mu\text{m}$ 的懸浮聚合體粒子所形成的懸浮聚合體懸浮液，調整此懸浮聚合體懸浮液的步驟；相對於懸浮聚合體粒子 100 重量份，乳化聚合體膠乳係以 $22\sim 100$ 重量份來加以混合的步驟；將此混合物中的聚合體混合懸浮液中的固體成分濃度調整至 $25\sim 35$ 重



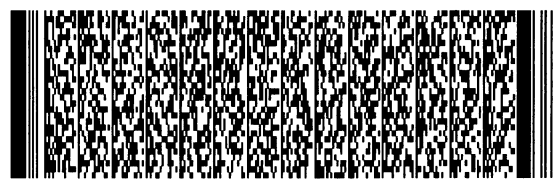
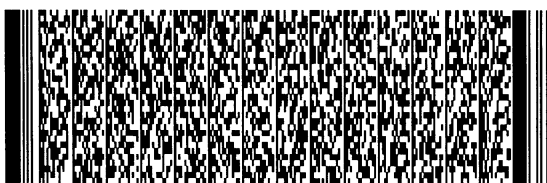
五、發明說明 (16)

量%的步驟；於乳化聚合體的維卡軟化溫度以下的溫度將電解質水溶液添加於聚合體混合懸浮液的步驟；將聚合體混合懸浮液加熱至乳化聚合體的維卡軟化溫度以上的溫度之步驟；利用固液分離以回收成型用熱塑性聚合體粒子的步驟等所組成。基於本發明的製造方法，以乳化聚合體均勻地被覆於懸浮聚合體粒子表面，進一步可大幅減少成為過濾性惡化原因的微粒聚合體之殘留。

對於利用懸浮聚合所製造的懸浮聚合體懸浮液、與利用乳化聚合所製造的乳化聚合體膠乳施予混合的方法係，在攪拌下，將乳化聚合體膠乳添加於懸浮聚合體懸浮液、或將懸浮聚合體懸浮液添加於乳化聚合體膠乳為較佳。藉由對懸浮聚合體懸浮液、與利用乳化聚合所製造的乳化聚合體膠乳施予混合，而能夠得到聚合體混合懸浮液。

本發明的聚合體粒子的懸浮聚合體與乳化聚合體的固體成分比係，相對於懸浮聚合體100重量份，乳化聚合體為22~100重量份、而25~100重量份較佳、30~100重量份更佳。相對於懸浮聚合體100重量份，乳化聚合體若小於22重量份，則添加電解質水溶液之後，在系中也還殘留著微粒聚合體，其結果，由於未顯現過濾性的改善效果，故不佳。並且，相對於懸浮聚合體100重量份，乳化聚合體若超過100重量份時，則因所得到的聚合體之脫水後含水率偏高，故不佳。

將乳化聚合體膠乳與懸浮聚合體懸浮液加以混合的情形，乳化聚合體膠乳及懸浮聚合體懸浮液的固體成分濃度

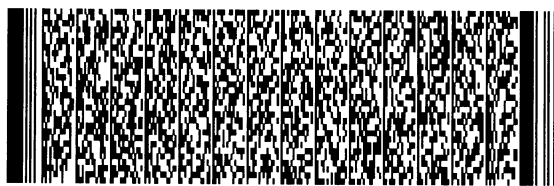


五、發明說明 (17)

並無特別限制，通常在聚合操作所得到的乳化聚合體膠乳或懸浮聚合體懸浮液就直接加以使用，在製造上最為簡便，故較佳。通常，乳化聚合體膠乳的固體成分濃度係25~55重量%較佳、25~45重量%更佳、30~45重量%又更佳、30~40重量%則特佳。懸浮聚合體懸浮液的固體成分濃度係25~55重量%較佳、30~45重量%更佳、33~45重量%又更佳、35~40重量%則特佳。混合時的溫度係5℃以上較佳，比5℃更低時，則由於其後的熱處理操作的實際使用量變得很大而有不佳的傾向。

再者，懸浮聚合體與乳化聚合體的聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子之固體成分濃度係25~35重量%較佳、27~33重量%則更佳。添加電解質水溶液時在聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子之固體成分濃度若小於25重量%，則在添加電解質水溶液並實施加熱處理之後，在聚合體懸浮液中經常發生粒徑50 μm 以下的微小凝聚體之生成，以致過濾性惡化，同時脫水後含水率偏高。並且，添加電解質水溶液時的聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子之固體成分濃度若高於35重量%時，則經常發生介入乳化聚合體的二次凝聚粒子之生成，且脫水後含水率偏高。

其次對於製造本發明的聚合體粒子係，使電解質水溶液與上述的懸浮聚合體粒子懸浮液及乳化聚合膠乳的聚合體混合懸浮液相接觸。與電解質水溶液的接觸係，在攪拌下藉由添加電解質水溶液至懸浮聚合體懸浮液及乳化聚合膠乳的聚合體混合懸浮液中來加以實施為較佳。藉由此操

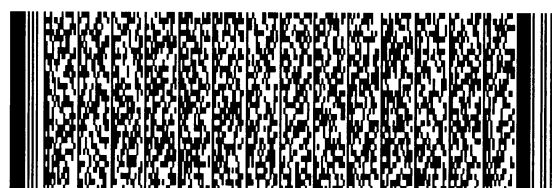


五、發明說明 (18)

作，乳化聚合體粒子、以及懸浮聚合時所生成的微粒聚合體在懸浮聚合體粒子的表面凝析（析出），而被覆於懸浮聚合體粒子表面。

作為可使用於本發明的電解質水溶液，若為具有可凝析、凝固前述高分子膠乳的性質之有機酸（鹽）或無機酸（鹽）的水溶液則較佳，例如：氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、溴化鈉、溴化鉀、溴化鋰、碘化鉀、碘化鈉、硫酸鉀、硫酸鈉、硫酸銨、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、氯化鋇、氯化亞鐵、氯化鐵、氯化鎂、硫酸鐵、硫酸鋁、鉀明礬、鐵明礬等的無機鹽類的水溶液；鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等的無機酸類的水溶液；乙酸、甲酸等的有機酸類及其水溶液；乙酸鈉、乙酸鈣、甲酸钠、甲酸鈣等的有機酸鹽類的水溶液，可對這些水溶液單一或混合2種以上來使用。特別是，由懸浮聚合體粒子表面以乳化聚合體加以被覆的均勻性、成為過濾性惡化原因的微粒聚合體殘留的大幅減少、以及排水處理的容易性等方面觀之，則可合適地使用氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、氯化銨、氯化鈣、氯化鎂、硫酸鎂、氯化鋇、氯化亞鐵、硫酸鋁、鉀明礬、鐵明礬等的無機鹽類的水溶液；或鹽酸、硫酸、硝酸等的無機酸類的水溶液。

於本發明所使用的電解質水溶液的濃度係0.001重量%以上較佳、0.1重量%以上更佳、而1重量%以上特佳。電解質水溶液的濃度若小於0.001重量%，則為了使乳化聚合體



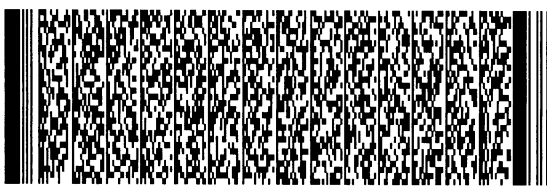
五、發明說明 (19)

粒子凝析，必須添加大量的電解質水溶液，其後在熱處理操作時，實際使用量變得很大故不佳。

添加電解質水溶液於本發明的懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合膠乳混合物中係需要以乳化聚合體粒子的維卡軟化溫度以下的溫度來實施。在添加電解質水溶液時，懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合膠乳的混合物之溫度若超過乳化聚合體的維卡軟化溫度，則不僅所生成的聚合體粒子的形狀有所歪斜、脫水後含水率偏高，而且殘留著未凝固的乳化聚合體，導致過濾性極度的惡化，而有聚合體粒子間經常發生凝聚的傾向。

並且本發明中，添加電解質水溶液於懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合膠乳混合物中，是必須在懸浮聚合體粒子懸浮液與乳化聚合膠乳混合之後來實施。其理由在於，當懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合膠乳混合時，若有電解質水溶液存在，則不僅所生成的聚合體粒子的形狀有所歪斜、脫水後含水率偏高，而且殘留著未凝固的乳化聚合體，導致過濾性有極度惡化的傾向。例如，若添加電解質水溶液於懸浮聚合體懸浮液之後，再添加聚合體膠乳，則會發生在懸浮聚合體粒子表面的乳化聚合體被覆之均勻性減低、以及成為過濾性惡化原因的微粒聚合體殘留量大幅增加等問題。

本發明的成型用熱塑性聚合體粒子係，以乳化聚合體22~100重量份來被覆懸浮聚合體粒子100重量份之成型用熱塑性聚合體。乳化聚合體係25~100重量份較佳、30~100



五、發明說明 (20)

重量份則更佳。相對於懸浮聚合體100重量份，乳化聚合體若小於22重量份，則添加電解質水溶液之後，在系中會殘留著微粒聚合體，其結果，由於未顯現過濾性的改善效果，故不佳。並且，相對於懸浮聚合體100重量份，乳化聚合體若超過100重量份時，則因所得到的聚合體之脫水後含水率偏高，故不佳。

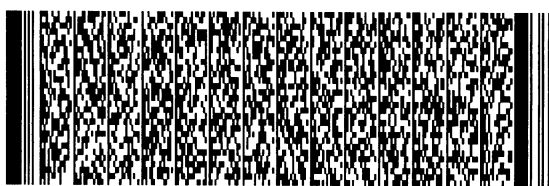
此處，所謂被覆係指除了將懸浮聚合體粒子的全部表面以乳化聚合體加以被覆之外，也意指將聚合體粒子的表面之一部分以乳化聚合體加以被覆。

並且，基於以乳化聚合體被覆於懸浮聚合體粒子，則懸浮聚合體粒子的平均粒徑與被覆前相比大了3~50%。平均粒徑的變化若小於3%，則系中殘留著微粒聚合體，其結果，未能顯現過濾性的改善效果。

於懸浮聚合體粒子的表面以乳化聚合體被覆50%以上為較佳、而被覆60%以上則更佳。被覆的面積若低於50%，則回收後的成型用熱塑性聚合體粒子的粉體特性有惡化的趨勢。

並且，本發明所得到的成型用熱塑性聚合體粒子係，可為所有的懸浮聚合體粒子未以乳化聚合體來被覆，也可為包含未以乳化聚合體被覆的殘餘的懸浮聚合體粒子、未被覆懸浮聚合體粒子的殘餘的乳化聚合體粒子。

對於製造本發明的成型用熱塑性聚合體粒子，懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合膠乳混合物中的乳化聚合膠乳的比率較高的情形、或是電解質水溶液的添加速度為很快的情



五、發明說明 (21)

形、或是電解質水溶液濃度很高的情形，則在電解質水溶液添加時可看出明顯的黏度上昇的情形。這種情形，可於系中加入適當的水等，在能夠維持一般的攪拌狀態的程度下，實施降低系的黏度之操作。電解質水溶液的量雖依懸浮聚合體粒子懸浮液與乳化聚合膠乳混合物中的乳化聚合體的比率當然有所不同，但於熱處理後可添加使未凝固的乳化聚合體粒子不存在的量以上。

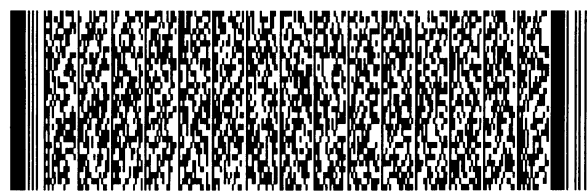
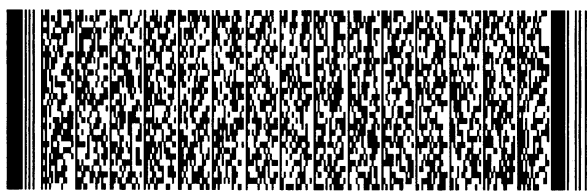
對於製造本發明的粒狀聚合體組合物，僅添加電解質水溶液於懸浮聚合體粒子懸浮液與乳化聚合膠乳混合物中並無法得到低含水率的聚合體粒子。電解質水溶液係酸性水溶液，造粒後的懸浮液顯示酸性時，則以氫氧化鈉等的鹼加以中和之後，又電解質水溶液為中性的水溶液時，就直接以 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理為較佳。基於此，而使被覆於懸浮聚合體粒子表面的乳化聚合體粒子之凝聚體緻密化，聚合體粒子的含水率降低。其後，若依照傳統方法來實施脫水與乾燥，則可得到本發明的聚合體粒子。

其次基於實施例對本發明作更詳細的說明，但本發明並非僅限於該實施例。

利用以下所示的實施例與比較例所得到的聚合體粒子懸浮液之過濾性評估、過濾排水的顏色之評估、微粒聚合體成分含量的定量、以及脫水後含水率之測定係利用以下所示的方法來實施。

(過濾性)

對以實施例及比較例所得到的聚合體粒子懸浮液500g



五、發明說明 (22)

(固體成分濃度：約30重量%)，於內孔徑110mm的努採漏斗，使用直徑110mm的濾紙(以JIS P 3801所規定的保留粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ ，濾水時間為80秒鐘的濾紙)，以吸氣器來吸引過濾時，設為：

約350ml的水在10秒鐘以內完成過濾 ○

約350ml的水需要10~60秒鐘完成過濾 △

約350ml的水需要60秒鐘以上完成過濾 X

(過濾排水的顏色)

以實施例及比較例所得到的聚合體粒子懸浮液500g(固體成分濃度：約30重量%)，於內孔徑110mm的努採漏斗，使用直徑110mm的濾紙(以JIS P 3801所規定的保留粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ ，濾水時間為80秒鐘的濾紙)，對此懸浮液以吸氣器來吸引過濾時的過濾排水，就直接使用分光光度計((股份)日立製造廠製、U-2000)來測定在波長546nm的濁度，作為過濾排水的顏色之基準，設為：

濁度小於5% ○

濁度為5~25% △

濁度超過25% X

(微粒聚合體成分含量)

對以實施例及比較例所得到的聚合體粒子懸浮液500g(固體成分濃度：約30重量%)，於25℃靜置24小時之後，採取懸浮液的上層澄清液10g，置入100℃熱風對流型乾燥機12小時以蒸發水分。微粒聚合體成分含量係將乾燥前的上層澄清液的重量設為W1，乾燥後的重量設為W2，而



五、發明說明 (23)

由第1式求得。

第1式：微粒聚合體成分含量 (%) = $(W2/W1) \times 100$
(脫水後含水率的測定)

對以實施例及比較例所得到的聚合體懸浮液30 g (固體成分濃度：30重量%)，以吸氣器來吸引過濾之後，回收脫水樹脂，置入100℃熱風對流型乾燥機12小時以蒸發水分。脫水後含水率係將乾燥前的剛脫水後樹脂重量設為Ww，乾燥後樹脂重量設為Wd，而由第2式求得。

第2式：脫水後含水率 (%) = $[(Ww - Wd)/Wd] \times 100$

在以下的實施例及比較例之中所使用的「份」與「%」係各別表示「重量份」及「重量%」。

(玻璃轉移溫度的測定)

對於以實施例及比較例所得到的懸浮聚合體粒子，利用差示掃描熱量計 (SEIKO電子工業 (股份) 製 DSC220C) 以5℃/分鐘的昇溫條件來測定玻璃轉移溫度。

(維卡軟化溫度的測定)

乳化聚合體的維卡軟化溫度之測定係依據JIS K7206 A50法來實施。試片係將利用聚合所得到的乳化聚合體藉由凝固、熱處理、乾燥來加以回收，以擠塑成型機製成丸粒之後，再以壓塑成型機製作成片材。

(實施例1)

(懸浮聚合體粒子之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入去離子水220份、3%-PVA水溶液15份 (GH-20：日本合成化學工業 (股份))

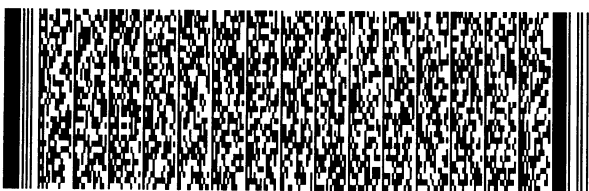


五、發明說明 (24)

製)，於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯0.5份、過氧化苯甲醯0.5份之丙烯酸丁酯100份的單體於其中，調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約 $250\ \mu\text{m}$ 。其後，於 $60\ ^\circ\text{C}$ 2小時、 $70\ ^\circ\text{C}$ 2小時、 $80\ ^\circ\text{C}$ 2小時、 $90\ ^\circ\text{C}$ 1小時階段性地昇溫加熱以完成聚合，製得聚合體固體成分濃度30%、玻璃轉移溫度 $-53\ ^\circ\text{C}$ 、聚合體粒徑 $200\ \mu\text{m}$ 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入水250份、油酸鈉0.04份、硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002份、EDTA · 2Na 鹽0.008份以及甲醛化次硫酸鈉0.2份，進行氮氣置換之後，昇溫至 $50\ ^\circ\text{C}$ 。添加丙烯酸丁酯100份、甲基丙烯酸烯丙酯1份以及過氧化氫異丙苯0.2份的混合液之10重量%於其中。1小時之後，再經5小時追加剩餘的90重量%混合液。並且，於追加剩餘混合液之同時，經5小時連續追加將1份硬酯酸鉀調配成5%水溶液者。再進行1小時的聚合，而得到聚合轉化率99%、平均粒徑 $0.18\ \mu\text{m}$ 、玻璃轉移溫度 $-40\ ^\circ\text{C}$ 的丙烯酸酯系橡膠膠乳。其次，於具有攪拌機之反應器中置入前述丙烯酸酯系橡膠膠乳275份（固體成分75份）、硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002份、EDTA · 2Na 鹽0.004份以及甲醛化次硫酸鈉0.1份，進行氮氣置換之後，昇溫至 $70\ ^\circ\text{C}$ 。經3小時追加甲基丙烯酸甲酯23份、丙烯酸丁酯2份以及過氧化氫異丙苯0.1份的混合液於其中，再進行1小時的後聚合，而得到平均粒徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 、維卡軟化溫度 $75\ ^\circ\text{C}$ 的



五、發明說明 (25)

乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 90 份 (固體成分 30 份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液 332 份 (固體成分 100 份) 中，調整此混合物 (固體成分濃度 31%) 至 50 °C 之後，在攪拌下於 10 分鐘內滴入 1.0% 氯化鈣水溶液 50 份。其後，於攪拌中昇溫至 90 °C 進行熱處理，得到平均粒徑 220 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。對於所得到的成型用熱塑性聚合體粒子的過濾性、過濾排水的顏色、微粒聚合體成分含量、脫水後含水量加以評估，結果如第 1 表所示。

(實施例 2)

(懸浮聚合體粒子之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入去離子水 220 份、3%-PVA 水溶液 15 份 (GH-20：日本合成化學工業 (股份) 製)，於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯 0.5 份、過氧化苯甲醯 0.5 份之丙烯酸丁酯 75 份與甲基丙烯酸甲酯 25 份的混合單體於其中，調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約 250 μm 。其後，於 60 °C 2 小時、70 °C 2 小時、80 °C 2 小時、90 °C 1 小時階段性地昇溫加熱以完成聚合，製得聚合體固體成分濃度 30%、玻璃轉移溫度 -15 °C、聚合體粒徑 180 μm 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例 1 同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠



五、發明說明 (26)

乳 (A) 。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 90 份 (固體成分 30 份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液 (B) 332 份 (固體成分 100 份) 中，調整此混合物 (固體成分濃度 31%) 至 50 °C 之後，在攪拌下於 10 分鐘內滴入 1.0% 氯化鈣水溶液 50 份。其後，於攪拌中昇溫至 90 °C 進行熱處理，得到平均粒徑 200 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第 1 表所示。

(實施例 3)

(懸浮聚合體粒子之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入去離子水 220 份、3%-PVA 水溶液 5 份 (GH-20：日本合成化學工業 (股份) 製)，於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯 0.5 份、過氧化苯甲醯 0.5 份之丙烯酸丁酯 50 份與甲基丙烯酸甲酯 50 份的混合單體於其中，調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約 250 μm 。其後，於 60 °C 2 小時、70 °C 2 小時、80 °C 2 小時、90 °C 1 小時階段性地昇溫加熱以完成聚合，製得聚合體固體成分濃度 30%、玻璃轉移溫度 35 °C、平均粒徑 160 μm 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例 1 同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)



五、發明說明 (27)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 90 份 (固體成分30份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液332份 (固體成分100份) 中，調整此混合物 (固體成分濃度31%) 至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑190 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第1表所示。

(實施例4)

(懸浮聚合體粒子之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入去離子水220份、3%-PVA水溶液15份 (GH-20：日本合成化學工業 (股份) 製)，於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯0.5份、過氧化苯甲醯0.5份之丙烯酸丁酯25份與甲基丙烯酸甲酯75份的混合單體於其中，調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約250 μm 。其後，於60℃2小時、70℃2小時、80℃2小時、90℃1小時階段性地昇溫加熱以完成聚合，製得聚合體固體成分濃度30%、玻璃轉移溫度72℃、平均粒徑150 μm 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 90 份 (固體成分30份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液332份



五、發明說明 (28)

(固體成分100份)中，調整此混合物(固體成分濃度31%)至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑175 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第1表所示。

(實施例5)

(懸浮聚合體粒子之製造)

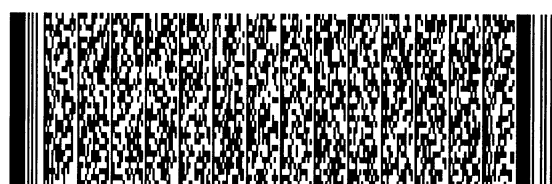
於具有攪拌機之反應器中置入去離子水220份、3%-PVA水溶液5份(GH-20：日本合成化學工業(股份)製)，於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯0.5份、過氧化苯甲醯0.5份之甲基丙烯酸甲酯100份的單體於其中，調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約250 μm 。其後，於60℃2小時、70℃2小時、80℃2小時、90℃1小時階段性地昇溫加熱以完成聚合，製得聚合體固體成分濃度30%、玻璃轉移溫度105℃、平均粒徑150 μm 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)90份(固體成分30份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)中，調整此混合物(固體成分濃度31%)至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶



五、發明說明 (29)

液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑180 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第1表所示。

(實施例6)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)67份(固體成分22份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)中，調整此混合物(固體成分濃度31%)至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑170 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第1表所示。

(實施例7)

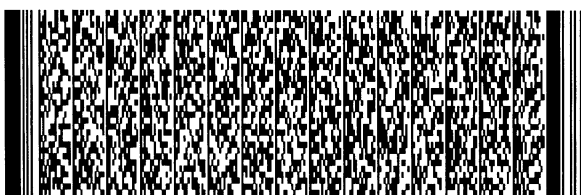
(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)



五、發明說明 (30)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 152 份 (固體成分 50 份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液 332 份 (固體成分 100 份) 中，添加去離子水 75 份於此混合物之後 (固體成分濃度 27%)，調整至 50 °C，在攪拌下於 20 分鐘內滴入 1.0% 氯化鈣水溶液 100 份。其後，於攪拌中昇溫至 90 °C 進行熱處理，得到平均粒徑 180 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第 1 表所示。

(實施例 8)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例 4 同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例 1 同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A)。

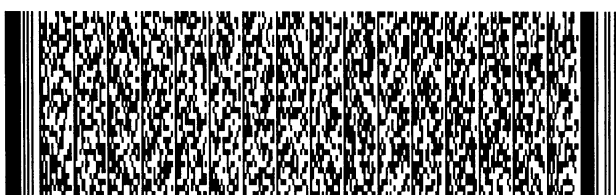
(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 304 份 (固體成分 100 份)，在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液 332 份 (固體成分 100 份) 中，添加去離子水 150 份於此混合物之後 (固體成分濃度 25%)，調整至 50 °C，在攪拌下於 30 分鐘內滴入 1.0% 氯化鈣水溶液 100 份。其後，於攪拌中昇溫至 90 °C 進行熱處理，得到平均粒徑 190 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第 1 表所示。

(實施例 9)

(懸浮聚合體粒子之製造)

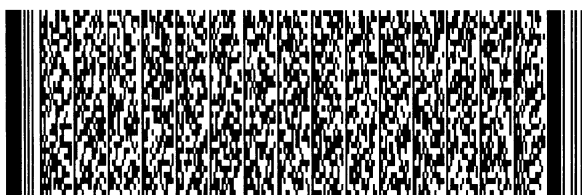
與實施例 4 同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。



五、發明說明 (31)

(乳化聚合體之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入去離子水220份、硼酸0.3份、碳酸鈉0.03份、月桂醯替肌氨酸鈉0.09份、甲醛化次硫酸鈉0.09份、乙二胺四乙酸鈉0.006份、以及硫酸亞鐵7水鹽0.002份，進行氮氣置換之後，昇溫至80℃。一併添加由甲基丙烯酸甲酯25份、甲基丙烯酸烯丙酯0.1份、以及第三丁基過氧化氫0.1份所形成的單體混合物之中的25%於其中，進行45分鐘聚合。接著經1小時連續追加此混合液的剩餘75%。追加完成後，於相同溫度保持2小時，完成聚合。並且，於其間追加0.2份的月桂醯替肌氨酸鈉。所得到的最內層交聯甲基丙烯酸系聚合體膠乳中的聚合體粒子之平均粒徑為1600Å（利用546nm的波長之光散射求得），聚合轉化率（聚合生成量/單體加入量×100）為98%。接著將所得到的交聯甲基丙烯酸系聚合體膠乳在氮氣流中保持於80℃，添加過硫酸鉀0.1份之後，經5小時連續追加丙烯酸正丁酯41份、苯乙烯9份、以及甲基丙烯酸烯丙酯1份的單體混合液。於其間分3次添加油酸鉀0.1份。單體混合液追加完畢後，為了完成聚合再添加0.05份的過硫酸鉀，保持2小時。所得到的聚合體之平均粒徑為2300Å，聚合轉化率為99%。接著，將所得到的橡膠狀聚合體膠乳保持於80℃，添加過硫酸鉀0.02份之後，經1小時連續追加甲基丙烯酸甲酯24份、丙烯酸正丁酯1份、第三十二烷硫醇0.1份的混合液。單體混合液追加完畢後，保持1小時，而得到具有平均粒徑0.25 μm的多層結構、維卡



五、發明說明 (32)

軟化溫度 90°C 的乳化聚合接枝共聚物膠乳(B)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(B) 96份(固體成分30份)與懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)加以混合,調整此混合物(固體成分濃度30%)至 60°C 之後,在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後,於攪拌中昇溫至 95°C 進行熱處理,得到平均粒徑 $180\ \mu\text{m}$ 的成型用熱塑性聚合體粒子,評估結果如第1表所示。

(實施例10)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行,製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

於具有攪拌機之反應器中置入去離子水200份、丁二酸二辛酯磺酸鈉1份、以及過硫酸鉀0.03份,進行氮氣置換之後,昇溫至 65°C 。經4小時添加由甲基丙烯酸甲酯84份以及甲基丙烯酸丁酯16份所構成的單體混合物於其中之後,繼續加熱攪拌1小時,實際完成聚合反應。其後經1小時添加由丙烯酸丁酯11份以及甲基丙烯酸甲酯9份所構成的單體混合物之後,再於 65°C 實施1.5小時聚合,而得到平均粒徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 、維卡軟化溫度 90°C 的乳化聚合接枝共聚物膠乳(C)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(C)



五、發明說明 (33)

67份(固體成分25份)與懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)加以混合,調整此混合物(固體成分濃度31%)至70℃之後,在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後,於攪拌中昇溫至95℃進行熱處理,得到平均粒徑180 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子,評估結果如第1表所示。

(實施例11)

(懸浮聚合體粒子之製造)

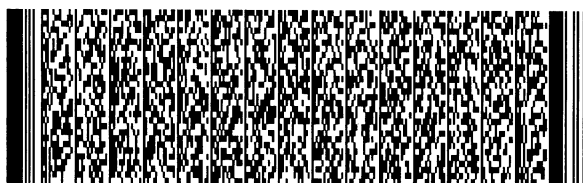
於具有攪拌機之反應器中置入去離子水220份、3%-PVA水溶液15份(GH-20:日本合成化學工業(股份)製),於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯0.5份、過氧化苯甲醯0.5份之丙烯酸丁酯25份、甲基丙烯酸甲酯75份、以及第三-十二烷硫醇(tDM)0.3份的混合單體於其中,調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約250 μm 。其後,於60℃2小時、70℃2小時、80℃2小時、90℃1小時階段性地昇溫加熱以完成聚合,製得聚合體固體成分濃度30%、玻璃轉移溫度72℃、平均粒徑150 μm 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行,製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)90份(固體成分30份),在攪拌下添加於懸浮聚合體懸浮液333份



五、發明說明 (34)

(固體成分100份)中，調整此混合物(固體成分濃度31%)至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑175 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第1表所示。

(比較例1)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。評估結果如第2表所示。

(比較例2)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。將所得到的懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)調整至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃實施熱處理。所得到的聚合體粒子之平均粒徑為175 μm 。評估結果如第2表所示。

(比較例3)

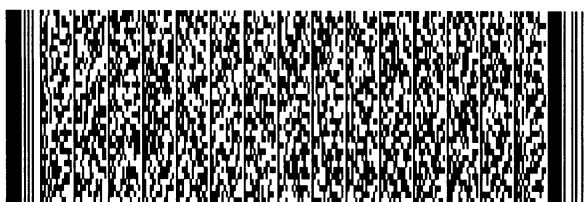
(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)



五、發明說明 (35)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 30 份 (固體成分10份) 與懸浮聚合體懸浮液332份 (固體成分100份) 加以混合, 調整此混合物 (固體成分濃度30%) 至50°C 之後, 在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後, 於攪拌中昇溫至90°C 進行熱處理, 得到平均粒徑165 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第2表所示。

(比較例4)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行, 製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例9同樣地施行, 製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (B)。

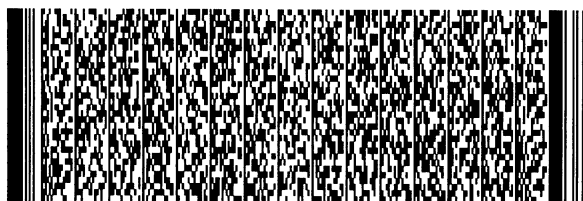
(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (B) 64 份 (固體成分20份) 與懸浮聚合體懸浮液332份 (固體成分100份) 加以混合, 調整此混合物 (固體成分濃度30%) 至50°C 之後, 在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後, 於攪拌中昇溫至95°C 進行熱處理, 得到平均粒徑170 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第2表所示。

(比較例5)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與比較例1同樣地施行, 製作懸浮聚合體懸浮液。



五、發明說明 (36)

(乳 化 聚 合 體 之 製 造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A)。

(成 型 用 熱 塑 性 聚 合 體 粒 子 之 製 造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 360份 (固體成分120份) 與懸浮聚合體懸浮液332份 (固體成分100份) 加以混合，於此混合物中添加去離子水190份之後 (固體成分濃度25%)，調整至50℃，在攪拌下於30分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液100份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑200 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第2表所示。

(比 較 例 6)

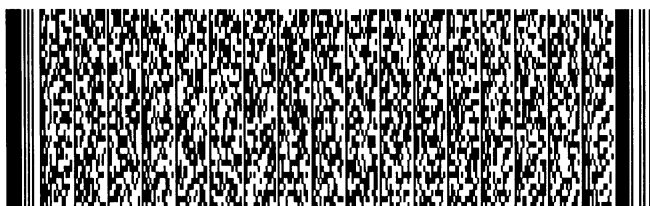
(乳 化 聚 合 體 之 製 造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A)。添加水65份於乳化聚合接枝共聚物膠乳 (A) 100份 (固體成分33份)，於40℃、攪拌下加入3%氯化鈣水溶液50份，實施凝固操作。將藉此所產生的乳化聚合膠乳凝固粒子懸浮液昇溫至90℃實施熱處理。所得到的聚合體的粒徑為150 μm 。評估結果如第2表所示。

(比 較 例 7)

(乳 化 聚 合 體 之 製 造)

與實施例9同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳 (B)。添加水65份於乳化聚合接枝共聚物膠乳 (B) 100份 (固體成分33份)，於55℃、攪拌下加入3%氯化鈣



五、發明說明 (37)

水溶液50份，實施凝固操作。將藉此所產生的乳化聚合膠乳凝固粒子懸浮液昇溫至95℃實施熱處理。所得到的聚合體的粒徑為132 μm 。評估結果如第2表所示。

(比較例8)

(乳化聚合體之製造)

與實施例10同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(C)。添加水65份於乳化聚合接枝共聚物膠乳(C) 100份(固體成分33份)，於55℃、攪拌下加入3%氯化鈣水溶液50份，實施凝固操作。將藉此所產生的乳化聚合膠乳凝固粒子懸浮液昇溫至95℃進行熱處理。所得到的聚合體的粒徑為125 μm 。評估結果如第2表所示。

(比較例9)

(懸浮聚合體粒子之製造)

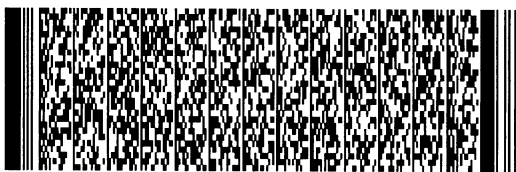
與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作維卡軟化溫度75℃的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A) 90份(固體成分30份)添加於懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)中，調整此混合物(固體成分濃度31%)至80℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑1200 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如



五、發明說明 (38)

第2表所示。

(比較例10)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作維卡軟化溫度75°C的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

將所得到的懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)調整至50°C之後，在攪拌下添加1.0%氯化鈣水溶液50份、接著乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)90份(固體成分30份)(固體成分濃度28%)。其後，於攪拌中昇溫至90°C進行熱處理，得到平均粒徑210 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第2表所示。

(比較例11)

(懸浮聚合體粒子之製造)

與實施例4同樣地施行，製作懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)90份(固體成分30份)添加於懸浮聚合體懸浮液332份(固體成分100份)，添加去離子水150份於此混合物(固



五、發明說明 (39)

體成分濃度23%)之後，調整至50℃，在攪拌下於30分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液100份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平均粒徑180 μm 的成型用熱塑性聚合體粒子。評估結果如第2表所示。

(比較例12)

(懸浮聚合體粒子之製造)

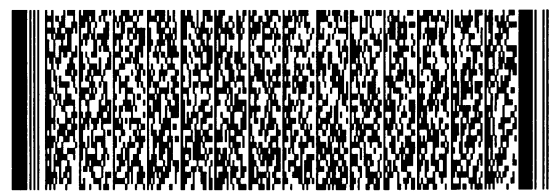
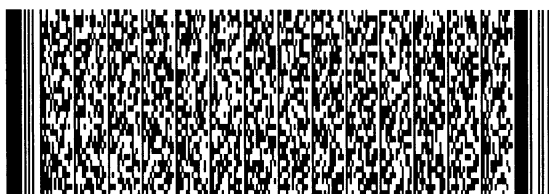
於具有攪拌機之反應器中置入去離子水150份、3%-PVA水溶液15份(GH-20:日本合成化學工業(股份)製)，於反應器內進行氮氣置換。添加溶有過氧化月桂醯0.5份、過氧化苯甲醯0.5份之丙烯酸丁酯25份、以及甲基丙烯酸甲酯75份的混合單體於其中，調整攪拌機轉速使單體的分散粒徑成為約250 μm 。其後，於60℃2小時、70℃2小時、80℃2小時、90℃1小時階段性地昇溫加熱以完成聚合，製得聚合體固體成分濃度38%、玻璃轉移溫度72℃、平均粒徑150 μm 的懸浮聚合體懸浮液。

(乳化聚合體之製造)

與實施例1同樣地施行，製作乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)。

(成型用熱塑性聚合體粒子之製造)

在攪拌下將所得到的乳化聚合接枝共聚物膠乳(A)90份(固體成分30份)添加於懸浮聚合體懸浮液263份(固體成分100份)，將此混合物(固體成分濃度37%)調整至50℃之後，在攪拌下於10分鐘內滴入1.0%氯化鈣水溶液50份。其後，於攪拌中昇溫至90℃進行熱處理，得到平



五、發明說明 (40)

均粒徑 $250\ \mu\text{m}$ 的成型用熱塑性聚合體粒子。

實施例	懸浮聚合聚合體組成	乳化聚合膠乳種類	懸浮聚合聚合體/乳化聚合聚合體重量比	過濾性	過濾排水的顏色	微粒聚合體成分含量%	脫水後含水率%
實施例 1	MMA/BA=0/100	A	100/30	○	○	0.2	18
實施例 2	MMA/BA=25/75	A	100/30	○	○	0.2	16
實施例 3	MMA/BA=50/50	A	100/30	○	○	0.3	18
實施例 4	MMA/BA=75/25	A	100/30	○	○	0.3	17
實施例 5	MMA/BA=100/0	A	100/30	○	○	0.3	18
實施例 6	MMA/BA=25/75	A	100/22	○	○	0.4	14
實施例 7	MMA/BA=25/75	A	100/50	○	○	0.2	24
實施例 8	MMA/BA=25/75	A	100/100	○	○	0.2	34
實施例 9	MMA/BA=75/25	B	100/30	○	○	0.4	28
實施例 10	MMA/BA=75/25	C	100/25	○	○	0.2	28
實施例 11	MMA/BA/CDM=75/25/0.3	A	100/30	○	○	0.2	19

第 1 表



五、發明說明 (41)

第 2 表

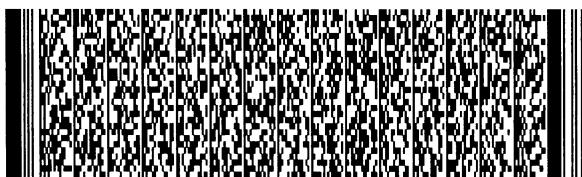
比較例	懸浮聚合聚合體組成	乳化聚合膠乳種類	懸浮聚合聚合體/乳化聚合聚合體重量比	過滷性	過滷掛水的顏色	微粒聚合體成分含量%	脫水後含水率%
比較例 1	MMA/BA=75/25	—	100/0	×	×	3.5	無法過滷
比較例 2	MMA/BA=75/25	—	100/0	×	×	3.3	無法過滷
比較例 3	MMA/BA=75/25	A	100/10	△	△	1.4	13
比較例 4	MMA/BA=75/25	B	100/20	△	×	1.7	25
比較例 5	MMA/BA=75/25	A	100/120	○	○	0.1	38
比較例 6	—	A	0/100	○	○	0.1	38
比較例 7	—	B	0/100	○	○	0.1	48
比較例 8	—	C	0/100	○	○	0.1	45
比較例 9	MMA/BA=75/25	A	100/30	×	×	5.8	無法過滷
比較例 10	MMA/BA=75/25	A	100/30	△	×	1.7	42
比較例 11	MMA/BA=75/25	A	100/30	△	△	0.8	24
比較例 12	MMA/BA=75/25	A	100/30	○	○	0.2	55



五、發明說明 (42)

由以上的結果可知，首先著眼於微粒聚合體成分含量，則本發明的實施例1~11的聚合體粒子組合物相較於僅實施懸浮聚合的比較例1及2時，聚合體懸浮液中的微粒聚合體量較少，而其結果為聚合體粒子懸浮液的過濾性極佳，過濾排水也是透明的。又由本發明的實施例1~11與比較例3及4可知，相對於懸浮聚合體100重量份，乳化聚合體的被覆在22重量份以下時，過濾性的改善效果低、過濾排水亦呈白濁狀等，微粒聚合體殘留於聚合體粒子懸浮液中。由比較例9可知，以乳化聚合體的維卡軟化溫度以上來實施將電解質水溶液添加於懸浮聚合體粒子懸浮液與乳化聚合膠乳的混合物中的情形，則所得到的聚合體粒子懸浮液中殘留著極為大量的微粒聚合體。再由比較例11可知，於懸浮聚合體與乳化聚合體的聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子之固體成分濃度若以小於25%來接觸電解質水溶液時，則由於添加電解質水溶液並實施加熱處理之後，於聚合體懸浮液中生成粒徑 $50\ \mu\text{m}$ 以下的微小凝聚體，故過濾性惡化，脫水後含水率偏高。並且，由比較例12可知，於懸浮聚合體與乳化聚合體的聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子之固體成分濃度若超過35%而接觸電解質水溶液時，則由於經常發生由懸浮聚合體與乳化聚合體所形成的凝聚粒子之生成，故脫水後含水率偏高。

另一方面，若著眼於聚合體粒子的脫水後含水率，可知本發明的實施例1~11的聚合體粒子組合物相較於僅藉由習知的凝固操作來回收比較例6~8的乳化聚合膠乳時，則



五、發明說明 (43)

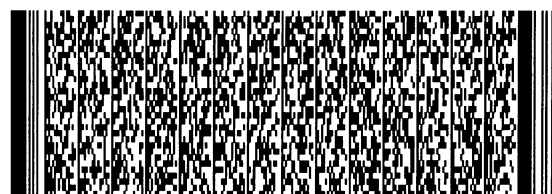
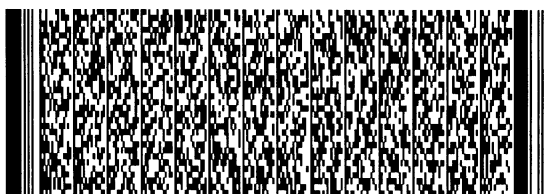
脫水後含水率極低而能夠大幅減少乾燥時的消耗能源量。而且可知，相對於比較例5的懸浮聚合體100重量份，被覆乳化聚合體100重量份以上的聚合體粒子係，脫水後含水率與僅藉由習知的凝固操作來回收比較例6~8的乳化聚合膠乳的情形不同，在減輕乾燥負荷方面並不具優勢性。再者，由比較例10可知，在電解質水溶液的存在下進行懸浮聚合體粒子懸浮液與乳化聚合膠乳的混合時，微粒聚合體殘留於所得到的聚合體粒子懸浮液中；又所生成的聚合體粒子的形態有所歪斜，脫水後含水率極高。

並且可知，對本發明的實施例1~11的成型用熱塑性聚合體粒子組合物施予成型所得到的板片，具有足夠的表面硬度70以上來用作懸浮聚合體。

此處，第1圖係表示於實施例2所得到的懸浮聚合體粒子與成型用熱塑性聚合體粒子、以及於比較例7所得到的乳化聚合體單獨的凝固粒子的粒度分布之曲線圖。

第1圖中的(A)係表示懸浮聚合體粒子的粒度分布、(B)係表示成型用熱塑性聚合體粒子的粒度分布、(C)係表示乳化聚合體單獨的凝固粒子的粒度分布。

懸浮聚合體粒子的平均粒徑係 $180\ \mu\text{m}$ ，成型用熱塑性聚合體粒子的平均粒徑係 $200\ \mu\text{m}$ ，乳化聚合體單獨的凝固粒子的平均粒徑係 $132\ \mu\text{m}$ 。因而可知，成型用熱塑性聚合體粒子的粒度分布相較於懸浮聚合體粒子，係往大粒徑側位移約 $20\ \mu\text{m}$ 。並且可知，成型用熱塑性聚合體粒子相較於懸浮聚合體粒子，成為過濾性惡化原因的粒徑 $50\ \mu\text{m}$ 以



五、發明說明 (44)

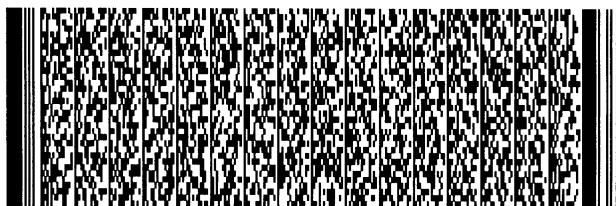
下粒子之頻度極少。

再者，第1圖的橫軸表示粒度分布 (μm)、縱軸表示頻度 (%)。

第2圖係表示於實施例3所得到的懸浮聚合體粒子以及成型用熱塑性聚合體粒子的表面狀態之照片。第2圖中的 (a) 係懸浮聚合體粒子、(b) 係成型用熱塑性聚合體粒子。懸浮聚合體粒子1的表面以乳化聚合體加以被覆，而得到成型用熱塑性聚合體粒子2。再者，攝影係藉由電解放射型掃描電子顯微鏡 ((股份) 日立製造廠製S-800型) 來施行。

產業上可利用性：

本發明的聚合體粒子之製造方法能夠實現，對於來自懸浮聚合法的粉末問題、來自乳化聚合法於乾燥時的能源消耗量減少問題、以及加工業者的調配操作問題等能夠一舉加以解決的聚合體粒子之製造方法。



圖式簡單說明

圖式簡單說明：

第1圖係表示粒度分布的曲線圖。

第2(a)圖係利用400倍電子顯微鏡的懸浮聚合體粒子之觀察畫面。

第2(b)圖係利用150倍電子顯微鏡的本發明的被覆聚合體粒子之觀察畫面。

符號說明：

A — 表示懸浮聚合體粒子的粒度分布

B — 表示成型用熱塑性聚合體粒子的粒度分布

C — 表示乳化聚合體單獨的凝固粒子的粒度分布

1 — 懸浮聚合體粒子

2 — 成型用熱塑性聚合體粒子



四、中文發明摘要 (發明名稱：聚合體粒子及其製造方法)

提出對於來自懸浮聚合法的粉末問題、來自乳化聚合法於乾燥時的能源消耗量減少問題、以及加工業者的調配操作問題等能夠一舉加以解決的成型用熱塑性聚合體粒子及其製造方法。以藉由乳化聚合所製造的乳化聚合體22~100重量份被覆於藉由懸浮聚合所製造的平均粒徑50~500 μm 的聚合體粒子100重量份。由藉由懸浮聚合所製造的平均粒徑50~500 μm 的聚合體所形成的聚合體懸浮液、與藉由乳化聚合所製造的聚合體膠乳，將此兩者以乳化聚合體22~100重量份對懸浮聚合體100重量份的比率加以混合，將此聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子之固體成分濃度調整為25~35重量%之後，以乳化聚合體的維卡軟化溫度以下的溫度使電解質水溶液與此混合物相接觸，加熱至乳化聚合體的維卡軟化溫度以上的溫度之後，利用固液分離來回收聚合體粒子。

六、英文發明摘要 (發明名稱：POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARING SAME)

The present invention suggests thermoplastic polymer particles for molding, which can solve all at once the problem of fine powder caused by the process of suspension polymerization, the problem of decreasing energy consumption when drying caused by the process of emulsion polymerization and the problem of compounding operation for processors, and a process for preparing the same.



四、中文發明摘要 (發明名稱：聚合體粒子及其製造方法)

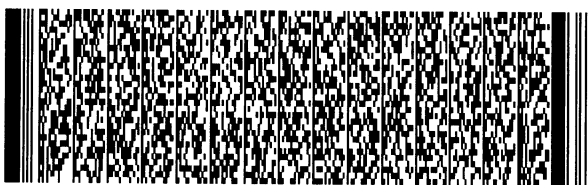
五、(一)、本案代表圖為：第___1___圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

A—表示懸浮聚合體粒子的粒度分布、B—表示成型用熱塑性聚合體粒子的粒度分布、C—表示乳化聚合體單獨的凝固粒子的粒度分布。

六、英文發明摘要 (發明名稱：POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARING SAME)

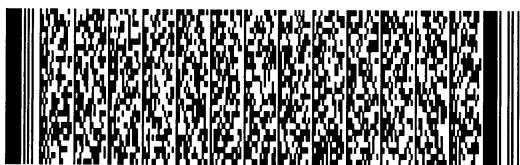
100 parts by weight of polymer particles having an average particle size of 50 to 500 μm prepared by suspension polymerization are coated with 22 to 100 parts by weight of an emulsion polymer prepared by emulsion polymerization. A polymer suspension comprising the polymer having an average particle size of 50 to 500 μm prepared by suspension polymerization and a polymer latex



四、中文發明摘要 (發明名稱：聚合體粒子及其製造方法)

六、英文發明摘要 (發明名稱：POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARING SAME)

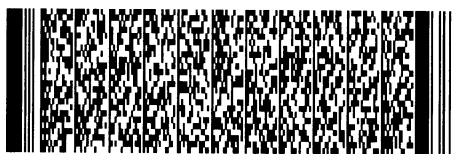
prepared by emulsion polymerization are mixed in a ratio of 22 to 100 parts by weight of the emulsion polymer based on 100 parts by weight of the suspension polymer. After the solid content concentration of the polymer particles within the polymer mixed suspension is adjusted to 25 to 35% by weight, the mixture is contacted with an electrolyte aqueous solution at the Vicat

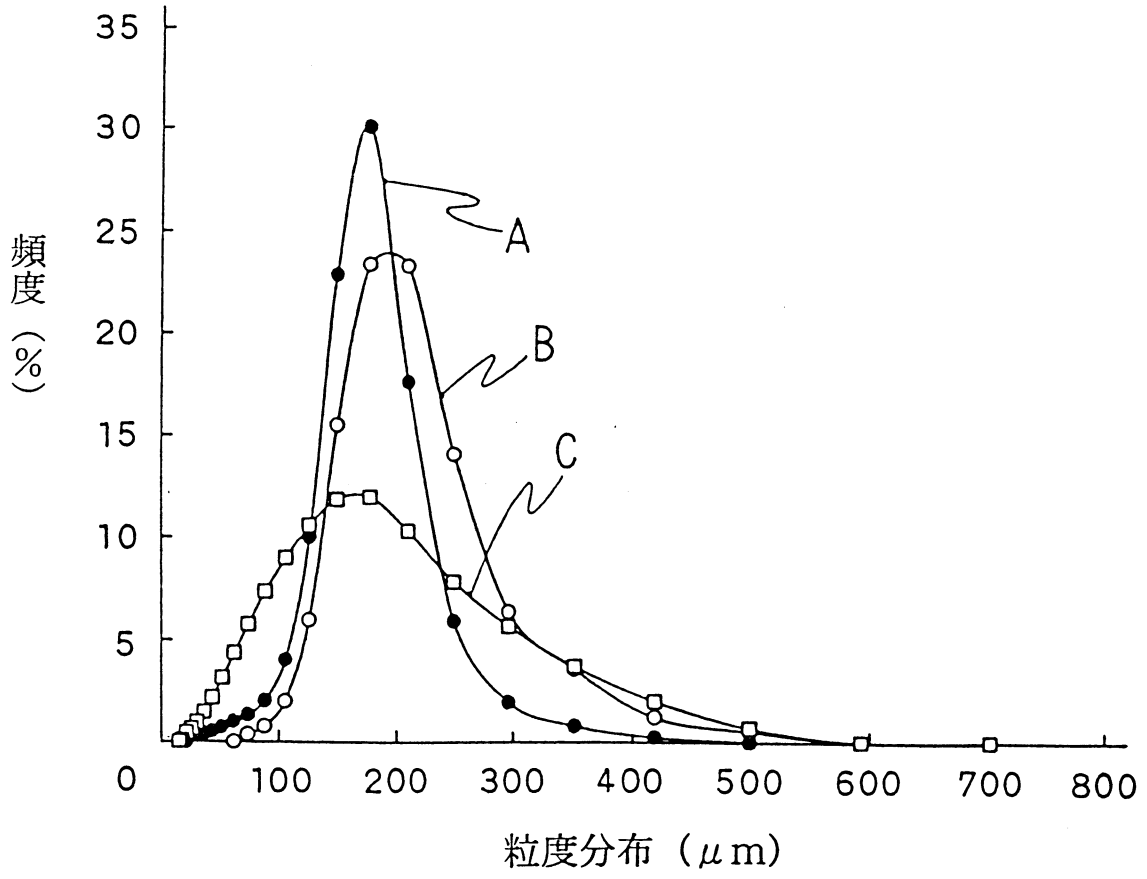


四、中文發明摘要 (發明名稱：聚合體粒子及其製造方法)

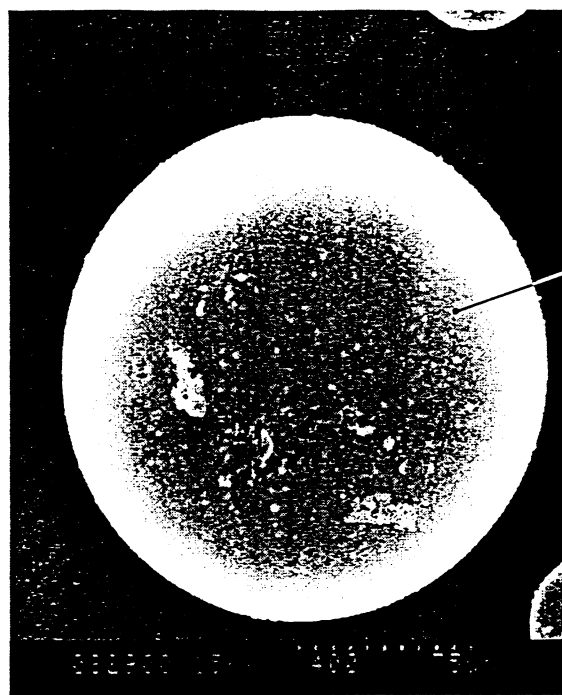
六、英文發明摘要 (發明名稱：POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARING SAME)

softening temperature of the emulsion polymer or lower. Then, after heating to the Vicat softening temperature of the emulsion polymer or higher, the polymer particles are recovered by solid-liquid separation.



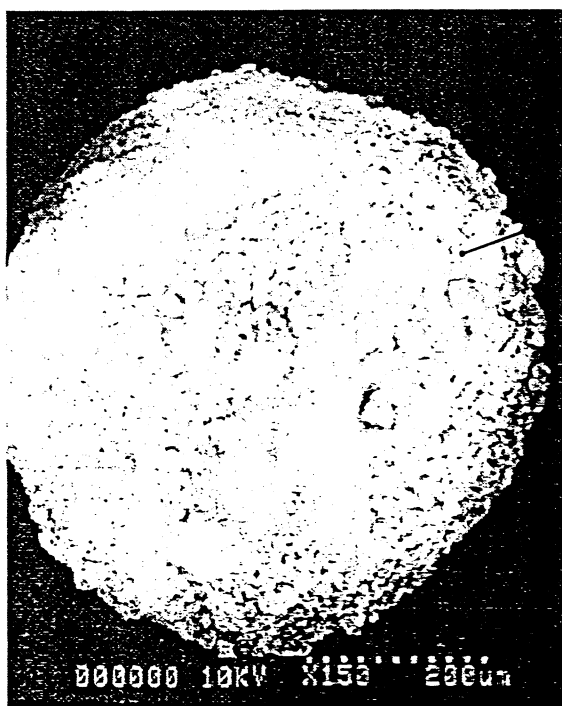


第 1 圖



75 μm

第 2(a)圖



200 μm

第 2(b)圖

四、中文發明摘要 (發明名稱：聚合體粒子及其製造方法)

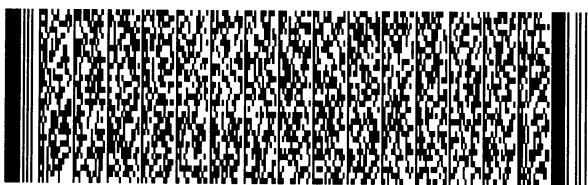
五、(一)、本案代表圖為：第___1___圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

A—表示懸浮聚合體粒子的粒度分布、B—表示成型用熱塑性聚合體粒子的粒度分布、C—表示乳化聚合體單獨的凝固粒子的粒度分布。

六、英文發明摘要 (發明名稱：POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PREPARING SAME)

100 parts by weight of polymer particles having an average particle size of 50 to 500 μm prepared by suspension polymerization are coated with 22 to 100 parts by weight of an emulsion polymer prepared by emulsion polymerization. A polymer suspension comprising the polymer having an average particle size of 50 to 500 μm prepared by suspension polymerization and a polymer latex

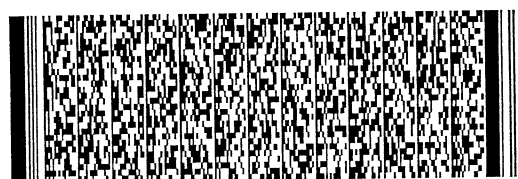


六、申請專利範圍

1. 一種成型用熱塑性聚合體粒子，係以乳化聚合體22~100重量份被覆於平均粒徑50~500 μm 的懸浮聚合體粒子100重量份，其中該乳化聚合體係由丙烯酸酯50~100重量%、芳香族乙烯基單體0~40重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~10重量%、以及多官能性單體0~5重量%所構成；且係由玻璃轉移溫度為0 $^{\circ}\text{C}$ 以下的橡膠膠乳之固體成分50~90重量份以及單體混合物10~50重量份所構成的成型用熱塑性聚合體粒子，該單體混合物係由甲基丙烯酸酯10~100重量%、芳香族乙烯基單體0~90重量%、乙烯基氰單體0~25重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成。

2. 一種成型用熱塑性聚合體粒子，係以乳化聚合體22~100重量份被覆於平均粒徑50~500 μm 的懸浮聚合體粒子100重量份，其中該乳化聚合體係由甲基丙烯酸甲酯50~95重量%、具有碳數2~8的烷基之甲基丙烯酸酯5~50重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物，而在由此混合物70~95重量份所形成的聚合體膠乳的存在下，添加由丙烯酸酯以及除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯所選擇的1種以上的單體20~80重量%、甲基丙烯酸甲酯20~80重量%、以及可共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物5~30重量份，使合計量成為100重量份，藉由施行接枝聚合所得到的聚合體。

3. 一種成型用熱塑性聚合體粒子，係以乳化聚合體22~100重量份被覆於平均粒徑50~500 μm 的懸浮聚合體粒子100重量份，其中該乳化聚合體係將甲基丙烯酸甲酯40~99.



六、申請專利範圍

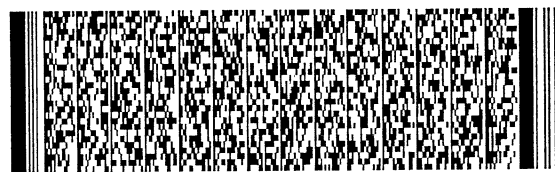
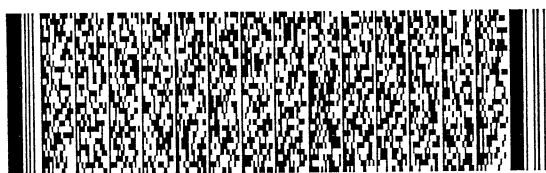
99重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~59.99重量%、以及交聯性單體0.01~10重量%加以聚合所形成的聚合體膠乳，在此聚合體膠乳的固體成分10~60重量份的存在下，將由丙烯酸烷基酯60~99.9重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~39.9重量%、以及交聯性單體0.1~5重量%所構成的單體混合物40~90重量份加以聚合，得到2層聚合體膠乳，在所得到的2層聚合體膠乳之固體成分100重量份的存在下，再對由(甲基)丙烯酸酯60~100重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~40重量%所構成的單體混合物11~67重量份施予聚合而形成3層結構，具有此種3層結構的乳化聚合體。

4. 如申請專利範圍第1、2、3項任一項所述的成型用熱塑性聚合體粒子，其中乳化聚合體係25~100重量份。

5. 如申請專利範圍第1、2、3項任一項所述的成型用熱塑性聚合體粒子，其中乳化聚合體係30~100重量份。

6. 如申請專利範圍第1、2、3項任一項所述的成型用熱塑性聚合體粒子，其中懸浮聚合體粒子係由(甲基)丙烯酸酯30~100重量%以及可與此酯共聚合的乙烯基單體0~70重量%所構成。

7. 一種成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，對於由平均粒徑50~500 μm 的懸浮聚合體所形成的懸浮聚合體懸浮液、與乳化聚合體膠乳，以相對於懸浮聚合體粒子100重量份而乳化聚合體為22~100重量份的比率加以混合，將此聚合體混合懸浮液中的聚合體粒子的固體成分濃度調整為



六、申請專利範圍

25~35 重量%，以乳化聚合體的維卡軟化溫度以下的溫度使電解質水溶液與此混合物相接觸，加熱至該維卡軟化溫度以上的溫度之後，利用固液分離來回收聚合體粒子。

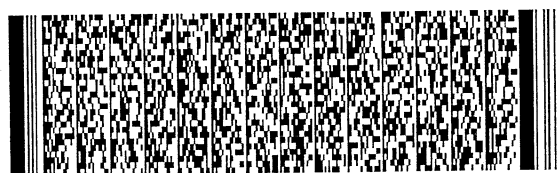
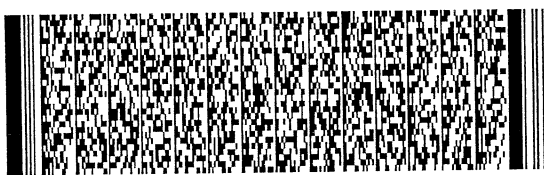
8. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中乳化聚合體係25~100 重量份。

9. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中乳化聚合體係30~100 重量份。

10. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中由懸浮聚合體懸浮液與乳化聚合體膠乳所構成的混合物中的聚合體粒子之固體成分濃度係27~33 重量%。

11. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中懸浮聚合體粒子係由（甲基）丙烯酸酯30~100 重量%、可與此酯共聚合的乙烯基單體0~70 重量%所構成。

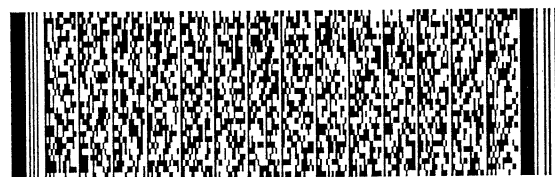
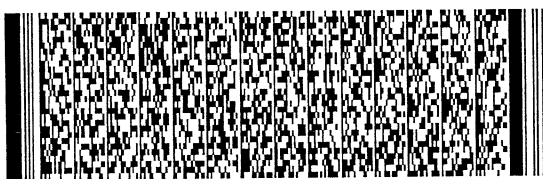
12. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中乳化聚合體係由丙烯酸酯50~100 重量%、芳香族乙烯基單體0~40 重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~10 重量%、以及多官能性單體0~5 重量%所構成；且對於玻璃轉移溫度為0℃以下的橡膠膠乳之固體成分50~90 重量份，以由甲基丙烯酸酯10~100 重量%、芳香族乙烯基單體0~90 重量%、乙烯基氰單體0~25 重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20 重量%所構成的單體混合物10~50 重量份施予接枝聚合，藉由此種接枝聚合而得到。



六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中乳化聚合體膠乳係由甲基丙烯酸甲酯50~95重量%、具有碳數2~8的烷基之甲基丙烯酸酯5~50重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物，對此混合物70~95重量份施予乳化聚合，而在所得到的聚合體膠乳的存在下，添加由丙烯酸酯以及除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯所選擇的1種以上的單體20~80重量%、甲基丙烯酸甲酯20~80重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~20重量%所構成的混合物5~30重量份，使合計量成為100重量份，並施行接枝聚合而得到本聚合體。

14. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中乳化聚合體膠乳係將甲基丙烯酸甲酯40~99.99重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~59.99重量%、以及交聯性單體0.01~10重量%加以聚合而形成聚合體膠乳，在此聚合體膠乳的固體成分10~60重量份的存在下，將由丙烯酸烷基酯60~99.9重量%、可與這些共聚合的乙烯基單體0~39.9重量%、以及交聯性單體0.1~5重量%所構成的單體混合物40~90重量份加以聚合，得到2層聚合體膠乳，在所得到的2層聚合體膠乳之固體成分100重量份的存在下，再對由(甲基)丙烯酸酯60~100重量%、以及可與這些共聚合的乙烯基單體0~40重量%所構成的單體混合物11~67重量份施予聚合而形成3層結構，具有此種3層結構的乳化聚合體。



六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第7項所述的成型用熱塑性聚合體粒子之製造方法，其中電解質水溶液係無機鹽的水溶液。

